

**Optimización Del Tratamiento Del Biodiesel De Palma Con Tierras De Blanqueo Usadas
Reactivadas**

Katherine Mayorga Palacio

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniera Química

Director

María Paola Maradei García

Ingeniera Química, M.Sc., PhD.

Codirector

Vladimir Plata Chávez

Ingeniero Químico, PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

Quiero agradecerle a mi familia y amigos cercanos, pero sobre todo a mis padres Abel y Angélica quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido cumplir esta meta.

También quiero expresar mi más profundo agradecimiento a la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química por su gran aporte a mi formación tanto profesional como personal.

De igual manera quiero agradecerle al Grupo de investigación en tecnologías de valorización de residuos y fuentes agrícolas e industriales para la sustentabilidad energética (INTERFASE) de la UIS-Guatiguará, por brindarme más que el espacio y equipos necesarios para la ejecución del proyecto, la oportunidad de conocer y recibir el apoyo de excelentes personas y profesionales como Sebastián, Omar y Deyanira. Además, un profundo agradecimiento a mi directora y codirector quienes hicieron de su acompañamiento una agradable experiencia de compromiso y conocimiento.

Por último, quiero agradecer el apoyo de las diferentes entidades que colaboraron, pero especialmente quiero agradecerle a Carlos Alberto Vásquez Osorio Director de Operaciones de la empresa Biocombustibles Sostenibles del Caribe S.A por su cooperación y voluntad de contribuir con la investigación para el desarrollo de la industria de los biocombustibles.

Tabla de Contenido

Introducción.....	13
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
2. Materiales y métodos.....	17
2.1 Metodología	17
2.2 Materiales	17
2.3 Reactivación de las tierras de blanqueo usadas	18
2.4 Acondicionamiento del biodiesel.....	18
2.5 Tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas.....	19
2.6 Determinación del tiempo de filtrado.....	19
2.7 Determinación del contenido de precipitados.....	19
2.8 Análisis estadístico.....	20
2.9 Optimización del tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas.....	20
2.10 Reactivación repetida de las tierras	22
3. Resultados.....	23
3.1 Efecto del tratamiento de reactivación y del contenido de adsorbente sobre el tiempo de filtrado y el contenido de precipitados	23
3.2 Optimización del tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas.....	26

3.2.1 Análisis estadístico	28
3.2.2 Ajuste del modelo.....	29
3.2.3 Validación del modelo.....	31
3.3 Reactivación repetida de las tierras	31
4. Conclusiones	33
Referencias	35
Apéndices	38

Lista de Tablas

Tabla 1. Diseño central compuesto planteado para la optimización del tratamiento del biodiesel de palma con tierras reactivadas	21
Tabla 2. Propiedades seleccionadas del biodiesel de palma tal como se recibió.....	23
Tabla 3. Diseño central compuesto para la optimización del tratamiento del biodiesel con tierras reactivadas	27
Tabla 4. Análisis de varianza ANOVA del tiempo de filtrado.....	28
Tabla 5. Comparación de modelos para predecir el tiempo de filtrado.....	29
Tabla 6. Experimentos seleccionados para la validación de la predicción del modelo.....	31

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en la ejecución del proyecto.....	17
Figura 2. Tiempo de filtrado y contenido de adsorbente del biodiesel de palma tratado con 1, 3 y 5 % en peso de tierras reactivadas por calcinación y calcinación combinado con tratamiento ácido	24
Figura 3. Diagrama de Pareto de los términos que componen la regresión	28
Figura 4. Diagrama de contorno para el efecto combinado del contenido de adsorbente y del tiempo de contacto sobre el tiempo de filtrado del biodiesel tratado con tierras reactivadas	30
Figura 5. Tiempo de filtrado y contenido de precipitados del biodiesel tratado con tierras reactivadas repetidamente	32

Lista de Apéndices

	<i>Pág.</i>
Apéndices A. Análisis estadístico Anova y Tukey del tiempo de filtrado	38
Apéndices B. Análisis estadístico Anova y Tukey del contenido de precipitados	40
Apéndices C: Ajuste del modelo del tiempo de filtrado	42
Apéndices D. Análisis estadístico ANOVA y Tukey del tiempo de filtrado del biodiesel tratado con tierras reactivadas repetidamente	44
Apéndices E. Análisis estadístico ANOVA y Tukey del contenido de precipitados del biodiesel tratado con tierras reactivadas repetidamente	46

Glosario

ASTM: Asociación Americana de Ensayo de Materiales

CBE: Tierras de blanqueo usadas calcinadas

CCD: Diseño central compuesto

CSFT: Ensayo de filtración en frio remojo

PC: Contenido de partículas

POB: Biodiesel de aceite de palma

RBE: Tierras de blanqueo usadas regeneradas

SBE: Tierras de blanqueo usadas

Resumen

Título: Optimización del tratamiento del biodiesel de palma con tierras de blanqueo usadas reactivadas*

Autor: Katherine Mayorga Palacio**

Palabras clave: Tratamiento, biodiesel, tierras reactivadas

Descripción

De acuerdo con la especificación de calidad estándar ASTM D6751 el biodiesel debe tener un tiempo de filtrado (CSFT) inferior a 360 s. Sin embargo, el biodiesel de palma supera con creces este valor llegando a sobrepasar las 4 h de filtrado. En este estudio se optimizó el tratamiento con tierras de blanqueo usadas reactivadas que mejora la filtrabilidad del biodiesel a través de la remoción de componentes minoritarios que forman precipitados. Se encontró que entre tratamiento térmico y tratamiento térmico combinado con tratamiento ácido, el primero es el más adecuado para reactivar las tierras y que estas sean efectivas en la remoción de precipitados. También se identificó que el límite de contenido de adsorbente para el cual el biodiesel deja de cumplir la norma se encuentra entre 1 y 3 % en peso. Por otra parte, se ejecutó un diseño central compuesto de 13 tratamientos que generó un modelo para el CSFT en función del contenido de adsorbente y el tiempo de contacto con el adsorbente. El modelo resultó significativo con un 95% de confianza y predice, dentro del dominio para el cual el CSFT < 360 s, con una desviación de estimación estándar de 6,6%. Esta zona comprende desde 1,6 hasta 3% en peso de adsorbente para un tiempo de contacto de 10 min. Sin embargo, si se aumenta el tiempo de contacto es necesario aumentar el contenido de adsorbente. Así, para un tiempo de contacto de 30 min la cantidad mínima de adsorbente es 2,1% en peso. Por último, al parecer la reactivación repetida de las tierras, por lo menos con 6 ciclos, no afecta el desempeño de estas en el tratamiento que mejora la filtrabilidad del biodiesel y en todos los casos disminuyó el contenido de precipitados a valores inferiores a 20 ppm.

*Trabajo de grado

**Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Paola Maradei, Ingeniera Química, M.Sc., PhD.

Abstract

Title: Optimization of palm biodiesel treatment with reactivate spent bleaching earth*

Author: Katherine Mayorga Palacio**

Keywords: Treatment, biodiesel, spent bleaching earth

Description

According to the ASTM D6751 quality specification, biodiesel must have a filtration time (CSFT) of less than 360 s. However, palm biodiesel far exceeds this value, exceeding 4 hours of filtration. This study optimized the treatment with reactivated used bleaching lands that improves the filterability of biodiesel through the removal of minor components that form precipitates. It was also identified that the limit of adsorbent content for which biodiesel fails to meet the standard is between 1 and 3 % by weight of adsorbent. On the other hand, a response surface was generated from the model adjusted for the filtering time based on the adsorbent content and the contact time with the adsorbent. The model was significant with 95% confidence and predicts, within the domain for which the CSFT < 360 s, with a standard estimate deviation of 6,6%. This zone comprises from 1,6 to 3% by weight of adsorbent for a contact time of 10 min. However, if the contact time is increased it is necessary to increase the adsorbent content. Thus, for a contact time of 30 min the minimum amount of adsorbent is 2,1% by weight. Finally, it seems that the repeated reactivation of the lands, with at least 6 cycles, does not affect their performance in the treatment that improves the filterability of biodiesel and in all cases the content of precipitates decreased to values below 20 ppm.

*Bachelor Thesis

**Faculty of Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director: Paola Maradei, Chemical Engineer, M.Sc., PhD.

Introducción

Uno de los retos que actualmente enfrenta la industria energética es la búsqueda de combustibles alternativos que conlleven a la independencia de los de origen fósil. Dentro de los combustibles fósiles, el diésel obtenido del petróleo constituye una fuente de energía de gran importancia para las sociedades modernas; se emplea para operar una amplia gama de equipos incluidos vehículos, maquinaria agrícola y de construcción, entre otros (Ramadhas, 2010).

Un combustible similar se puede producir a partir de grasas animales o aceites vegetales, siendo estos últimos los más empleados. Este biocombustible, denominado biodiesel, tiene la ventaja de ser renovable, biodegradable, no tóxico y miscible en cualquier proporción con el diésel del petróleo, mejorando su lubricidad (Knothe, 2005). Sin embargo, la formación de precipitados es un aspecto desfavorable que pone en riesgo la sostenibilidad del biodiesel. Los precipitados afectan los equipos del proceso aguas abajo, sobre todo los tanques de almacenamiento (Hoed et al, 2008), requiriéndose constante mantenimiento de las plantas, aumentando así los costos de producción. Una consecuencia más relevante que afecta la industria automotriz es que la presencia de estos precipitados en el combustible obstruye los filtros en los sistemas de suministro de combustible y forman depósitos en los inyectores del vehículo (Dunn, 2009).

Con el fin de determinar si un biodiesel tiene potencial de obstrucción de filtros, la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) desarrolló la norma ASTM D7501. Esta norma consiste en una prueba de filtrabilidad, después de un proceso de enfriamiento controlado del biodiesel, empleando condiciones y materiales muy específicos. La norma ASTM D6751, que

agrupa los criterios de calidad del biodiesel, requiere que el tiempo de filtrado (CSFT) sea menor que 360 segundos. Sin embargo, el biodiesel de palma (POB) se caracteriza por tener un tiempo de filtrado muy alto ($CSFT > 4h$) (Plata et al D. H., 2015).

Actualmente en Colombia se lleva a cabo el Programa Nacional de Biocombustibles, el cual fue implementado por el gobierno nacional con el fin de impulsar el sector agropecuario. Hasta el momento, hay doce plantas de POB con una capacidad anual de 986.000 toneladas (Fedebiocombustibles, 2018). Sin embargo, la deficiente filtrabilidad del POB está poniendo en riesgo este programa. Como solución a esta problemática, se ha estudiado la posibilidad de eliminar los precipitados que afectan la filtrabilidad del biodiesel mediante tratamiento con adsorbentes (Haiying et al, 2010). Este enfoque se centra en la remoción de compuestos minoritarios poco solubles en el biodiesel, como los estéril glucósidos libres y los monoglicéridos saturados, que al interactuar entre ellos y con la humedad presente en el biodiesel, generan los precipitados (Plata et al P. G., 2015). Hace poco, se propuso el uso de tierras de blanqueo vírgenes, como adsorbente, para el mejoramiento de la filtrabilidad del POB. Esta estrategia logró reducir el tiempo de filtrado a valores por debajo de 1 min. (Plata et al D. H., 2015).

Las tierras de blanqueo se utilizan en el refinamiento de aceites vegetales para la remoción de pigmentos. Después de esto, pierden sus propiedades adsorbentes y son desechadas en rellenos sanitarios sin ningún control. Estos residuos, conocidos como tierras de blanqueo usadas (SBE), contienen hasta 30% en masa de aceite residual, el cual se oxida rápido al punto de arder espontáneamente; además, generan olores desagradables (Ouali y Boukerroui, 2000).

Recientemente se estudió la reactivación de tierras de blanqueo usadas y su aplicación en el mejoramiento de la filtrabilidad del POB. Estas tierras se pueden reactivar mediante tratamiento térmico, químico o la combinación de ambos, consiguiéndose muy buenos resultados. Por otra parte, el tratamiento del biodiesel con adsorbentes depende marcadamente de la concentración de tierras y del tiempo de contacto (Plata et al D. H., 2015). Es por esto que en este trabajo se pretende optimizar el tratamiento que mejora la filtrabilidad del biodiesel de palma empleando tierras de blanqueo usadas reactivadas y la metodología de superficie de respuesta. Ésta es una de las herramientas más útiles y poderosas para la optimización de procesos (Montgomery, 1996).

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Optimizar el tratamiento del biodiesel de palma con tierras de blanqueo usadas reactivadas.

1.2 Objetivos específicos

Evaluar el efecto del tratamiento de reactivación de las tierras de blanqueo usadas y del contenido de adsorbente, sobre el tiempo de filtrado y el contenido de precipitados del biodiesel de palma.

Determinar la concentración de adsorbente y el tiempo de contacto que mejoran la filtrabilidad del biodiesel de palma.

Establecer el efecto de la reactivación repetida de las tierras de blanqueo usadas, sobre su eficiencia en el tratamiento de biodiesel de palma.

2. Materiales y métodos

2.1 Metodología

En la Figura 1 se muestra de manera general la metodología empleada en el desarrollo del proyecto, cada etapa se detalla posteriormente.

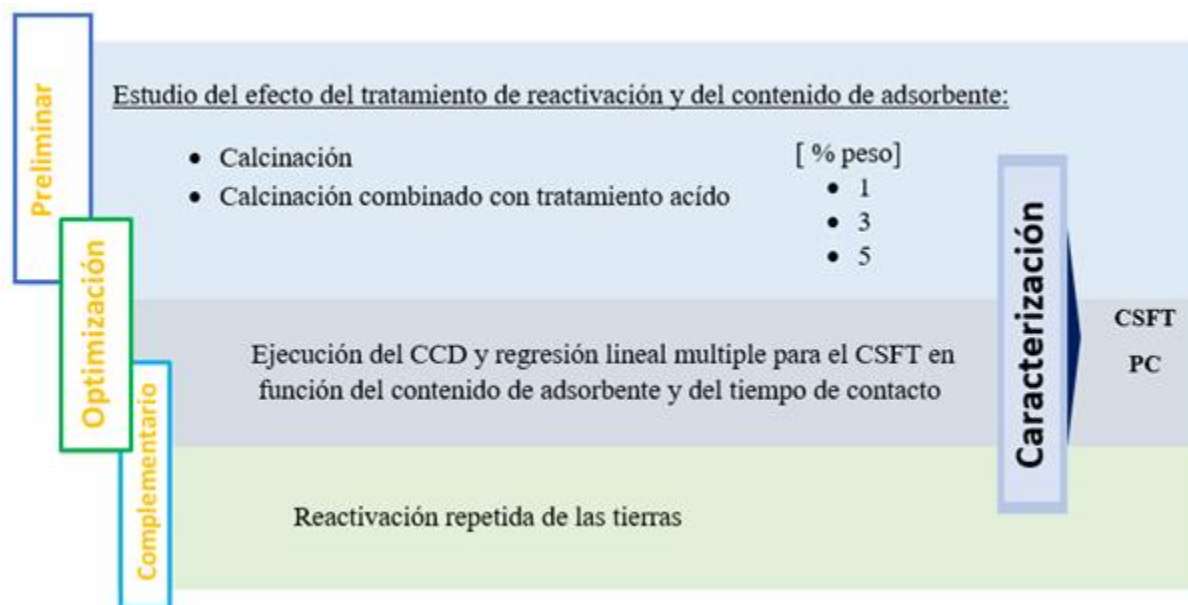


Figura 1. Diagrama de la metodología empleada en la ejecución del proyecto.

2.2 Materiales

Una muestra de POB fue suministrada por Ecodiesel Colombia S.A. (Barrancabermeja, Colombia). El biodiesel se preparó mediante aceite de palma desgomado, blanqueado y desodorizado. La muestra se obtuvo directamente de la línea de distribución de la planta de producción. Una muestra de SBE, proveniente de la refinación de aceite de palma con tierras de blanqueo vírgenes Pure Flo B-80 (Oil-Dri Corporation of America, Chicago, IL, USA), fue suministrada por la empresa Biocombustibles Sostenibles del Caribe S.A (Santa Marta, Colombia).

2.3 Reactivación de las tierras de blanqueo usadas

Las SBE se pueden reactivar por diferentes métodos. Sin embargo, los tratamientos térmico y termoquímico han tenido un desempeño sobresaliente en la reactivación de este residuo para el mejoramiento de la filtrabilidad del POB. (Plata et al M. P., 2018). Con base en ello, se realizó inicialmente el tratamiento térmico de las SBE calentándolas desde 22 °C hasta 500 °C a 2,5 °C/min. Una vez alcanzada esta temperatura, se dejó calcinar las tierras isotérmicamente durante 1 hora. Del material resultante, denominado tierras de blanqueo usadas calcinadas (CBE) (Plata et al M. P., 2018), se tomó una parte, la cual se mezcló con una solución 0,1 M de HCl (10% en peso). La mezcla resultante se agitó a 250 rpm y 25 °C durante 1 hora y luego se filtró al vacío. Después de la filtración, se lavó el sólido retenido en el filtro con agua destilada hasta que quedó libre de cloruros, y luego se secó en un horno durante la noche a 80 °C. Al material resultante se le denominó tierras de blanqueo usadas regeneradas (RBE) (Plata et al M. P., 2018).

2.4 Acondicionamiento del biodiesel

Antes de tomar muestras de 400 ml de POB, se resuspendieron los precipitados del biodiesel mediante agitación manual durante 5 minutos (EN 12662). Posteriormente, se eliminó el historial térmico del biodiesel. Se calentaron las muestras durante 3 horas a 80 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se dejaron reposar durante 24 horas a 25 °C antes de realizar el tratamiento con las tierras reactivadas (Plata et al D. H., 2015).

2.5 Tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas

El POB se trató con las tierras reactivadas (CBE y RBE) en concentraciones de 1, 3 y 5 % en peso, con base en lo reportado por Plata et al (2018). Se añadió las tierras a cada muestra de 400 ml de biodiesel y se agitó la mezcla resultante a 250 rpm durante 30 min. Luego, se filtró el biodiesel a través de papel filtro No.2 Whatman al vacío. Se separaron 300 ml del biodiesel tratado para la determinación del tiempo de filtrado y del contenido de precipitados, y se lavó el lecho de tierras que se formó sobre el papel filtro con n-heptano. El n-heptano se evaporó a 110°C y se determinó la masa del biodiesel retenido en las tierras durante el tratamiento.

2.6 Determinación del tiempo de filtrado

El tiempo de filtrado se determinó de acuerdo con la norma ASTM D7501 con algunas modificaciones (Plata et al D. H., 2015). La muestra de 300 ml de POB tratado se dejó a 4 °C durante 16 h, y posteriormente se calentó a 25 °C durante 4 h. Después, se filtró a través de una membrana de microfibras de vidrio de 0,7 µm (Whatman GF / F, 47 mm de diámetro, Piscataway, NJ, USA.) bajo 80 kPa de vacío. La filtración procedió hasta el final, en contraste con la norma ASTM D7501, según la cual la filtración se debe detener después de 720 s. El tiempo requerido para que el biodiesel pasara a través de la membrana se registró como el tiempo de filtrado.

2.7 Determinación del contenido de precipitados

El contenido de precipitados se determinó de acuerdo con la norma ASTM D7321, con algunas modificaciones. Después de la filtración, el recipiente de la muestra se lavó con n-heptano previamente filtrado a través de un filtro de microfibras de vidrio de 0,4 µm (Millipore AP40, 47

mm de diámetro, Billerica, MA, USA.). El agua de lavado se vertió en el embudo y se filtró a través de la membrana de microfibra de vidrio de 0,7 μ m. Del mismo modo, el embudo se lavó, y se filtró el agua de lavado. Con el vacío aplicado, el embudo fue separado de la base del embudo, y la periferia de la membrana se lavó con n-heptano, dirigiendo una corriente suave desde el borde hasta el centro de la membrana. El vacío se mantuvo durante 10-15 s después del lavado para eliminar el exceso de n-heptano de la membrana. Posteriormente, se retiró la membrana de la base del embudo y se secó en un horno a 110 °C durante 30 min, en contraste con la norma ASTM D732, según la cual la temperatura de secado es de 90 °C. Cuando se enfrió la membrana, se pesó usando una balanza analítica. El contenido de precipitados se calculó a partir del aumento de la masa de la membrana y se reportó en ppm.

2.8 Análisis estadístico

Los datos experimentales se analizaron mediante análisis de varianza (ANOVA) seguido de la prueba de comparación múltiple de Tukey con el software Statgraphics Centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, Inc., Warrenton, VA, USA.). Un valor- $p < 0,05$ fue considerado estadísticamente significativo.

2.9 Optimización del tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas

Las etapas anteriores permitieron seleccionar el método de reactivación más apropiado para las SBE evaluadas en este estudio para el tratamiento del POB, así como la cantidad a usar. Esta activada permite, entonces, optimizar el tratamiento del POB mediante un diseño central compuesto (CCD) de dos factores y cinco niveles, con el fin de optimizar el tratamiento del POB con las tierras reactivadas. El CCD tienen la ventaja de predecir una respuesta basada en pocos

datos experimentales, en los que unos factores independientes varían dentro de un rango fijo. (Montgomery, 1996). Siendo k el número de factores, el CCD consiste en 2^k puntos factoriales, $2k$ puntos axiales ubicados a una distancia del punto central dada por la formula general $\alpha = 2^{k/4}$ y un punto central replicado varias veces. Para k igual a 2, α es igual a 1,414, lo que hace al diseño rotatable (Plata et al P. G., 2015). Se utilizaron 5 puntos centrales para estimar el error experimental y la reproducibilidad de los datos. Así, se llevó a cabo un total de 13 tratamientos en orden aleatorio para minimizar los efectos de factores no controlados. (Tabla 1).

Tabla 1

Diseño central compuesto planteado para la optimización del tratamiento del biodiesel de palma con las tierras reactivadas

Tratamiento	Concentración de adsorbente [% peso]	Tiempo de contacto [min]
1	1	10
2	3	10
3	1	30
4	3	30
5	0.59	20
6	3.41	20
7	2	5.86
8	2	34.14
9	2	20
10	2	20
11	2	20
12	2	20
13	2	20

Los niveles reales bajos y altos de los factores fueron 1 y 3 % en peso para la concentración de adsorbente y 10 y 30 minutos para el tiempo de contacto, respectivamente. Los niveles reales de los puntos axiales se calcularon empleando la Ecuación 1.

$$\alpha_i = \frac{x_i - x_o}{x} \quad (1)$$

Donde α_i representa el valor codificado del punto axial, x_i representa el valor real, x_o representa el promedio entre los niveles reales bajos y altos del factor correspondiente y x se calcula con la Ecuación 2.

$$x = \frac{\text{Factor en el nivel alto} - \text{Factor en el nivel bajo}}{2} \quad (2)$$

Se utilizó el análisis de regresión múltiple para ajustar los valores de respuesta por el modelo polinomial de segundo orden descrito en la Ecuación 3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (3)$$

Donde Y representa la respuesta predicha, β_0 representa el coeficiente constante, β_i representa el efecto lineal de cada uno, β_{ij} representa el efecto de interacción, β_{ii} representa el cuadrado del efecto, y x_i y x_j representan los factores independientes. Se evaluó la significancia estadística del modelo y de los coeficientes de regresión mediante ANOVA con el software Statgraphics Centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, Inc., Warrenton, VA, USA.). Un valor- $p < 0,05$ fue considerado estadísticamente significativo.

2.10 Reactivación repetida de las tierras

Se trató POB con tierras reactivadas utilizando las condiciones del punto central del CCD. Se almacenaron las tierras una vez fueron separadas del biodiesel, y se determinó el tiempo de filtrado del biodiesel tratado. Las tierras que se almacenaron se reactivaron nuevamente utilizando las condiciones descritas en la sección 1,3 y se trató POB con esas tierras. Este procedimiento se repitió varias. Se analizaron los resultados obtenidos al cabo de cada repetición, utilizando la prueba de comparación múltiple de Tukey.

3. Resultados

Tal como se recibió, el POB presentó un elevado tiempo de filtrado, consecuente con la cantidad de precipitados presentes (Tabla 2). Optimizar el tratamiento del POB con tierras de blanqueo usadas reactivadas para que cumpla la norma ASTM D6751 (CSFT < 360 s) fue el principal objetivo de este estudio. Por tanto, se inició evaluando el efecto del tratamiento de reactivación y del contenido de adsorbente sobre el tiempo de filtrado y el contenido de precipitados con el fin de establecer el tratamiento y los niveles de concentración más adecuados para la etapa de optimización.

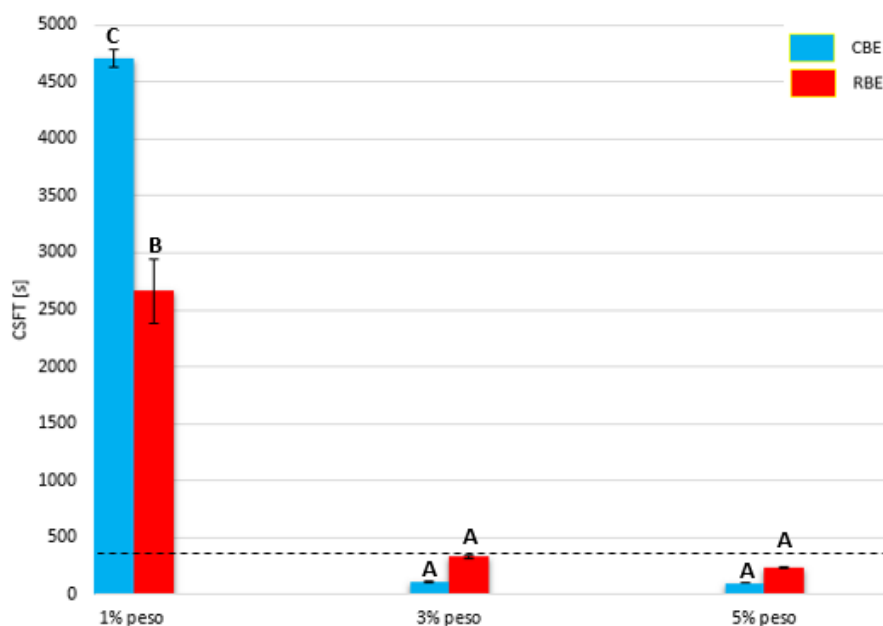
Tabla 2

Propiedades seleccionadas del biodiesel de palma tal como se recibió. Los resultados corresponden al valor promedio de dos replicas $\pm$ la desviación estándar.

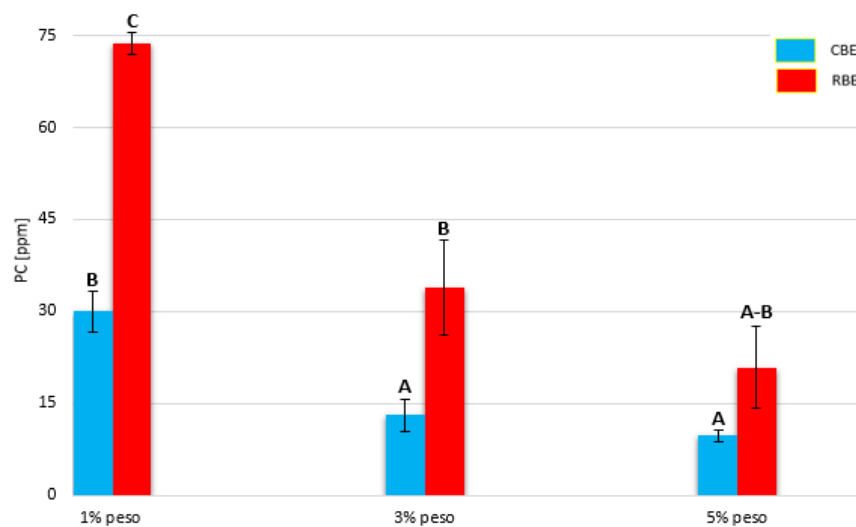
Propiedad	Método	Unidades	POB
Tiempo de filtrado	D7501 ASTM	s	38208 $\pm$ 1641
Contenido de precipitados	D7321 ASTM	ppm	515 $\pm$ 23

3.1 Efecto del tratamiento de reactivación y del contenido de adsorbente sobre el tiempo de filtrado y el contenido de precipitados

Los tratamientos con 3 y 5 % en peso de ambas tierras reactivadas generaron tiempos de filtrado inferiores a 360 s. Esto demuestra la efectividad de la reactivación de las tierras y su potencial para el mejoramiento de la filtrabilidad del POB. (Figura 2).



(a)



(b)

Figura 2. (a) Tiempo de filtrado (CSFT) y **(b)** contenido de precipitados (PC), del biodiesel de palma, tratado con 1,3 y 5 % en peso de tierras usadas reactivadas por calcinación (CBE) y por calcinación combinada con tratamiento ácido (RBE). La línea punteada indica el límite máximo de CSFT de la norma ASTM D6751 (360 s). Las barras de error muestran la desviación estándar de dos réplicas. Los tratamientos que tienen letras diferentes son significativamente diferentes según la prueba de comparación múltiple de Tukey (valor $p < 0,05$).

Los tratamientos con 1% en peso de adsorbente lograron reducir hasta diez veces el tiempo de filtrado. No obstante, esto fue insuficiente para lograr que el biodiesel tratado cumpliera la norma ASTM D6751.

Según el ANOVA, al menos uno de los tratamientos tiene un efecto estadísticamente diferente sobre el tiempo de filtrado. Como se muestra en la figura 2(a), la prueba de comparación múltiple de Tukey definió tres grupos estadísticamente diferentes. El grupo A compuesto por cuatro tratamientos, los cuales no son estadísticamente diferentes entre ellos, y dos grupos B y C compuestos cada uno por un tratamiento. En el grupo A, conformado por los tratamientos con 3 y 5 % en peso de CBE y RBE, se evidencia que no hay diferencia significativa entre los dos métodos de reactivación de las tierras usadas. Además, que es indiferente emplear uno u otro valor, ya que con ambas concentraciones se obtiene un tiempo de filtrado menor que 360s. (Anexo A)

Por otra parte, aunque se obtiene una reducción del 99,8% en el contenido de precipitados con el tratamiento menos efectivo (1% en peso de RBE), no es suficiente para cumplir la norma ASTM D6751. Esto puede atribuirse a que el contenido de precipitados es mayor que 20 ppm, valor a partir del cual se ha reportado que el tiempo de filtrado se incrementa drásticamente (Plata et al P. G., 2015). El ANOVA del contenido de precipitados demuestra que existe diferencia significativa entre los seis tratamientos probados. Adicionalmente, la prueba de comparación múltiple generó tres grupos estadísticamente diferentes (Figura 2(b)). El grupo A, conformado por los tratamientos con 3% en peso de CBE y 5% en peso de CBE y RBE, se destaca por tener el mejor desempeño en la remoción de precipitados, disminuyendo en todos los casos el contenido de precipitados a valores por debajo de 20 ppm. (Anexo B)

Por lo tanto, se estableció la calcinación como el método más adecuado de reactivación de las tierras usadas para el tratamiento del biodiesel. Además, que el contenido de adsorbente a partir

del cual el tiempo de filtrado es mayor que 360 s se encuentra entre 1 y 3% en peso, razón por la cual se fijó este rango como el más apropiado para la etapa de optimización.

3.2 Optimización del tratamiento del biodiesel con las tierras reactivadas

Luego de establecer la calcinación como el método más adecuado de reactivación de las tierras usadas y 1 y 3% en peso como los niveles bajo y alto de contenido de adsorbente, se ejecutó el diseño central compuesto (CCD) que se muestra en la Tabla 3. En éste, también se muestra el tiempo de filtrado resultante de cada tratamiento. Los niveles bajo y alto del tiempo de contacto se fijaron iguales a 10 y 30 min, respectivamente, atendiendo a lo reportado (Plata et al D. H., 2015).

Todos los tratamientos redujeron drásticamente el tiempo de filtrado del POB. Incluso, ocho de los trece tratamientos probados cumplieron la norma ASTM D6751 con tiempos de filtrado por debajo de los 200 s. Estos tratamientos se caracterizaban por tener un contenido de adsorbente superior a 2% en peso. Cabe resaltar que, de estos ocho tratamientos, cinco correspondían al punto central.

El tratamiento con 0,59% en peso de CBE durante 20 min generó el mayor tiempo de filtrado (10830 s), mientras que el mismo tratamiento con 3,41 % en peso durante el mismo tiempo de contacto redujo a 100 s el tiempo de filtrado. Esto reafirma la gran influencia que tiene el contenido de adsorbente sobre el tratamiento del biodiesel. Por otra parte, el primer tratamiento reveló un efecto interesante, ya que logró cumplir la norma ASTM D6751 (328 s) aunque correspondía a 1% en peso de CBE. En contraste, el tratamiento 3, que tuvo 20 minutos más de contacto con las tierras, conllevó a que se incumpliera la norma muy por encima de los 360s (4560 s). Este comportamiento se mantuvo para los tratamientos 3 y 8, los cuales representaban los puntos axiales

con 2% en peso de adsorbente y 6 y 34 min como tiempo de contacto, respectivamente. La diferencia en el tiempo de filtrado de estos dos tratamientos superó los 1000 s. En consecuencia, se evidenció que el tiempo de filtrado desmejoró cuando aumentó el tiempo de contacto con las tierras. Esto contradice lo reportado por otros autores, quienes afirman que el tiempo de contacto tiene un efecto positivo sobre el tiempo de filtrado. (Plata et al M. P., 2018). Sin embargo, puede atribuirse a la saturación de la membrana por acumulación de precipitados en los poros, generando canales preferenciales en la membrana y disminuyendo el área de transferencia disponible para el filtrado.

Tabla 3

Diseño central compuesto para la optimización del tratamiento del biodiesel de palma con las tierras reactivadas.

Tratamiento	Concentración de adsorbente [% peso]	Tiempo de contacto [min]	Tiempo de filtrado CSFT [s]
1	1	10	328
2	3	10	87
3	1	30	4560
4	3	30	106
5	0.59	20	10830
6	3.41	20	100
7	2	5.86	431
8	2	34.14	1450
9	2	20	189
10	2	20	140
11	2	20	200
12	2	20	133
13	2	20	142

3.2.1 Análisis estadístico. En la tabla 4 se muestran los resultados del ANOVA. Se evidencia que los efectos más significativos fueron el efecto lineal y la interacción cuadrática del contenido de adsorbente (valor- $p < 0,05$), mientras que la interacción cuadrática del tiempo de contacto fue la menos significativa (valor- $p = 0,894$). Este se muestra de manera gráfica en el diagrama de Pareto (Figura 3).

Tabla 4.

Análisis de varianza del tiempo de filtrado.

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Relación-F	Valor-P
Modelo	9,1563E7	5	1,83126E7	1,28	0,0199
x_1 :Adsorbente	4,93471E7	1	4,93471E7	15,57	0,0056
x_2 :Tiempo de contacto	4,05069E6	1	4,05069E6	1,28	0,2955
x_1^2	3,27275E7	1	3,27275E7	10,32	0,0148
x_1x_2	4,43629E6	1	4,43629E6	1,40	0,2754
x_2^2	60490,4	1	60490,4	0,02	0,8940
Total error	2,21883E7	7	3,16976E6		
Total (corr.)	1,13751E8	12			

$R^2 = 80,5 \%$ y $R^2_{Ajustado} = 66,6 \%$

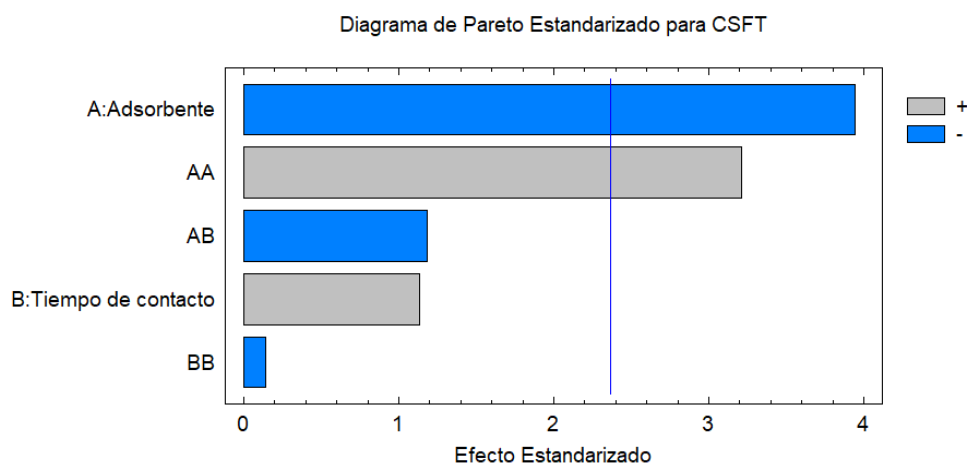


Figura 3. Diagrama de Pareto de los términos que componen la regresión, A y B representan el termino lineal del factor, AA y BB el termino cuadrático y AB la interacción de ambos.

3.2.2 Ajuste del modelo. Se ajustaron los resultados obtenidos de los 13 tratamientos al modelo polinomial de segundo orden descrito en la Ecuación 3 mediante regresión lineal múltiple. La ecuación del modelo ajustado es:

$$CSFT = 9595,44 - 10853,41 x_1 + 319,48 x_2 - 105,31 x_1 x_2 + 2619,02 x_1^2 - 0,93 x_2^2 \quad (4)$$

Donde, x_1 y x_2 representan el contenido de adsorbente [% peso] y el tiempo de contacto [min], respectivamente. El modelo resultó estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95% (valor $p = 0,0199$). Según el coeficiente de correlación (R^2), el modelo explica el 80,5% de la variabilidad en el tiempo de filtrado. Debido a que este valor fue menor que 90%, se evaluó si el modelo se podía mejorar mediante una “selección hacia atrás”, excluyendo del modelo los efectos menos significativos.

Tabla 5

Comparación de los modelos para predecir el tiempo de filtrado obtenidos mediante la técnica “selección hacia atrás”.

Regresión	Terminos excluidos	Valos -p	R^2	$R^2_{Ajustado}$	Error estandar de la estimación
1	Ninguno	0,0199	80,5	66,6	1780,4
2	x_2^2	0,0062	80,4	70,7	1667,7
3	x_2 y x_2^2	0,0032	76,9	69,2	1709,4

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la exclusión consecutiva del efecto de interacción cuadrático (x_2^2) y del efecto lineal (x_2) del tiempo de contacto. Se observa que las tres regresiones son estadísticamente significativas con valores-p inferiores a 0,05. Sin embargo, el coeficiente de correlación ajustado ($R^2_{Ajustado}$), que es más apropiado para comparar modelos con diferente número de factores independientes (Montgomery, 1996), evidencia que la regresión 2 (sin el efecto

de interacción cuadrático), es el que generó el modelo más adecuado para predecir el tiempo de filtrado. Además, es la regresión que presentó el menor error estandar de la estimación. Por consiguiente, el modelo ajustado se simplifica a la siguiente expresión.

$$CSFT = 8152,25 - 9102,07 x_1 + 281,78 x_2 - 105,31 x_1 x_2 + 2181,17 x_1^2 \quad (5)$$

En la Figura 4 se muestra el diagrama de contorno generado a partir del modelo ajustado. En él se puede identificar una zona óptima donde se predice que el tiempo de filtrado es menor que 360 s. La zona se extiende desde 1,6 hasta 3% en peso para un tiempo de contacto de 10 min. Esto quiere decir que cualquier combinación de adsorbente $\geq 1,6\%$ en peso y 10 min debería producir un biodiesel que cumpla la norma ASTM D6751. Sin embargo, si el tiempo de contacto se incrementa, el contenido mínimo de adsorbente debe ser mayor, llegando a ser 2,2 % en peso para 30 min.

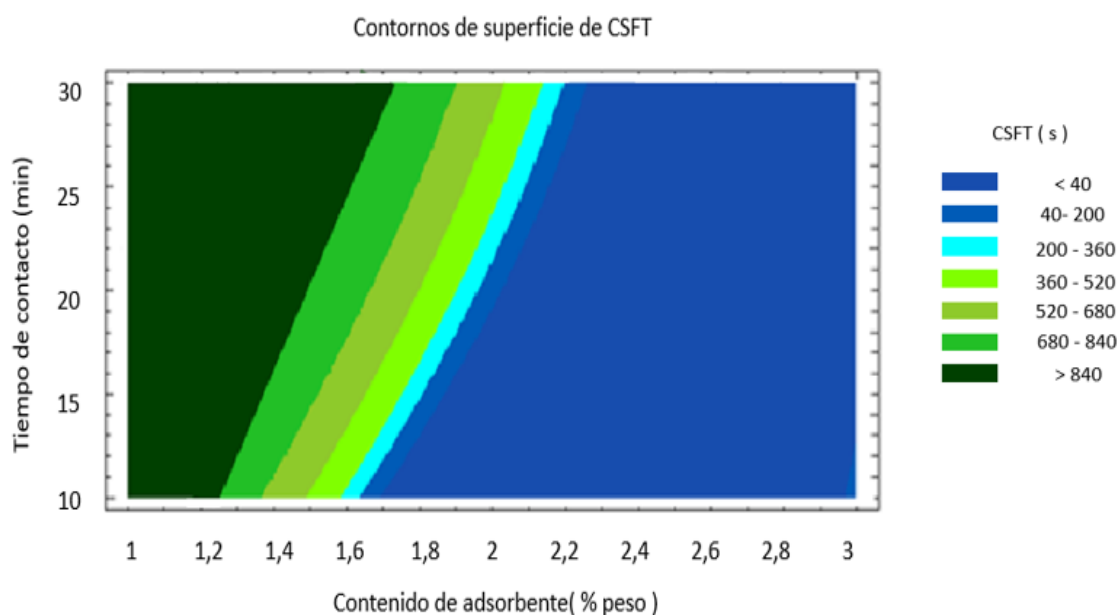


Figura 4. Diagrama de contorno para el efecto combinado de la concentración de adsorbente y del tiempo de contacto sobre el tiempo de filtrado del biodiesel de palma tratado con tierras de blanqueo usadas reactivadas por calcinación.

3.2.3 Validación del modelo. Con el fin de validar el modelo ajustado, se realizaron tres tratamientos adicionales. Los tratamientos correspondían a tres combinaciones de contenido de adsorbente y tiempo de contacto que hacían parte del dominio experimental y se encontraban en la zona óptima. El tiempo de filtrado obtenido con cada tratamiento se muestra en la Tabla 6. Como se esperaba, todos los tratamientos produjeron un biodiesel con un tiempo de filtrado menor que 360 s. El promedio de las desviaciones entre los valores predichos por el modelo y los valores reales fue menor que 10% (6,64%). Esto confirma que el modelo predice el tiempo de filtrado dentro del dominio experimental con una exactitud razonable. (Plata et al D. H., 2015).

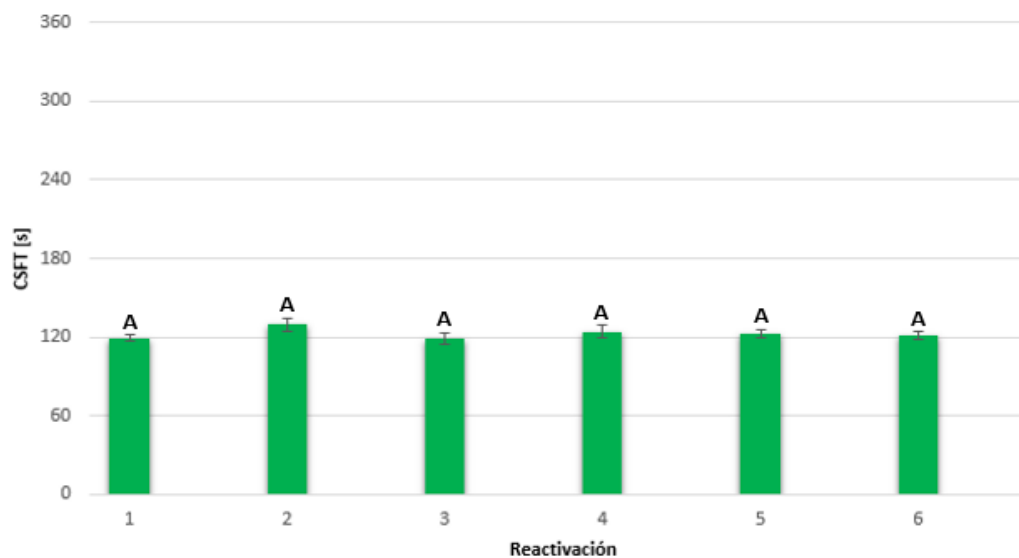
Tabla 6.

Experimentos seleccionados para la validación de la predicción del modelo.

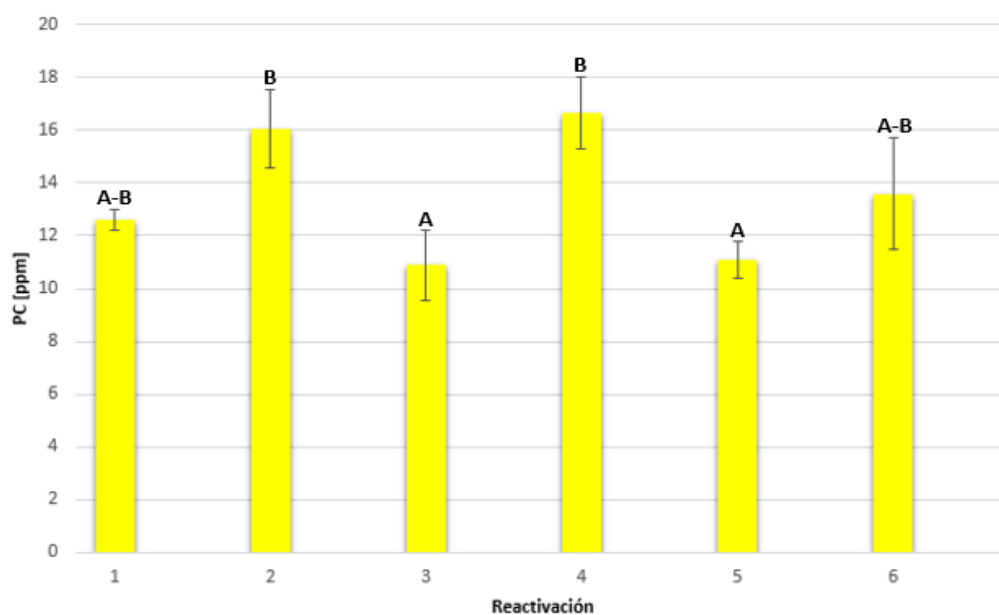
Tratamiento	Punto de validación		Valor Real [s]	Valor predicho [s]	Desviación experimental [%]	Desviación experimental promedio [%]
	Contenido de adsorbente [% peso]	Tiempo de contacto [min]				
1	2,15	30	304,89	326,08	6,92	
2	1,595	10	311	321,48	3,37	6,64
3	1,914	20	297	325,65	9,64	

3.3 Reactivación repetida de las tierras

Después de evidenciar el potencial de las tierras reactivadas para mejorar la filtrabilidad del POB, se evaluó el efecto de la reactivación repetida sobre la eficiencia de las tierras. Se encontró que las tierras pueden ser reactivadas y reusadas por lo menos seis veces seguidas sin que se afecte su desempeño. No existe una diferencia significativa en el tiempo de filtrado entre los seis ciclos de reactivación repetida (valor $p= 0,5$) (Figura 5 (a)), y al finalizar todos ellos, el contenido de precipitados del biodiesel se redujo por debajo de 20 ppm (Figura 5 (b)). (Anexo D y E).



(a)



(b)

Figura 5. (a) Tiempo de filtrado (CSFT) y (b) contenido de precipitados (PC) del biodiesel de palma tratado con tierras reactivadas repetidamente. Las barras de error muestran la desviación estándar de dos replicas. Los tratamientos que tienen letras diferentes son significativamente diferentes según la prueba de comparación múltiple de Tukey (valor $p < 0,05$).

4. Conclusiones

El biodiesel de palma presenta un elevado tiempo de filtrado (38208 s), consecuente con su alto contenido de precipitados (515 ppm). Sin embargo, el tratamiento del biodiesel con tierras de blanqueo usadas reactivadas mejora su filtrabilidad considerablemente. De esta manera, se logra reducir el tiempo de filtrado muy por debajo de 360 s, incluso, dependiendo del contenido de adsorbente, se pueden obtener valores cercanos al minuto.

La reactivación de tierras de blanqueo usadas mediante calcinación y calcinación combinada con tratamiento ácido genera un adsorbente que ofrece muy buenos resultados. Sin embargo, el tiempo de filtrado del biodiesel tratado con tierras calcinadas no es estadísticamente diferente (valor $p = 0,28$) del tiempo de filtrado del biodiesel tratado con tierras regeneradas (calcinadas y luego tratadas con ácido). Por tanto, es suficiente con sólo calcinar las tierras para que sean efectivas en el tratamiento que mejora la filtrabilidad del biodiesel. Esto reduce los costos del tratamiento, sin lugar a duda.

El contenido de adsorbente y el tiempo de contacto son dos factores de gran relevancia en el tratamiento del biodiesel con tierras reactivadas, sin embargo, su efecto es contrario. Al incrementarse el contenido de adsorbente, se reduce el tiempo de filtrado. En cambio, al aumentar el tiempo de contacto, la filtrabilidad del biodiesel se reduce (el tiempo de filtrado se hace mayor).

Es posible predecir el 80,5% de la variabilidad del tiempo de filtrado utilizando un modelo de regresión lineal estadísticamente significativo (valor $p = 0,0062$). El modelo predice con exactitud razonable el tiempo de filtrado dentro del dominio experimental (desviación experimental promedio = 6,6%). La zona donde se predice que el tiempo de filtrado es menor que 360 s se extiende desde 1,6 hasta 3% en peso para un tiempo de contacto de 10 min. Sin embargo, si el

tiempo de contacto se incrementa, el contenido mínimo de adsorbente debe ser mayor, llegando a ser 2,2% en peso para 30 min.

La reactivación repetida parece no afectar la eficiencia de las tierras reactivadas. No existe una diferencia significativa en el tiempo de filtrado entre seis ciclos de reactivación repetida. (valor $p = 0,5$) (Figura 5(a)). Por esta razón, las tierras pueden reactivarse y reusarse al menos ese número de veces sin que se afecte su desempeño. Esto es favorable en el propósito de plantear una estrategia de bajo costo para el mejoramiento de la filtrabilidad del biodiesel de palma (no se tendría que renovar constantemente el adsorbente) y de encontrar una ruta de valorización de las tierras de blanqueo usadas que minimice el impacto ambiental causado por este residuo.

Referencias

- Abdelhamid Boukerroui & Mohand-Said Ouali (2000). Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil. Chemical Technology and Biotechnology. [https://doi.org/10.1002/1097-4660\(200009\)75:9<773::AID-JCTB287>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1097-4660(200009)75:9<773::AID-JCTB287>3.0.CO;2-L).
- Adel Y. Girgis (2005). Reuse of discarded deactivated bleaching earth in the bleaching of oils. Grasas y Aceites 56(1). DOI: 10.3989/gya.2005.v56.i1.132.
- Arumugam S. Ramadhas (2010), Alternative Fuels for Transportation. Reference, 463 Pages, 187 B/W Illustrations. ISBN 9781439819579 - CAT# K11030. Series: Mechanical and Aerospace Engineering Series.
- Douglas C. Montgomery (1996). Probabilidad y estadística para ingeniería y administración. Department of Industrial and Management Systems Engineering Arizona State University. Mexico.
- Fedebiocombustibles (2018), Boletín Biocombustibles Hoy. http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm.
- Gerhard Knothe (2005), Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, Volume 86, Issue 10, Pages 1059-1070. ELSEVIER, Fuel Processing Technology. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.002>.
- Haiying Tang, Rhet Caballes De Guzman, Steven Salley & Simon Ng, (2010). Comparing Process Efficiency in Reducing Steryl Glucosides in Biodiesel. Journal of the American Oil Chemists' Society 87(3):337-345. DOI: 10.1007/s11746-009-1502-4.

Hongjian Lin, Darrin M. Haagensohn, Dennis P. Wiesenborn & Scott W. Pryor. (2011). Effect of trace contaminants on cold soak filterability of canola biodiesel. ELSEVIER, FUEL. Volume 90, Issue 5, Pages 1771-1777. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.029>.

Mendoza Flórez, Liliana Cristina, Vladimir Plata, Paola Gauthier-Maradei, & Fredy Avellaneda (2015) Characterization of Precipitate formed above and below the cloud point of palm oil biodiesel. Chemical Engineering Transactions 43:475-480. DOI: 10.3303/CET1543080.

Robert O.Dunn (2009), Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. ELSEVIER, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 35, Issue 6, Pages 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.07.002>

Robert O.Dunn (2009). Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. ELSEVIER, Progress in Energy and Combustion Science Volume 35, Issue 6, Pages 481-489. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.07.002>.

Vera Van Hoed, Nadezhda Zyaykina, Wim De Greyt, Jeroen Maes, Roland Verhé & Kristof Demeestere, (2008). Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiesel. Journal of the American Oil Chemists 'Society, Vol 85, Issue 8. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1263-5>.

Vladimir Plata, Maradei Paola & Rojas Omar (2018), Improvement of palm oil biodiesel filterability by treatment with reactive spent bleaching earth (Thesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.

Vladimir Plata, Paola Gauthier Maradei & Viatcheslav Kafarov (2015). Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. ELSEVIER, FUEL. Volume 144, Pages 130-136. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.043>.

Vladimir Plata, Darrin Haagenon, Ayhan Dağdelen, Dennis Wiesenborn & Viatcheslav Kafarov (2015). Improvement of Palm Oil Biodiesel Filterability by Adsorption Methods. Journal of the American Oil Chemists' Society, volume 92, Issue 6, pp 893–903. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2646-z>.

Apéndices

Apéndices A: Análisis estadístico del tiempo de filtrado CSFT

Los datos de CSFT fueron analizados por ANOVA y seguidamente por el test LSD para comparaciones múltiples utilizando el software Statgraphics centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, inc. Warrenton, VA, ESTADOS UNIDOS).

El análisis ANOVA aplica descomponer la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo. Estos se relacionan mediante la prueba F, que en este caso es igual a 254.417. Dado que el valor P de la prueba F es menor que 0,05 (ver tabla A1), existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de CSFT de los 6 tratamientos con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla A1.
ANOVA de CSFT

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	3,68345E7	5	7,36691E6	254,42	0,0000
Within groups	173736,0	6	28956,0		
Total (Corr.)	3,70083E7	11			

Para determinar que tratamientos son significativamente diferentes se aplica un procesamiento de comparación múltiple. Ver tabla A2. Allí se colocó un asterisco frente a la pareja de tratamientos que presenten diferencia estadísticamente significativa. En la tabla A3 se resumen e identifican 3 grupos homogéneos con las A, B y C, obtenido de la prueba de comparación múltiple.

Tabla A3.*Comparación múltiple del CSFT*

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
CBE 1% wt – CBE 3% wt	*	4606,0	416,379
CBE 1% wt – CBE 5% wt	*	4609,0	416,379
CBE 1% wt – RBE 1% wt	*	2048,5	416,379
CBE 1% wt – RBE 3% wt	*	4383,0	416,379
CBE 1% wt – RBE 5% wt	*	4477,5	416,379
CBE 3% wt – CBE 5% wt		3,0	416,379
CBE 3% wt – RBE 1% wt	*	-2557,5	416,379
CBE 3% wt – RBE 3% wt		-223,0	416,379
CBE 3% wt – RBE 5% wt		-128,5	416,379
CBE 5% wt – RBE 1% wt	*	-2560,5	416,379
CBE 5% wt – RBE 3% wt		-226,0	416,379
CBE 5% wt – RBE 5% wt		-131,5	416,379
RBE 1% wt – RBE 3% wt	*	2334,5	416,379
RBE 1% wt – RBE 5% wt	*	2429,0	416,379
RBE 3% wt – RBE 5% wt		94,5	416,379

Tabla A2.*Test LSD de CSFT*

	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>	<i>Groups</i>
CBE 5% wt	2	103,5	X	A
CBE 3% wt	2	106,5	X	A
RBE 5% wt	2	235,0	X	A
RBE 3% wt	2	329,5	X	A
RBE 1% wt	2	2664,0	X	B
CBE 1% wt	2	4712,5	X	C

Apéndices B: Análisis estadístico del Contenido de Precipitados (PC)

Los datos de PC fueron analizados por ANOVA y seguidamente por el test LSD para comparaciones múltiples utilizando el software Statgraphics centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, inc. Warrenton, VA, ESTADOS UNIDOS).

El análisis ANOVA implica descomponer la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo. Estos se relacionan mediante la prueba F, que en este caso es igual a 25,7071. Como se observa en la tabla B1 el valor P de la prueba F es menor que 0,05, lo cual indica que existe diferencia estadísticamente significativa en al menos uno de los 6 tratamientos probados con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla B1.
ANOVA de PC

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	5407,23	5	1081,45	25,71	0,0006
Within groups	252,408	6	42,068		
Total (Corr.)	5659,64	11			

Para determinar que tratamientos son significativamente diferentes se aplica un procesamiento de comparación múltiple. Ver tabla A2. Allí se colocó un asterisco frente a la pareja de tratamientos que presenten diferencia estadísticamente significativa. En la tabla A3 se resumen e identifican 3 grupos homogéneos con las A, B y C, obtenido de la prueba de comparación múltiple.

Tabla B3.
Comparación múltiple

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
CBE 1% wt – CBE 3% wt	*	16,99	15,8707
CBE 1% wt – CBE 5% wt	*	20,26	15,8707
CBE 1% wt – RBE 1% wt	*	-43,655	15,8707
CBE 1% wt – RBE 3% wt		-3,915	15,8707
CBE 1% wt – RBE 5% wt		9,145	15,8707
CBE 3% wt – CBE 5% wt		3,27	15,8707
CBE 3% wt – RBE 1% wt	*	-60,645	15,8707
CBE 3% wt – RBE 3% wt	*	-20,905	15,8707
CBE 3% wt – RBE 5% wt		-7,845	15,8707
CBE 5% wt – RBE 1% wt	*	-63,915	15,8707
CBE 5% wt – RBE 3% wt	*	-24,175	15,8707
CBE 5% wt – RBE 5% wt		-11,115	15,8707
RBE 1% wt – RBE 3% wt	*	39,74	15,8707
RBE 1% wt – RBE 5% wt	*	52,8	15,8707
RBE 3% wt – RBE 5% wt		13,06	15,8707

Tabla B2.
Test LSD de PC

	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>	<i>Groups</i>
CBE 5% wt	2	9,755	X	A
CBE 3% wt	2	13,025	X	A
RBE 5% wt	2	20,87	X X	A-B
CBE 1% wt	2	30,015	X	B
RBE 3% wt	2	33,93	X	B
RBE 1% wt	2	73,67	X	C

Apéndices C: Ajuste del modelo del tiempo de filtrado (CSFT)

Se ejecutó el Diseño Central Compuesto (CCD) que se muestra en la tabla 1. En la tabla C1 se muestra el análisis de varianza ANOVA del modelo, donde se evidencia que es estadísticamente significativo con un valor p inferior a 0,05.

Tabla 1C

Análisis de varianza ANOVA del modelo

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Modelo	9,1563E7	5	1,83126E7	5,78	0,0199
Residual	2,21883E7	7	3,16976E6		
Total (Corr.)	1,13751E8	12			

En la tabla 2C se muestra el análisis de varianza ANOVA de los términos lineales, cuadráticos y la interacción de los dos factores, contenido de adsorbente y tiempo de contacto.

Tabla 2C

Análisis de varianza ANOVA de los términos lineal, cuadrático y la interacción de los factores.

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:Adsorbente	4,93471E7	1	4,93471E7	15,57	0,0056
B:Tiempo de contacto	4,05069E6	1	4,05069E6	1,28	0,2955
AA	3,27275E7	1	3,27275E7	10,32	0,0148
AB	4,43629E6	1	4,43629E6	1,40	0,2754
BB	60490,4	1	60490,4	0,02	0,8940
Total error	2,21883E7	7	3,16976E6		
Total (corr.)	1,13751E8	12			

+

De la exclusión de términos poco significativos para la regresión se generó un modelo simplificado sin el termino cuadrático del tiempo de contacto. En la tabla 3C se muestra el análisis de varianza ANOVA del modelo elegido.

Tabla 3C

Análisis de varianza ANOVA del tiempo de filtrado CSFT

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Modelo	9,15025E7	4	2,28756E7	8,23	0,0062
Residual	2,22488E7	8	2,7811E6		
Total (Corr.)	1,13751E8	12			

La ecuación C4 representa el modelo matemático de la regresión elegida. x_1 y x_2 representan el efecto contenido de adsorbente en [% wt] y el tiempo de contacto [min], respectivamente. Con un 95% de confiabilidad, el modelo simplificado resulto estadísticamente significativo con un valor p de 0,0062. Ver tabla 2C..

$$CSFT = 8152,25 - 9102,07 x_1 + 281,78 x_2 - 105,31 x_1 x_2 + 2181,17 x_1^2 \quad (C1)$$

Apéndices D: Análisis de varianza ANOVA del CSFT del POB con CEB reactivadas
repetidamente

Los datos de CSFT fueron analizados por ANOVA y seguidamente por el test LSD para comparaciones múltiples utilizando el software Statgraphics centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, inc. Warrenton, VA, ESTADOS UNIDOS).

El análisis ANOVA aplica descomponer la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo. Estos se relacionan mediante la prueba F, que en este caso es igual a 0,97. Dado que el valor P de la prueba F es mayor que 0,05 (ver tabla A1), no existe diferencia estadísticamente significativa entre las medias de CSFT de los 6 tratamientos con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla D1.
ANOVA de CSFT

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	152,667	5	30,5333	0,97	0,5009
Within groups	188,0	6	31,3333		
Total (Corr.)	340,667	11			

Confirmando lo obtenido con el análisis ANOVA, la prueba de comparación múltiple LSD de Fisher genero un solo grupo en el cual se establece que no existe diferencia estadísticamente significativa en el tiempo de filtrado obtenido con 6 reactivaciones consecutivas de las mismas tierras. En la tabla D3 se muestra la comparación múltiple entre tratamientos y en la tabla 4D se muestran los grupos obtenidos con la prueba de Fisher.

Tabla D2.*Comparación múltiple del CSFT*

Contrast	Sig.	Difference	+/- Limits
Reactivación 1 - Reactivación 2		-10,0	13,6969
Reactivación 1 - Reactivación 3		0,5	13,6969
Reactivación 1 - Reactivación 4		-5,0	13,6969
Reactivación 1 - Reactivación 5		-3,0	13,6969
Reactivación 1 - Reactivación 6		-1,5	13,6969
Reactivación 2 - Reactivación 3		10,5	13,6969
Reactivación 2 - Reactivación 4		5,0	13,6969
Reactivación 2 - Reactivación 5		7,0	13,6969
Reactivación 2 - Reactivación 6		8,5	13,6969
Reactivación 3 - Reactivación 4		-5,5	13,6969
Reactivación 3 - Reactivación 5		-3,5	13,6969
Reactivación 3 - Reactivación 6		-2,0	13,6969
Reactivación 4 - Reactivación 5		2,0	13,6969
Reactivación 4 - Reactivación 6		3,5	13,6969
Reactivación 5 - Reactivación 6		1,5	13,6969

Tabla D3.*Test LSD de CSFT*

	Count	Mean	Homogeneous Groups
Reactivación 3	2	119,0	X
Reactivación 1	2	119,5	X
Reactivación 6	2	121,0	X
Reactivación 5	2	122,5	X
Reactivación 4	2	124,5	X
Reactivación 2	2	129,5	X

Apéndices E: Análisis de varianza ANOVA del PC del POB tratado con CBE reactivadas
repetidamente

Los datos de CSFT fueron analizados por ANOVA y seguidamente por el test LSD para comparaciones múltiples utilizando el software Statgraphics centurión (versión de prueba gratuita, StatPoint Technologies, inc. Warrenton, VA, ESTADOS UNIDOS).

El análisis ANOVA aplica descomponer la varianza de los datos en dos componentes: un componente entre grupos y un componente dentro de cada grupo. Estos se relacionan mediante la prueba F, que en este caso es igual a 3,28. Dado que el valor P de la prueba F es mayor que 0,05 (ver tabla E1), existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de CSFT de los 6 tratamientos con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla E1.
ANOVA de PC

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Between groups	59,5562	5	11,9112	3,28	0,0904
Within groups	21,8088	6	3,6348		
Total (Corr.)	81,365	11			

Contrario a lo obtenido con el análisis de varianza ANOVA la prueba de comparación múltiple de Fisher definió dos grupos estadísticamente diferentes. En la tabla E2 se colocó un asterisco frente a la pareja de tratamientos que presenten diferencia estadísticamente significativa. En la tabla E3 se resumen e identifican los dos grupos.

Tabla E2*Comparación múltiple del PC*

<i>Contrast</i>	<i>Sig.</i>	<i>Difference</i>	<i>+/- Limits</i>
Reactivación 1 - Reactivación 2		-3,431	4,66509
Reactivación 1 - Reactivación 3		1,7185	4,66509
Reactivación 1 - Reactivación 4		-4,0315	4,66509
Reactivación 1 - Reactivación 5		1,5295	4,66509
Reactivación 1 - Reactivación 6		-0,9685	4,66509
Reactivación 2 - Reactivación 3	*	5,1495	4,66509
Reactivación 2 - Reactivación 4		-0,6005	4,66509
Reactivación 2 - Reactivación 5	*	4,9605	4,66509
Reactivación 2 - Reactivación 6		2,4625	4,66509
Reactivación 3 - Reactivación 4	*	-5,75	4,66509
Reactivación 3 - Reactivación 5		-0,189	4,66509
Reactivación 3 - Reactivación 6		-2,687	4,66509
Reactivación 4 - Reactivación 5	*	5,561	4,66509
Reactivación 4 - Reactivación 6		3,063	4,66509
Reactivación 5 - Reactivación 6		-2,498	4,66509

Tabla E3.*Test LSD de PC*

	<i>Count</i>	<i>Mean</i>	<i>Homogeneous Groups</i>
Reactivación 3	2	10,897	X
Reactivación 5	2	11,086	X
Reactivación 1	2	12,6155	X X
Reactivación 6	2	13,584	X X
Reactivación 2	2	16,0465	X
Reactivación 4	2	16,647	X