

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE ALGUNOS COMPUESTOS
MINORITARIOS (MGS, EGL Y AGUA) PRESENTES EN EL BODIESEL DE
ACEITE DE PALMA SOBRE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS**

**KAREN HELIANA ORTÍZ SANCHEZ
CLAUDIA JULIANA PEDRAZA CRISTANCHO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE ALGUNOS COMPUESTOS
MINORITARIOS (MGS, EGL Y AGUA) PRESENTES EN EL BIODIESEL DE
ACEITE DE PALMA SOBRE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS**

**KAREN HELIANA ORTÍZ SANCHEZ
CLAUDIA JULIANA PEDRAZA CRISTANCHO**

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero químico

Director

María Paola Maradei García, Ingeniera química, Ph.D.

Codirector

Vladimir Plata, Ingeniero Químico, Doctor (c)

Liliana Cristina Mendoza Flórez, Ingeniera química.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

Dedicado con todo el amor a mis padres Pilar y Alejandro por darme las bases para siempre luchar por mis sueños, por ser mi ejemplo a seguir y mostrarme que aunque no podían darme el mundo siempre me apoyarían para que yo lo conquistara. Por acompañarme incluso en caminos que ellos no conocían, pero sobre todo, por sentirse orgullosos de una persona con tantas carencias como yo.

A mis hermanos Feliza, María y Sebastián que siempre estuvieron ahí de manera absoluta en todo momento.

A Ti, por acompañarme en toda esta aventura, por ayudarme a explorar mis cualidades y enseñarme a confiar en mí.

Y sobre todas las cosas a Dios, por ser el coautor de todas mis acciones, mi fuerza y mi aliento para seguir corriendo así me temblaran las piernas.

Karen Heliana Ortiz Sanchez

Al dueño y Señor de mi vida, mi eterna gratitud por escribir una nueva historia en mi familia y por guiar mis pasos al andar.

A mis Papás, por ser mi mayor motivación para alcanzar esta meta, por su apoyo constante en el camino y por nunca dejar de creer en mí. Sin su amor, paciencia, esfuerzo y dedicación, hoy este sueño no sería una realidad.

A mi hermana por su perseverancia y por enseñarme que con mucho esfuerzo todo es posible.

A mi segunda mamá y segunda hermana por acompañarme en mi camino desde que nací.

A mi futuro científico, Andrés Felipe, para quien hoy soy su ejemplo y punto de referencia.

A mi compañera de proyecto y cómplice de vida, por no rendirse cuando las circunstancias le obligaron a hacerlo.

A mis chiquitines guerreros que a diario luchan en la batalla contra el cáncer, por su ejemplo de coraje y valentía. A quienes hoy ya me acompañan desde el cielo, Neylita, Luisita y Eber, por permitirme hacer parte de su proceso haciendo mi vida más bonita.

Y a ti, por tu apoyo incondicional y por enseñarme que la vida es cuestión de Actitud.

Claudia Juliana Pedraza Cristancho

AGRADECIMIENTOS

A la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por ser nuestra casa de estudios y a quien le debemos nuestra formación.

A Ecodiesel S.A. por suministro de materiales para ejecución de este trabajo.

A la Doctora María Paola Maradei por su acompañamiento y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A la Ingeniera LILIANA CRISTINA MENDOZA FLOREZ, por su gran trabajo y perseverancia tras las dificultades.

Al Ingeniero VLADIMIR PLATA CHAVEZ, por sus enseñanzas y compromiso a lo largo de esta investigación.

A nuestros padres, familiares y amigos por su gran apoyo a lo largo de este proceso.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA	24
1.1 MATERIALES	24
1.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BODIESEL DE PALMA	24
1.2.1 Secado del biodiesel destilado	25
1.2.2 Humidificación del biodiesel destilado	25
1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA MONOGLICERIDOS SATURADOS, ESTERIL GLUCOSIDOS LIBRES Y H₂O EN LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS EN EL BODIESEL DE PALMA	26
1.3.1 Adición de monoglicéridos saturados en el biodiesel de palma destilado 26	
1.3.2 Adición de esteril glucósidos libres en el biodiesel de palma destilado 27	
1.3.3 Humedad del biodiesel de palma en los precipitados formados	28
1.4 SEGUIMIENTO DE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS MEDIANTE TURBIDIMETRÍA	29
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BODIESEL DESTILADO	30
2.2 ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS MEDIANTE TURBIDIMETRÍA	31
2.2.1 Evaluación del efecto de la concentración de MGS	32
2.2.2 Evaluación del efecto combinado de la concentración de MGS y H₂O	33

2.2.3 Evaluación de la cinética de formación de los precipitados formados a partir de MGS y H₂O en BPD	33
2.2.4 Evaluación del efecto de la concentración de EGL.....	36
2.2.5 Evaluación del efecto combinado de la concentración de EGL y H₂O ..	38
2.2.6 Evaluación de la cinética de formación de los precipitados formados a partir de EGL y H₂O en BPD	38
3. CONCLUSIONES	41
BIBLIOGRAFÍA	47
ANEXOS.....	52

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Niveles de concentración de monoglicéridos saturados estudiados	27
Tabla 2. Niveles de concentración de esteril glucósidos libres estudiados	28
Tabla 3. Combinaciones de niveles de concentración de MGS y H₂O estudiados	28
Tabla 4. Combinaciones de niveles de concentración de EGL y H₂O estudiados	29
Tabla 5. Parámetros característicos del BPD	31
Tabla 6. Parámetros para modelo de Avrami, tiempo de inducción y tiempo medio para MP	34
Tabla 7. Parámetros para modelo de Avrami, tiempo de inducción y tiempo medio para EGL	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de la metodología desarrollada.....	24
Figura 2. Sistema de turbidimetría	29
Figura 3. Influencia de diferentes concentraciones de MP y H₂O para la formación de precipitados	32
Figura 4. Velocidad de formación de precipitados de MP.....	36
Figura 5. Influencia de diferentes concentraciones de EGL y H₂O para la formación de precipitados	37
Figura 6. Influencia la humedad sobre EGL para la formación de precipitados	38
Figura 7. Velocidad de formación de precipitados de EGL.....	40

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Resultados de la caracterización del BPD	52
Anexo B. Linealización para la formación de precipitados de MP	53
Anexo C. Comportamiento de la variación de la fracción transformada y velocidad de formación respecto al tiempo	56
Anexo D. Linealización para la formación de precipitados de EGL	56

ABREVIATURAS

ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BP	Biodiesel de aceite de palma
BPD	Biodiesel de aceite de palma destilado
BPDh	Biodiesel de aceite de palma destilado húmedo
BPDs	Biodiesel de aceite de palma destilado seco
CSFT	Cold Soak Filtration Time
EG	Esteril glucósidos
EGL	Esteril glucósidos libres
EGA	Esteril glucósidos acilados
MG	Monoglicéridos
MGS	Monoglicéridos saturados
MP	Monopalmitina
t₀	Tiempo de inducción
t_{1/2}	Tiempo medio

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE ALGUNOS COMPUESTOS MINORITARIOS (MGS, EGL Y AGUA) PRESENTES EN EL BIODIESEL DE ACEITE DE PALMA SOBRE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS*

AUTORES: KAREN HELIANA ORTÍZ SÁNCHEZ, CLAUDIA JULIANA PEDRAZA CRISTANCHO**

PALABRAS CLAVES: Biodiesel, compuestos minoritarios, turbidimetría, cinética de formación de precipitados,

DESCRIPCIÓN

La presencia de compuestos minoritarios como monoglicéridos saturados (MGS), esterilglucósidos libres (EGL) y agua en el biodiesel de palma favorece la formación de precipitados por encima de su punto de nube. Es necesario impedir la formación de estos precipitados debido a que pueden causar obstrucción de los conductos del combustible, conduciendo a daños en el motor. Sin embargo, determinar el proceso de formación no ha sido fácil puesto que, no existe un método que garantice la reproducibilidad de los resultados. En este trabajo se presenta una alternativa de seguimiento experimental. Se evaluó el efecto de la presencia de MGS, EGL y agua en la formación de precipitados estudiando su cinética mediante turbidimetría en condiciones isotérmicas del biodiesel de palma destilado dopado (BPDD) con estos compuestos. Se eligieron tres niveles de concentración: 1500, 2250 y 3000 ppm para MGS; 10, 30 y 50 ppm para EGL, y 185, 500 y 900 ppm para el agua. Se observó que la variación de la de MGS influye significativamente sobre la concentración de precipitados y velocidad de formación. Mientras que la humedad no tuvo un efecto significativo sobre la cantidad de precipitados formados. No obstante, ésta tuvo una influencia en el tiempo de inducción. Sin embargo, para el BPDD con 3000 ppm y 500 ppm de H₂O se presenta un punto de inflexión, por lo tanto, es necesaria una mayor investigación en límites cercanos. Con respecto a los EGL, se encontró que el aumento de la concentración de EGL y humedad favorece la formación de precipitados. Por otra parte, se observó que no hubo tiempo de inducción debido a la baja solubilidad de los EGL en el biodiesel. Sin embargo, los EGL también presentan un punto de inflexión para 500 ppm de agua, disminuyendo la velocidad ante un aumento en la concentración de EGL.

*Proyecto de grado

**Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Codirectores: Liliana Cristina Mendoza, ingeniera química; Vladimir Plata, ingeniero químico, Doctor (c).

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE EFFECT OF SOME MINOR COMPONENTS (SMG, FSG AND WATER) FOUND IN THE PALM OIL BIODIESEL OVER THE PRECIPITATE FORMATION*

AUTHORS: KAREN HELIANA ORTÍZ SÁNCHEZ, CLAUDIA JULIANA PEDRAZA CRISTANCHO**

KEYWORDS: Biodiesel, minor components, turbidimetry, kinetics of precipitate formation

DESCRIPTION

The presence of minor components like saturated monoglycerides (SMG), free steryl glucosides (FSG) and water in the palm oil biodiesel to favor the precipitate formation above the cloud point. It is necessary impede the precipitate formation due it can cause obstruction of the fuel pipes, leading to damages into the engine. However, it determines the process of the formation has not been easy because there is not exist a method which guarantees the reproducibility of the results. In this research presents an alternative of experimenting monitoring. It assess the effect of the presence of the SMG, FSG and water in the precipitate formation, studying its kinetic by means of turbidimetry in isothermal conditions to the distilled-altultered palm oil biodiesel (DAPB) with these components. It selects three concentration levels: 1500, 2250 and 3000 ppm to SMG; 10, 30 and 50 ppm to FSG, and 185, 500 and 900 ppm to water. It observes that the variation of the SMG influences significantly in the precipitate concentration and formation speed. Whereas the humidity did not have a significant effect in the quantity of formed precipitate. Nevertheless, it had a influence in the induction time. However, to the DAPB with 3000 ppm and 500 ppm of water presents a inflection point, therefore it is necessary a deeper research in nearby limits. About the FSG, it discovered that the rising of the concentration to FSG and humidity favor the precipitate formation. Also it observed that did have induction time due the low solubility to the FSG in the biodiesel. However, the FSG also present a inflection point for 500 ppm to water decreasing the speed to increasing in the concentration of FSG.

* Degree project

**Faculty of Engineering physic-chemical. School of Chemical Engineering. Director: Maria Paola Maradei García, Ph.D; Co-director: Liliana Mendoza, Chemical engineer; Vladimir Plata, Chemical engineer, Doctor (c).

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un biocombustible obtenido mediante la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en aceites vegetales o grasas animales. Estos compuestos reaccionan con un alcohol de cadena corta (generalmente metanol o etanol) para obtener una mezcla de alquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga saturados e insaturados (biodiesel) y glicerol [1].

En Colombia, el biodiesel es producido a partir de aceite de palma (BP). Actualmente el país cuenta con ocho plantas de BP con una capacidad anual de 581000 toneladas [2], convirtiéndose así en el mayor productor en Latinoamérica y quinto a nivel mundial [3]. En el año 2008 inició la distribución de mezclas del 5%; actualmente se comercializa al 10%, y de acuerdo con la Federación Nacional de Biocombustibles, se proyecta llegar a mezclas del orden de 20 o 25% en el 2020 [4].

Independiente de la materia prima y del proceso de transesterificación, el biodiesel presenta un fenómeno de formación de precipitados ocasionado por compuestos minoritarios insolubles en él. Estos compuestos pueden precipitarse con el tiempo durante el almacenamiento del biodiesel, incluso a temperatura ambiente [5].

La presencia de precipitados en el biodiesel ocasiona que las propiedades ópticas del biodiesel cambien debido a la aparición de una nube de precipitados que se dispersa a través de todo el volumen del biodiesel, causando una apariencia turbia. Adicionalmente, esta problemática genera una desventaja frente a otros combustibles puesto que los precipitados pueden aglomerarse, restringiendo el flujo a través de los conductos y filtros por los cuales se transporta el combustible desde el tanque de almacenamiento de un vehículo hasta el sistema de inyección e impidiendo que el motor encienda [6,7].

Los precipitados se forman por la aglomeración de compuestos minoritarios. Estos compuestos pueden ser de dos tipos: los primeros, son compuestos propios de la

naturaleza del aceite como los tocofenoles, fosfolípidos, estéril glucósidos (EG) y algunos hidrocarburos [7,8]. Por otra parte, los segundos son denominados agentes contaminantes formados durante el proceso de producción del biodiesel, ya sea por la transformación incompleta del aceite y/o grasa en biodiesel o debido a reacciones paralelas (saponificación del catalizador, hidrólisis de los esteres metílicos), que no son retirados completamente durante el proceso de refinación del biodiesel [9]. Los agentes contaminantes más comunes son agua, monoglicéridos (MG) [10], ácidos grasos libres, diglicéridos, triglicéridos, glicerol, alcohol, sales de sodio o de potasio y material insaponificable [7, 8].

De acuerdo con las investigaciones realizadas hasta el momento, los principales compuestos responsables de la formación de precipitados en BP son mezclas de MG [11, 12] y mezclas de EG en el material insoluble [13]. Adicionalmente, los complejos formados por los EG y MG pueden interactuar con el agua, aumentando la formación de precipitados [14]. Pocas investigaciones se han realizado para estudiar el efecto de la concentración de compuestos minoritarios sobre la formación de precipitados en el biodiesel.

El comportamiento de los MG en el biodiesel depende de su grado de insaturación, concentración y de la temperatura a la cual se encuentren. Cuando los MG están presentes en concentraciones altas o a bajas temperaturas, por lo general, contribuyen al proceso de formación de precipitados mediante el aumento tanto en el número de núcleos como en la velocidad de nucleación [15]. Se encontró que los principales causantes de la formación de precipitados son los monoglicéridos saturados (MGS) ya que las moléculas saturadas del combustible presentan una menor temperatura de solidificación [6]. Tang *et al.*, [11] concluyeron que los compuestos insolubles del BP son causados por la presencia de monopalmitina, monoestearina y monooleína. Adicionalmente, Chupka *et al.*, [16] doparon el biodiesel de aceite de canola y de soja con diferentes cantidades de monopalmitina, monooleína y monoestearina, reportaron que los MGS pueden precipitar en varias

formas cristalinas (denominadas sub α , α y β), cada una de ellas con diferentes propiedades físicas (temperatura de fusión, solubilidad y estabilidad).

Por otra parte, los EG son glucósidos derivados de un fitosterol y glucosa. Los EG existen en dos formas: esteril glucósidos libres (EGL) y acilados (EGA). En este último, la posición 6 del azúcar es esterificado con un ácido graso de cadena larga $R=CH_3 (CH_2)_nCO$. Sin embargo, durante la transesterificación se produce bajo condiciones alcalinas, una reacción secundaria donde el enlace éster entre la glucosa y el ácido graso de cadena larga se rompe convirtiéndose un EGA en su forma libre (EGL); el radical (R) es sustituido por un átomo de hidrógeno (H). De esta forma, la concentración de EGL en el biodiesel aumenta, en comparación con su valor inicial en el aceite [17].

Se cree que los EGL actúan como semillas de nucleación sobre las cuales pueden cristalizar los MGS y otros compuestos minoritarios del biodiesel [7]. En consecuencia, es de esperarse que los EGL afecten la cinética de formación de precipitados. Un resultado similar fue reportado por Van Hoed *et al.*, [17] y Bondioli *et al.*, [13], quienes identificaron y cuantificaron los EG en el biodiesel, encontrando que estos compuestos eran los principales responsables de la formación de precipitados en el BP.

Teniendo en cuenta que la presencia de estos precipitados puede ocasionar la obstrucción de filtros en los sistemas de suministro y la formación de depósitos en los inyectores de los motores, la ASTM desarrolló, bajo la norma ASTM D7501, una prueba denominada *cold soak filtration test* en un esfuerzo por determinar el potencial de obstrucción de filtros del biodiesel. Esta prueba regula la calidad del biodiesel comercializado, estipulando entre otras cosas, un tiempo de filtración en frío (CSFT, por sus siglas en inglés) por debajo de 360 s y una prueba adicional con el propósito de determinar el contenido de precipitados en biodiesel por filtración (ASTM D7321). Sin embargo, estos protocolos no son una fuente eficiente y confiable de información debido, principalmente, a que las pruebas pueden extenderse hasta 48 horas [7] y la medición del contenido de precipitados por

filtración es susceptible a errores debido a la contaminación y pérdida de material [18].

Por tanto, es necesario examinar un método alternativo, no gravimétrico, para la determinación del contenido de precipitados del biodiesel, que a su vez permita estimar el potencial de obstrucción del combustible. El análisis turbidimétrico surge como un método alternativo para realizar la detección y cuantificación del material suspendido, gracias al cambio en las propiedades ópticas del medio. La turbidez hace que la luz incidente sobre una muestra líquida se disperse y absorba en lugar de transmitirse en líneas rectas a través de la muestra [19].

El fundamento de la turbidimetría consiste en la disminución de la intensidad de un haz de rayo luminoso que incide paralelamente sobre un líquido con partículas en suspensión como consecuencia de la dispersión. Este fenómeno está relacionado con el cambio en la dirección de propagación del rayo luminoso, donde las partículas suspendidas absorben, reflejan y transmiten la luz del medio. La intensidad del rayo incidente debe coincidir con la suma de la energía absorbida por las partículas, la difusión de la luz reflejada por las partículas y la transmisión [20].

La turbidimetría se puede utilizar en distintos campos analíticos para determinar la concentración de partículas en suspensión en una muestra y para algunos contextos simples, como distribuciones de tamaño de partícula. Ha sido ampliamente utilizada en diversas disciplinas de investigación, laboratorios científicos e industrias [19]. Es comúnmente utilizada para el monitoreo de procesos de cristalización [21] debido a que permite detectar y realizar seguimiento a las distintas etapas de formación de cristales tales como: nucleación, crecimiento y disolución de los cristales [22]. Asimismo, puede detectar la presencia de cristales a nivel de trazas con una sensibilidad alta (en concentraciones de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) [23].

Existen ventajas de la turbidimetría, como su rapidez, bajo precio y su capacidad de determinar la concentración exacta con pequeños tamaños de muestras (114 a 1060 nm) en comparación con otros métodos que hacen que esta metodología sea

considerada con un gran potencial para detectar y cuantificar la formación de material particulado en una matriz líquida [24].

Sin embargo, este análisis turbidimétrico debe ser acoplado al estudio cinético de la formación de los precipitados para poder conocer el desarrollo de éstos a lo largo del tiempo, y así determinar las principales causas de su aparición.

El estudio de la cinética de cristalización tiene gran importancia en el análisis de los precipitados. La teoría de transición de fase por cristalización fue desarrollada inicialmente por Gibbs y ampliada posteriormente por Avrami [25]. La cristalización es el proceso en el que se crea una nueva fase dentro de una mezcla homogénea, pasando el sistema de un estado de desequilibrio a uno de equilibrio (el cristal) [26].

La cristalización se lleva a cabo en dos etapas: nucleación y crecimiento cristalino. La nucleación puede ser descrita como un proceso en el cual las moléculas entran en contacto, se orientan e interactúan para formar estructuras altamente ordenadas, llamadas núcleos. Estos hacen parte de una etapa temprana de la formación de la fase sólida. Se pueden distinguir dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. En la homogénea, se agrupan varias moléculas y forman un núcleo completamente rodeado de líquido, mientras que en la heterogénea, el núcleo se forma sobre impurezas o superficies extrañas al medio que por lo general, son de distinta naturaleza al material que se va a cristalizar [27]. Habitualmente, la nucleación homogénea tiene lugar en reacciones de precipitación [28].

El segundo proceso que sucede a la nucleación consiste en el crecimiento cristalino, donde se genera una ampliación de los núcleos (cristales) en distintas dimensiones hasta que, como consecuencia de su tamaño, choquen unos con otros, dando por terminada esta fase [29]. El potencial impulsor para ambas etapas es la sobresaturación y en una solución no saturada o saturada no ocurre ni nucleación ni crecimiento [28].

La nucleación y el crecimiento de los cristales no son mutuamente excluyentes. Es decir, puede existir nucleación mientras los cristales crecen en los núcleos ya

formados, y de acuerdo a su entorno, estos cristales crecen y muestran diferentes morfologías de crecimiento. Por lo tanto, la teoría clásica de nucleación visualiza el evento como reacciones bimoleculares de unidades de crecimiento [30].

La cinética de cristalización isotérmica de un material puede ser analizada por la evaluación de su grado de conversión cristalina como una función del tiempo a una temperatura constante. La variación de la cristalinidad (x) está relacionada con la proporción del calor generado en el tiempo t con el calor generado en el tiempo infinito, según la Ecuación (1):

$$x(t) = \frac{Q(t)}{Q(\infty)} = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{\infty} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde dH/dt es la tasa de flujo de calor y t_0 el tiempo de inducción o incubación, es decir, es el tiempo transcurrido desde el momento de la sobresaturación de la solución hasta la aparición o detección de los primeros núcleos [31].

El enfoque más utilizado para la descripción de la cinética de transformación de fases isotérmicas es el modelo de Avrami, desarrollado en la década de 1940. El modelo describe un evento en el que hay un período de retraso inicial, donde la cristalización se produce muy lentamente, y se genera un rápido aumento posterior en masa de cristales. La teoría de Avrami considera que la cristalización se produce tanto por la nucleación como el crecimiento de cristales y se basa en los supuestos de condiciones isotérmicas de transformación, la nucleación espacialmente al azar y la cinética de crecimiento lineal, en el que la velocidad de crecimiento de la nueva fase depende sólo de la temperatura y no del tiempo [32].

La Ecuación (2) representa la teoría de Avrami y describe una amplia variedad de transformaciones de estado sólido.

$$x(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde x es la fracción transformada en el tiempo t , n es el exponente cinético de Avrami que proporciona información sobre el mecanismo de nucleación y k es la constante cinética de formación; k es dependiente de la temperatura y está

relacionada con la velocidad del crecimiento radial del precipitado, así como la densidad de los núcleos formados desde el líquido fundido [27].

La velocidad de formación, dx/dt , se obtiene derivando la Ecuación (2) con respecto al tiempo, a temperatura constante:

$$\frac{dx}{dt} = nkt^{n-1}e^{-kt^n} \quad \text{Ec. (3)}$$

Los valores de k y de n pueden ser obtenidos para una temperatura dada al linealizar la Ecuación (2) [33].

$$\ln[-\ln(1 - x)] = \ln k + n \ln t \quad \text{Ec. (4)}$$

Otro parámetro importante que relaciona directamente las constantes de Avrami descritas anteriormente, es el tiempo medio ($t_{1/2}$) de cristalización (Ecuación 5) y se define como el tiempo necesario para alcanzar el 50% de la fracción cristalina [27].

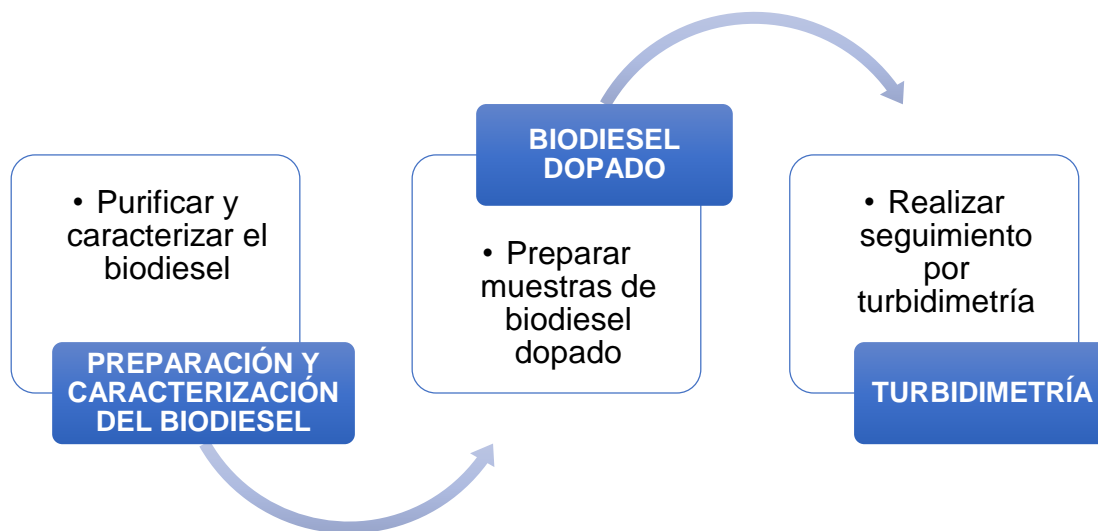
$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad \text{Ec. (5)}$$

Teniendo en cuenta las ventajas ofrecidas por la turbidimetría, y de acuerdo con la problemática existente con la presencia de precipitados en el BP, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la presencia de compuestos minoritarios (MGS, EGL y agua) sobre la formación de precipitados en el BP estudiando su cinética de formación mediante la metodología de turbidimetría *on-line* en condiciones isotérmicas.

1. METODOLOGÍA

La metodología desarrollada en este estudio se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Representación esquemática de la metodología desarrollada.



1.1 MATERIALES

El BP utilizado en este estudio fue suministrado por Ecodiesel Colombia S.A. Se utilizó un patrón de monopalmitina (MGS de 16 carbonos) con grado de pureza >99% proporcionado por Nu-Cheek Prep INC. (Elysian, MN), y un patrón de mezcla de EGL con pureza >98% provisto por Matreya LLC (Pleasant Gap, PA). Los solventes empleados (cloroformo y metanol) fueron de grado analítico. Se utilizaron silicagel 60 (0,063 – 0,200mm, Merck ref no. 1.07734.1000) y sulfato de sodio como agentes secantes.

1.2 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL BIODIESEL DE PALMA

Con el fin de purificar el BP de los principales compuestos minoritarios responsables de la formación de precipitados, el biodiesel se sometió a destilación al vacío. Se cargaron 250 ml de BP para ser destilados a 66 mm Hg de presión de vacío, utilizando aceite térmico a 200°C como fluido de calentamiento. El producto final de este proceso se denominó biodiesel de palma destilado (BPD).

El BPD se caracterizó mediante la aplicación de la norma ASTM D6584 para la determinación del contenido de monoglicéridos, y la aplicación de un método desarrollado por el ICP-Ecopetrol (procedimiento ICP CLR-CRO-I-091) para la determinación del contenido de EGL. Adicionalmente, se determinó el contenido de agua usando un titulador volumétrico Hanna Instruments HI 903 Karl-Fisher y se midió la densidad utilizando un picnómetro.

1.2.1 Secado del biodiesel destilado

Una parte del BPD fue secado en tres etapas con el objetivo de garantizar la menor humedad posible. Inicialmente, al BDP se le adicionaron 10 g de sulfato de sodio por cada 100 g de biodiesel. La mezcla de biodiesel con sulfato se agitó constantemente durante 24 horas; posteriormente, se separó el sulfato mediante decantación y filtración. La segunda etapa de secado consistió en hacer fluir el biodiesel a través de un lecho de sílica gel. El sulfato de sodio y la sílica gel fueron activados previamente durante 24 horas a 240°C y 110°C, respectivamente. Finalmente, el biodiesel se rotoevaporó a 40°C y 50 mbar durante 3 horas. El biodiesel seco se almacenó en un desecador en botellas ámbar de 500 ml a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. El producto de este proceso fue denominado biodiesel destilado seco (BPDs).

1.2.2 Humidificación del biodiesel destilado

El biodiesel no puede ser humidificado mediante la adición directa de agua porque se produce emulsificación. Por lo tanto, otra parte del BPD se puso en contacto con agua desionizada en un embudo de separación de 5 L, agitando vigorosamente. La mezcla se dejó en reposo durante 3 días, después del cual se separó el agua remanente. El producto de este proceso se denominó biodiesel destilado húmedo (BPDh). La humedad del BPDh y BPDs se determinó utilizando el analizador Karl-Fisher.

1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA LA EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA MONOGLICERIDOS SATURADOS, ESTERIL GLUCOSIDOS LIBRES Y H₂O EN LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS EN EL BIODIESEL DE PALMA

La evaluación del efecto de la concentración de los compuestos minoritarios fue realizada de forma individual en tres (3) etapas. En la primera etapa, se evaluó el efecto de los MGS; por tal razón, se dopó BPDs con diferentes concentraciones de monopalmitina. En la segunda etapa, se evaluó el efecto de los EGL; por tal razón, se dopó BPDs con una mezcla de EGL. Finalmente, se evaluó el efecto del H₂O; por tal razón, se prepararon mezclas de BPDh y BPDs. Estas mezclas fueron dopadas con las mismas concentraciones de monopalmitina y de EGL con que se dopó el BPDs. En los tres casos, el BPD dopado fue cargado en la unidad piloto de turbidimetría desarrollada por Pedraza [34] para realizar el seguimiento de la formación de los precipitados. La adición de cada uno de los compuestos minoritarios se detalla a continuación:

1.3.1 Adición de monoglicéridos saturados en el biodiesel de palma destilado

Para evaluar el efecto de los MGS sobre la formación de precipitados, se seleccionó la monopalmitina (MP) como compuesto de referencia teniendo en cuenta el perfil de ácidos grasos del BP. Kim *et al.*, [10] reportaron un porcentaje de 50,24% p de ácidos grasos saturados en el BP, de los cuales el 44,39% p corresponden al ácido palmítico.

Las concentraciones para dopar el BPDs (Tabla 1) se escogieron teniendo en cuenta que: (1) la norma EN 14214 establece que el biodiesel comercial debe tener un contenido máximo de 8000 ppm de monoglicéridos y (2) las investigaciones realizadas por Plata *et al.*, [9] y Chupka *et al.*, [16], quienes evaluaron el efecto de MG dopando el biodiesel de aceite de palma y soya, respectivamente, con concentraciones de 0,3 %p. Cantidades específicas de MP (Tabla 1) fueron adicionadas a 300 mL de BPDs. La mezcla resultante se calentó en un baño a 65 °C durante una hora, con agitación magnética y en atmósfera de N₂, con el fin de

solubilizar completamente la MP. Cada muestra fue nombrada como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Niveles de concentración de monoglicéridos saturados estudiados

Nombre	Concentración (ppm)	
	MP	H ₂ O: Cte.
M1H1	1500	H ₂ O: Cte.
M2H1	2250	
M3H1	3000	

1.3.2 Adición de esteril glucósidos libres en el biodiesel de palma destilado

El patrón de EGL formado principalmente por β -sitosterol fue utilizado para dopar el BPD, teniendo en cuenta, los estudios realizados por Bondioli *et al.*, [13] quienes reportaron que los EGL presentes en el BP estaban conformados por β -sitosterol, stigmasterol y campesterol en una proporción aproximada de 65, 10 y 25 %p, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, los EGL son insolubles en el biodiesel; por tal razón, fue necesario utilizar un medio de transporte que facilitara su dispersión homogénea en el BPD. Se utilizó una mezcla de cloroformo/metanol, 85/15 v/v para disolver el patrón de EGL de acuerdo con el protocolo establecido por Moreau *et al.*, [35]. La solución formada fue denominada solución stock.

Se agregaron volúmenes específicos de la solución stock a 300 mL de BPDs para establecer los niveles de EGL de la Tabla 2. Estas concentraciones se escogieron debido a la dificultad para solubilizar los EGL en el BPD, conforme a lo reportado por Chupka *et al.*, [12] y Plata *et al.*, [14], quienes trabajaron concentraciones máximas de 40 ppm y 30 ppm, respectivamente.

Posteriormente, se rotoevaporó el BPD dopado (70 mbar de presión y 65°C durante 2 h) para eliminar la mezcla de cloroformo/metanol del BPD [14]. Las muestras se rotularon como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Niveles de concentración de esteril glucósidos libres estudiados

Nombre	Concentración (ppm)	
	EGL	H ₂ O: Cte.
E1H1	10	
E2H1	30	
E3H1	50	

1.3.3 Humedad del biodiesel de palma en los precipitados formados

Para evaluar el efecto combinado de la presencia de MGS y H₂O sobre la formación de precipitados en el BP se prepararon mezclas de 300 mL con cantidades específicas de BPDs y BPDh con el fin de alcanzar los niveles de humedad reportados en la Tabla 3; la humedad de las mezclas resultantes fue determinada utilizando el analizador Karl Fischer. La adición de MP se realizó de acuerdo con lo descrito en la sección 1.3.1.

Tabla 3. Combinaciones de niveles de concentración de MGS y H₂O estudiados

Nombre	Concentración (ppm)	
	MGS	H ₂ O
M2H2	2250	500
M2H3	2250	900
M3H2	3000	500
M3H3	3000	900

El efecto combinado de la presencia de EGL y H₂O se evaluó dopando BPDs con volúmenes específicos de la solución stock descrita en la sección 1.3.2. Después de retirar la mezcla de cloroformo/metanol mediante rotoevaporación, el BPDs dopado se mezcló con BPDh hasta alcanzar un volumen de 300 mL. Los niveles de humedad, así como la concentración de EGL y el nombre de cada prueba, se presentan en la Tabla 4.

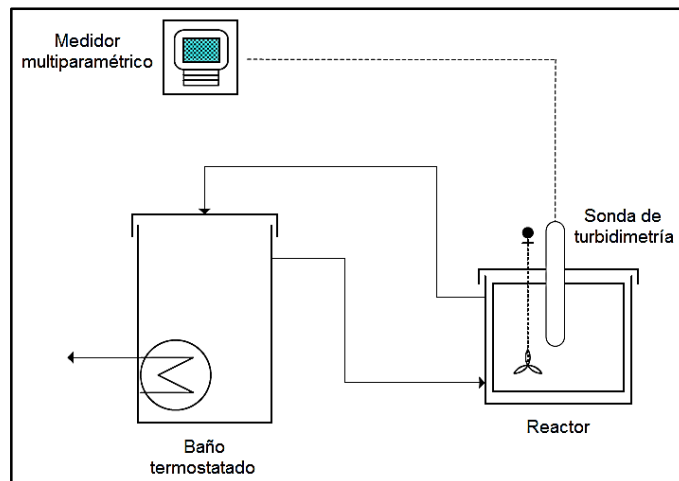
Tabla 4. Combinaciones de niveles de concentración de EGL y H₂O estudiados

Nombre	Concentración (ppm)	
	EGL	H ₂ O
E2H2	30	500
E2H3	30	900
E3H2	50	500
E3H3	50	900

1.4 SEGUIMIENTO DE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS MEDIANTE TURBIDIMETRÍA

El seguimiento de formación de precipitados en el biodiesel dopado se realizó de acuerdo al sistema ilustrado en la Figura 2, consta de un reactor de vidrio de base redonda de 80 mm de diámetro y 140 mm de altura, con chaqueta de calentamiento de vidrio de 104 mm de diámetro y 170 mm de altura. Por la chaqueta circula un líquido caloportador compuesto de agua y etilenglicol en las proporciones 50:50 v/v. El líquido caloportador proviene de un baño termostataado de calentamiento y enfriamiento Lauda Alpha RA 8, el cual mantiene controlada la temperatura en el reactor.

Figura 2. Sistema de turbidimetría



El reactor tiene una tapa móvil de acero inoxidable con tres entradas disponibles. La primera, es una entrada en el centro de la tapa de diámetro 45 mm para la

ubicación de la sonda HANNA instruments HI-7609829-4 y una termocupla. Estos dos sensores están acoplados a un medidor multiparametro HANNA instruments HI9829, mediante el cual se registran y almacenan los datos de temperatura, tiempo y turbidez. La segunda está dispuesta para situar el agitador de paletas, marca IKA LABORTECHNIK RW20.n y una pala con hélices curvas de 3,5cm de largo dispuestas en cruz. Por último, una entrada de nitrógeno (N₂), la cual no fue utilizada en este estudio.

El montaje se ejecutó conforme a lo estudiado por Pedraza [34], quien evaluó las condiciones más adecuadas para realizar el seguimiento de la formación de los precipitados formados en el BPD dopado. La velocidad de agitación para mantener la suspensión homogénea fue 240 rpm. Por otro lado, con el fin de evitar que la señal tuviera desviaciones altas, la sonda se ubicó 3 cm por encima del fondo del reactor. Así mismo el reactor se aisló lumínicamente.

En general, 300 ml de cada muestra de BPD dopado y una muestra de biodiesel sin dopar (utilizada como blanco) se cargaron en el reactor para realizar el seguimiento de la formación de los precipitados. Como variable de respuesta se registró la turbidez medida en FNU cada 2 min durante 14 horas. Conforme a lo mencionado por la NBB (*National Board Biodiesel*), el biodiesel se debe mantener 6°C por encima de su punto de nube, si se quiere tener en estado líquido, por lo que las pruebas se realizaron a 20° [36].

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIODISEL DESTILADO

La Tabla 5 muestra la caracterización realizada al BPD, las bajas concentraciones de MG, EGL y H₂O obtenidas después de la destilación y secado del BP permitieron garantizar un biodiesel adecuado para realizar las pruebas descritas anteriormente (Anexo A).

Tabla 5. Parámetros característicos del BPD

Parámetro	Unidades	BP	BPD	BPDs	BPDh
Densidad	g/cm ³	0,879	0,855		
Contenido de MG	ppm	4500	223		
Contenido de EGL	ppm	-	< LD*		
Contenido de H ₂ O	ppm	300	292	185	1124

*LD: Límite de Detección: 1.9 mg/L

2.2 ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DE PRECIPITADOS MEDIANTE TURBIDIMETRÍA

El balance de masa que representa al reactor batch estudiado, se muestra en las Ecuaciones (6, 7).

$$m_{entra} - m_{sale} + r * V = m \frac{dx}{dt} \quad \text{Ec. (6)}$$

$$r * v = \frac{dx}{dt} \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde r representa la velocidad de formación de los precipitados, v es el volumen específico y dx/dt es el cambio de concentración de los precipitados respecto al tiempo. Teniendo en cuenta el modelo de Avrami descrito en la Ec. (3) y relacionándolo con el balance de masa Ec. (6) se obtiene:

$$\frac{dx}{dt} = r * v = nkt^{n-1}e^{-kt^n} \quad \text{Ec. (7)}$$

La concentración de los precipitados presentes en el BPD se relacionó con la turbidez (τ) registrada teniendo en cuenta que el aumento de esta última corresponde al aumento de la cantidad de sólidos suspendidos [34] de acuerdo con la Ecuación 8.

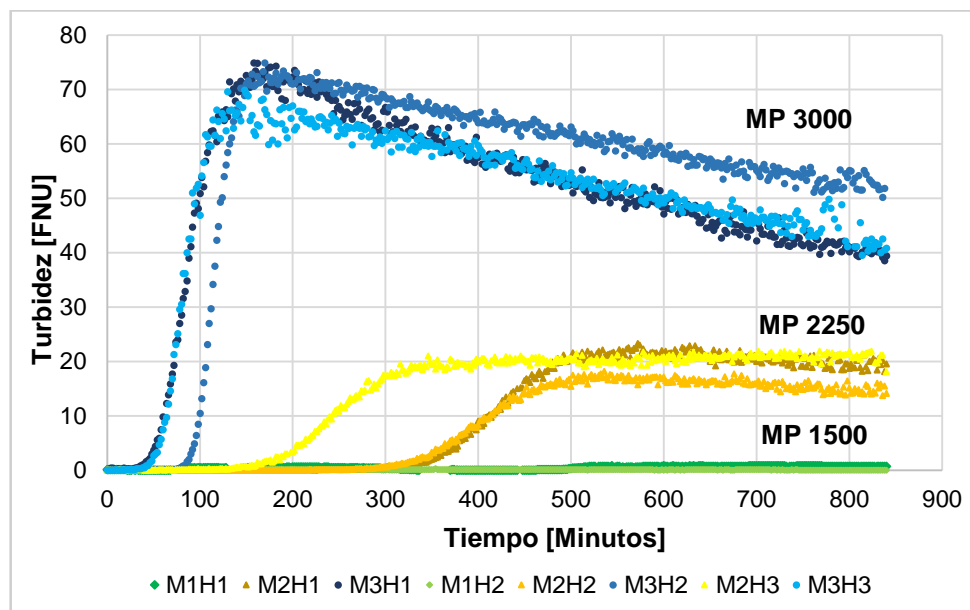
$$\frac{m_f - m_i}{V} = K * (\tau_f - \tau_i) \quad \text{Ec. (8)}$$

La cantidad de precipitados formados, tiempo de inducción (t_0), tiempo medio ($t_{1/2}$) y velocidad de formación (dx/dt) se determinaron a partir de los datos de turbidez de cada una de las pruebas y las Ec. 3, 4 y 5.

2.2.1 Evaluación del efecto de la concentración de MGS

La variación de la turbidez con respecto al tiempo para todas las combinaciones de MP y H₂O planteadas como objeto de estudio en este trabajo se muestran en la Figura 3. Para la concentración de MP de 1500 ppm (M1) no hubo un aumento de la señal, esto indica que el BPD no se sobresaturó y por tanto, no hubo formación de precipitados en ninguna de las concentraciones de agua evaluadas.

Figura 3. Influencia de diferentes concentraciones de MP y H₂O para la formación de precipitados



Con respecto a las concentraciones de 2250 (M2) y 3000 ppm (M3), se observó un aumento de la turbidez, es decir, hubo formación de precipitados. De esta forma, se puede inferir que aumentos en la concentración de MGS favorecen la formación de precipitados. Resultados similares fueron encontrados por Tang *et al.*, [11] quienes reportaron que los precipitados en el BP se podían atribuir a la presencia de MG.

Sin embargo, lo anterior difiere con lo reportado por Plata *et al.*, [14], quienes estudiaron el efecto combinado de MG, EGL y H₂O en BPD sobre la masa de precipitados. Con respecto a los MG, los niveles de concentración analizados fueron 1000 y 3000 ppm de MG, los cuales corresponden aproximadamente a 500 y 1500 ppm de MGS, respectivamente. En dicha investigación se encontró que el aumento

en la concentración de los MG (manteniendo EGL y H₂O constantes) generó una disminución en la masa de precipitados. Esta diferencia puede ser ocasionada entre otras cosas, al tipo de montaje trabajado, las condiciones de operación (condiciones térmicas a las que fue sometido el biodiesel dopado), la forma de cuantificación de los precipitados (fue realizada por gravimetría mediante filtración de acuerdo con la norma ASTM D7321) y/o la diferente morfología de los precipitados formados, posiblemente ocasionada por la interacción entre los MG, EGL y H₂O, puesto que los EG pueden actuar como semillas de nucleación de los MG [7].

Adicionalmente, para las curvas registradas por M3 se observó una disminución gradual de la señal de turbidez después del minuto 180, aproximadamente. Este comportamiento fue ocasionado probablemente porque los precipitados crecieron de tal forma, que la velocidad del agitador no logró mantenerlos suspendidos y por efecto de la gravedad se sedimentaron en algunas zonas en el fondo del reactor. Mientras que para M2 se observó un aumento de la turbidez hasta que se estabilizó la señal; esta se mantuvo estable porque no hubo más formación de precipitados, así que no se presentó sedimentación, indicando que el sistema llegó al equilibrio.

2.2.2 Evaluación del efecto combinado de la concentración de MGS y H₂O

La Figura 3 permitió identificar el efecto del H₂O sobre las concentraciones M2 y M3. En ambos casos, la turbidez máxima registrada fue aproximadamente la misma 20 y 73 FNU para M2 y M3, respectivamente. Por tanto, el aumento de la humedad del BPD no tuvo un efecto significativo en la cantidad de precipitados formados. No obstante, se observó que el aumento de la concentración de agua en el BPD tuvo un efecto en el tiempo de inicio de la formación de los precipitados (t_0).

2.2.3 Evaluación de la cinética de formación de los precipitados formados a partir de MGS y H₂O en BPD

En la Tabla 6 se presentan los parámetros obtenidos del modelo de Avrami (Ec. 4) y su respectivo coeficiente de determinación (R^2) (las Figuras obtenidas de la linealización se muestran en el Anexo B), así como el tiempo de inducción (t_0) y

tiempo medio ($t_{1/2}$). El tiempo medio ($t_{1/2}$) corresponde al tiempo de inducción más el tiempo de formación hasta alcanzar el 50% de la conversión.

Tabla 6. Parámetros para modelo de Avrami, tiempo de inducción y tiempo medio para MP

Parámetros			H ₂ O		
			1	2	3
MP	2	R ²	0,8908	0,9018	0,9546
		n	9,0270	9,1530	6,2961
		k	8,65E-25	5,86E-25	4,23E-16
		t _{1/2} [Min]	444,66	426,66	260,91
		t ₀ [Min]	332	314	158
	3	R ²	0,9398	0,9069	0,9212
		n	4,3447	7,8513	4,6974
		k	1,72E-09	2,51E-17	4,25E-10
		t _{1/2} [Min]	95,66	124,16	91,47
		t ₀ [Min]	36	82	42

Como se mencionó anteriormente, el parámetro n representa el tipo de nucleación y crecimiento de los precipitados. En la Tabla 6 se presentan los valores obtenidos para n . Se observó que no se encuentran en el rango establecido por Avrami (entre 1 y 4) para representar la forma geométrica del cristal [32]. Esto puede ser a causa de que los precipitados formados en el BP no tienen una forma definida. Teniendo en cuenta que el parámetro k es una constante relacionada con la rapidez de crecimiento del cristal y su geometría y de acuerdo con los valores encontrados (Tabla 6) se infiere que al aumentar la concentración de MP los precipitados se forman con mayor rapidez.

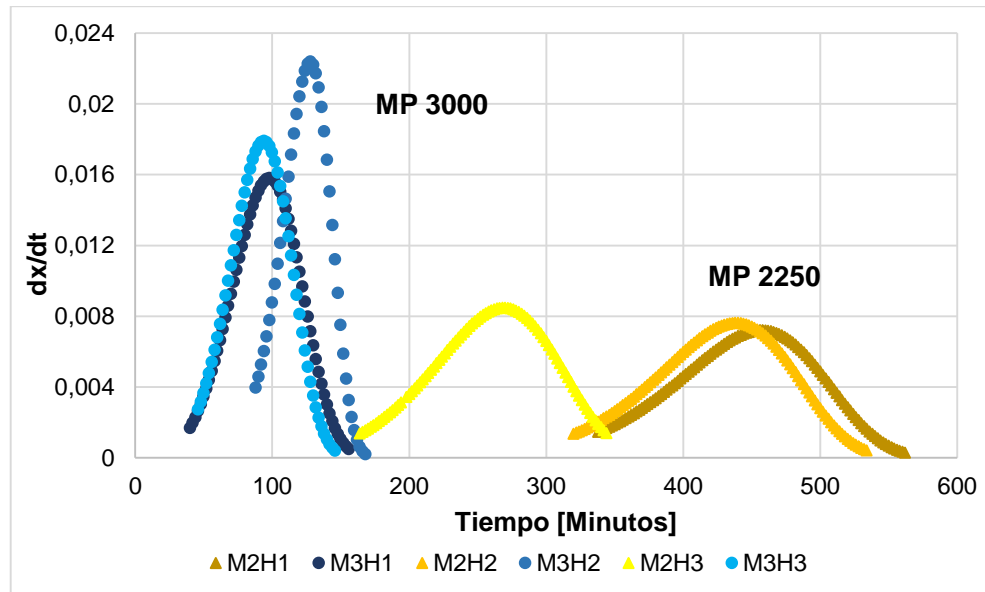
Con respecto a los tiempos t_0 y $t_{1/2}$, se observó que para la M2 fueron considerablemente mayores que los tiempos de la concentración de BPD dopado con M3. Esto es debido a la existencia de una sobresaturación inicial en la concentración de M3, la cual favoreció la formación temprana de los precipitados.

Por otra parte, también se observó que el t_0 y $t_{1/2}$ disminuye conforme aumenta la humedad para las pruebas realizadas con el BPD dopado con M2. Por tanto, se puede inferir que si bien el aumento en la humedad del biodiesel no favorece la formación de mayor cantidad de precipitados, si influye en el tiempo de inicio de la formación. Mientras que, para el BPD dopado con M3, no se observa una tendencia clara de la relación entre la humedad del BPD con t_0 y $t_{1/2}$, puesto que se presenta un punto de inflexión en 500 ppm de H_2O (M3H2). No obstante, si se comparan los tiempos t_0 y $t_{1/2}$ para las muestras de BPD con humedad de 185 y 900 ppm, es decir, M3H1 y M3H3 se puede observar que el agua favorece la formación temprana de precipitados. Con respecto al punto de inflexión en M3H2, aunque no hay claridad en lo sucedido es importante señalar que este es otro aporte que se hace a la investigación del efecto de los MGS en BP y se recomienda profundizar en el estudio de más niveles de humedad entre el rango planteado en este trabajo.

Asimismo, las velocidades de formación fueron determinadas de acuerdo con la Ec. 3 y se muestran en la Figura 4, es importante señalar, que para todas las concentraciones se observa la misma tendencia. Los precipitados inician su formación hasta alcanzar una velocidad máxima, y aunque continúe la formación, esta desciende gradualmente debido a la disminución de la concentración de MP en el BPD (limitaciones propias de un sistema batch). Este último comportamiento se puede constatar en el Anexo C.

En la Figura 4 se reitera el aumento de la cantidad de precipitados formados por unidad de tiempo conforme aumenta la concentración de MP. La máxima velocidad de formación se da en menores tiempos para M3, es decir, a bajas concentraciones de MP, la formación es más lenta y los núcleos tardan más en formarse. Asimismo, se puede afirmar que la velocidad máxima de formación en M2 no varía con respecto a la humedad. Mientras que, M3 presenta el mismo punto de inflexión observado anteriormente en el análisis de formación de precipitados para el BPD dopado M3H2.

Figura 4. Velocidad de formación de precipitados de MP

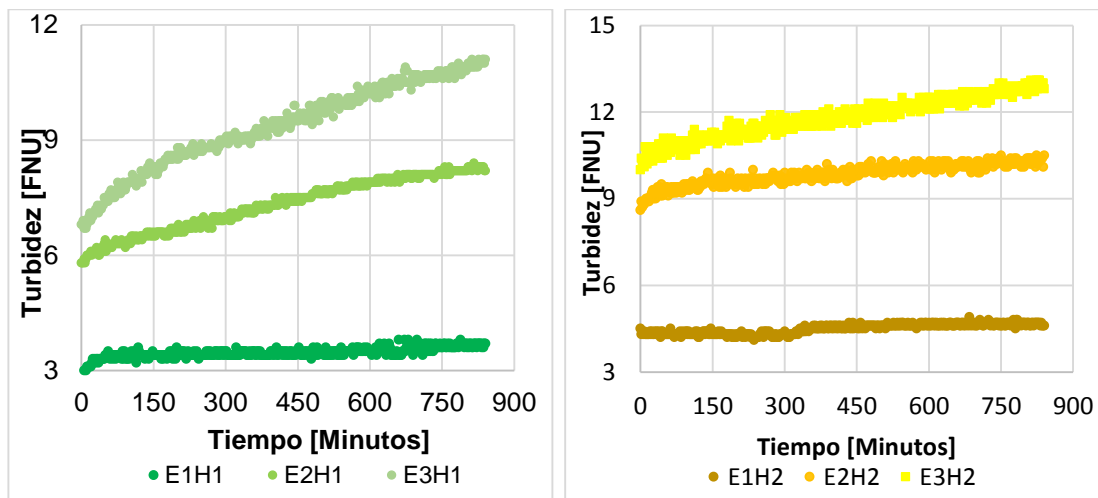


2.2.4 Evaluación del efecto de la concentración de EGL

En las Figuras 5 (a), (b) y (c) se muestra la variación de la turbidez con respecto al tiempo para todas las combinaciones de EGL y H₂O estudiadas. En primera instancia, se puede observar que todas las muestras iniciaron con un valor de turbidez diferente de cero, esto es debido a la baja solubilidad que tiene los EGL en el BP, por lo tanto, su formación fue inmediata después de retirar el solvente que los contenía, es decir, al inicio de la prueba ya se encontraban núcleos formados. Por tal razón, el BPD dopado con EGL no presentó tiempo de inducción, de este modo, el fenómeno registrado por el turbidímetro fue netamente de crecimiento y no de nucleación.

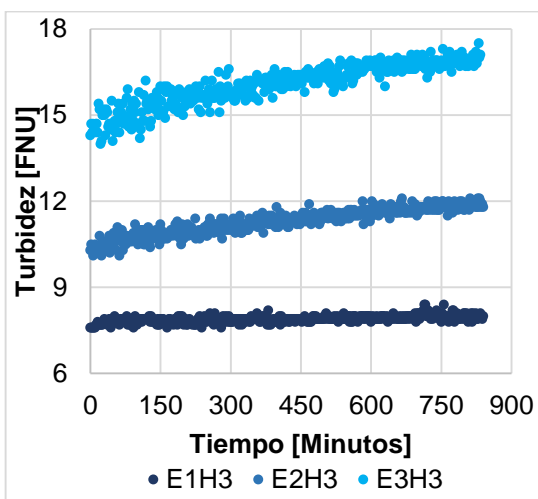
Adicionalmente, las muestras de BPD dopadas con 10 ppm de EGL (E1H1, E1H2, E1H3) no mostraron un cambio significativo de la señal de turbidez, es decir, no hubo formación de precipitados durante el tiempo de la prueba.

Figura 5. Influencia de diferentes concentraciones de EGL y H2O para la formación de precipitados



(a) Variación de EGL a H₂O: 185 ppm (H1)

(b) Variación de EGL a H₂O: 500 ppm (H2)



(c) Variación de EGL a H₂O: 900 ppm (H3)

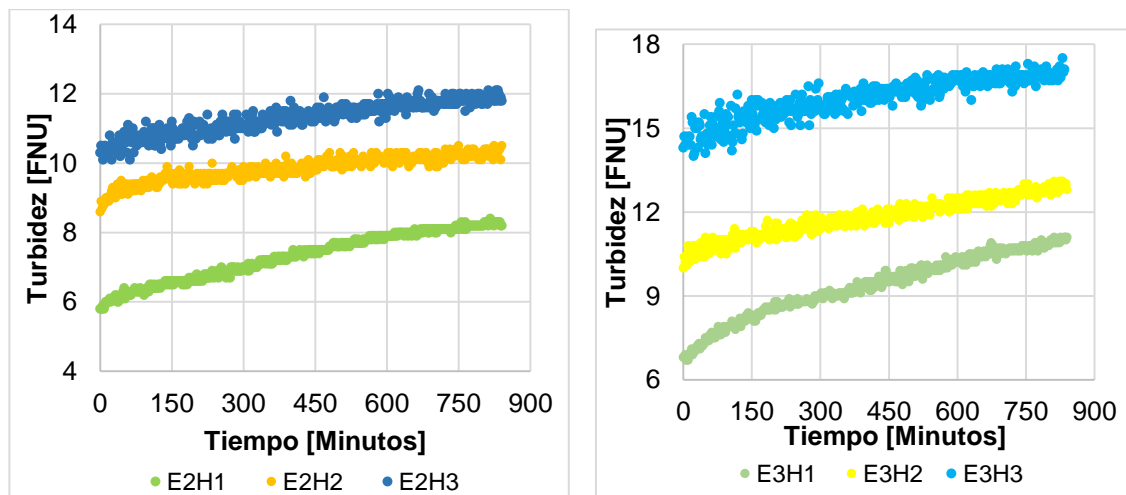
De forma general, se puede observar que el aumento de la concentración de EGL favorece la formación de precipitados. Este resultado es similar al reportado por Van Hoed *et al.*, [17] y Bondioli *et al.*, [13], quienes identificaron y cuantificaron los EG en el biodiesel, encontrando que estos compuestos promueven la formación de precipitados en el BP. Al finalizar el tiempo de la prueba se observó que la turbidez no logró estabilizarse como ocurrió con las muestras dopadas con MP manifestando una cinética de crecimiento más lenta que la observada para los MGS lo que se asocia igualmente a una velocidad de sedimentación menor.

Lo anterior concuerda con lo investigado por Plata *et al.*, [5] quienes compararon los precipitados formados en dos tanques de almacenamiento de biodiesel de palma africana, los cuales diferían en el tiempo de almacenamiento. Se encontró que los precipitados aislados del biodiesel almacenado durante 4 meses estaban formados principalmente de EGL, mientras que los precipitados del biodiesel almacenado por menos tiempo contenían mayoritariamente MG.

2.2.5 Evaluación del efecto combinado de la concentración de EGL y H₂O

Las Figuras 6 (a) y (b) muestran que un aumento en la concentración de H₂O conlleva directamente a un aumento en la señal de turbidez, es decir existe la formación de precipitados. Este comportamiento se asemeja al reportado por Plata *et al.*, [14] quienes evaluaron las concentraciones de 10 y 30 ppm para EGL, y 265 y 900 ppm de humedad. En sus resultados también observaron incrementos en la masa de precipitados, excepto cuando la concentración de 30 ppm de EGL pasó de 265 a 900 ppm de humedad.

Figura 6. Influencia la humedad sobre EGL para la formación de precipitados



(a) Variación de H₂O a EGL: 30 ppm (E2)

(b) Variación de H₂O a EGL: 50 ppm (E3)

2.2.6 Evaluación de la cinética de formación de los precipitados formados a partir de EGL y H₂O en BPD

En la Tabla 7 se presentan los parámetros obtenidos del modelo de Avrami (Ec. 4) y su respectivo coeficiente de determinación (R²) (las Figuras obtenidas de la

linealización se muestran en el Anexo D), así como el tiempo de inducción (t_0) y tiempo medio ($t_{1/2}$).

Se observó que los valores encontrados para la constante k no muestran una tendencia clara. Este comportamiento puede ser posible puesto que existe una competencia entre los fenómenos de aglomeración y solubilización de EGL en el biodiesel húmedo, tal como lo han reportado Farahani *et al.*, [37] y Nystrom *et al.*, [38]. En la investigación realizada por Farahani *et al.*, [37] se encontró que la parte hidrofílica puede formar puentes de hidrógeno con el agua y favorece la aglomeración. Mientras que, Nystrom *et al.*, [38] afirmaron que el H₂O ayuda a aumentar la solubilidad de los EGL y de esta manera la formación de precipitados disminuye.

Tabla 7. Parámetros para modelo de Avrami, tiempo de inducción y tiempo medio para EGL

Parámetros			H ₂ O		
			1	2	3
EGL	2	R ²	0,9338	0,8404	0,8104
		n	0,9795	0,5792	0,7342
		k	2,89E-03	3,81E-02	1,28E-02
		t _{1/2} [Min]	269,07	150,01	230,08
	3	R ²	0,9536	0,8632	0,7944
		n	0,9732	0,7362	0,6547
		k	3,28E-03	1,23E-02	2,00E-02
		t _{1/2} [Min]	244,51	238,97	225,06

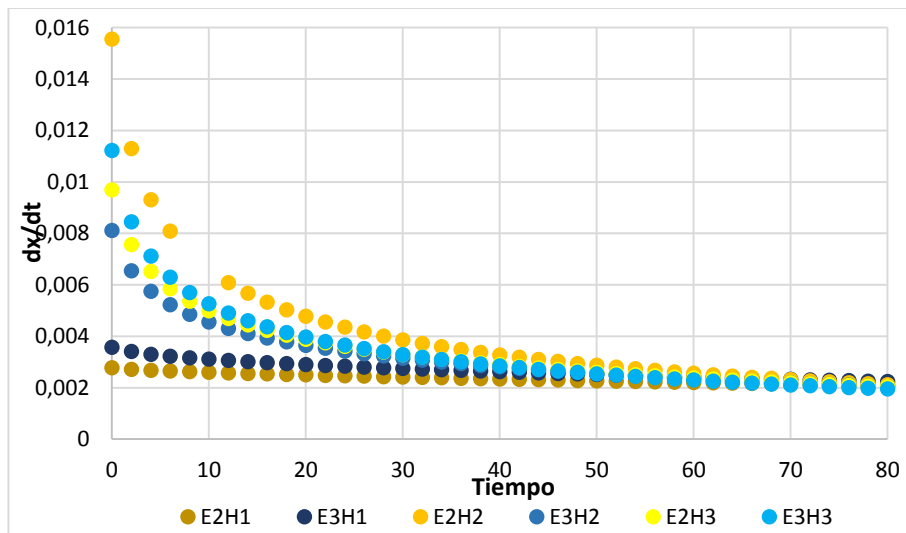
Adicionalmente, los valores de n (Tabla 7) no pertenecen al rango establecido por Avrami, tal como ocurrió con los precipitados formados por la adición de la MP, por tanto, se deduce que los precipitados formados por EGL también son amorfos.

La Figura 7 muestra el comportamiento de la velocidad de formación de los EGL. Como se mencionó anteriormente, los precipitados se formaron con prontitud al inicio de la prueba, por lo que el turbidímetro no registró la etapa de nucleación. Con la poca sobresaturación que aún estaba disponible se registró el crecimiento de

estos núcleos, por lo tanto, se observa una desaceleración constante en la velocidad.

En la Figura 7 se identifica que para los niveles de humedad de H1 y H3 hubo un aumento de la velocidad conforme aumenta la concentración de EGL en el BPD. No obstante, los EGL también presentan un punto de inflexión en H2, en este nivel de humedad cuando aumenta la concentración de EGL, disminuye la velocidad.

Figura 7. Velocidad de formación de precipitados de EGL



Respecto al efecto de la humedad, también se encontró un punto de inflexión en E2H2, como se mencionó anteriormente este fenómeno podría ser ocasionado por la competencia que existe entre la prevalencia de la aglomeración y la solubilidad de los EGL a humedades determinadas. Estos resultados coinciden en parte con lo reportado por Plata *et al.*, [14] quienes estudiaron 265 y 900 ppm de humedad. Cuando aumentaron la concentración de EGL de 10 a 30 ppm, el nivel de 265 ppm de H₂O mostró incrementos en la masa de precipitados. Sin embargo, este comportamiento no fue reproducible a 900 ppm de humedad, es decir, cuando aumentaron la concentración de EGL se presentó una disminución en la masa de precipitados.

3. CONCLUSIONES

El seguimiento de la formación de los precipitados en función de la concentración de MGS, EGL y H₂O permitió concluir:

El montaje realizado para el seguimiento de formación de precipitados en BPD mediante turbidimetría mostró ser un método no gravimétrico adecuado que permitió conocer la cinética de formación de los precipitados del BPD dopado con diferentes niveles de concentración de MGS, EGL y H₂O.

Se observó que el efecto de la concentración de MGS influye significativamente sobre la concentración de precipitados y velocidad de formación. Mientras que la humedad no tiene un efecto significativo sobre formación de estos precipitados. No obstante, tiene una influencia en la velocidad de formación y crecimiento de los núcleos. Para el BPD dopado con 3000 ppm y 500 ppm de H₂O se presenta un punto de inflexión.

Con respecto a los EGL, se encontró que el aumento de la concentración de EGL y humedad favorece la formación de precipitados. Por otra parte, se observó que la formación de EGL fue inmediata debido a su baja solubilidad en el BPD dopado y por este motivo, no hubo tiempo de inducción. Sin embargo, los EGL también presentan un punto de inflexión para 500 ppm de agua, disminuyendo la velocidad ante un aumento en la concentración de EGL.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Knothe, g., Van, G. J, & Krahl, J. The biodiesel handbook. En:Champaign, Illinois. 2005
- [2] Mesa, D. J. Experiencia del gremio palmero colombiano en el desarrollo del biodiesel de palma. San Jose de Costa Rica. En: Fedepalma Colombia. 2014.
- [3] Fedebiocombustibles. Federación nacional de Biocombustibles en Colombia. En: Fedebiocombustibles. 27, Septiembre, 2012.
- [4] Mateus, C. Colombia eleva un 50 % su producción de biodiesel y de etanol. En: Economía Terra. 20, Marzo, 2014.
- [5] Plata, V., Serrano, M., Tiria, K., Romero, A. R., Kafarov, V., Gauthier-Maradey, P., y Otros. Fractionation and Characterization of Insolubles Formed in Palm Oil Biodiesel . En: Chemical engineering transactions. 2013. Vol. 35, p.1081-1086.
- [6] Benjumea, P. N., Agudelo, J. R., & Rios, L. A. Propiedades de flujo a baja temperatura del biodiesel de aceite de palma. En: Fac. Ing. Univ. Antioquia. Diciembre, 2007, no. 42, p. 94-104.
- [7] Dunn, R. O. Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. En:Progress in Energy and Combustion Science. Agosto, 2009. Vol. 35, p. 481-9.
- [8] Moser, B. R. Biodiesel production, properties and feedstocks. En: In vitro cell. Dev. Bio - Plant. 2009. Vol. 45, p. 229-66.
- [9] Plata, V., Gauthier, M. P., Romero, A. R., Kafarov, V., & Castillo, E. Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiesel. En: Fuel. 2015. p. 6-14.

- [10] Kim, J. K., Yim, E. S., Jeon, C. H., & Jun, C. S. Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature. En: International Journal of Automotive Technology. 2012. Vol. 13, p. 293-300.
- [11] Tang, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., & Simon Ng, K. Y. Formation of insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4°C. En: J Am Oil Chem Soc. 2008. Vol. 85, p. 1173-1182.
- [12] Chupka, G. M., Fouts, L., & McCormick, R. L. Effects of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. En: Energy & Environmental Science. 2012. Vol. 5, p. 8734-8742.
- [13] Bondioli, P., Cortesi, N., & Mariani, C. Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. En: Proteomics. 2008. Vol. 110, p. 120-126.
- [14] Plata, V., Gauthier, M. P., & Kafarov, V. Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. En: Fuel. 2015. Vol. 144, p. 130-136.
- [15] Correa, R., Badan, A. P., Masuchi, M. H., Gioielli, L. A., Guaraldo, L. A., Oliveira, A., y otros. Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. En: Food Chemistry. Marzo, 2010. Vol. 122, p. 1185-1192.
- [16] Chupka, G. M., Yanowits, J., Chiu, G., Alleman, T., & McCormick, R. Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel. En: Energy & Fuel. 2011. Vol. 25, p. 398-405.
- [17] Van Hoed, V., Zyaykina, N., De Greyt, W., Maes, J., Verché, R., & Demeestere, K. Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel. En: Am Oil Chem Soc. 2008. Vol. 85, p. 701-709.

- [18] Raphael, M., & Rohani, S. Online estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. En: Power technology. 1996. p. 157-163.
- [19] Lawler, D. M. Turbidimetry and nephelometry. En: Spectrophotometry. 2005. p. 343-345.
- [20] Bohren, C., & Huffman, D. Absorption and scattering of light by small particles. En: Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008
- [21] Herri, J. M., Gruy, F., Pic, J.S., Cournil, M., Cingotti, B., & Siquin, A. Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors. En: Chemical Engineering Science. 1999. Vol. 54, p. 1849-1858.
- [22] Lavilla, I., Pena-Pereira, F., Gil, S., Costas, M., & Bendicho, C. Microvolume turbidimetry for rapid and sensitive determination of the acid labile sulfide fraction in waters after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen sulfide. En: Analytica Chimica Acta. 2009. Vol. 647, p. 112-116.
- [23] Crawley, G., Cournil, M., & Di Benedetto, D. Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. En: Powder Technology. 1997. Vol. 91, p. 197-208.
- [24] Irache, J. M., Durrer, G., Ponchel, J., & Duchene, D. Determination of particle concentration in latexes by turbidimetry. En: International Journal of pharmaceutics. 1993. Vol. 90, no. 3, p. 9-12.
- [25] Sierra, J. D., & Katlme, I. Cinetica de cristalización de copolimeros de etileno/ácido acrílico. En: Revista iberoamericana de polimeros. 2006. p. 7-42.
- [26] Grases, F. A., Costa, B. A., & Sohnel, O. Cristalización en disolución. Barcelona: Reverté, S. A. 2000.

- [27] Valencia, B. R., Valencia, J. R., & Sarasua, J. R. Influencia de refuerzos de tipo de carbonoso en la cinética de cristalización de la polietertercetona. En: El hombre y la maquina. 2011. p. 59-65.
- [28] McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriot, P. Operaciones unitarias en ingeniería química. McGraw-Hill Interamericana. 2007. Vol. 7.
- [29] Foubert, I., Vanrolleghem, P. A., Vanhoutte, B., & Dewettinck, K. Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats. En: Food Research International. 2002. p. 945-956.
- [30] Himawan, C., Starov, V. M., & Stapley, A. G. F. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. En: Advances in colloid and interface science. 2006. p. 20-22.
- [31] Kubota, N. Analysis of the effect of volume on induction time and metastable zone width using a stochastic model. En: Journal of Crystal Growth. 2015. p. 15-24.
- [32] Wright, A. J., Hartel, R. W., & Narine, S. S. The Effect of Minor Components on Milk Fat Crystallization. En: JAOCS. 2000. p. 463-475.
- [33] Vazquez, J., Lopez, P. L., Alemany, P. V. , & Jimenez, G. Generalización de la ecuación de transformación de fases al análisis de la cinética de cristalización no-isoterma. Aplicación a la aleación vítrea Cu_{0.10}As_{0.40}Se_{0.50}. En: Ceramica y Vidrio. 2000. p. 493-497.
- [34] Pedraza, C. A. Diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema para el seguimiento y formación de HAZE en biodiesel de palma por turbidimetría. Trabajo de pregrado. Ingeniero químico. Bucaramanga.: Universidad industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. 2014.
- [35] Moreau, R., & Scott, K. The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel. En: Am Oil Chem Soc. 2008. Vol. 85, p. 761-770.

- [36] Cuellar, S. M. Características del biodiésel de palma y las mezclas. Foro nacional [online], Junio 2013 [citado 3 enero 2015]. Fedepalma. Ministerio de minas y energía.
- [37] Farahani, M., Pagé, D. J. Y. S, & Turingia, M. P. Sedimentation in biodiesel and Ultra Low Sulfur Diesel Fuel blends. En: Fuel. 2011. Vol. 90, p. 951-957.
- [38] Nystrom, L., Schar, A., & Lampi, A. M. Steryl glycosides and acylated steryl glycosides in plant foods reflect unique sterol patterns. En: Eur J. Lipid Technol. 2012. Vol. 114, p. 656-669.

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM D6751. (2012). *Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. west conshohocken.* Pensilvania.
- ASTM D7501. (2012). *Standard test method for determination of fuel filter blocking potential of biodiesel (B100) blend stock by cold soak filtration test (CSFT).* American society for testing material .
- BENJUMEA, P. N., Agudelo, J. R., & Rios, L. A. (2007). Propiedades de flujo a baja temperatura del biodiesel de aceite de palma. *Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 42, 94-104.
- BOHREN, C., & Huffman, D. (2004). absorption and scattering of light by small particles. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- BONDIOLI, P., Cortesi, N., & Mariani, C. (2008). Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel. *Proteomics*, 110, 120-126.
- CHUPKA, G. M., Fouts, L., & McCormick, R. L. (2012). Effects of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiesel. *Energy & Environmental Science*, 5, 8734-8742.
- CHUPKA, G. M., Yanowits, J., Chiu, G., Alleman, T., & McCormick, R. (2011). Effect of saturated monoglyceride polymorphism on low-temperature performance of biodiesel. *Energy & Fuel*, 25, 398-405.
- CORREA, R., BADAN, A. P., MASUCHI, M. H., GIOIELLI, L. A., GUARALDO, L. A., OLIVEIRA, A., y otros. (2010). Tripalmitin and monoacylglycerols as modifiers in the crystallisation of palm oil. *Food Chemistry*, 1185-1192.
- CRAWLEY, G., Cournil, M., & Di Benedetto, D. (1997). Size analysis of fine particle suspensions by spectral turbidimetry: potential and limits. *Powder Technology*, 91, 197-208.

- CUELLAR, S. M. (2011). *Características del biodiésel de palma y las mezclas. Foro nacional*. Fedepalma. Ministerio de minas y energía.
- DUNN, R. O. (2009). Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiesel. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35, 481-9.
- FARAHANI, M., PAGÉ, D. J. Y. S, & TURINGIA, M. P. (2011). sedimentation in biodiesel and Ultra Low Sulfur Diesel Fuel blends. *fUEL*, 951-957.
- FEDEBIOCOMBUSTIBLES. (27 de Septiembre de 2012). *Federación nacional de Biocombustibles en Colombia*. Recuperado el 25 de Marzo de 2015, de <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-1263.htm>
- FOUBERT, I., VANROLLEGHEM, P. A., VANHOUTTE, B., & DEWETTINCK, K. (2002). Dynamic mathematical model of the crystallization kinetics of fats. *Food Research International*, 945-956.
- GRASES, F. A., COSTA, B. A., & SOHNEL, O. (2000). *Cristalización en disolución*. Barcelona: Reverté, S. A.
- HERRI, J. M., Gruy, F., Pic, J.S., Cournil, M., Cingotti, B., & Siquin, A. (1999). Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors. *Chemical Engineering Science*, 54, 1849-1858.
- HIMAWAN, C., STAROV, V. M., & STAPLEY, A. G. F. (2006). Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization. *Advances in colloid and interface science*, 20-22.
- IRACHE, J. M., DURRER, G. , PONCHEL,, & DUCHENE, D. (1993). Determination of particle concentration in latexes by turbidimetry . *International Journal of pharmaceuticals*.

- KIM, J. K., Yim, E. S., Jeon, C. H., & Jun, C. S. (2012). Cold performance of various biodiesel fuel blends at low temperature. *International Journal of Automotive Technology*, 13, 293-300.
- KNOTHE, G., Van, G. J., & Krahl, J. (2005). *The biodiesel handbook*. Champaign, Illinois.
- KUBOTA, N. (2015). Analysis of the effect of volume on induction time and metastable zone width using a stochastic model. *Journal of Crystal Growth*, 15-24.
- LAVILLA, I., Pena-Pereira, F., Gil, S., Costas, M., & Bendicho, C. (2009). Microvolume turbidimetry for rapid and sensitive determination of the acid labile sulfide fraction in waters after headspace single-drop microextraction with in situ generation of volatile hydrogen sulfide. *Analytica Chimica Acta*, 647, 112-116.
- LAWLER, D. M. (2005). Turbidimetry and nephelometry. *Spectrophotometry*, 343-345.
- MATEUS, C. (20 de Marzo de 2014). *Economía Terra*. Recuperado el 25 de Marzo de 2015, de <http://economia.terra.com.co/colombia-aspira-a-elevar-un-50-su-produccion-de-biodiesel-y-de-etanol,3680dca172cd4410VgnCLD2000000dc6eb0aRCRD.html>
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., & HARRIOT, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química* (Vol. 7). McGraw-Hill Interamericana.
- MESA, D. J. (2014). *Experiencia del gremio palmero colombiano en el desarrollo del biodiesel de palma*. San Jose de Costa Rica: Fedepalma Colombia.
- MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA . (31 de marzo de 2008). *Biocombustibles en Colombia. Unidad de planeación minero energética*. Obtenido de https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/conpes/2008/conpes_3510_2008_.pdf

- MOREAU, R., & Scott, K. (2008). The Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiesel. *Am Oil Chem Soc*, 85, 761-770.
- MOSER, B. R. (2009). Biodiesel production, properties and feedstocks. *In vitro cell. Dev. Bio, - Plant* 45, 229-66.
- NYSTROM, L., SCHAR, A., & LAMPI, A. M. (2012). Steryl glycosides and acylated steryl glycosides in plant foods reflect unique sterol patterns. *Eur J. Lipid Technol*, 656-669.
- ORTIZ, C. (2013). *Efecto de los componentes minoritarios del biodiesel de palma sobre el tiempo de filtrado y la concentracion de haze. Tesis de pregrado.* Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- PEDRAZA, C. A. (2014). *Diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema para el seguimiento y formacion de HAZE en biodiesel de palmapor turbidimetria. Tesis de pregrado.* Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad industrial de santander.
- PLATA, V., GAUTHIER, M. P., & KAFAROV, V. (2015b). Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiesel. *Fuel*, 130-136.
- PLATA, V., GAUTHIER, M. P., ROMERO, A. R., KAFAROV, V., & CASTILLO, E. (2015a). Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiesel. *ScienceDirect*, 6-14.
- PLATA, V., SERRANO, M., TIRIA, K., ROMERO, A. R., KAFAROV, V., GAUTHIER-MARADEY, P., y otros. (2013). Fractionation and Characterization of Insolubles Formed in Palm Oil Biodiesel . *Chemical engineering transactions* , 1081-1086.
- RAPHAEL, M., & ROHANI, S. (1996). Online estimation of solids concentrations and mean particle size using a turbidimetry method. *Power technology*, 157-163.

- SIERRA, J. D., & KATLME, I. (2006). Cinética de cristalización de copolímeros de etileno/ácido acrílico. *Revista iberoamericana de polímeros*, 7-42.
- TANG, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., & Simon Ng, K. Y. (2008). Formation of insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4°C. *J Am Oil Chem Soc*(85), 1173-1182.
- VALENCIA, B. R., VALENCIA, J. R., & SARASUA, J. R. (2011). Influencia de refuerzos de tipo de carbonoso en la cinética de cristalización de la polietertercetona. *El hombre y la maquina*, 59-65.
- VAN HOED, V., Zyaykina, N., De Greyt, W., Maes, J., Verché, R., & Demeestere, K. (2008). Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel. *Am Oil Chem Soc*, 85, 701-709.
- VAZQUEZ, J., LOPEZ, P. L., ALEMANY, P. V. , & JIMENEZ, G. (2000). generalización de la ecuación de transformación de fases al análisis de la cinética de cristalización no-isoterma. Aplicación a la aleación vítrea Cu_{0.10}As_{0.40}Se_{0.50}. *Ceramica y Vidrio*, 493-497.
- WRIGHT, A. J., HARTEL, R. W., & NARINE, S. S. (2000). The Effect of Minor Components on Milk Fat Crystallization. *JAOC*S, 463-475.

ANEXOS

Anexo A. Resultados de la caracterización del BPD


	ANÁLISIS DE ESTERIGLUCOSIDOS , GLICERINA LIBRE Y TOTAL EN BIODIESEL Submission 100170338		
	GESTIÓN DE TECNOLOGÍA Y CONOCIMIENTO DIRECCIÓN INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETRÓLEO		
	ICP-ICP-F-063	Elaborado 26/08/2013	Versión 1

Tabla N° 2. Resultados de los análisis Cromatográficos

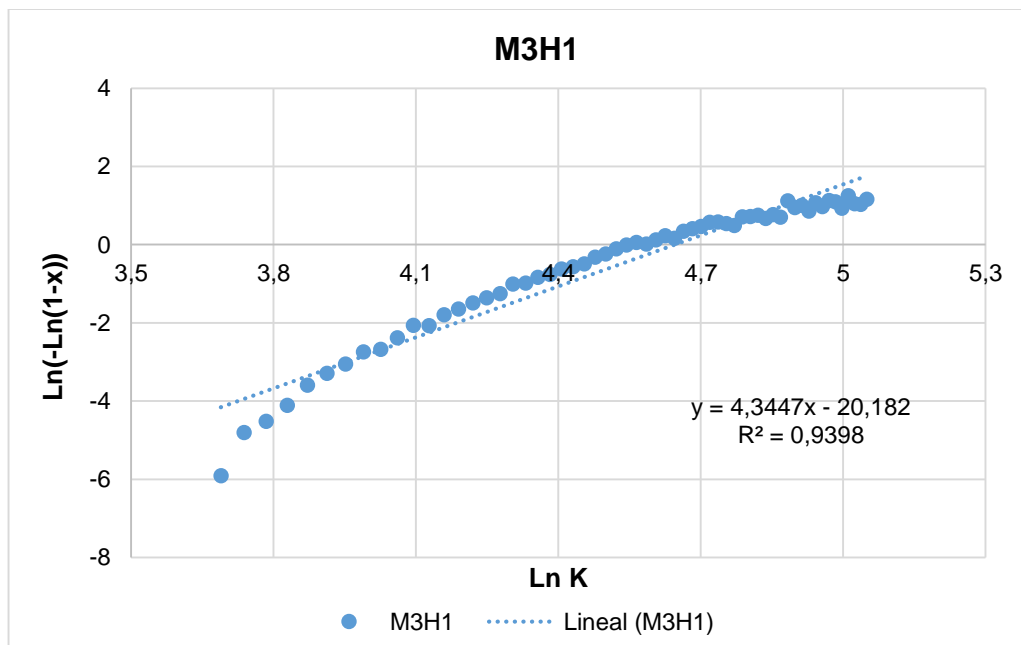
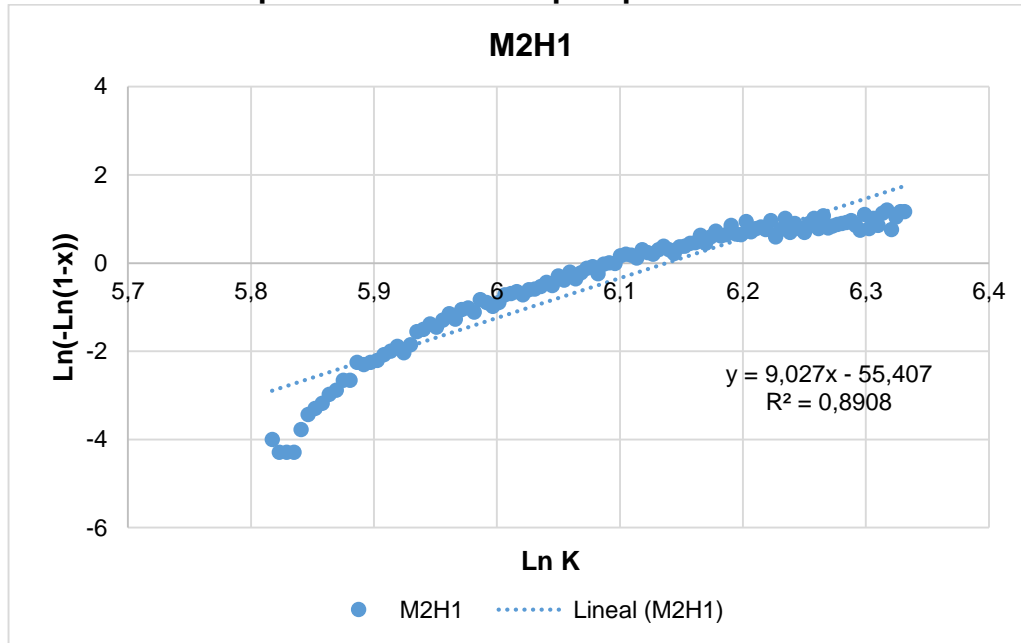
SUBMISSION		100170338
SAMPLE ID		201022302
MATERIAL TYPE		BIODIESEL
FECHA DE MUESTREO		04/07/2014 00:00
IDENTIFIC. MUESTRA		DPOB - BIODIESEL DE PALMA AFRICANA DESTILADO
DESCRIPCION MUESTRA		MTRA BIODIESEL UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER DEL 04-07-14
SITIO DE MUESTREO		UIS
MUESTRA TOMADA POR		OPERACIONES
COMPONENTE	UNIDAD	201022302
ESTERIGLUCOSIDOS	mg/L	N.D.
Glicerina Libre	% masa	0.0002
Monoglicéridos	% masa	0.0223
Diglicéridos	% masa	N.D.
Triglicéridos	% masa	N.D.
Glicerina Total	% masa	0.006

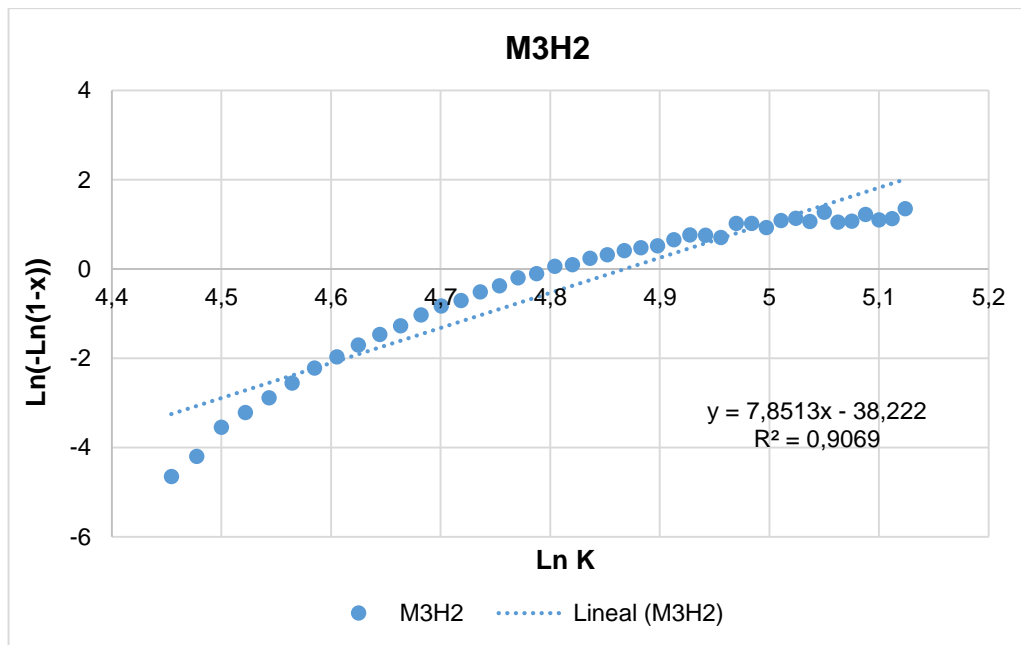
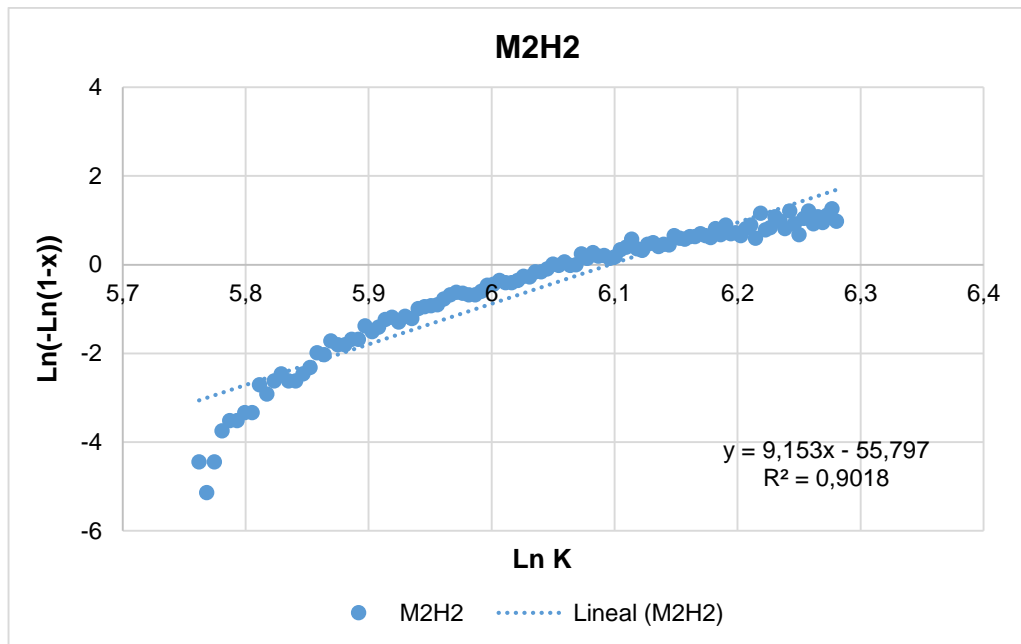
N.D: No detectado

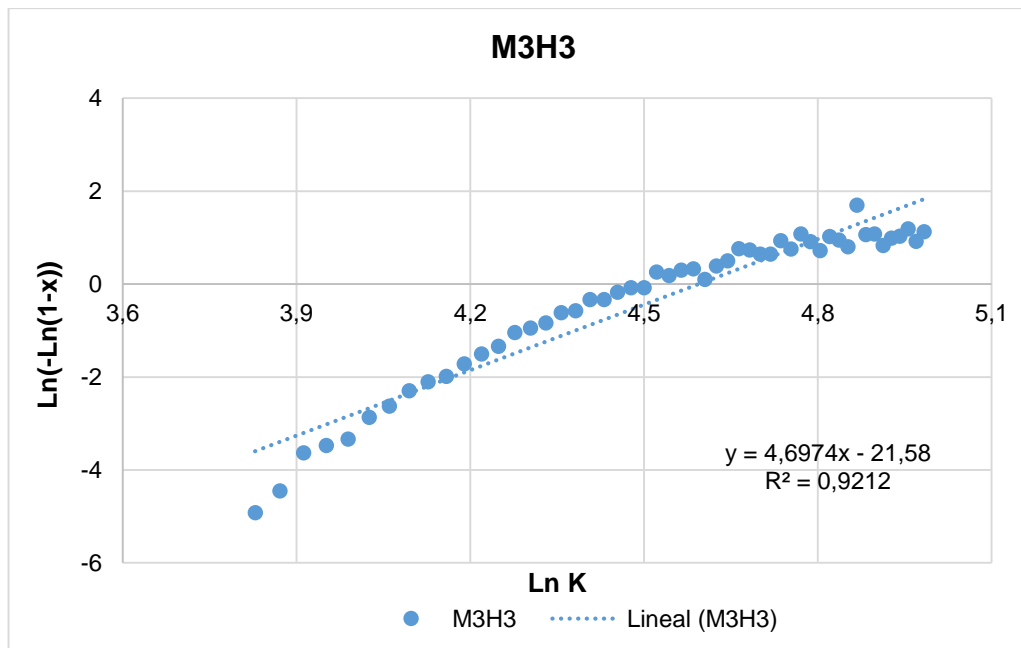
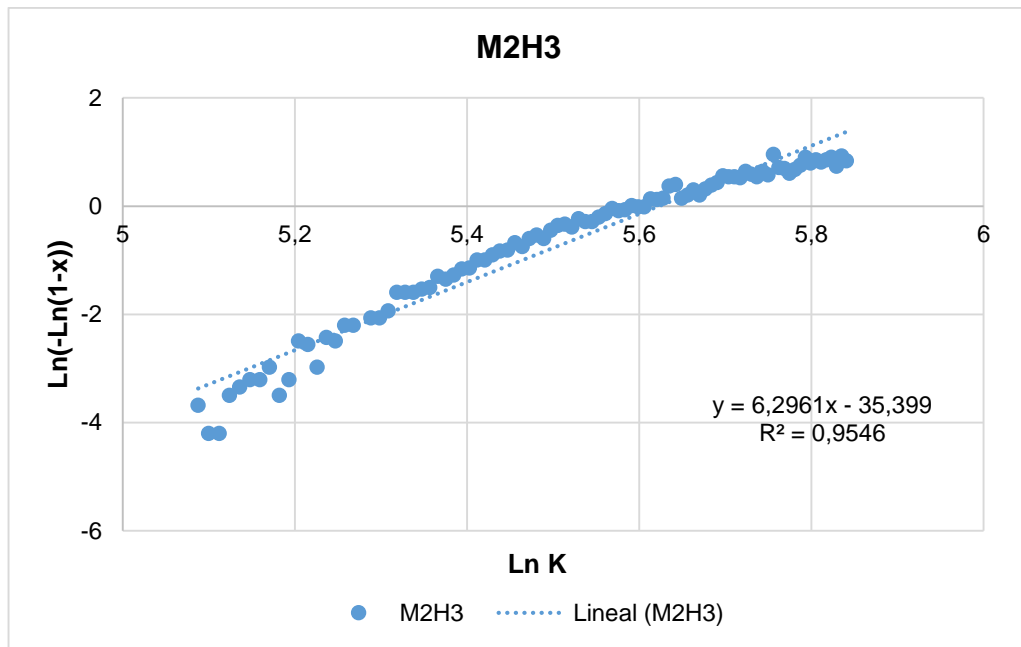
Límite de Detección de esterigluosidos: 1.9 mg/L

Límite de Cuantificación de esterigluosidos: 6.7 mg/L

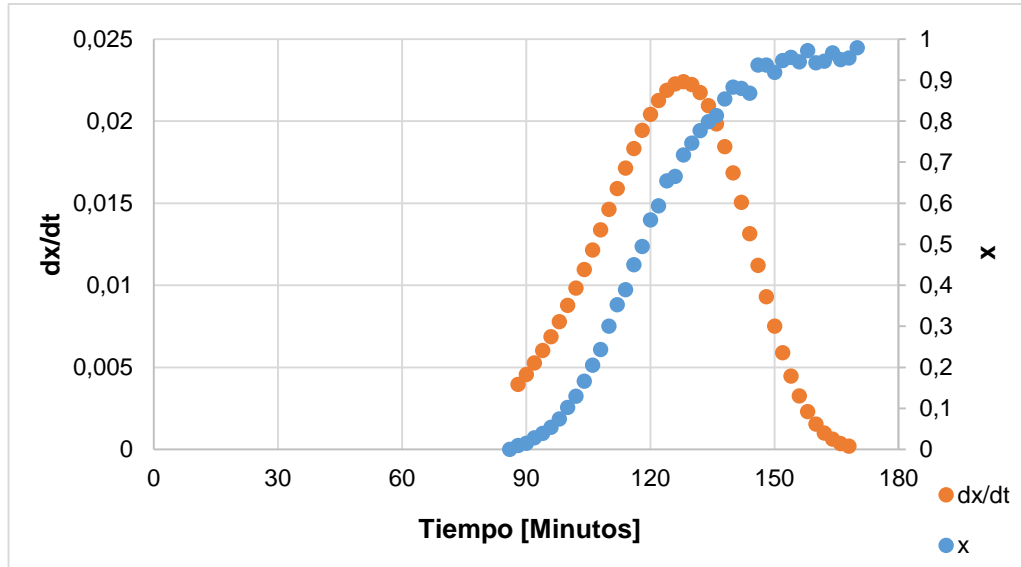
Anexo B. Linealización para la formación de precipitados de MP







Anexo C. Comportamiento de la variación de la fracción transformada y velocidad de formación respecto al tiempo



Anexo D. Linealización para la formación de precipitados de EGL

