

DESARROLLO DE UNA PROPUESTA DE DISMINUCIÓN DE LOS
SEDIMENTOS (HAZE) GENERADOS EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE
BIODIÉSEL DE LA EMPRESA BIODIÉSEL DE LA COSTA.

ANDREA LORENA HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2016

DESARROLLO DE UNA PROPUESTA DE DISMINUCIÓN DE LOS
SEDIMENTOS (HAZE) GENERADOS EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE
BIODIÉSEL DE LA EMPRESA BIODIÉSEL DE LA COSTA.

ANDREA LORENA HERNÁNDEZ MARTÍNEZ

Proyecto integral de grado para optar el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Director

MANUEL ALEJANDRO MAYORGA BETANCOURT

Ingeniero Químico, M.Sc.

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ, D. C.
2016

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Jurado
Ingeniero Edgar Fernando Moreno

Jurado
Economista Luis Jaime López Díez

Jurado
Ingeniero Edubiel Salcedo

BOGOTÁ, D.C. Julio de 2016

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Jaime Posada Díaz

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Secretario General

Dr. Juan Carlos Posada García-Peña

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos Corresponden únicamente al autor.

A Dios, por permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi vida y mi formación profesional; por los momentos de éxito y los momentos difíciles que me enseñan hacer cada día una mejor persona y valorar las bendiciones de Dios.

A mis padres y mis hermanos, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional amor y apoyo a través de mi vida. Gracias a ellos cumplo las metas que me propongo.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a:

La FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA, especialmente a los docentes del programa de ingeniería química, que me han permitido a través de sus conocimientos, crecer intelectual y humanamente, marcando cada etapa de mi camino universitario y profesional.

BIODIESEL DE LA COSTA S.A.S y a la Química Adriana Vargas, por la oportunidad de desarrollar el trabajo de grado, por el apoyo y facilidades que me fueron otorgadas en la empresa y por su gran colaboración en la fase experimental del proyecto con el préstamo del laboratorio de análisis para el desarrollo de las pruebas de producción de biodiesel.

Al Ingeniero Manuel Mayorga, por su esfuerzo y dedicación, quien con sus conocimientos y su experiencia, lograra que pudiese terminar este trabajo con éxito.

El asesor Fernando Moreno, por su visión crítica de muchos aspectos cotidianos de la vida, por sus consejos, que me ayudaron a formarme como ingeniera.

Mauricio Yepes, por ser esa persona que siempre me apoyo y me entusiasmo con etapa del proyecto, apasionándome cada día más por mi carrera.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

CONTENIDO

	pág.
RESUMEN	19
INTRODUCCIÓN	20
OBJETIVOS	21
1. GENERALIDADES	22
1.1 BODIESEL	22
1.2 PRODUCCIÓN DE BODIESEL	22
1.2.1 Materia Prima	23
1.2.1.1 Aceite	23
1.2.1.2 Alcohol	25
1.2.1.3 Catalizador	25
1.2.2 Subproductos	26
1.2.2.1 Glicerina	26
1.2.2.2 Metanol	28
1.2.2.3 Ácidos grasos	29
1.2.3 Reacciones Primarias y Secundarias	29
1.3 COMPONENTES MINORITARIOS DEL BODIESEL	31
2. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BODIESEL DE LA COSTA S.A.S	33
2.1 DESCRIPCIÓN Y DIAGNÓSTICO	33
2.1.1 Materias primas	33
2.1.1.1 Aceite de palma	33
2.1.1.2 Alcohol	33
2.1.1.3 Catalizador	34
2.1.2 Control de calidad de las materias primas	34
2.1.3 Recepción de materia prima	35
2.1.3.1 Estearina de palma/ RBD de palma	35
2.1.3.2 Metanol	35
2.1.3.3 Metilato de sodio	35
2.1.4 Descripción del Proceso de Producción de Biodiesel en la planta	35
2.1.4.1 Transterificación	36
2.1.4.2 Neutralización	37
2.1.4.3 Separaciones de fase éster/glicerina	37
2.1.4.4 Purificación de fase éster	37
2.1.5 Proceso de producción de Biodiesel de la Costa S.A.S	38
2.1.6 Control de calidad del producto B100	39
2.1.6.1 Control de calidad de proceso	39
2.1.6.2 Control de calidad de producto terminado	41
2.2 VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO	43
2.2.1 Temperatura	43
2.2.2 Tiempo	44
2.2.3 Acidez	44

2.2.4 Humedad	44
2.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA	44
2.3.1 Aceite Vegetal	44
2.3.1.1 Ácidos grasos libres	44
2.3.1.2 Contenido de humedad	46
2.3.1.3 Índice de Yodo	47
2.3.1.4 Punto de Fusión	50
2.3.2 Alcohol	51
2.3.3 Catalizador	52
2.4 CARACTERIZACIÓN DE B-100	53
2.4.1 Densidad	53
2.4.2 Punto final de Ebullición	54
2.4.3 Viscosidad cinética	55
2.4.4 Contenido de humedad	57
2.4.5 Contaminantes totales	58
2.4.6 Índice de yodo	59
2.4.7 Contenido de glicerol libre y total	60
2.4.7.1 Contenido de mono-, di-, triglicéridos	62
2.4.8 Contenido de metanol	65
2.4.9 Contenido de metilésteres	67
3. PLANTEAMIENTO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS DE DISMINUCIÓN DE LOS SEDIMENTOS (Haze)	71
3.1 METODOS DE DISMINUCIÓN DE HAZE	71
3.1.1 Filtración en Frío	71
3.1.2 Hidrólisis Enzimática	74
3.1.3 Clarificación	75
3.1.4 Destilación al Vacío	77
3.2 MATRIZ DE SELECCIÓN	79
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	87
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	87
4.1.1 Identificación de variables	87
4.2 MATRIZ DE EXPERIMENTOS	88
4.3 MONTAJE EXPERIMENTAL	89
4.3.1 Condiciones de operación	89
4.3.2 Experimentación del proceso de fabricación de Biodiesel	90
4.3.3 Determinación de Contaminantes Totales	93
4.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	96
4.4.1 Contaminantes Totales de Biodiesel	96
4.4.2 Análisis de varianza	97
4.4.3 Caracterización final de Biodiesel	100

5. CONCLUSIONES	102
6. RECOMENDACIONES	103
BIBLIOGRAFÍA	104
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Acidez del aceite de palma refinado y estearina de palma.	45
Tabla 2. Humedad del aceite de palma refinado y estearina de palma.	47
Tabla 3. Índice de yodo del aceite de palma refinado y estearina de palma.	49
Tabla 4. Punto de fusión del aceite de palma refinado y estearina de palma.	51
Tabla 5. Valores de certificado de calidad del metanol	52
Tabla 6. Valores de certificado de metilato de sodio solución 30%	52
Tabla 7. Densidad de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido	53
Tabla 8. Punto final de ebullición de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	55
Tabla 9. Viscosidad cinética de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	56
Tabla 10. Contenido de agua de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	57
Tabla 11. Contaminantes totales de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	59
Tabla 12. Índice de yodo de B100 con días de producido y B100 recién producido.	60
Tabla 13. Contenido de glicerina libre de B100 con días de producido y B100 recién producido.	61
Tabla 14. Contenido de monoglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	62
Tabla 15. Contenido de diglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	63
Tabla 16. Contenido de triglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	64
Tabla 17. Contenido de metanol de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	66
Tabla 18. Contenido de metilesteres de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	67
Tabla 19. Contaminantes Totales para cada muestra obtenida	96
Tabla 20. Tabla ANOVA	97

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Acidez del aceite de palma refinado y estearina de palma.	46
Gráfica 2. . Humedad del aceite de palma refinado y estearina de palma.	47
Gráfica 3. Índice de yodo del aceite de palma refinado y estearina de palma	49
Gráfica 4. Punto de fusión del RBD y estearina de Palma.	51
Gráfica 5. Densidad de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido	54
Gráfica 6. Punto final de ebullición de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	55
Gráfica 7. Viscosidad cinética de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	56
Gráfica 8. Contenido de agua de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	58
Gráfica 9. Contaminantes totales de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	59
Gráfica 10. Índice de yodo de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	60
Gráfica 11. Contenido de glicerina libre de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	61
Gráfica 12. Contenido de monoglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	63
Gráfica 13. Contenido de diglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	64
Gráfica 14. Contenido de triglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	65
Gráfica 15. Contenido de metanol de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	66
Gráfica 16. Contenido de metilesteres de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.	68
Gráfica 17. No. experimentos vs Contaminantes Totales	97
Gráfica 18. Interacción de Contaminantes totales	99

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Porcentaje de acidez	45
Ecuación 2. Porcentaje de humedad	46
Ecuación 3. Índice de yodo	49
Ecuación 4.Fórmula de Contaminantes Totales.	95

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Control de calidad de proceso	40
Cuadro 2. Especificaciones para la determinación de acidez.	45
Cuadro 3. Especificaciones para determinación de yodo	48
Cuadro 4. Resumen de resultados de caracterización de aceite vegetal	68
Cuadro 5. Resumen de resultados caracterización de biodiesel	69
Cuadro 6. Parámetros y nivel de importancia para la matriz de selección	80
Cuadro 7. Costos según los parámetros del proceso de filtración en frío	81
Cuadro 8. Costos según los parámetros del proceso de hidrólisis enzimática	81
Cuadro 9. Costos según los parámetros del proceso de clarificador	82
Cuadro 10. Costos según los parámetros del proceso de destilación al vacío	82
Cuadro 11. Justificación de parámetros para filtración en frío.	83
Cuadro 12. Justificación de parámetros de hidrólisis enzimática	84
Cuadro 13. Justificación de parámetros de clarificador	84
Cuadro 14. Justificación de parámetros de destilación al vacío	85
Cuadro 15. Factores y rangos y niveles de diseño	88
Cuadro 16. Matriz de Experimentos	89
Cuadro 17. Prueba de hipótesis	98
Cuadro 18. Caracterización de Biodiesel final	100

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 . Molécula de la glicerina	26
Figura 2. Reacción de obtención de Biodiesel y Glicerol	27
Figura 3. Calidades de la glicerina	27
Figura 4.Estructura del metanol	28
Figura 5. Reacción Global de Transterificación	30
Figura 7. Reacción de Saponificación	31
Figura 6. Etapas de la reacción de transterificación	30
Figura 8. Reacción de Neutralización de ácidos grasos libres	31
Figura 9. Diagrama de bloques de proceso de producción de Biodiesel	36
Figura 10.Diagrama de flujo de BIODIESEL DE LA COSTA S.A.S	42
Figura 12. Proceso de producción Biodiesel	73
Figura 13. Procesamiento ideal del biodiesel después de la transterificación.	78
Figura 14. Diagrama de bloques de desarrollo experimental.	87

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Muestras de Tanques de almacenamiento de B100 con presencia de Haze	43
Imagen 2. Obtención de biodiesel y glicerina	90
Imagen 3. Primer lavado de biodiesel con agua acidulada	91
Imagen 4. Biodiesel con formación de Haze después de ser enfriado	92
Imagen 5. Filtración por gravedad con Tierras Diatomeas	93

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Certificados MP	109
Anexo B. Certificados de B100	114
Anexo C. Tabla de % de propilenglicol de congelación	116
Anexo D. Instrumentos y reactivos necesarios en la experimentación	117
Anexo E. Muestra de cálculos de determinación de contaminantes totales	119
Anexo F. Fórmulas aplicadas en el diseño de experimentos	121
Anexo G. Planteamiento de hipótesis	123
Anexo H. Caracterización final de biodiesel	126

GLOSARIO

AYUDANTE FILTRANTE: son compuestos (tierras diatomeas), que permiten mejorar la eficiencia de la filtración, por su alta porosidad y por facilitar la velocidad de filtración.

B100: es la forma abreviada de expresar que la sustancia es 100% biodiesel.

CONTAMINACIÓN TOTAL: sustancias no disueltas retenidas en el filtro después de la filtración en las condiciones del ensayo.

FAME: ésteres metílicos de los ácidos grasos, denominados biodiésel, son productos de origen vegetal o animal, cuya composición y propiedades están definidas en la Unión Europea en la norma EN 14103.

GLUCÓSIDOS DE ESTEROL: componente común en las plantas y encuentran el camino de la industria del biodiésel para el procesamiento de aceites (molienda y refinera), su cristalización es extremadamente lenta y depende de la temperatura, las impurezas como la cristalización del núcleo y los efectos en la superficie.

IPTG O ISOPROPIL- β – D – 1 TIOLACTOPIRANÓSIDO: molécula de uso común en investigación en biología molecular. Se usa como análogo no hidrolizable de la alolactosa para inducir la expresión génica en el laboratorio.

KANAMCINA: es un antibiótico del grupo de los amino glucósidos, de amplio espectro, bactericida, activo sobre bacterias Gram positivas, Gram negativas y Mycobacterium, por lo que se indica en una amplia gama de infecciones.

MATERIAL INSOLUBLE: sólidos que no pueden disolverse, ni diluirse en el biodiesel, por ejemplo el estéril glucósido.

PUNTO DE NUBE: es la temperatura en la cual empiezan primero a formarse cristales de cera en el Biodiesel.

SEDIMENTOS DE BODIESEL O HAZE: es un sólido que se forma a temperaturas cercanas al punto de nube del biodiésel. Estos sedimentos se miden por el parámetro de Contaminación Total.

TIERRAS DIATOMEAS: un mineral compuesto por los restos de los esqueletos de plantas acuáticas microscópicas, unicelulares. Son variadas formas lo cual las hace especialmente aptas para su uso como auxiliar filtrante o carga funcional.

RESUMEN

La empresa BIODIESEL DE LA COSTA S.A.S, es una industria del sector de Biocombustibles ubicada en el municipio de Galapa en el departamento del Atlántico, que tiene como centro la producción y comercialización de Biodiesel y Glicerina de grado técnico, a partir del proceso de aceite de palma. Actualmente la empresa presenta un problema de precipitación de material insoluble en el biodiesel, que se presenta a temperatura ambiente e incluso a temperaturas cercanas al punto nube del combustible, produciendo daños en la superficie y la calidad del producto. La propuesta se desarrolla mediante la determinación de condiciones presentes en la empresa, seguida de la caracterización de materia prima y biodiesel, tanto física como química de acuerdo a las normas ASTM vigentes para los mismos, donde se permite conocer las variables para postular viables alternativas que disminuyan los sedimentos en el biodiesel.

Posteriormente se exponen los diferentes procesos en los cuales se disminuye los haze en el biodiesel, donde se evalúan cuatro procesos que permiten mejorar la calidad, con el fin de identificar componentes eficientes a un menor costo. Por medio de una selección de alternativas basadas en los costos, se evalúan parámetros como requerimientos de materia prima, costos de inversión de equipos-materiales y conocer el tiempo de duración del proceso. La alternativa seleccionada se lleva a cabo para la purificación de biodiesel por filtración en frío.

Se realiza un diseño de experimentos en el cual se encontró que las mejores condiciones del proceso fueron: 18°C de temperatura para garantizar la formación de haze y de tiempo 24 horas para proceder a filtrar.

Finalmente se realiza la caracterización del producto final realizando una comparación con biodiesel anteriormente evaluado, donde se obtuvo una concentración de contaminantes totales de 9,5 mg /kg, garantizando una buena alternativa conforme a las condiciones de la empresa.

Palabras claves: Biodiesel, Haze, Esterilglucósidos, Disminución, Contaminantes.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la industria generadora de combustibles renovables afronta grandes retos en cuanto a la productividad de su sistema y calidad de producto terminado, debido al creciente desafío que exige competitividad para así abrir su participación en el mercado. El primer paso para mejorar la eficiencia es eliminando todos aquellos puntos que limitan y dejan en desventaja el producto frente a la competencia.

El biodiesel de la empresa BODIESEL DE LA COSTA, tiene la necesidad de encontrar alternativas para la disminución o eliminación de los sedimentos haze, los cuales han sido en los últimos años la preocupación de la industria de biocombustibles, y debido a la carencia que presenta esta industria resulta importante desarrollar investigaciones que aportan a la evolución del biodiesel. De la misma manera es importante que el biodiésel por ser un combustible renovable sea un producto ampliamente conocido y que no genere impactos significativos en la operación de motores. Por eso es necesario realizar este tipo de proyectos que favorecen las industrias, realizando mejoras en el proceso y en la estandarización de calidad del biodiesel.

El objetivo general de este proyecto es, desarrollar una propuesta para la disminución de los sedimentos (haze) generados en el proceso de fabricación de biodiesel de la empresa Biodiesel de la Costa y como objetivos específicos, la determinación de las condiciones actuales de producción y calidad del biodiesel que se obtiene en la empresa Biodiesel de la Costa; posteriormente se plantean alternativas para la disminución de contaminantes en el proceso de biodiesel; y por último desarrollar experimentalmente a nivel laboratorio la propuesta que se adecue a las condiciones de la empresa.

Para el desarrollo de este proyecto fue necesario conocer y determinar las condiciones generales y detalladas de la empresa, su proceso de producción, y las variables que afectan la formación de haze, adicionalmente se caracterizó la materia prima y el biodiesel recién producido y con 60 días de haberse producido, comprobando que mediante la caracterización de materia prima y biodiesel, es necesario realizar un proceso posterior a la fabricación del combustible, exponiendo que las materias primas entran con condiciones adecuadas según las normas establecidas sin requerir ningún tipo de tratamiento.

Se evalúan cuatro diferentes procesos que permiten mejorar la calidad del biodiesel, aportando los conocimientos desarrollados en el área académica, dirigidos hacia la Ingeniería Química por medio del estudio de variables que afectan al biodiesel. Buscando identificar cual de las cuatro alternativas es más eficiente, ofreciendo una opción de bajo costo, con una calidad competitiva en el mercado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una propuesta para la disminución de los sedimentos (haze) generados en el proceso de fabricación de biodiesel de la empresa Biodiesel de la Costa.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar las condiciones actuales de producción y calidad del biodiesel que se obtiene en la empresa Biodiesel de la Costa.
- Plantear alternativas para la disminución de contaminantes en el proceso de biodiesel.
- Desarrollar experimentalmente a nivel laboratorio la propuesta que se adecue a las condiciones de la empresa.

1. GENERALIDADES

La creciente preocupación mundial por los asuntos del medio ambiente ha despertado un interés por el desarrollo y uso de los biocombustibles. En Colombia los aceites vegetales y sus derivados son utilizados en la fabricación de biodiesel por ser de materia prima renovable, biodegradable y de baja toxicidad. De esta manera aprovechar los recursos que tenemos al ser un país tropical para generar plantas con potencial oleaginoso que sirvan para la producción de biodiesel.

1.1 BIODIESEL

El biodiesel es un combustible líquido que proviene de aceites vegetales y grasas animales, se obtiene mediante transesterificación de los mismos, haciendo reaccionar con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador ácido o alcalino. La reacción remueve los ácidos grasos de los triglicéridos presentes en los aceites y convirtiéndolos en una molécula de éster, de ácidos grasos mono alquilados. El producto es lavado con agua con el fin de eliminar los jabones que pueden formarse, de la misma forma eliminar la glicerina, el alcohol y el catalizador restantes. Pese a que los aceites tienen componentes esenciales como los monoglicéridos (MG), diglicéridos (DG) y triglicéridos (TG), estos proviene de una reacción incompleta y al no ser solubles en el agua, quedan al final del proceso en el biodiesel. Es un combustible biodegradable, no tóxico, tiene alto índice de lubricidad, está libre de azufre y de aromáticos, de la misma forma sus emisiones de gases contaminantes son bajas y posee características fisicoquímicas similares al diesel de origen fósil; se utiliza en mezcla con el diesel para vehículos de este tipo de motor.¹

1.2 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

El biodiesel se obtiene a partir de aceites vegetales producidos de semillas provenientes de plantas que realizan un proceso de fotosíntesis, la purificación del aire absorbiendo CO_2 del ambiente. El proceso comienza con la alimentación de aceite vegetal que puede contener acidez libre y su primera fase sea ácidos grasos libres para ello se realiza un esterificación previa.

¹ EL ACEITE VEGETAL. *Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustible*. [En línea] 2006. [Citado el: 23 de 10 de 2015.] <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/9403/3.4.%20El%20aceite%20vegetal.pdf?sequence=6>.

1.2.1 Materia Prima. El biodiesel puede producirse a partir de una variedad de oleaginosas, de grasas animales y de aceite usado. Algunas semillas que se emplean como insumo para la obtención de biodiesel son: semilla de colza, soya, jatropha, girasol y cártamo. Sin embargo cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para la producción de biodiesel. La producción de aceites vegetales depende de las condiciones climáticas, geográficas, el rendimiento del cultivo, el contenido de aceite y la necesidad de industrializar la producción que se limitan actualmente las plantas.

El desafío para cualquier país consiste en implementar el proceso con materias primas autóctonas de la región, para que se garantice un costo de producción bajo y que de igual forma sea competitivo y cumpla con los estándares internacionales de calidad.

Se presentan las principales materias primas para la elaboración de biodiesel por medio del proceso de transesterificación, ya que existen otros procesos de obtención de B100.

1.2.1.1 Aceite. Los aceites de origen vegetal tiene una “composición química que corresponde en la mayoría de los casos a una mezcla de 95% de triglicéridos y 5% de ácidos grasos libres, de esteroides, ceras y otros componentes minoritarios. Los triglicéridos son triésteres formados por la reacción de ácidos grasos sobre las tres funciones como alcohol del glicerol”². Se realiza a continuación un resumen de las principales materia primas de aceites vegetales, haciendo énfasis en el aceite de palma y sus derivados.

- ✓ **Aceite de colza:** la colza (*Brassica napus*) es una crucífera de raíz profundizante. Se caracteriza por tener un alto nivel de ácido erúico (Aprox. 50%), el cual causa serios problemas al corazón y al hígado. La canola es un tipo de colza con bajo contenido de ácido erúico (<2%) y niveles de glucosianato por debajo de 30 $\mu\text{mol/g}$ por lo que se apta a consumo humano. La colza tiene un alto contenido de ácidos mono-insaturados y bajos niveles de saturados y poliinsaturados, esto le proporciona al biodiesel buenas propiedad de combustión y un buen comportamiento a bajas temperaturas. Por ello es utilizada como materia prima en países como Francia, Alemania, Inglaterra y Suecia. Los mayores productores de colza en el mundo son la India, China y Canadá.
- ✓ **Aceite de girasol:** (*Helianthus annuus*) es reconocido por ser alto en vitamina E, para consumo humano y también para la producir biodiesel. Por otra parte

² MESA DISHINGTON, Jens y LAGUNA LOAIZA, Julio Cesar. *Guía sobre el aceite de palma y sus aplicaciones*. Bogotá : Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma), 2013.

es considerado un aceite con alto contenido de ácido linoleico pues, limitando un poco el uso en la producción de biodiesel.

- ✓ **Aceite de soya:** (*Glycine max*) proviene de una planta sensible a la duración del día, es decir la floración varía de acuerdo con determinadas horas del luz en el día. Es una excelente fuente de energía y proteína para la alimentación humana y animal. Tiene gran porcentaje de ácido linoleico y lisina, y tiene un valor nutricional importantísimo basado en su composición química. “Es una materia prima en la obtención del biodiesel en Estados Unidos y es la oleaginosa más producida en el mundo”. Al igual que el aceite, el biodiesel producido presenta altos índice de yodo lo que no permite cumplir con la normativa sin ayuda de oxidantes, su mayor usos es para margarinas, productos alimenticios, jabones, desinfectantes y entre otros.
- ✓ **Aceite de palma:** (*Elaeis guineensis*) es un alimento que se extrae de las semillas y su fruto sin disolverse en productos químicos, por lo que se reduce el riesgo a contaminar. Contiene igual proporción de ácidos grasos no saturados, tiene alrededor del 40% de ácido oleico (monosaturado), 44% de ácido palmítico (saturado), 10% de ácido linoleico (no polisaturados), y 5% ácido esteárico (saturado). El aceite de palma es fuente importante de vitamina E, tocoferoles y tocotrienoles, este aceite sin refinar es fuente de vitamina A. Se usa en estado natural, sin hidrogenar. La palma africana se considera una oleaginosa de mayor rendimiento de aceite por hectárea, por otro lado el fruto produce dos clases de aceites: los aceites de ácido palmítico (mesocarpio) y los aceites de ácido láurico de la almendra³, también llamado el aceite de palmiste.

Para obtener un producto libre de ácidos grasos, color, humedad e impurezas, el aceite crudo de palma se somete a un proceso de refinación, blanqueado y desodorizado (RBD). Al hacer el proceso de refinación se obtiene dos productos: la oleína y la estearina de palma.

La **oleína** de palma se obtiene en el primer fraccionamiento del aceite RBD, siendo este la fase líquida a temperaturas relativamente cálidas. A diferencia la **estearina** de palma es la fracción sólida de aceite de palma, caracterizándose por su consistencia sólida a temperatura ambiente y por ser una grasa libre de ácidos grasos trans.⁴ Tiene diferentes usos, como aceite de cocina y para la producción de margarinas con bajo porcentaje de ácidos grasos *trans*, para producción

³ AVELLANEDA, Freddy Augusto. Producción y Caracterización de biodiesel de palma y aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. España. Universidad Rovira I Virgili. Departamento de Ingeniería Química. 2010.

⁴ MESA DISHINGTON, LAGUNA L. Óp. cit., p. 19.

industrial de panadería, pastelería, heladería entre otros. También se utiliza para producción de cosméticos, detergentes, pinturas, velas, cremas para zapatos, industria textil y del cuero. Adicionalmente en el último tiempo ha tomado potencia en la producción de biocombustible, siendo el Biodiesel una alternativa para el empleo de aceite de palma.

“Colombia es el cuarto productor de aceite de palma en el mundo y el primer productor en América, seguido de Ecuador y Honduras. El área sembrada para el 2014 fue de alrededor de 500.000 hectáreas que producen más de un millón de toneladas de aceite crudo de palma”⁵.

1.2.1.2 Alcohol. Se utilizan alcoholes de cadena corta (metanol y etanol). Esto tiene la función de suplir a la glicerina durante el proceso de transterificación.

El etanol es un compuesto elaborado a partir de biomasa, a diferencia del metanol que se obtiene del carbón, gas natural o madera. El metanol es el más recomendado a la hora de producción de biodiesel pues produce una reacción más estable, aunque se tiene que tener precaución a hora de su manipulación puesto que es volátil y si se ingiere es perjudicial para la salud humana. Para la reacción se adiciona aproximadamente un 20% de metanol con relación al volumen del aceite, si se utiliza etanol es necesario utilizar un 30%. Se debe tener en cuenta que el alcohol debe ser anhidro es decir sin agua.⁶

1.2.1.3 Catalizador. La función del catalizador es romper los triglicéridos y liberar los esteres, una vez liberados los esteres, están libres y estos se combinan con el alcohol. La glicerina junto al catalizador caen al fondo del recipiente produciendo aquil esteres y jabón glicerina. Existen catalizadores homogéneos como lo son en el hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y metilato de sodio. El hidróxido de sodio (soda cáustica) y de potasio es una sustancia blanca que es llamada también potasa cáustica. Su presentación es en gránulos o en pellets a nivel comercial y se debe manejar con mucha precaución puede causar daños en la piel, ojos y pulmones al ser inhalado. Al igual que los anteriores el metilato de sodio se utiliza para acelerar el proceso de reacción química del biodiesel, reducen la energía necesaria para la reacción. La principal ventaja que tiene es su carácter anhidro, que le ofrece un rendimiento de alta calidad y asegura una calidad constante al biodiesel siendo más efectivo que los hidróxidos.

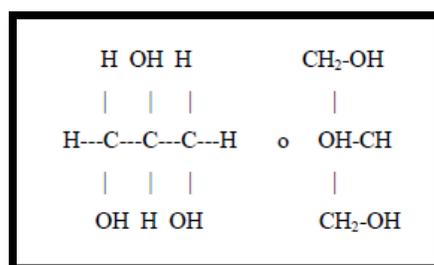
⁵ FEDEPALMA, ¿Por qué la palma de aceite es motor del campo colombiano?, Bogotá, 2015, www.fedepalma.org

⁶ MIRANDA, Yerling y SOTOMAYOR Octavio Augusto. Elaboración de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) estandarización de una metodología. Costa Rica: Universidad EARTH. 2002.

1.2.2 Subproductos. En el proceso de producción de biodiesel se realiza la reacción de transesterificación de aceites, el cual se generan dos fases, una en la parte superior que contiene biodiesel y una fase inferior que representa el 10% de la producción total de biodiesel. La fase más pesada que se encuentra en la parte inferior está compuesta en su mayoría por glicerina acompañada de otros materiales como jabones, catalizador, sales de glicerina, agua, metanol y ácidos grasos libres.

1.2.2.1 Glicerina. El 1, 2,3-propanotriol, glicerina o glicerol es un alcohol que se compone de tres grupos hidroxilos. Como se observa en la Figura 1.

Figura 1 . Molécula de la glicerina



Fuente Orantes M. J, Purificación de glicerina a pequeña escala como subproducto de reacción de la síntesis de biodiesel por el método de destilación a presión reducida, 2008, Guatemala, P. 35

El glicerol es un compuesto químico que se obtiene en la industria olequímica, su nombre comercial es glicerina por el alto contenido de glicerol. Este es un trialcohol que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes formas de reacción y son la base de que sea tan versátil como materia prima. Se usa como componente o para transformarla en productos cosméticos, artículos para el cuidado personal, médicos y alimentarios. Teniendo así un sin número de aplicaciones como humectantes, plastificantes, lubricantes, espesantes, dispersores, edulcorantes y anticongelantes entre otros.⁷

Producción de Glicerina

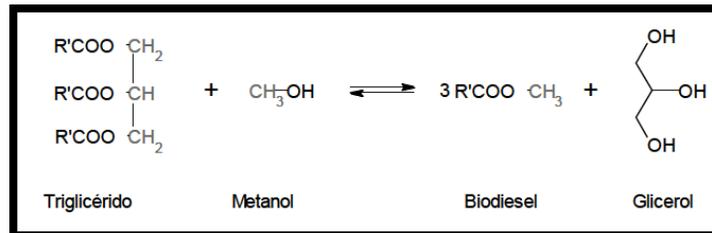
Es un producto que se obtiene por diferentes métodos, por medio de la saponificación de grasas y aceites naturales en la producción de jabón, por recuperación de glicerina como resultado de la hidrólisis o división de grasa o aceites en la formación de ácidos grasos, la cloración de propileno y en otras reacciones de hidrocarburos petroquímicos.⁸

⁷ POSADA, Jhon y CARDONA Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería Química. 2010.

⁸ ORANTES María Jose; Purificación de glicerina a pequeña escala como subproducto de reacción de la síntesis de biodiesel por el método de destilación a presión reducida. Guatemala: Universidad San Carlos. Tesis de Química farmacéutica. 2008.

Existe otra manera de producir la glicerina es en el proceso de fabricación de biodiesel. El proceso consiste en hacer reaccionar los triglicéridos con un alcohol (Figura 2.)

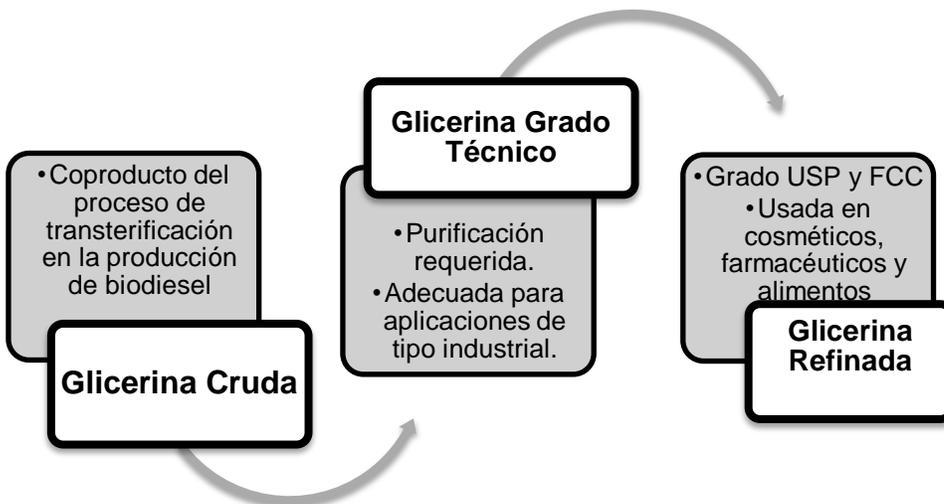
Figura 2. Reacción de obtención de Biodiesel y Glicerol



Fuente BARRANGÁN J, GARCÉS M; Valorización de glicerina a partir de la producción de carbonato de glicerol, 2011, Santiago de Cali Colombia, P 3

La glicerina obtenida en la producción de biodiesel, es una glicerina cruda, que aproximadamente posee un 75% de glicerol, lo que requiere que esta sustancia se le realice un proceso de purificación utilizando comúnmente la destilación, seguida de tratamientos de blanqueo. Existen en el mercado tres tipos de glicerina: glicerina cruda, glicerina grado técnico y glicerina refinada (USP O FCC). En la Figura 3 se muestra las calidades de la glicerina según su tratamiento.

Figura 3. Calidades de la glicerina



Fuente POSADA J, CARDONA C; Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel, 2010, Manizales Colombia, P 13

La glicerina cruda tiene un contenido de glicerol entre el 40% y 88% en masa, pero también tiene gran cantidad de metanol, jabones, agua y sales; últimamente

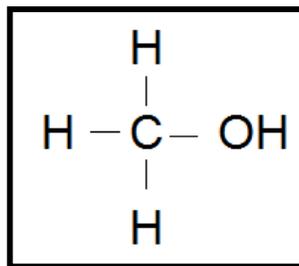
se ha utilizado como suplemento o aditivos en la alimentación de los animales principalmente en las vacas sirviendo así como fuente de carbohidratos.

La glicerina grado técnico está libre de metanol, jabones, agua y sales, por lo tanto es un producto de alta pureza con la mayoría de los contaminantes removidos.

La glicerina de grado USP y FCC es un producto de calidad farmacéutica que es utilizada para usos especiales como en la industria de alimentos, de cuidado personal, cosméticos, y productos farmacéuticos.

1.2.2.2 Metanol. La estructura molecular de este alcohol se muestra en la Figura 4, siendo este el alcohol más simple, siendo un líquido ligero, incoloro, de escasa viscosidad, miscible en agua y con la mayoría de los solventes orgánicos, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible.

Figura 4. Estructura del metanol



El metanol debe ser recuperado en el proceso de biodiesel, para ser utilizado directamente en el proceso de transesterificación. Para lograr reutilizar el alcohol no debe tener presencia de agua. Otra manera de que exista presencia de metanol es en la glicerina y para poder separarlos es necesario una destilación y posteriormente una filtración para poder tener un alcohol sin residuos y contaminantes. El metanol debe estar lo más puro posible para que no afecte ninguna de las reacciones, sea la transesterificación o la reacción para la producción del aditivo.⁹

Este alcohol se emplea como materia prima para el proceso de formaldehído, al mismo tiempo se utiliza como disolvente industrial, en tintas, tintes, resinas, adhesivos y anticongelantes de vehículos. También es usado en mezcla con etanol para que esté no sea apto para el consumo.

⁹ GARAY, Edgar. Alternativa de purificación de biodiésel obtenido por transesterificación de aceite de palma con metanol supercrítico. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Tesis Magister en Ingeniería - Ingeniería Química. 2014.

1.2.2.3 Ácidos grasos. Los ácidos grasos se forman a través de lípidos, siendo los responsables de las propiedades físicas y químicas que presentan los lípidos de membrana. Estos forman cadenas largas hidrocarbonadas lineales, está compuesta por un carboxilo de alto peso molecular. “También son importantes en su forma "libre" o no esterificada; así pueden ser fuente de energía y de agua metabólica a través de su oxidación en el catabolismo o precursores de otras biomoléculas: eicosanoides, feromonas de insectos, metabolitos secundarios de plantas”.¹⁰

Son importantes los parámetros de ácidos grasos libre (AGL), y humedad para determinar la viabilidad a la reacción de transesterificación y así determinar la vía catalítica. Para que se utilice catalizador básico es necesario de una presencia menor al 3% AGL, la alta acidez de aceite influye a una baja conversión y a una alta humedad en el producto. Los aceites con más del 5% de AGL es recomendable utilizar un catalizador ácido de no ser así, ocurre la formación de jabones los que impedirían la separación de biodiesel de la glicerina y al mismo tiempo se lleva a la formación de emulsiones durante el lavado.

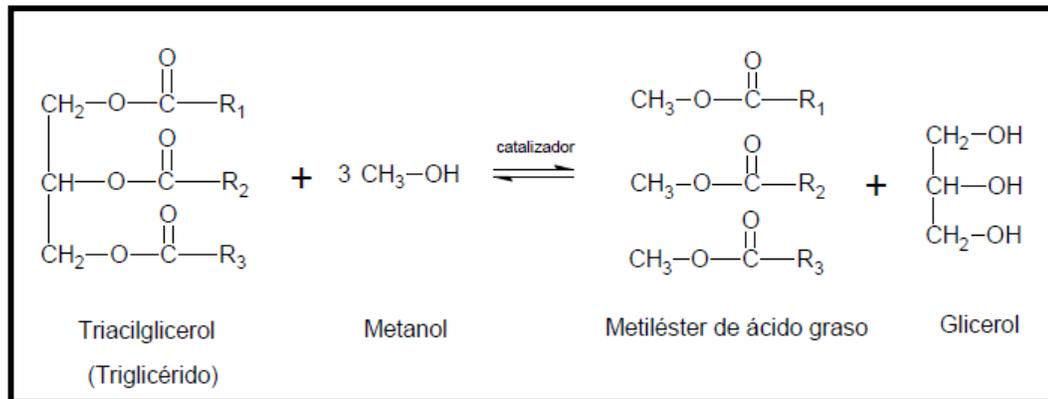
Existen formas de utilizar los AGL residuales mezclando los con glicerina para convertirlos en jabón. Además se pueden neutralizar y separar para que se convierta en biodiesel por medio de una transesterificación ácido/base. La acumulación de agua que se va produciendo es uno de los grandes inconvenientes que se tiene en este proceso impidiendo que la reacción de esterificación se complete.

1.2.3 Reacciones Primarias y Secundarias. El proceso más común para la producción de biodiesel es la reacción de transesterificación la cual hace referencia a la reacción entre un aceite vegetal o grasa con un alcohol en presencia de un catalizador, para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. La Figura 5 muestra la reacción global donde las moléculas de triglicéridos grandes y ramificados, se convierten en moléculas de ésteres alquílicos, lineales no ramificados de menor tamaño.

La reacción de transesterificación consiste en el desplazamiento de un alcohol por un éster, siendo un proceso similar a la hidrólisis, pero en vez de agua se utiliza alcohol. Este proceso se realiza con el fin de reducir la viscosidad de los triglicéridos.

¹⁰CARRERA, Isabel y HERRÁEZ Ángel. Mundo de los lípidos. Funciones de los ácidos grasos. En línea 2006. [Citado el: 24 de 08 de 2015]. <http://biomodel.uah.es/model2/lip/acgr-func.htm>.

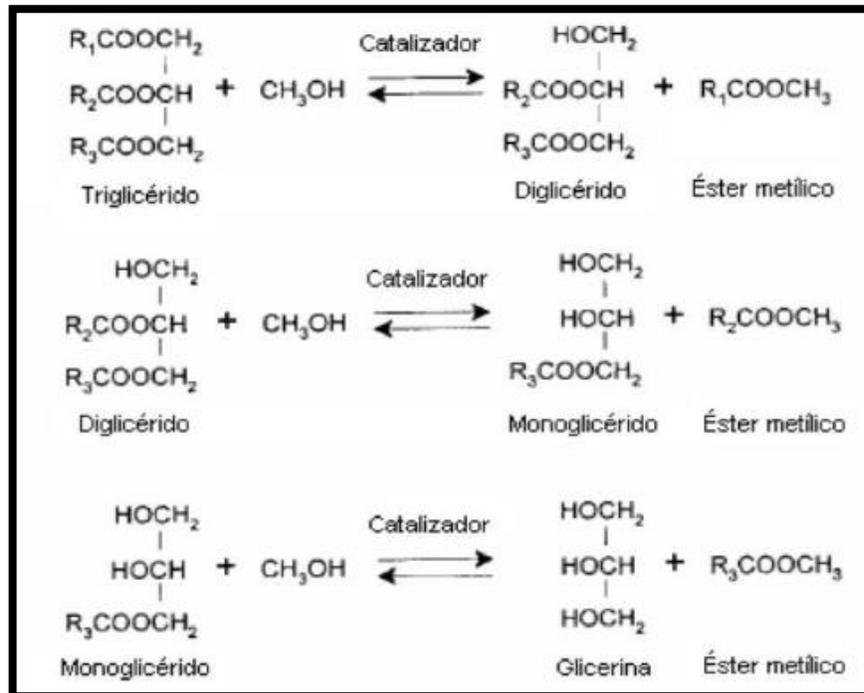
Figura 5. Reacción Global de Transterificación



Fuente ZAPATA C, MARTÍNEZ I, ARENAS E, HENAO C; Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. diseño y simulación de dos procesos continuos. Artículo .Medellín. 2006 P. 72

La reacción anterior se divide en tres etapas consecutivas, reversibles y balanceadas como se observan en la Figura 6.

Figura 6. Etapas de la reacción de transterificación

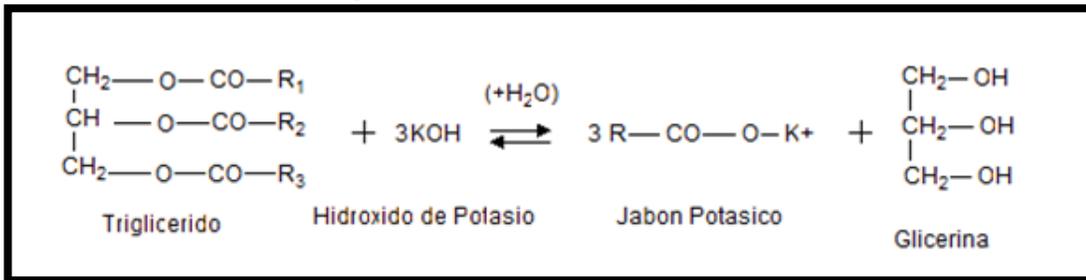


Fuente GARAY E; Alternativa de purificación de biodiésel obtenido por transterificación de aceite de palma con metanol supercrítico, Universidad Nacional de Colombia, Tesis Magister en Ingeniería - Ingeniería Química, Bogotá, 2014. P 10

Como primero paso, el triglicérido es convertido en diglicéridos, y seguidamente en monoglicérido y glicerina. En cada reacción es liberado un mol de éster metílico.

En las Figura 7 y 8 se pueden ver las reacciones secundarias las cuales son: reacción de saponificación y reacción de neutralización de ácidos grasos libres.

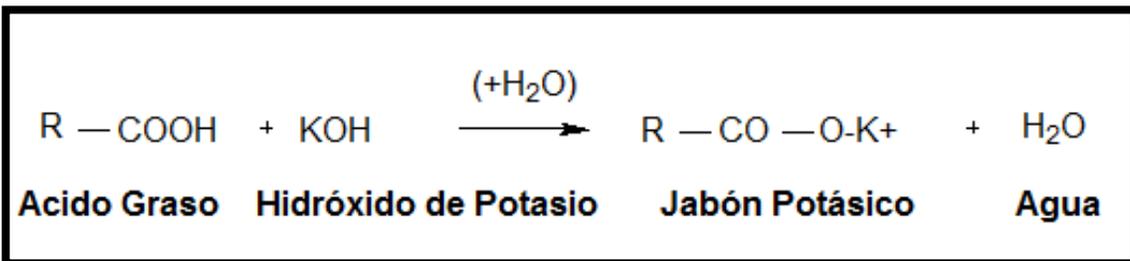
Figura 7. Reacción de Saponificación



Fuente: PATAÓN M, SANCHEZ V; Biodiesel a partir de aceite de palma en Palmar del Oriente S.A. a escala laboratorio. Trabajo de Grado. Universidad América. Bogotá, 2006. P. 46

Figura 8. Reacción de Neutralización de ácidos grasos libres

Fuente: ARBELAEZ María y RIVIERA Marcela. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de



biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. Trabajo de grado. Universidad EAFIT. Medellín, 2007. P. 16

1.3 COMPONENTES MINORITARIOS DEL BIODIESEL

El biodiesel es un biocombustible que usa como principal materia prima aceites vegetales o grasas animales, y se logra al producirse una transterificación en presencia de un alcohol. Las propiedades del biodiesel se ven afectadas por los subproductos que se generan tales como el agua, los glicéridos, ácidos grasos libres, catalizador, alcohol residual y los insaponificables esteroides vegetales, tocoferoles.

En el biodiesel existen componente minoritarios los cuales son: Triglicéridos (TG), Diglicéridos (DG), Monogliceridos (MG), agua y jabones que provienen del proceso; y los esterilglucósidos libres (SGL) que se adquieren naturalmente de los aceites, cuya solubilidad es reducida obteniéndose mediante hidrolisis de los

esterilglucósidos acilados (ASG) presentes en la reacción de transterificación por medio de catálisis básica.

Otros componentes minoritarios como los acil esterilglucósidos, pierden la parte acilo liberando al medio los esterilglucósidos (SG), al momento de ser almacenado el producto, los esterilglucósidos se aglomeran formando precipitados insolubles a temperatura ambiente o temperatura mayor al punto de nube (es la temperatura mínima a la que los ésteres se encuentran líquidos).

El principal componente minoritario es el esterilglucósido que es elemento común en las plantas y de los aceites vegetales, debido a que no son solubles en el biodiesel su cristalización es lenta formando aglomerado de diferentes tamaños de partícula de 10-15 micras y dependiendo de la temperatura se acelera la aparición de los precipitados. Su punto de fusión es de 240°C, se considera dispersado por partículas finas. Estas partículas promueven la cristalización de otros compuestos¹¹.

“El aceite de soya crudo puede contener aproximadamente 2.300 ppm SG, mientras que los aceites crudos de maíz y girasol contienen sólo alrededor de 500 ppm y 300 ppm, respectivamente. El aceite de palma puede contener niveles SG similares al aceite de soja”.¹² El proceso de refinación de los aceites vegetales que se realiza antes y después de la producción de biodiesel, se efectúa con el fin de reducir el contenido de SG que se presenta incluso cuando el biodiesel esta puro. Las bajas temperaturas aceleran el fenómeno aumentando las aglomeraciones que se depositan en el fondo del tanque de almacenamiento afectando así la calidad del biodiesel.

Todos estos pertenecen a los sedimentos que se forman en el fondo de los tanque de almacenamiento formándose después de 24 horas de producido el biodiesel, esto se le conoce como “Haze”, es un sólido que se forma temperaturas cercanas al punto de nube del biodiesel, que depende de co-factores como el contenido de monoglicéridos, de agua, de jabones y esterilglucósidos que se miden por el parámetro de **Contaminación Total**.

¹¹ WILHARM, Thomas M. Sedimentos que afectan la calidad. En: Palmas,2010. Vol. 31 No. Especial, Tomo II. Alemania : ASG Analytik-Service GmbH. p. 5.

¹² C.I. ACEPALMA. Productos y Servicios. Aceites y Derivados. [En línea] 26 de 04 de 2009. [Citado el: 17 de 09 de 2015.] <http://www.acepalma.com/Productos.php>.

2. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE LA COSTA S.A.S

Es importante realizar un diagnóstico de la línea de producción del biodiesel, donde se identifican las variables que afectan la calidad del producto, realizando revisiones de informes bibliográficos, el cual ayuda a brindar una idea causal del problema. Al mismo tiempo se realizó un estudio detallado del biodiesel obtenido.

Por medio de una caracterización de materia prima y de biodiesel obtenido recientemente y el obtenido pasado días de almacenamiento, comprendiendo los estándares de calidad de la planta de producción.

2.1 DESCRIPCIÓN Y DIAGNÓSTICO

2.1.1 Materias primas

2.1.1.1 Aceite de palma. En Colombia la principal de materia prima para la producción de Biodiesel es el aceite de palma y sus derivados¹³, obteniéndose mediante un proceso de extracción mecánica o por solventes. En la planta Biodiesel de la costa se usa como materia prima para la reacción de transesterificación se realiza una mezcla de aceite refinado, blanqueado, desodorizado (RBD) y estearina de palma, siendo en mayor proporción la estearina. El uso de aceite de palma refinado elimina el contenido de ácidos grasos, color, humedad e impurezas beneficiando así que durante el proceso de producción disminuya la generación de impurezas y jabones. La estearina se caracteriza por ser sólido a temperatura ambiente.

2.1.1.2 Alcohol. El alcohol más utilizado en la elaboración de biodiesel es el metanol o alcohol metílico, puesto que este es el reactivo más económico y el que permite mejores propiedades del combustible¹⁴. El alcohol manejado es absoluto por lo que no debe contener más del 2% en agua, al ser así se revierte la reacción llevándola al equilibrio y deteniendo la ruptura de los triglicéridos.

¹³ GARCÉS, Isabel Cristina y CUÉLLAR, Mónica. Productos derivados de la industria de la palma de aceite. Usos. En: Palmas.1997. vol. 18, no. 1, p.41-47.

¹⁴ CANTERO VERGARA, Katty y FABER, John. Simulación de un proceso de producción de Biodiesel por lotes a través de medios químicos. Bucaramanga: Prospect., 2010. Vol. 8. p. 27.

2.1.1.3 Catalizador. Para la elaboración del B100 se utiliza un catalizador homogéneo, el metilato de sodio o metóxido de sodio es un compuesto orgánico. Se opera para reducir la energía de activación de la reacción. Se emplea en una solución del 30% en metanol, teniendo la ventaja de ser una sustancia con baja humedad, generando mejor rendimiento, disminuyendo los costos de purificación y obteniendo un biodiesel en óptimas condiciones de calidad. Existen catalizadores básicos que tiene la misma función como los son el hidróxido de sodio y hidróxido de potasio, pero a diferencia de estos, el metilato de sodio brinda un mayor grado de conversión.

2.1.2 Control de calidad de las materias primas. La planta Biodiesel de la Costa cuenta con un laboratorio fisicoquímico de control de proceso, por medio de este se realiza un control de calidad de las materias primas que ingresan al proceso de biodiesel, de igual forma se mantiene un control adecuado con los proveedores, que brindan un soporte de análisis de calidad.

La estearina de palma y el RBD, son analizados en el laboratorio de la compañía, donde se realizan dos pruebas: Humedad mediante la norma NTC 287, el contenido de humedad no puede superar el 0,01% (100ppm)¹⁵ y Acidez se realiza con la norma AOCS Ca 5^a-40 de igual forma esta medida no puede sobrepasar el 0,01%(100 ppm)¹⁶.

Al metanol se le realiza la prueba de humedad con la norma ASTM E203 usando Karl Fisher el límite es 0,1% (100ppm). El metilato de sodio tiene un control de acuerdo con el certificado que es entregado por proveedor. Las pruebas realizadas en el laboratorio de la empresa se comparan con los análisis de los proveedores y de acuerdo a ellos se recibe el producto.

¹⁵ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y materia volátil. NTC 287. Bogotá D.C., El Instituto 2002.

¹⁶ OFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICE OF THE AOCS. Determinación los ácidos grasos libres. AOCS Ca 5^a-40.1997

2.1.3 Recepción de materia prima.

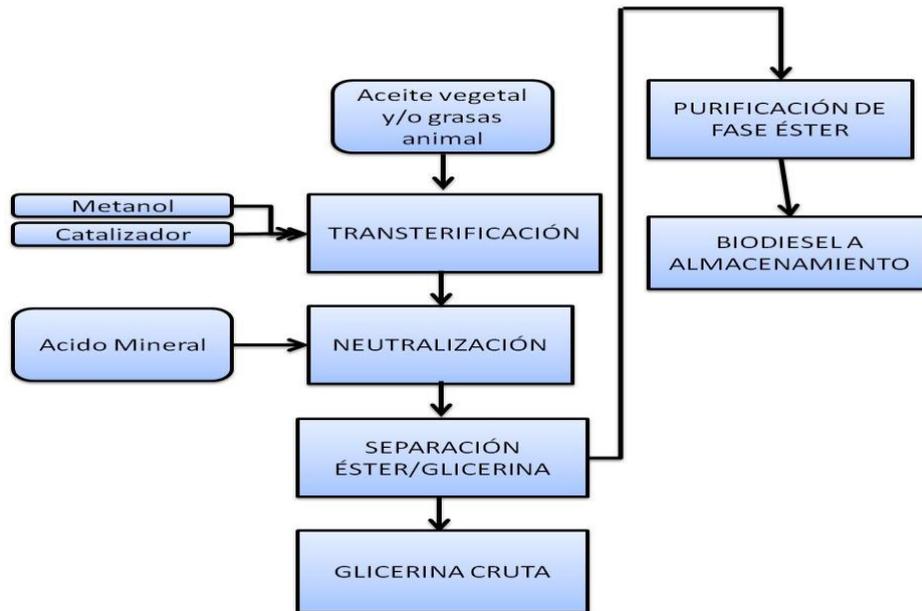
2.1.3.1 Estearina de palma/ RBD de palma. Se realiza una coordinación de la parte administrativa informando a producción que se va recibir un carrotanque de estearina y/o RBD vía e-mail. Llegado el vehículo se analiza la documentación la cual se compone: remisión del proveedor, certificado de calidad, hoja de seguridad del producto. Se realiza un muestreo del producto para realizar prueba de acidez y humedad para evaluar la calidad del producto y cumpla con lo establecido para utilización de este. Posteriormente, se procede a pesar el carro tanque acompañado de un operario de planta que es establecido en el área de producción. Se inicia el protocolo de descargue. Una vez finalizado el proceso de descargue, se lleva a la báscula de nuevo, acompañado de un operario de la planta. La documentación que fue entregada es almacenada y se transfiere al personal responsable.

2.1.3.2 Metanol. El encargado administrativo reporta al área de producción que recibe un carrotanque de metanol. Se procede a revisar la documentación la cual contiene: Remisión del proveedor, el orden de compra, certificado de calidad, hoja de seguridad, documento de la trazabilidad de importación. Seguidamente se realiza la formulación de control de calidad del carrotanque haciendo el respectivo análisis de humedad en Karl Fischer. Se procede a la báscula con acompañamiento de un operario de la empresa que es asignado por un coordinador. Se comienza con el protocolo de descargue. Al finalizar el descargue se lleva nuevamente a pesado acompañado por el operario de planta. Se registra toda la documentación y es almacenada por el coordinador de producción.

2.1.3.3 Metilato de sodio. El coordinador administrativo informa a producción que se recibe un isotanque de metilato de sodio. Luego se revisa la documentación la cual se compone de: Remisión del proveedor, certificado de calidad, hoja de seguridad, documento de trazabilidad de importación. Se subcontrata un montacargas para realizar el descargue del isotanque, y llevarlo al lugar correspondiente de almacenamiento.

2.1.4 Descripción del Proceso de Producción de Biodiesel en la planta. En la Figura 9 se muestra el proceso de producción del Biodiesel donde se evidencia cada uno de los procesos que se requieren, de la misma manera se describen de acuerdo con las etapas realizadas en la planta.

Figura 9. Diagrama de bloques de proceso de producción de Biodiesel



2.1.4.1 Transterificación. Tradicionalmente el biodiesel se obtiene por medio de una reacción de transterificación que depende de la naturaleza de la materia prima, del catalizador y de la relación molar que haya alcohol-aceite, la temperatura, presión y tiempo de reacción, de igual forma de la humedad y de los ácidos grasos libres que se tengan. En la reacción de transterificación, un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol para formar un mol de glicerol y tres moles de aquil ésteres, en secuencia tres reacciones reversibles donde los triglicéridos se convierten a diglicéridos, monoglicéridos y finalmente glicerol.¹⁷

¹⁷ AVELLANEDA, Freddy. Producción y Caracterización de biodiesel de palma y aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. España: Universidad Rovira I Virgili. Facultad de Ingeniería Química, 2010. 62 p.

2.1.4.2 Neutralización. Después de obtener el biodiesel y la glicerina, se obtiene otros productos en menos proporción formando una mezcla de catalizador, jabones y metanol. Para la eliminación de catalizadores básicos se utiliza, un neutralizador ácido. El ácido clorhídrico es el comúnmente más utilizado para catalizador básico. El proceso de neutralización favorece a la purificación de la glicerina separando la de los ácidos grasos, jabones, alcohol y catalizador que todavía contengan. El glicerol requiere de un control importante del pH, por tanto si es muy bajo el pH se produce una deshidratación de la misma y un pH alto produce su polimerización¹⁸.

2.1.4.3 Separaciones de fase éster/glicerina. Este proceso consiste en una diferencia de densidades entre la fase éster y la fase glicerina. Esta diferencia de densidades es suficiente para la separación de ambas fases por medio de técnicas de separación por gravedad. Existen varios factores que afectan la separación de fases: La velocidad de mezcla afecta al utilizar velocidades relativamente altas durante toda la reacción, la glicerina producida se dispersa en gotas finas por toda la mezcla, de manera que se necesite un periodo de tiempo prolongado para que la sustancia logre unirse o fundirse con todas las gotas en dispersión. Se emplea velocidades moderadas para reducir el tiempo requerido en separar las fases.¹⁹ El pH es otro de los factores que perjudican, siendo el pH neutro el más favorable para la formación de la fase de glicerina por eso se realiza primero el proceso de neutralización.

2.1.4.4 Purificación de fase éster. Para realizar la purificación del biodiesel es necesario realizar una serie de operaciones, para lograr separar del todo al biodiesel de la glicerina y otras impurezas que pueda tener y al mismo tiempo estabilizarlo.

Primero se efectúa un proceso de lavado, donde se hace una extracción líquido-líquido donde el solvente usualmente es agua, el cual arrastra la glicerina y otras impurezas que contenga el biodiesel en esta etapa. Seguido se tiene dos fases, una de biodiesel parcialmente purificado y la otra una fase acuosa que contiene contaminantes. La estabilización del biodiesel es una de las principales propiedades que se deben controlar en proceso, pues por ser oxidativo se tiende a presentar problemas en la vida útil del producto de 3 a 6 meses, para contrarrestar esto se puede estabilizar con antioxidantes como los de la gama IONOL y Lanxess antes Bayer AG.

¹⁸ ROBALINO, Carlos. Elaboración de un manual de operaciones de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de aceite vegetal. Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2009.

¹⁹ FRANCO C y FUQUENE B;. Desarrollo de una propuesta para el aprovechamiento del residuo, Acopiado por C.I. Ecoeficiencia S.A. proveniente del proceso de obtención de biodiesel a partir del aceite de palma africana . Bogotá D.C.: Universidad America, 2011.

El producto tras la separación biodiesel/agua contiene algún porcentaje de agua que se aumenta por el proceso de lavado. Para que este no se separe en el fondo de los tanques de almacenamiento, es necesario eliminarlo para que cumpla con las normas establecidas²⁰. Se realiza por medio de una evaporación de vacío a presión muy reducida lo que permite que el agua evapore inferior a 100°C²¹.

La filtración es un proceso de gran importancia en la producción de biodiesel, para certificar un producto libre de posibles impurezas y contaminantes que afecten la calidad del combustible. Finalmente se debe dejar enfriar a temperatura ambiente para poder almacenarlo y comercializarlo.

2.1.5 Proceso de producción de Biodiesel de la Costa S.A.S. La empresa de producción de biodiesel, ha realizado una serie de estudios, y pruebas de acuerdo con las condiciones de infraestructura, materia prima y capacidad de la planta para producir un producto de calidad ante la competencia. De acuerdo a esto la compañía no permite que la totalidad de las condiciones a operar en la planta sean plasmadas en este proyecto, exponiendo datos de confidencialidad.

La producción de biodiesel en la empresa Biodiesel de la Costa S.A.S. se diseñó para la producción de Ésteres Metílicos por medio de la reacción de transesterificación. Y como subproducto se obtiene glicerina y ácidos grasos.

En el proceso de producción previamente se realiza una mezcla de catalizador (metóxido de sodio) y reactivo (metanol), en un reactor llamado metóxido de sodio que se muestra en la Figura 10, (ahí se evidencia el esquema del proceso de la planta). Seguidamente se alimentan los tanques reactores con metóxido y el aceite, reaccionando a una temperatura cercana al punto de ebullición del aceite (60-70 °C), con agitación constante y una presión ligeramente superior a la atmosférica para asegurarse que se lleve en fase líquido. Esta reacción de transesterificación ocurre en cinco reactores simultáneamente reaccionando con tiempo de residencia aproximado de hora y media y una relación molar alcohol/aceite de 6:1. A cada tanque se le abre la válvula de presión para producir vacío, y para verificar la formación completa del biodiesel y la glicerina, se muestrea por la parte superior e inferior de los tanques reactores para verificar el producto.

El biodiesel pasa a un proceso de purificación donde se retira la humedad, el metanol e impurezas, se procede primeramente a una operación de separación por decantación donde se espera un tiempo aproximado de dos horas para lograr la separación del biodiesel y la glicerina.

²⁰ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. Grasas y aceites animales y vegetales. determinación del contenido de humedad y materia volátil. NTC 287. Bogotá D.C., El Instituto, 2002.

²¹ FRANCO C y FUQUENE B. Op. cit., p. 26.

Lograda la separación, el biodiesel pasa a un proceso de lavado donde todas las impurezas restantes son solubles en agua, por lo que el producto puede purificarse completamente con una etapa de lavado. Como el biodiesel con jabón tiene mucha tendencia a formar emulsiones con el agua, el lavado de biodiesel se hará con una primera etapa ácida, utilizando ácido cítrico que es un ácido débil.

El cítrico reaccionará con el catalizador, neutralizándolo y formando nitrato sódico. El agua disolverá el citrato sódico, el jabón restante, la glicerina y el metanol presentes en el biodiesel. Esta corriente acuosa más pesada e inmiscible se separará por diferencia de densidad del biodiesel. El agua de lavado de biodiesel es introducida a la línea de la glicerina. El agua que se adiciona hace que el biodiesel quede con humedad aproximadamente 0,5%, por lo que se hace un proceso de secado para que evapore el agua y el metanol remanente en la corriente de metilésteres, pasando por un intercambiador de calor a una temperatura superior a los 160°C. Por último pasa al tanque de almacenamiento, donde el producto se filtra inicialmente por medio de un filtro de celulosa 5 μm para obtener un producto más puro, libre de SG.

Simultáneamente la glicerina se le realiza un proceso de pre-purificación el cual consiste en una neutralización, donde se lleva a pH neutro agregando ácido clorhídrico, puesto que se utiliza un catalizador alcalino. Se le proporciona una temperatura aproximada a 60°C con agitación constante por duración de una hora aproximada, luego se deja en reposo 24 horas aproximadamente para lograr la separación de la glicerina y ácidos grasos para posteriormente enviar a los tanques de almacenamiento.

2.1.6 Control de calidad del producto B100

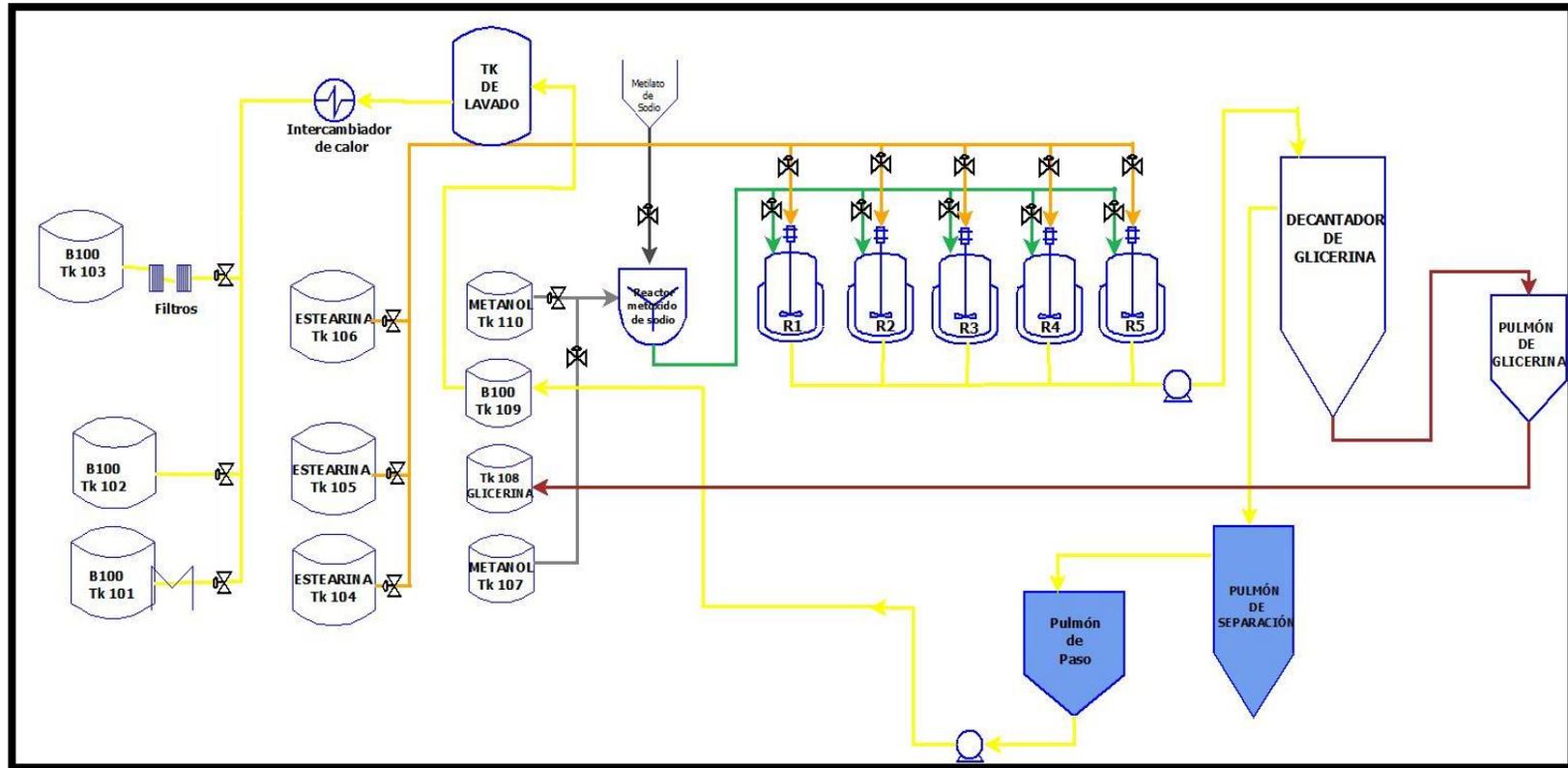
2.1.6.1 Control de calidad de proceso. Se realizan pruebas de laboratorio y de campo con el fin de determinar el mejor procesamiento para la elaboración y almacenamiento de B100, realizando un control de calidad que se encuentran relacionados en la cuadro 1. Teniendo un monitoreo continuo a la apariencia del producto en el procesamiento, almacenamiento y despacho.

Cuadro 1. Control de calidad de proceso

EQUIPOS	PRUEBA	MÉTODO	LIMITES
TK RBD	% Humedad	NTC 287	< 0,1 %
	% FFA	AOCS Ca 5a-40	< 0,1%
TK Estearina	% Humedad	NTC 287	< 0,1 %
	% FFA	AOCS Ca 5a-40	< 0,1%
Reactores 1-5	% Humedad	ASTM E203	Reportar
	% FAME	TLC	95-97%
	Jabones (ppm)	AOCS Cc 17-79	Reportar
TK Decantador	% Humedad	ASTM E203	Reportar
	% FAME	TLC	Reportar
	Jabones (ppm)	AOCS Cc 17-79	Reportar
TK de Lavado	% Humedad	ASTM E203	Reportar
	% FAME	TLC	Reportar
	Jabones (ppm)	AOCS Cc 17-79	Reportar
TK de Almacenamiento	Humedad (ppm)	NTC 287	<500 ppm
	% FAME	TLC	> 96,5%
	Jabones (ppm)	AOCS Cc 17-79	0 ppm
	AV (mg KOH /g)	AOCS Ca 5a-40	< 0,5 mg KOH/g
	Contaminación Total	EN 12662	< 24 ppm
	Densidad 15 °C	ASTM D 1298	860-900 Kg/m3
	API 60°F	ASTM D 1298	Reportar

2.1.6.2 Control de calidad de producto terminado. El biodiesel después de pasar por proceso de purificación, se realiza una toma de muestras regulares en puntos determinados durante la cadena de producción y se someten al laboratorio. Posterior a esto se toma una muestra para ser enviada al laboratorio externo para la obtener un certificado de análisis el cual tiene otros factores evaluados, este documento se le entrega al comprador del producto. Al momento de finalizar el cargue se toman muestra y contra muestra, y se realiza la inspección de la apariencia. Se entrega la documentación al transportador, y una contra muestra. Se mantiene una contra muestra bajo custodia del productor en el caso de eventuales reclamos.

Figura 10. Diagrama de flujo de BIODIESEL DE LA COSTA S.A.S



2.2 VARIABLES QUE AFECTAN EL PROCESO

Mediante un diagnóstico que se realiza en la línea de producción de biodiesel se demuestra ciertos factores que determinan la formación de haze en el biocombustible, donde se evidencia la presencia de contaminantes poniendo como punto de referencia los tanques de almacenamiento, de igual manera en las muestras tomadas (Imagen 1) que están almacenadas.

Imagen 1. Muestras de Tanques de almacenamiento de B100 con presencia de Haze



Se identifican las variables que afectan esta problemática a través de estudios e investigaciones realizadas. Comprobando en la planta la formación de sedimentos se ven afectador lo siguientes factores:

2.2.1 Temperatura. La reacción de transterificación depende de la temperatura, esta se realiza dependiendo el aceite usado. El biodiesel es un combustible con deficiencia en el taponamiento de flujo a través de conductos y filtros de los motores diesel a temperaturas menos de 15°C, a medida que disminuye la temperatura las moléculas más saturadas del combustible empiezan a formar cristales. De igual manera esta cristalización es la formación de los haze que se ven afectados por temperaturas cercanas al punto de nube del aceite, tienen un intervalos de 15 a 18 °C. En la empresa se evidencia que a temperatura ambiente se propiciaba estos cristales pasado días de producción.

2.2.2 Tiempo. En la conversión el tiempo es uno de los factores más importantes, pues la conversión aumenta dependiendo el tiempo de reacción, a mayor tiempo se obtiene mayor conversión. En la formación de haze el tiempo es una de las variables significativas pues este se evidencia después de 24 horas de producido el biodiesel, en este período ya se logra completamente la decantación de los sedimentos por ello se perciben con mayor nitidez.

2.2.3 Acidez. La reacción completa de transterificación se necesita un valor menor al 3% de ácidos grasos (free fatty acid) FFA. Cuanta más alta es la acidez del aceite menor es la conversión produciendo jabones o glicerina. Además el exceso o deficiencia de catalizador pueden producir de jabones promoviendo la formación de sedimentos en el biodiesel.

2.2.4 Humedad. La presencia de humedad en el biodiesel disminuye de manera significativa el rendimiento en la reacción, pues el agua reacciona con los catalizadores generando la formación de jabones y componentes minoritarios que afectan la calidad del producto.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

La importación de realizar la caracterización de las materias primas es estar al tanto de las condiciones con las cuales entran al proceso de producción, y saber si cumple con las especificaciones establecidas para la elaboración del biodiesel, pues al no realizarse se podría ver afectado el producto final.

2.3.1 Aceite Vegetal

2.3.1.1 Ácidos grasos libres. Se determina mediante la norma AOCS ca 5a-40 ²² que es para aceites y grasas animales, el objetivo de esta norma describe dos titulométricos y uno potenciométrico. El experimento consiste en:

Reactivos: Se emplea alcohol etílico al 95% este le proporciona el color rosa definido, se debe neutralizar y se debe ajustar a la medida, el uso de solución indicadora es la fenolftaleína al 1% en 95 % del alcohol. Se titula con hidróxido de sodio NaOH de acuerdo con las especificaciones expuestas en la cuadro 2.

²² OFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICE OF THE AOCS. Determinación los ácidos grasos libres. AOCS Ca 5^a-40.1997

Cuadro 2. Especificaciones para la determinación de acidez.

RANGO Esterificación de ácidos grasos libres (FFA)	Muestra	Alcohol	Concentración
0,0 - 0,2	56,4 ± 0,2	50	0,1 N
0,2 – 1,0	28,2± 0,2	50	0,1 N
1 – 30,0	7,05 ± 0,05	75	0,25 N
30 – 50,0	7,05 ± 0,05	100	0,25-0,1N
50 -100,0	3,525 ± 0,001	100	1,0 N

Fuente: Norma AOCS ca 5a-40

Procedimiento: se debe calentar la muestra para que este en estado líquido, si es necesario, luego se mezclan los reactivos en un matraz. Se utiliza la tabla 2 para determinar la cantidad de muestra para diferentes gamas de ácidos grasos. Posteriormente se pesa la cantidad de muestra en un Erlenmeyer. Se añaden correspondientemente la cantidad de alcohol y se titula con hidróxido de sodio, agitando vigorosamente hasta la aparición del color rosa este permanentemente de la misma intensidad del alcohol neutralizado. El color debe persistir por 30 segundos.

Resultados y análisis: Los datos obtenidos se calcularon mediante la aplicación de la ecuación 1, y los datos se reportaron en la Tabla 1, los cuales muestran un valor de acidez bajo, demostrando la cantidad de ácidos grasos libres que no afectan la producción del biodiesel.

$$\% \text{ Acidez} = \frac{\text{ml de solución} \times N \times 25,6}{\text{g de muestra}}$$

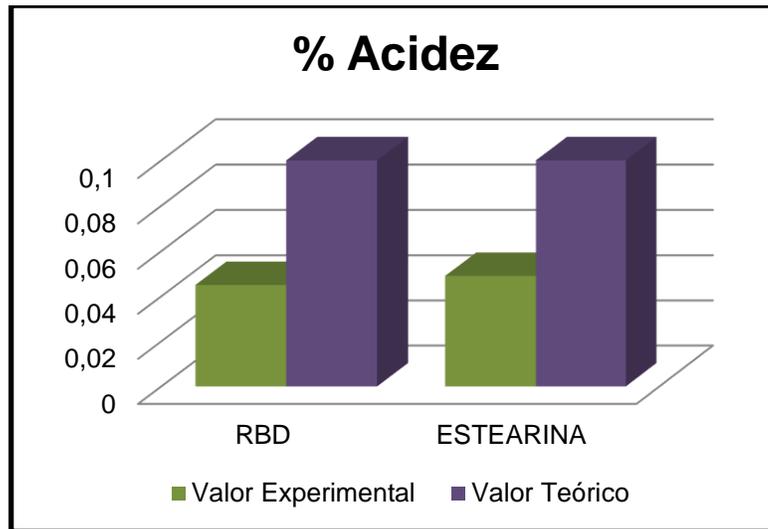
Ecuación 1. Porcentaje de acidez

Tabla 1. Acidez del aceite de palma refinado y estearina de palma.

% ACIDEZ			
TIPO DE ACEITE	Valor Experimental	Valor Teórico	Cumplimiento de la Norma
Aceite de Palma Refinado RBD	0,045	< 0,1	Si
Estearina de Palma	0,049	< 0,1	Si

Se puede evidenciar en la Gráfica 1, los valores del RBD y de la estearina, que se encuentra entre el rango establecido por la teoría el límite permitido es 0,1% de acidez. Los aceites analizados cumplen con los parámetros permitidos para la producción de Biodiesel

Gráfica 1. Acidez del aceite de palma refinado y estearina de palma.



2.3.1.2 Contenido de humedad.

Equipo: El contenido de humedad se determina en una balanza de humedad que tiene como referencia PRECISA X 60, esta balanza consiste en un humidímetro que permite determinar de manera rápida y fiable el contenido en humedad de sustancias líquidas, porosas y sólidas por un procedimiento de termogravimetría.

Procedimiento: Se toma una muestra de 5 g que se lleva a la balanza de humedad donde se registra el peso de la muestra antes de configurar la balanza y después de 10 minutos de calentamiento se obtuvo un valor de peso que se registra para obtención del cálculo.

Resultados y análisis: La proporción de humedad se determina a partir de la diferencia entre los valores antes y después del calentamiento, estos datos obtenidos se calcularon mediante la ecuación 2. La Tabla 2 muestra los resultados de las mediciones desarrolladas y la Gráfica 2 compara cada uno de los aceites analizados, donde se muestran los valores de humedad para los aceites que no sobrepasa el valor teórico cumpliendo con las especificaciones de producción de biodiesel.

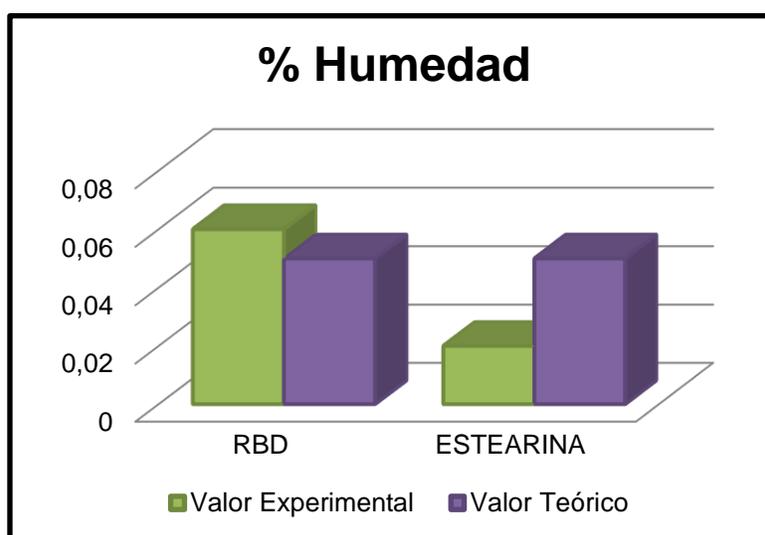
Ecuación 2. Porcentaje de humedad

$$\% \text{ Humedad} = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100$$

Tabla 2. Humedad del aceite de palma refinado y estearina de palma.

% HUMEDAD			
TIPO DE ACEITE	Valor Experimental	Valor Teórico	Cumplimiento de Norma
Aceite de Palma Refinado RBD	0,06	< 0,1	Si
Estearina de Palma	0,02	< 0,1	Si

Gráfica 2. Humedad del aceite de palma refinado y estearina de palma.



Las siguientes determinaciones se obtuvieron por medio de los vendedores de materia prima mediante un certificado de análisis (Anexo A) donde determinan:

2.3.1.3 Índice de Yodo. Se determina el grado de insaturación de una grasa siguiendo la norma NTC 283, que se expresa como el número de gramos de yodo absorbidos por 100 g de muestra. Este es el mejor método para clasificar los aceites, pues permanece casi inalterable por ligeros cambios en el estado del mismo, además, permite caracterizar la muestra dando una base para saber si es pura o se encuentra mezclada.²³

Reactivos: los reactivos son de grado analítico. Y el agua utilizada es agua de pureza equivalente, se usa yoduro de potasio al 15%, la solución almidón se mezcla a 10 g de almidón en 30 ml de agua en ebullición y se adiciona agua hasta

²³ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación de índice de yodo. NTC 283. Bogotá D.C. : ICONTEC , 1998.

completar 1000 ml. Para titular se utiliza tiosulfato de sodio con una concentración de 0,1 mol/l, y de solvente usado cloroformo. El reactivo Wijs tiene un contenido monocloruro de yodo en ácido acético.

Procedimiento: Se realiza una disolución de porción de ensayo en un solvente y la adición del reactivo Wijs. Posteriormente en un tiempo específico se adiciona yoduro de potasio y agua, se titula para liberar el yoduro con una solución de tiosulfato. Usando como solvente cloroformo. La muestra se debe calentar 10°C por encima del punto de fusión. Si la muestra es clara, en un matraz de 500 ml se agrega solvente de acuerdo como lo especifica la cuadro 3. Se adiciona 25 ml el reactivo Wijs, se tapa y se mantiene en un lugar oscuro durante un tiempo estimado. Luego se titula con solución normalizada de tiosulfato de sodio a 0,1 N hasta obtener coloración amarilla producida por la desaparición del yoduro. Se adiciona unas gotas de solución de almidón del 15% se continua titulado hasta que el color azul desaparezca. Al mismo tiempo se realizó la prueba para un blanco de referencia.

Cuadro 3. Especificaciones para determinación de yodo

Incidencia de yodo esperado g/100g	Masa de porción g	Volumen de solvente ml
< 1,5	15,00	25
1,5 – 2,5	10,00	25
2,5 – 5	3,00	20
5 – 20	1,00	20
20 – 50	0,40	20
(5)	0,20	20
100 – 150	0,13	20
150 – 200	0,10	20
La masa de la muestra puede ser tal que el exceso del reactivo de Wijs este entre 50% a 60 % de la cantidad adicionada.		

Fuente: (ICONTEC), Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.

Resultados y análisis: los resultados obtenidos se determinan mediante la ecuación 3, y se reflejan los valores en la Tabla 3, comparando lo obtenido anteriormente en la Gráfica 3 donde se evidencia que el índice de yodo del RBD y la Estearina están dentro del rango del valor teórico, cumpliendo con las especificaciones necesarias para la producción, sin generar insaturaciones en los aceites.

Ecuación 3. Índice de yodo

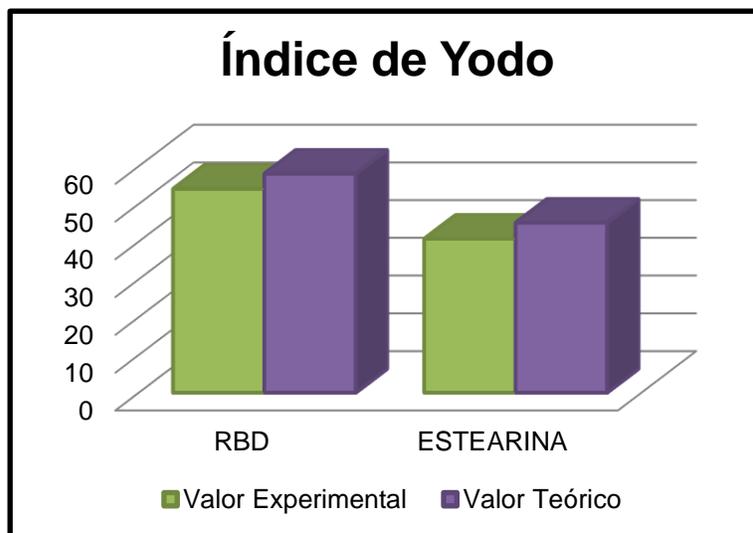
$$V.I. = \frac{12,69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m}$$

c = El valor numérico de la concentración de la solución del tiosulfato de sodio (mol/g).
 V_1 = El valor numérico en ml de solución de tiosulfato de sodio empleado en el blanco.
 V_2 = El valor numérico en ml de solución de tiosulfato de sodio usado para la muestra.
 m = El valor numérico de la masa de la porción de ensayo en gramos.

Tabla 3. Índice de yodo del aceite de palma refinado y estearina de palma.

Índice de Yodo (g12/100g muestra)			
TIPO DE ACEITE	Valor Experimental	Valor Teórico	Cumplimiento de la Norma
Aceite de Palma Refinado RBD	53,99	50,00 – 58,00	Si
Estearina de Palma	40,75	35,00 – 45,00	Si

Gráfica 3. Índice de yodo del aceite de palma refinado y estearina de palma



2.3.1.4 Punto de Fusión. Se determina el punto de fusión mediante la norma NTC 213 para aceites y grasas vegetales y animales²⁴. El punto de fusión (en tubos capilares abiertos), punto de desplazamiento de temperatura a la cual una cadena de grasa en un tubo capilar abierto comienza a ascender bajo las condiciones específicas en esta norma.

Equipo: Un tubo capilar de pared uniforme y abierta a los extremos con un diámetro interno de 1,0 mm -1,2 mm y diámetro externo de 1,3 mm a 1,6 mm. Un termómetro con división de 0,1 °C y 0,2 °C, baño de enfriamiento y sistema de calentamiento.

Procedimiento: La muestra se calienta a 10 °C por encima de su punto de fusión, si la muestra es clara se continua con el procedimiento. Donde se funde una porción a una temperatura entre 5 °C a 10°C por encima del punto de fusión esperado y a la cual la muestra está totalmente fundida. Se sumerge dos tubos capilares en la muestra fundida hasta que se obtiene en la columna de 10 mm \pm 2 en cada tubo, seguidamente se saca y se seca con material absorbente. Se espera que se enfríen las columnas de grasas (sucede instantáneamente) en el fondo del capilar con contenido de muestra, se presiona contra una pieza de hielo, hasta que se solidifica la grasa. Posteriormente se ubican los capilares llenos al baño de enfriamiento a una temperatura aproximada de - 4°C manteniéndose por 5 min. Cuando se inicia el calentamiento se regula incrementando 1°C/min. Para obtener la determinación se registra para cada tubo capilar la temperatura a la cual la muestra empieza a ascender y el promedio de las lecturas de certificados desde junio hasta diciembre del 2015 fue el resultado de la prueba.

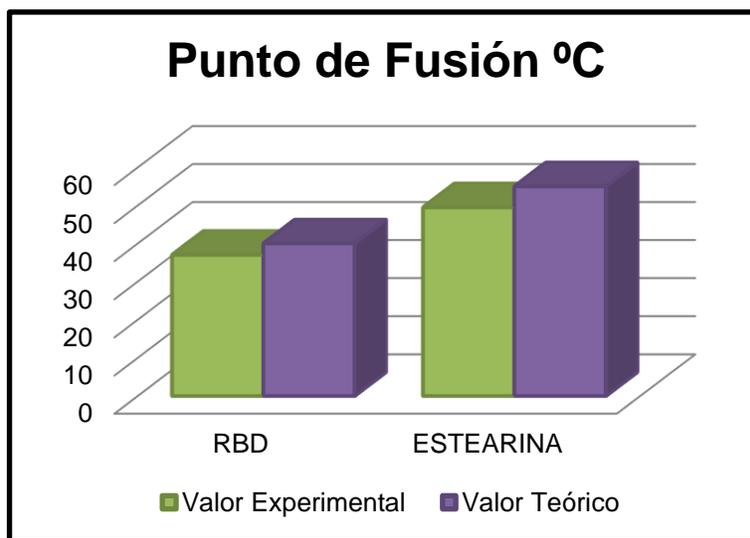
Resultado y análisis: Los valores fueron obtenidos y evaluados en el laboratorio Gradesa S.A. en Ciénaga Magdalena a una temperatura ambiente de 32 °C, los valores resultantes se registran en la tabla 4 y la Gráfica 4, muestra las variaciones del punto de fusión en los aceites evaluados, los parámetros de dicha propiedad se encuentra dentro de los establecidos por la norma.

²⁴ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS . Grasas y aceites vegetales y animales. determinación del punto de fusión (punto de deslizamiento). NTC 213. Bogotá : ICONTEC, 2013.

Tabla 4. Punto de fusión del aceite de palma refinado y estearina de palma.

Punto de Fusión °C			
TIPO DE ACEITE	Valor Experimental	Valor Teórico	Cumplimiento de la Norma
Aceite de Palma Refinado RBD	37,0	30,00 – 40,00	Si
Estearina de Palma	49,5	45,00 – 55,00	Si

Gráfica 4. Punto de fusión del RBD y estearina de Palma.



2.3.2 Alcohol. El alcohol metílico es suministrado por la empresa C.I ACEPALMA es la encargada de la importación de este producto para el proceso de biodiesel. En la tabla 5 se presenta las pruebas que fueron realizadas por el laboratorio SGS en la ciudad de Cartagena, evaluadas por el proveedor con el fin de garantizar la calidad del producto. En el Anexo A se encuentran en detalle el reporte del análisis hecho por la empresa SGS de Colombia S.A.

Tabla 5. Valores de certificado de calidad del metanol

Metanol			
Propiedades	Resultado	Límite	Método ASTM
Contenido de agua (%WT)	0,032	0,100 máx.	E 203-08
Gravedad específica	0,7927	0,7910-0,7930	D 891
Densidad a 20 °C kg/l	0,7904	Reportar	D1296
Color Pt-Co	5	5 máx.	D1209
Acidez mg/kg	17	30 máx.	D1613
Impurezas carbonizables (APHA)	10	30 máx.	MA 251
Tiempo de permanganato (Min)	Paso	60 mín.	D 1363-06

Fuente: Acepalma, Reporte de análisis de SGS de Colombia S.A.

Como parámetro para la planta de producción se requiere un valor de humedad por debajo de las 100 ppm, para que de esta forma no se afecte el producto final

2.3.3 Catalizador. Se utiliza un catalizador homogéneo, que proporciona una ventaja en el proceso y es su alta velocidad de reacción, y que presenta moderadas condiciones de presión y temperatura. Es suministrada por la empresa DISINCO LTDA, en la Tabla 6 se muestra las pruebas evaluadas por la distribuidora con el fin de certificar y garantizar la calidad del producto, por medio de procesos fisicoquímicos para obtener dichas especificaciones. En el Anexo B se presenta el certificado original del catalizador.

Tabla 6. Valores de certificado de metilato de sodio solución 30%

Metilato de Sodio			
Propiedad	Resultado g/100g	Limite g/100g	Metodo
Total NaOCH₃	30,09	29,50 – 31,00	Titulación de ácido
NaOCH₃	30,00	28,90 – 31,00	Determinar
H₂O	0,03	Max. 0,20	Titulación de K.F.
NaOH	0,07	Max. 0,20	Determinar
NA₂CO₃	0,10	Max. 0,10	Titulación de ácido
CH₃OH	69,93	69,00 – 70,70	Determinar

Fuente: DISINCO LTDA, Barranquilla.

En el proceso de reacción de transterificación se requiere que el catalizador tenga menos de 1000 ppm de humedad y una concentración de metilato del 30%, para que logre acelerar la reacción de transterificación.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE B-100

Es necesario la caracterización de biodiesel recién producido y con 60 días de producción para poder obtener la presencia de contaminantes producidos antes y después. Se envía el biodiesel al laboratorio INSPECTORATE con el fin de realizar los análisis pertinentes para la caracterización del producto (Anexo B).

2.4.1 Densidad. Se realiza por medio del método de aerómetro, que consiste en tener la muestra a una temperatura específica y se deposita en un probeta a la misma temperatura, se introduce el aerómetro en la muestra y se deja estabilizar, una vez alcanza el equilibrio térmico se toma la lectura del aerómetro. Si es necesario se coloca la probeta en baño a temperatura constante para evitar variaciones durante la experimentación.

La densidad del biodiesel depende de su composición, siendo mayor al disminuir el largo de la cadena y aumentar el número de dobles enlaces, dependiendo su pureza, y disminuyendo los contaminantes de baja densidad como el metanol o gomas²⁵. La densidad es medida a 15°C para los combustibles, los resultados se muestran en la Tabla 7 y se comparan en la Gráfica 5 demostrando los valores experimentales se encuentran entre el rango de los valores teóricos, sin existir diferencia significativa entre los biodiesel evaluados.

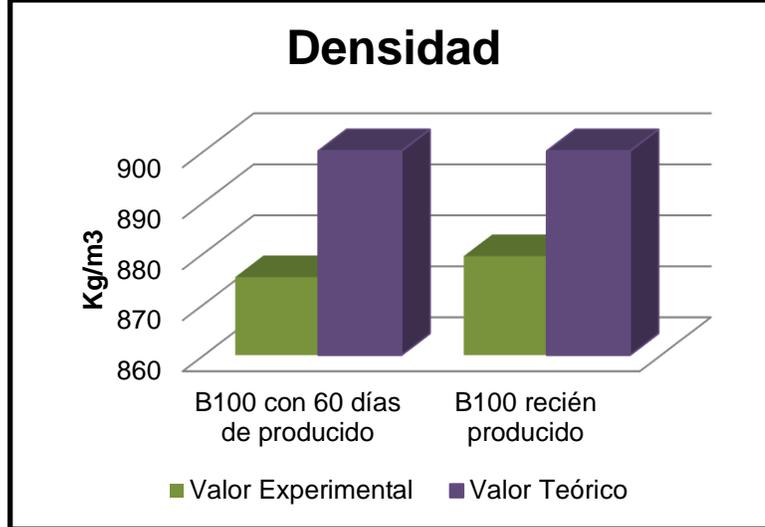
Tabla 7. Densidad de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Densidad (kg/m³)			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ²⁶	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	875,3	860-900	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	879,4	860-900	Si

²⁵ FREEDMAN, B, et al. Variables Affecting the Yields of Fatty Ester from Transesterified vegetable Oils. En: JAOCS. Mayo, 1984. Vol. 61.

²⁶ HOOKEY, Gordon J. Standard test method for density and relative density of liquids. ASTM D4052. Washington D.C. : ASTM STANDARD, 1984.

Gráfica 5. Densidad de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



2.4.2 Punto final de Ebullición. El punto final de ebullición se realizó de acuerdo con la Norma ASTM D-86, el método consiste en proveer una medida de volatilidad del combustible, la presencia de altos puntos de ebullición puede reducir significativamente el grado de formación de combustión sólida.

En una muestra de 100 ml se destila bajo condiciones prescritas para un grupo determinado. La destilación se realiza por lotes a presión ambiente en condiciones diseñada para proporcionar una placa de fraccionamiento teórico. Las lecturas de temperatura y volúmenes condensador se hacen en función a los datos del volumen del residuo las pérdidas de este.

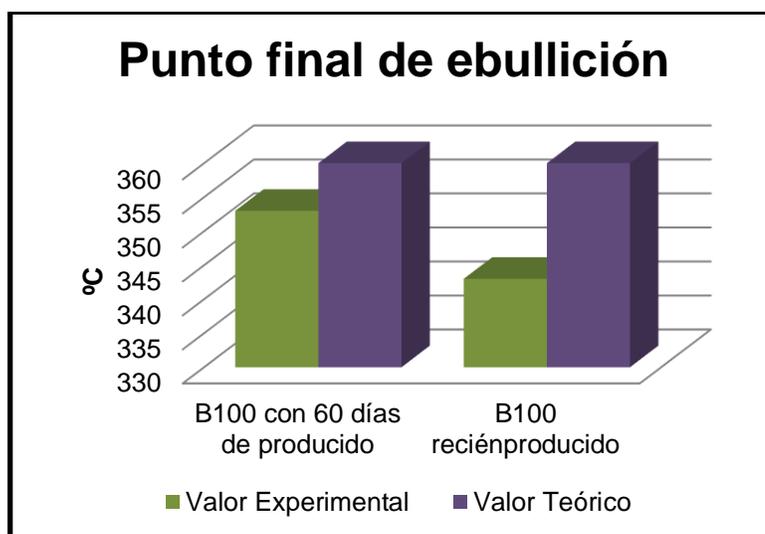
La destilación como características de hidrocarburos y combustibles tiene un efecto significativo en la seguridad y el redimiendo especialmente en combustibles y disolventes. El intervalo de ebullición da información sobre la composición, las propiedades y el comportamiento del combustible durante el almacenamiento y el uso.

Se observa en la Tabla 8 y en la Gráfica 6 los resultados obtenidos con esta prueba, dando explicación a que esta propiedad cumple con lo establecido en la norma en los dos tipos de biodiesel varía 10 grados de diferencia con respecto uno del otro.

Tabla 8. Punto final de ebullición de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Punto final de ebullición °C			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ²⁷	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	353,0	360 max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	343,0	360 max	Si

Gráfica 6. Punto final de ebullición de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



2.4.3 Viscosidad cinética. La viscosidad determina por medio de la Norma ASTM D-445 definida como la resistencia a fluir, cuando se encuentra bajo el efecto de la gravedad, se usa para líquidos transparentes y opacos. Este método radica en medir el tiempo que toma un volumen del líquido en fluir por gravedad a través de un viscosímetro calibrado de tipo capilar de vidrio a una determinada temperatura.²⁸

Se toma determinada cantidad de muestra y se coloca en el viscosímetro, introduciendo en un baño termostatizado a 40°C. Se pone un tapón en uno de los extremos del viscosímetro con el fin de que la muestra no fluya. Por un período de

²⁷ *Ibíd.*, p. 18

²⁸ SÁNCHEZ, Iris y HUERTAS, Karina. *Op. Cit.*, p 59.

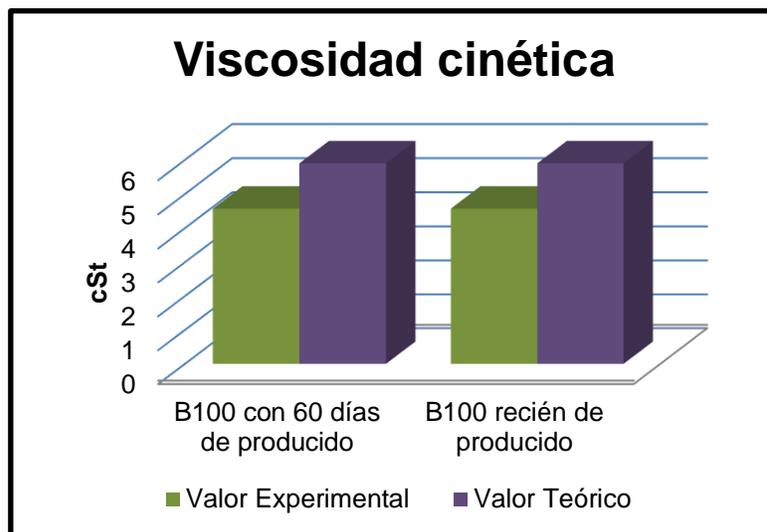
15 minutos se deja estabilizar la temperatura. Consecutivamente se quita el tapón permitiendo que el líquido fluya entre los dos niveles registrando el tiempo. El valor es relacionado con el obtenido por un líquido cuya viscosidad es conocida. En la norma anteriormente mencionada (ASTM D-445) se establece que la lectura no debe ser menor a 200 segundos.

Se demuestra por medio de la Tabla 9 y la Gráfica 7, varía un 0,001 cSt entre el biodiesel que tiene 60 días tiempo de producido y el biodiesel recién producido, de la misma forma los dos se encuentran en el intervalo propuesto por la norma.

Tabla 9. Viscosidad cinética de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Viscosidad cinética cSt			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ²⁹	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	4,673	1,9-6,0	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	4,672	1,9- 6,0	Si

Gráfica 7. Viscosidad cinética de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



²⁹ STANDARD AMERICAN NACIONAL. Standard test method for cinematic viscosity of transparent and opaque liquids. ASTM D445. Washington D.C. : ASTM STANDARD, 1970.

2.4.4 Contenido de humedad. Se establece por medio de la Norma ASTM E-203, realizando la medida por medio del método de Karl Fisher (KF) para la valoración volumétrica para la determinación libre de agua y agua deshidratación. El proceso consiste en una muestra de máximo de 100 mg de agua se disuelve o se dispersa en el líquido y se titula con reactivo KF que consiste en yoduro, dióxido de azufre y metanol como disolvente por oxidación electroquímica. El punto final de titulación se determina con un electrodo de platino que detecta un cambio brusco en la resistencia de las células cuando el yodo se reduce por el dióxido de azufre en presencia de agua.³⁰

El biodiesel es un combustible higroscópico absorbe agua hasta más de 40 veces que el diésel. Por eso en los tanques de almacenamiento, se puede formar agua por medio de condensación de acuerdo con las condiciones de manipulación y transporte del combustible. En el biodiesel, el agua puede estar en cantidades pequeñas estando disueltas o en partículas en suspensión. Se demuestra por medio de la Tabla 10 y la Gráfica 8 que el biodiesel con 60 días de producido contiene 39 mg/kg más de agua debido a la absorción de agua por ser higroscópico, de esta forma está al límite del valor teórico.

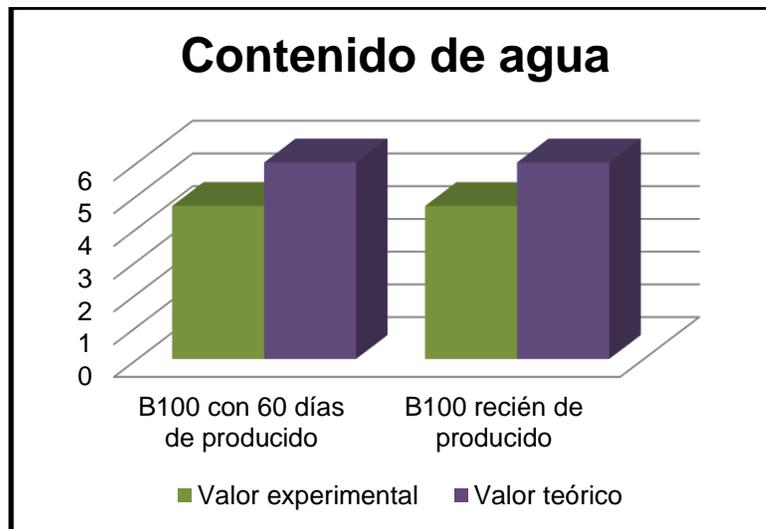
Tabla 10. Contenido de agua de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de agua (mg/kg) ppm			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³¹	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	499	500 max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	460	500 max	Si

³⁰ STANDARD AMERICAN NACIONAL. *Determination of Water Volumetric Karl Fisher Titration*. Conshohocken : ASTM E203, Standard Test , 2008.

³¹ Ibid., p. 5.

Gráfica 8. Contenido de agua de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



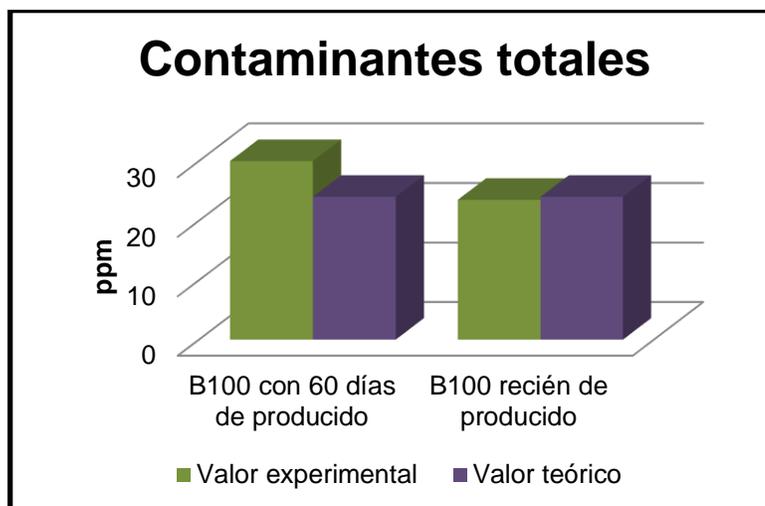
2.4.5 Contaminantes totales. La contaminación total de combustible es la medida del material insoluble después de la filtración. Se calienta la muestra a 40 °C y posteriormente se usa un filtro de 0,8 µm estandarizado de celulosa. Las muestras de FAME con altas cantidades de materiales insolubles tienden a causar taponamiento en los tanques de almacenamiento, adicionalmente taponan los filtros de los motores y las bombas de inyección. Las concentraciones de jabones y de sedimentos son los asociados a que existen concentraciones altas de contaminación total. Se determina por medio de la Norma EN 12662-08.

Mediante esta prueba se confirma el postulado (Ver sección 1.3) de los contaminantes de biodiesel, se forman con el paso de los días de producido, y de esta manera se muestra en la Tabla 11 y Gráfica 9 la problemática de calidad del producto, por consiguiente el biodiesel con 60 días de producido sobrepasa el valor teórico 6 mg/kg y el biodiesel recién producido se encuentra al límite de la Norma.

Tabla 11. Contaminantes totales de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contaminantes totales (mg/kg) ppm			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³²	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	>30	24 Max	No
B100 RECIÉN PRODUCIDO	23,5	24 Max	Si

Gráfica 9. Contaminantes totales de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



2.4.6 Índice de yodo. El índice de yodo mide las insaturaciones del biodiesel, la cantidad de I_2 necesario para saturar la muestra de 100 g. La muestra es diluida con solvente que contiene ácido acético y ciclohexano reacciona con el reactivo Wijs y se deja una hora en la oscuridad. Seguidamente se titulan las muestras con tiosulfato de sodio, luego se adiciona agua y solución de KI se utiliza almidón como indicador. Para los cálculos es necesario comparar la muestra con un blanco. La norma internacional que se usa para determinar el índice yodo es EN 14111.

El valor experimental del índice de yodo no se ve afectado con el tiempo de producido el combustible, en la Tabla 12 y Gráfica 10 se comprueba que el tiempo de de producción de los B100 no afecta significativamente, en una diferencia de

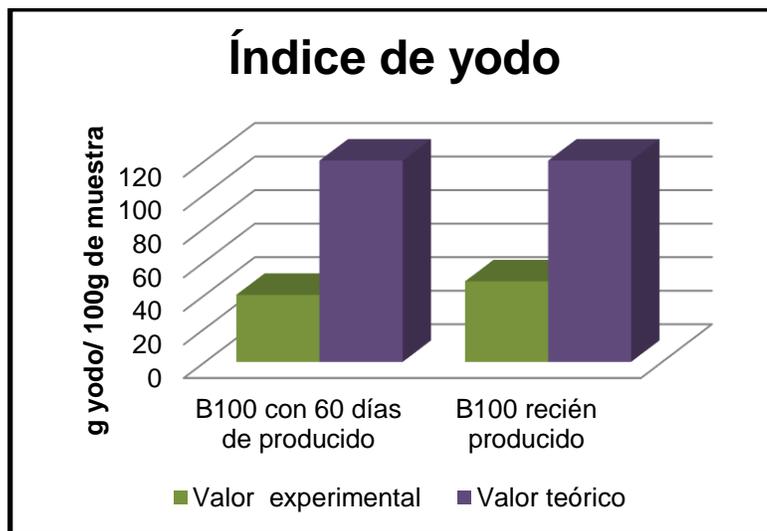
³² STANDARD EUROPEA. Determinación de la contaminación total en destilados medios, combustibles diésel y ésteres metílicos de ácidos grasos. EN 12662, 2014.

0,8 g/100g, estableciendo que el biodiesel obtenido se encuentra dentro de a la norma, lo que hace a este un biocombustible aceptable.

Tabla 12. Índice de yodo de B100 con días de producido y B100 recién producido.

Índice de yodo (g yodo/100g muestra)			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³³	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	40	120 Max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	48	120 Max	Si

Gráfica 10. Índice de yodo de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



2.4.7 Contenido de glicerol libre y total. Se determina con la norma ASTM D 6584 el contenido de glicerol libre por medio de cromatografía de gases, el glicerol total se calcula por medio de la contribución del glicerol libre y de la cantidades de mono-, di- y triglicéridos.

Los altos niveles de glicerol causa inconvenientes en depósito de inyectores, esto sucede por los compuestos inorgánicos y jabones que se retienen en la glicerina. Los resultados de la glicerina libre se muestran en la Tabla 13 y en la Gráfica 11,

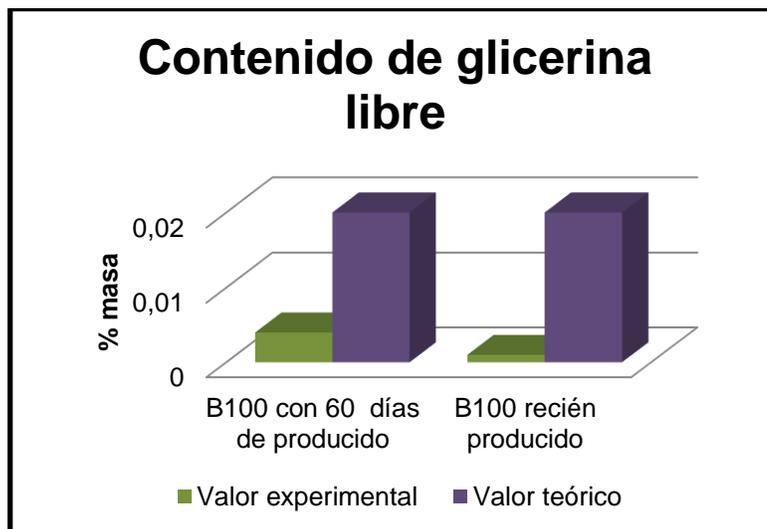
³³ STANDARD EUROPEAN. Method for the determination of the Iodine Value in B100 biodiesel. UNE-EN 14111, 2003.

donde se observa el bajo menor al 0,005 % de masa de glicerina libre de las dos muestras estando por debajo del valor teórico establecido por la norma.

Tabla 13. Contenido de glicerina libre de B100 con días de producido y B100 recién producido.

Contenido de glicerina libre %masa			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³⁴	Cumplimiento de la Norma
B100 CON DÍAS DE PRODUCIDO	0,004	0,02 max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	<0,001	0,02 Max	Si

Gráfica 11. Contenido de glicerina libre de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



³⁴ AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel*. ASTM D6584, 2013.

2.4.7.1 Contenido de mono-, di-, triglicéridos. Se determinan simultáneamente por medio de cromatografía gaseosa, con una columna con resistencia a alta temperatura con composición no polar como fase estacionaria. El cromatógrafo debe contar con un inyector “on column” para una buena introducción de los triglicéridos. Se utilizan dos patrones internos para calibrar la columna y los análisis, el primero es el 1, 2,4- butanotriol para calibrar y determinar el glicerol, el segundo es 1, 2,3-tricaprinoilglicerol (tricaprina) detecta y analiza el contenido de mono-, di y triglicéridos. Las muestras tomadas son derivatizada con –metil-N-trimetilsilil-trifluoracetamida (MSTFA) que mejora las propiedades cromatografías de los glicéridos a analizar.

Los resultados obtenidos por la prueba de glicerina libre se obtiene el contenido de monoglicéridos (Tabla 14 y Gráfica 12) donde se observa el valor experimental del B100 con días de producido tiene mayor un 0,083% en masa de contenido de mono lo que representaría un incremento del 0,1% aprox.³⁵ en masa en la formación de contaminantes siento este un co-factor que afecta al haze de biodiesel. De igual forma los dos tipos de biodiesel están cumpliendo con requerimientos de la norma.

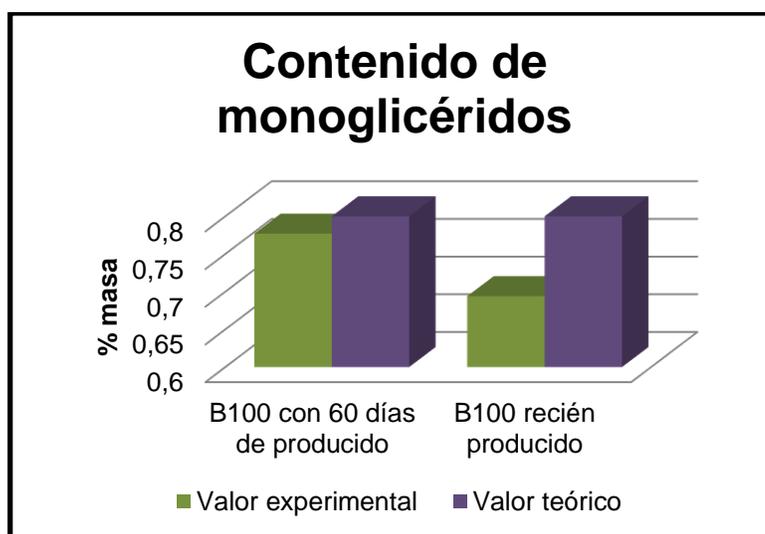
Tabla 14. Contenido de monoglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de monoglicéridos %masa			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³⁶	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	0,777	0,8 max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	0,694	0,8 Max	Si

³⁵ NA-RANONG, Duangkamol y KITCHAIYA, Prakob. *Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage*. Thailand : Elsevier Ltd., 2014.

³⁶ AMERICAN STANDARD TEST METHOD. Op. cit., p.10.

Gráfica 12. Contenido de monoglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



También se obtienen resultados de los diglicéridos (Tabla 15 y Gráfica 13) y de triglicéridos (Tabla 16 y Gráfica 14) estos se encuentran en menor proporción del 0,2 % masa en el biodiesel. Existe una diferencia despreciable menor al 10% entre los biodiésel evaluados, el valor experimental es menor en el B100 con 60 días de producido, esto es causado por el mayor contenido de contaminantes totales presenciándose en la cantidad de di- y triglicéridos.

Tabla 15. Contenido de diglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de diglicéridos %masa			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³⁷	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	0,175	0,2 Max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	0,200	0,2 Max	Si

³⁷ AMERICAN STANDARD TEST METHOD. Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel. ASTM 6584, 2013.

Gráfica 13. Contenido de diglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

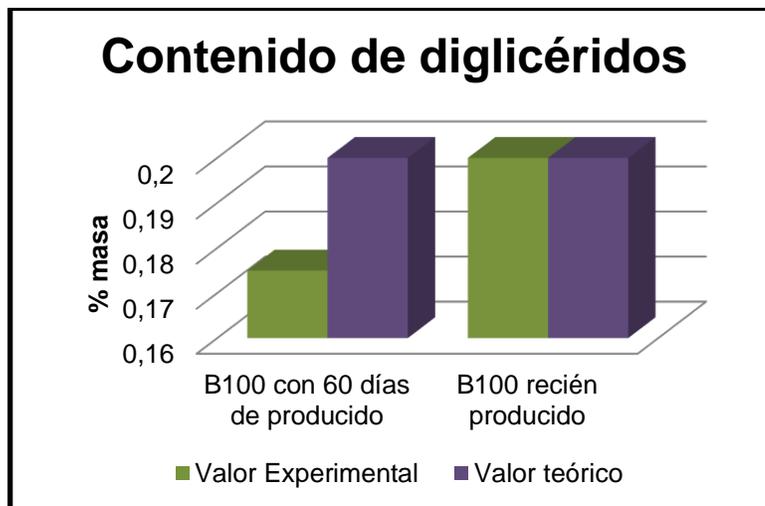
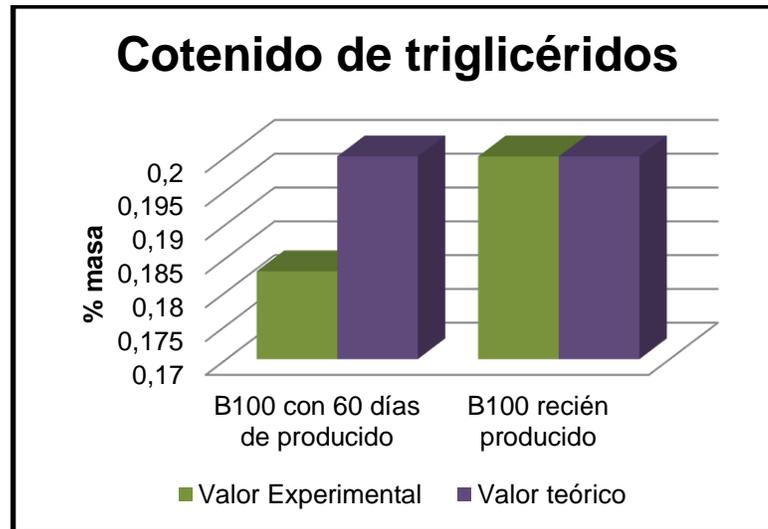


Tabla 16. Contenido de triglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de triglicéridos %masa			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ³⁸	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	0,183	0,2 Max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	0,200	0,2 Max	Si

³⁸ Ibid., p. 12.

Gráfica 14. Contenido de triglicéridos de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



2.4.8 Contenido de metanol. La Norma EN 14110 se utiliza para determinar el contenido de metanol calentando las muestras a 80 °C en viales herméticamente sellado para evaporar el metanol que se encuentra presente en el biodiésel. Por medio de cromatografía gaseosa (CG) se analiza un volumen de fase gaseosa, se usa 2- propanol como patrón interno. El metanol libre de FAME se usa como referencia para obtener la curva de calibración.

El metanol usado para la reacción de transterificación es más soluble en el glicerol que en el biocombustible por lo que es eliminado por medio de la separación del glicerol. No obstante después de la separación queda un porcentaje casi de 2-4% de alcohol que permanece en el éster. El contenido de metanol en el biodiesel no altera las funciones de biocombustible, pero afecta de manera parcial el punto de ignición, la viscosidad, densidad y a su vez puede causar corrosión en presencia de zinc y aluminio³⁹.

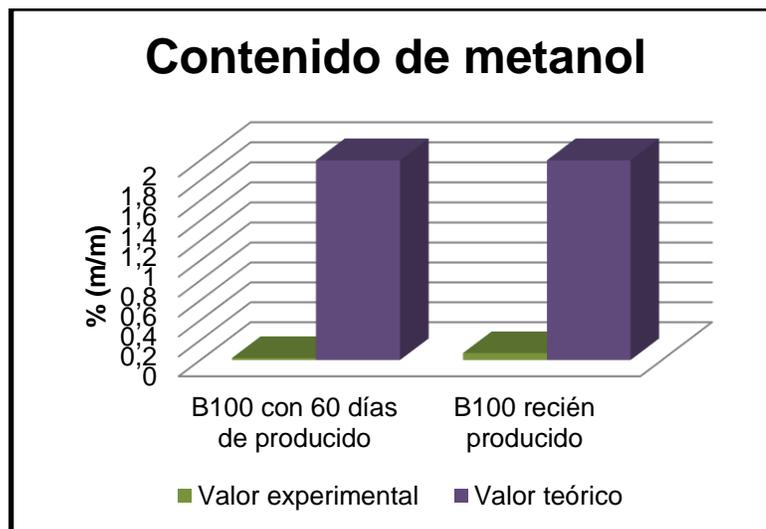
Los valores establecidos por la norma son cumplidos con el contenido de metanol en el combustible, como se muestra en la Tabla 17 y en la Gráfica 15, y se confronta los valores experimentales del B100 con días de producido este tiene un valor más pequeño dado que pudo llegar a evaporarse con el tiempo de reposo del biodiesel (60 días) y por eso el valor del el B100 recién producido aumenta un 0,05 %.

³⁹ AVELLANEDA, Fredy. Op. cit., p. 6.

Tabla 17. Contenido de metanol de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de metanol (% m/m)			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico ⁴⁰	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	0,02	0,2 Max	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	0,07	0,2 Max	Si

Gráfica 15. Contenido de metanol de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



⁴⁰ STANDARD EUROPEAN. Determination of Methanol Content in Pure Biodiesel. EN 14110.

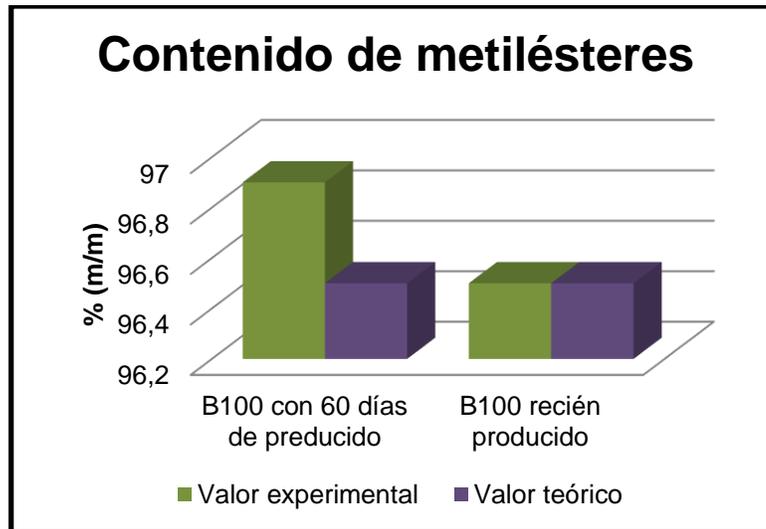
2.4.9 Contenido de metilésteres. De acuerdo con la norma EN 14103 este parámetro indica la pureza del biodiésel. Cuando el contenido está por debajo de lo establecido por la norma (<96,5%masa) demuestra que las condiciones de reacción no son adecuadas para el fin que se destina, el cual es obtener un B100 con los parámetros de calidad, también se ve afectado por presencia de contaminantes como: alcohol, catalizador, glicéridos, metales, tocoferoles, fosfolípidos, esteriglucósidos entre otros.

Para determinar los metilésteres se usa cromatografía gaseosa con una columna de composición polar como fase estacionaria. Se separan de acuerdo a la longitud de las cadenas de carbono y el número de enlaces dobles. Se utiliza como patrón interno metilheptadecanoato al 99,5 % de pureza. En la norma considera los esteres contenidos entre el miristato (C14:0) y el metil éster del ácido nervónico (C24:1). Se comprueba mediante la Tabla 18 y la Gráfica 16 la composición original del aceite después de la transterificación, se denota que el que tiene 60 días de producido tiene un menor porcentaje (0,4%) de Metilésteres, por lo que tiene mayor proporción de contaminantes expuestos en la sección 2.4.5, se compara con el otro tipo de B100 siendo su valor es explicativo con respecto a la menor cantidad de contaminantes presentes en el combustible.

Tabla 18. Contenido de metilesteres de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.

Contenido de metilésteres (% m/m)			
TIPO B100	Valor Experimental	Valor Teórico	Cumplimiento de la Norma
B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	96,5	96,5 min	Si
B100 RECIÉN PRODUCIDO	96,9	96,5 min	Si

Gráfica 16. Contenido de metilésteres de B100 con 60 días de producido y B100 recién producido.



En la siguientes cuadros (4-5) se realiza un resumen de la caracteriza con de la materia prima y las dos muestras de biodiesel evaluados a diferentes tiempo de producción, con el fin de ver de forma clara los resultados obtenidos de manera experimental comparando los valores con los teóricos expuestos por cada norma.

Cuadro 4. Resumen de resultados de caracterización de aceite vegetal

PRUEBA	VALORES	ACEITE DE PALMA REFINADO (RBD)	ESTEARINA DE PALMA
% ACIDEZ	V. Experimental	0,045	0,049
	V. Teórico	<0,1	< 0,1
Contenido de Humedad %	V. Experimental	0,06	0,02
	V. Teórico	< 0,1	< 0,1
Índice de Yodo	V. Experimental	40,75	53,99
	V. Teórico	35,00-45,00	50,00-58,00
Punto Fusión (°C)	V. Experimental	37	50
	V. Teórico	30,00-40,00	45,00-55,00

Cuadro 5. Resumen de resultados caracterización de biodiesel

PRUEBA	VALORES	B100 CON DÍAS DE PRODUCIDO	B100 RECIÉN PRODUCIDO
Densidad (kg/m ³)	V. Experimental	875,3	879,4
	V. Teórico	860,0-900,0	860,0-900,0
P. final de fusión (°C)	V. Experimental	353	343
	V. Teórico	360 máx.	360 máx.
Viscosidad cinética (cSt)	V. Experimental	4,673	4,672
	V. Teórico	1,9-6,0	1,9-6,0
Contenido Humedad (ppm)	V. Experimental	499	460
	V. Teórico	500 máx.	500 máx.
Contaminantes Totales (ppm)	V. Experimental	>30	23,5
	V. Teórico	24 máx.	24 máx.
Índice de Yodo (g yodo/100g muestra)	V. Experimental	40	48
	V. Teórico	120máx.	120máx.
Contenido Glicerina libre (%masa)	V. Experimental	0,004	< 0,001
	V. Teórico	0,02 máx.	0,02 máx.

Cuadro 5. (Continuación) Resumen de resultados caracterización de biodiesel

PRUEBA	VALORES	B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO	B100 RECIÉN PRODUCIDO
Contenido monoglicéridos (%masa)	V. Experimental	0,777	0,694
	V. Teórico	0,8 Máx.	0,8 Máx.
Contenido diglicéridos (%masa)	V. Experimental	0,175	0,2
	V. Teórico	0,2 máx.	0,2 máx.
Contenido triglicéridos (%masa)	V. Experimental	0,183	0,2
	V. Teórico	0,2 máx.	0,2 máx.
Contenido de Metanol	V. Experimental	0,02	0,07
	V. Teórico	0,2 máx.	0,2 máx.
Contenido de Metilésteres	V. Experimental	96,5	96,9
	V. Teórico	96,5	96,5

En el capítulo descrito se evidenciaron las condiciones actuales de producción y calidad en la empresa, permitiendo evaluar las condiciones obtenidas donde se definieron las variables causales del problema. De esta manera se rectificó un procedimiento en la línea de producción adecuado, con excepción en la etapa de purificación del producto, por consiguiente presenta falencias en el área de filtración y secado, comprobando mediante una caracterización de materia prima y de biodiesel que se debe incluir un proceso dentro de la fabricación del combustible; por medio de la caracterización de materia prima se indicaron las condiciones a las que entra son adecuadas según las normas anteriormente mencionadas (sección 2.3), sin requerir un proceso de pretratamiento de aceite vegetal.

3. PLANTEAMIENTO Y SELECCIÓN DE ALTERNATIVAS DE DISMINUCIÓN DE LOS SEDIMENTOS (Haze)

En este capítulo se presentan los diferentes procesos en los cuales se disminuyen significativamente los sedimentos en el Biodiesel. Se plantean las alternativas de acuerdo con las características del producto, y de las condiciones económicas y de infraestructura de la empresa. Se selecciona las alternativas más factibles técnicamente a nivel laboratorio e industrial.

3.1 METODOS DE DISMINUCIÓN DE HAZE

3.1.1 Filtración en Frío. Formada la precipitación, es necesario separarlos del líquido, para ello se puede utilizar la técnica de filtración. La filtración permite separar los sólidos que están presentes en una fase fluida en función de su tamaño de partícula, haciendo pasar a través de un medio poroso dicho fluido. Esto es posible gracias a que los poros del filtro son más pequeños que las partículas a separar, de forma que en el medio filtrante queden retenidos los sólidos pasando solo el líquido. Se consta de dos maneras de que el líquido atraviese el medio filtrante, por acción de gravedad o aplicando vacío por medio de una bomba en el filtro, facilitando el paso del fluido por el medio filtrante, a esto se le denomina filtración de vacío.

Se han realizado diversos estudios y patentes⁴¹ donde recomiendan para la eliminación de contaminantes e impurezas de biodiesel el proceso de filtración en frío adicionando esta etapa al proceso de producción normal del biodiesel Figura 10. La etapa de enfriamiento consiste en enfriar el biodiesel por medio de un sistema de intercambiadores de calor.

“El biodiesel producido sale con una temperatura aproximada de 143 °C y se quiere reducir aproximadamente entre 18 y 4 °C. En la primera fase de enfriamiento se reduce de 143 °C a una temperatura que oscila entre 105 - 93 °C mediante transferencia de calor en una corriente de alimentación stripper; en la segunda fase se utiliza un intercambiador de calor de agua para reducir la temperatura que se encuentre aproximadamente 99 °C hasta 30 °C mediante la transferencia de calor en un bucle de recirculación de agua refrigerante. En la tercera etapa se requiere mucho más refrigerante para disminuir aun más la temperatura teniéndola en 30 °C llevándola alrededor de 24-18 °C, usando como

⁴¹ MECHELEN, Marc Kellens. Process for producing biodiesel with improved filtration characteristics and biodiesel thus produced. US 2009/0158640 A1 23 de December de 2008.

refrigerante solución de glicol y agua. Por último la temperatura no debe ser inferior de 4°C para que las grasas naturales saturadas no se cristalicen”.⁴²

Obtenido el biodiesel frío se pasa a un tanque de reposo donde se debe dejar un tiempo determinado para permitir que las impurezas o contaminantes se solidifiquen y precipiten en forma de partículas. El tiempo de residencia en este tanque es cercano a una hora a hora y media, esto depende según el grado de pureza y la cantidad del producto. El volumen del biodiesel se puede aislar o refrigerar para mantener su temperatura.

Luego que se forman los sedimentos se transfiere al filtro, es necesaria la presencia de absorbente, sirviendo como ayudante en la etapa de filtrado agregando aproximadamente de 0,1-0,25% en peso de biodiesel agregándose de acuerdo a factores como el grado de filtración y el costo. Una de las más utilizadas y económicas son las tierras diatomeas, se caracterizan por su alta porosidad de hasta un 85% de volumen de la tierra está formada por minúsculos poros, teniendo alta capacidad de adsorción hasta un 100% de su peso en líquido⁴³.

Existen distintos materiales de filtración están, el sílice posee diversos tamaños, es inerte y químicamente activo, la arcilla tales como ácido de arcilla decolorada activada, células, depósitos volcánicos molidos, minerales de todo tipo incluyendo la perlita y silicato de magnesio.

El biodiesel pasa a un tanque agitador donde se mezcla con los sedimentos y las tierras diatomeas en suspensión. Pasando la niebla de biodiesel se lleva al siguiente tanque donde es retirado los contaminantes e impurezas por medio de un separador de partículas, estando conectados a una ventilación externa, produciéndose gotas de niebla que pueden estar presentes en los gases de escape de aire que ventilan al filtro y saliendo por la parte inferior del tanque una torta de secado.

Después la suspensión del biodiesel se canaliza a un filtro de hojas para eliminación de partículas. En este el filtro de hoja de malla que se conectan similar a la etapa de filtración, se pueden utilizar otros tipos de filtro como: filtro de presión, filtros de presión horizontal o prensas de filtros. El material filtrante o tierras diatomeas se le adiciona de 0,1-0,25% en peso de la alimentación del biodiesel, funcionando aproximadamente de 4 a 12 horas antes de requerir limpieza. Posteriormente el producto biodiesel finaliza el paso por el filtro anteriormente mencionado se puede determinar la calidad de este, de no contar con las especificaciones se puede redirigir a mezclar con el material filtrante.

⁴² DANZER, Myron Francis y Renewable Energy Group. Biodiesel cold filtration process. EP 1 829 853 A2 Estados Unidos, 05 de Septiembre de 2007.

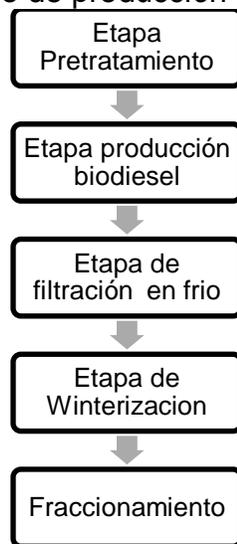
⁴³ MECHELEN, Marc Kellens. Op. cit., p. 5.

Otros equipos de filtración tal como carbón, carbón activado, tela o tejido (hecho de materiales naturales o sintéticos) y perlas de resina de intercambio iónico.

La etapa de filtración inicial se llevó a cabo durante aproximadamente 6 horas a una tasa de 540 libras/minutos con el fin de dar lugar a aproximadamente 197.000 libras de producto biodiesel se alimenta a la filtración de hojas. La pérdida de presión en este tanque es de alrededor de 0,8 psi⁴⁴.

El producto que sale limpio del filtro de hojas y no necesita volver a filtrar, se dirige a un tanque de compensación este tanque es opcional y proporciona control para la producción. El biodiesel limpio por último pasa al filtro final, pudiendo ser filtros tipo calcetín que eliminan cualquier partícula final, incluyendo tierras diatomeas, en el producto biodiesel. Este paso final pulo el biodiesel a la claridad final y elimina cualquier residual tierra o torta de filtro que pueden haber pasado por las malla del filtro de hoja. El biodiesel pulido se envía al tanque de almacenamiento adecuado para la certificación y envío.

Figura 11. Proceso de producción Biodiesel



Fuente: Marc Kellens, Mechelen-Muizen, Francesco Soragna, Roma. PROCESS FOR PRODUCING BIODIESEL WITH IMPROVED FILTRATION CHARACTERISTICS AND BIODIESEL THUS PRODUCED. 0158640 A1 Boston, 25 de 06 de 2009. Engineering S.A. P. 7

⁴⁴DANZER, Myron Francis. Op. cit., p. 4.

3.1.2 Hidrólisis Enzimática. Existe una enzima capaz de digerir los SG por medio de actividad glicosidasa estéril y un esteroles, logrando que en este proceso los esteroides resulte solubles con el biodiesel y luego de un lavado con agua (siento este un proceso normal en las plantas de biodiesel) saliendo un producto libre de impurezas. Por conocimiento de Biotechnologically Relevant Enzymes And Proteins describen, la identificación, caracterización y la producción heteróloga de una enzima capaz de hidrolizar sugiere un camino para él la eliminación enzimática de estos contaminantes del biodiesel a escala industrial.

Las enzimas las obtuvieron de New England Biolabs y se utilizaron como recomendada BL21 y W3110 cepas de *escherichia coli* se hicieron químicamente competentes. Optimizando los codones, por medio de la síntesis de genes y clonación de una versión de cada gen.

El crecimiento y la purificación del cultivo para la producción de proteínas heterologas, BL21 E. Coli son las cepas portadoras de los plásmidos correspondientes, creciendo a una temperatura de 37°C en matraces de agitación en medio de Luria Broth (LB) en presencia de 50mg/l de kanamicina para el mantenimiento del plásmido. LB es un medio de nutrientes que es comúnmente utilizado para cultivar bacterias a nivel laboratorio. Se diluyen 1:100 en un medio fresco y se cultivan con una inducción de OD_{600} entre 0,5 a 0,8 antes de la adición de IPTG a una concentración final de 0,5mM. La inducción se procede durante 14 horas a una temperatura de 22 °C. Las células que se recogieron, se resuspendieron a 50 mM con un pH 6,8 del tampón de fosfato, 150 mM de NaCl y 10 % de glicerol, y se rompieron por sonicación. Luego son aclarados por medio de centrifugación durante 30 minutos 15000 g de enzimas. Las enzimas se purificaron por cromatografía de afinidad, usando Ni-NTA resina de agarosa de acuerdo con la protocolo suministrado por el fabricante.⁴⁵

Se preparo el tapón acuoso junto con la emulsión de biodiesel, se mezcla Polirricinoleato poliglicerol (PGPR) y el biodiesel destilado en diferentes proporciones con un contenido de 0, 0.3 y 0.9 de PGPR para obtener 100g de emulsión. Las emulsiones se preparan con 15ml de biodiesel destilado suplementado con PGPR, 100 ppm de esterilglucósidos (SG) y 2,25 ml de 50 mM de tampón con diversos pH que contiene la enzima. Las reacciones fueron incubadas a diferentes temperaturas y se agita a una velocidad de 500 rpm con agitador magnético. Se tomaron algunos tiempos para cuantificar la glucosa⁴⁶. En el artículo "Enzymatic hydrolysis of steryl glucosides, major contaminants of vegetable oil-derived biodiesel" realizan tres metodos para analizar la hidrólisis de

⁴⁵ AGUIRRE, Andres, *et al.* Enzymatic hydrolysis of steryl glucosides, major contaminants of vegetable oil-derived biodiesel. ARGENTINA : BIOTECHNOLOGICALLY RELEVANT ENZYMES AND PROTEINS, 2013.

⁴⁶ *Ibid.* p. 3.

SG bajo diferentes condiciones de reacción. En todos los casos la hidrólisis se determino por la formación de glucosa, uno de los productos de reacción. Se libera una cantidad de glucosa que se libera de SG se reparte cuantitativamente se reparte en la fase acuosa y en la fase de emulsion de biodiesel. Esta glucosa se convierte en gluconato 6-fosfato en una reacción acoplada (hexoquinasa, glucosa 6-fostato deshidrogenasa) con forma de NADPH, se determino por fluorimetria a 340 nm en un lector de micro placas. El limite más bajo para cuantificar la glucosa usando este método que redujo a 3ppm de SG.⁴⁷

El contenido de SG se midió también por cromatografía de gas GC-FID. Para esto se tomó una muestra de 20 ml de biodiesel homogenizado y 100 ml de patrón (tricaprina en piridina) y 100 μ l de N-metil-N-trimetil trimetil sililtrifluoruro acetamida (MSTFS) se añaden a la muestra. Se agitó vigorosamente y se expuso a una temperatura ambiente durante 15 minutos. Después se añadió 8 ml de heptano a cada vial y 1 l de mezcla de reacción se inyecta al cromatógrafo de gases. Se fue variando la temperatura manteniéndose en un horno a 100°C durante 5 min y luego aumento 370 °C y la temperatura final de 10 °C se mantuvo por 15 min. Se ajusta le temperatura de FID a 370 °C y a una presión de hidrógeno de 100 kPa. La cuantificación de SG se basa en una relación 1:100 o superior de acuerdo al área requerida.

La presencia de los esteroides libres, que se generan de la hidrólisis de de esterilglucósidos después del tratamiento enzimático en agua se determina por cromatografía de capa fina (TLC). De la reacción los esteroides salen con un volumen de 0,6 de acetato etilo y se evaporó con vacío. Las muestras se vuelven a disolver en 10 l de acetato de etilo y en una placa de TLC DE silica gel. Estas placas se desarrollaron utilizando hexano/ metano en una relación 85:15 como tampón, visualizándose los compuestos mediante pulverización de las placas con anisaldehído /ácido sulfúrico/ etanol (1:1:9) y con calefacción con pistola de aire hasta obtener el color deseado.

3.1.3 Clarificación. La invención del proceso para remover los haze o los sedimentos que se forman después de 24 horas de producido el biodiesel, incluye un mezclador de biocombustibles intermedios con un clarificador incluyendo un copolímero a una concentración suficiente para aclararlo.

La preparación del copolímero consiste en una formulación de alfa olefina y anhídrido hidrazida. El clarificador es un producto que reacciona con un copolímero, una amina o un alcohol.

⁴⁷ Ibíd., p. 5.

El copolímero se prepara utilizando diferentes alfa olefina, que contiene diferentes números de átomos, uno que puede tener de 2 a 60 átomos de carbono, otro puede utilizar de 6 a 30 átomos y de 8 átomos de carbono a 24. Se pueden utilizar diversas relaciones molares de anhídrido hidrazida y alfa olefina desde 1:2 a 2-1, también pueden hacer la relación de 3:2 a 2:3 y en otra es 1:1⁴⁸.

Los copolímeros pueden tener un peso molecular de unos 3.000 a 100.000 y en otros de 4.000 a 50.000. Se utiliza en pequeñas cantidades con materiales polimerizables, por ejemplo: un segundo alfa olefina con cantidades de alrededor de 1-5% en peso del copolímero.

Existen diversos métodos para la elaboración del copolímero:

El primero es por medio de una polimerización de radicales libres. Que puede inducirse mediante catalizador como el peróxido. Otra alternativa es utilizar los catalizadores como Ziegler-Natta como el cromo y metaloceno.

El copolímero puede reaccionar más con los derivados de éster o amida. Los alcoholes y aminas útiles para preparar los ésteres y amidas, incluyen de 2 a 30 átomos de carbonos y otros de 6 a 22 átomos. Estas aminas y ésteres pueden prepararse por reacción de condensación. Al utilizar una amida, por cada porción de anhídrido que produce dos moléculas de amida. Y cuando se usa un alcohol cada porción de anhídrido produce dos moléculas de éster. De la misma forma se puede emplear el alcohol o amida solo o combinado para producir el copolímero, con una relación 1:1.

El clarificador con una concentración suficiente disminuye el hazo o contaminaste del biodiesel. Las especificaciones del biodiesel en Europa como el contenido de agua de 500 ppm y la cantidad de calcio, proporcionan bases para determinar la concentración de clarificador, puede ser aproximadamente de 3 a 10.000 ppm de peso por volumen. En otras circunstancias se usa de 100 a 850 ppm. Se debe tener precaución que durante el tratamiento se puede causar la separación de fases indeseables⁴⁹.

El empleo de los clarificadores tiene como función principal reducir la neblina en el biodiesel, incluyendo las materias primas del biocombustible. El biodiesel después de ser tratado con el clarificador, se envía a una centrifuga o ciclón. Posteriormente el biodiesel tratado se mantiene inalterado de agua y después es

⁴⁸ O ' BRIEN, Timothy; MORGAN, Waynn y SCHIELD John A. Proceso para aclarar los biocombustibles. [En línea] 6 de 6 de 2008. [Citado el: 29 de 04 de 2015.]. Disponible en internet: <http://es.patents.com/us-20090300975.html>.

⁴⁹ Ibid., p. 4.

separado por gravedad. A nivel de planta es recomendado inducir el clarificador en un tanque, actuado en la entrada de agua contaminada y sedimentos que se formen durante el envío del producto, luego para ser retirados pasan por un filtro, y después a la decantación en el tanque.

De igual manera disminuye la concentración de agua, contaminantes en materias primas, dispersión de contaminaste del agua tales como: metal, sales u óxidos, catalizadores de proceso y sus similares.

Otros clarificadores están los productos de oxialquilacion de una resina a partir de una formulación de fenol y un compuesto de aldehído, una diamina, una poliamina y sus mezclas; también se puede incluir materiales como clarificadores estabilizadores, solventes y aditivos.

3.1.4 Destilación al Vacío. La destilación al vacío es un proceso comúnmente utilizado en los hidrocarburos con el objetivo de minimizar el craqueo térmico de las fracciones más pesadas en el crudo y de esta forma obtener productos más ligeros. La finalidad de este proceso es llevar los materiales a unas condiciones de vacío, es decir, a presiones bajas (2-3 mbar) disminuyendo la temperatura de ebulliciones de los diferentes hidrocarburos, minimizando de esta forma el craqueo térmico de las fracciones.

En los sistemas de destilación al vacío habituales, se lleva a cabo en una columna de vacío bajo presiones entre un intervalo de 25 a 100 milímetros de mercurio (mmHg). Es necesario para tener una buena vaporización reducir la presión tanto como sea posible. Para obtener la vaporización se realizan algunos métodos como, la adición de vapor de agua a la entrada del horno y en la parte inferior de la columna de destilación de vacío. El vacío se procesa mediante refrigeración de condensadores de agua y eyectores de vapor impulsado, de acuerdo con los vapores seleccionados se determina el tamaño y números de eyectores y condensadores⁵⁰.

Según los estudios realizados la destilación al vacío se practica en la producción de productos a base de petróleo, pero no se ha practicado en la producción de biodiesel. En la patente investigada, el señor Morgan recomienda realizar un proceso continuo combinado con la esterificación por un proceso de destilación reactiva. El sistema esta opcionalmente para realizarlo antes del proceso de esterificación o como una instalación para mejorar la purificación del biodiesel.

⁵⁰ MORGAN, William Douglas. VACUUM DESTILATION PROCESS. US 2009/0031618 A1 HOUSTON TX., 5 de Febrero de 2009. Patente de aplicación.

El propósito de este proceso es separar cuatro cortes aproximadamente: 1) alcohol; 2) el agua, la glicerina y ácidos grasos; 3) mono- y di- glicérido; 4) esteriglucósidos y por ultimo obtener el biodiesel. La unidad de destilación puede equiparse con un oxidante térmico para facilitar la generación de vapores en el tanque, de la misma manera utilizando un depurador de metanol que tiene la capacidad de que funcione sin fuente de planta. También puede funcionar sin calentadores de ningún tipo, pero existe la opción de incluir un calentamiento con vapor y/o con aceite caliente para mejorar la destilación a altas temperaturas.

El proceso de purificación del Biodiesel permite aumentar la calidad del contenido de éster evitando la degradación térmica por el uso de altas temperaturas, eliminando color y olor en el mismo, mejorar la prueba de filtrabilidad y además reducir el contenido de mono-, di- y triglicéridos.

El proceso de destilación de los esteres metílicos se subtrae el metanol o el agua, el procesamiento ideal como se muestra en la Figura 28 después del lavado y secado del biodiesel es la destilación del mismo, seguido de una evaporación de metanol donde se logra recuperar, posteriormente obtener el biodiesel y glicerina. El desarrollo de la destilación del biodiesel se realiza bajo vacío entre 2 a 3 mmHg y con una temperatura aproximada de 400 °C. El calor de vaporización del producto esta 125 a 130 Btu/lb en lo destilación biodiesel utiliza menos energía que la recuperación de metanol seco a partir de metanol mojado⁵¹.

Para la columna de destilación clásica biodiesel, no hay fraccionamiento en cuestión. El producto se fluye a través del intercambiador de calor y todo lo que se logra evapora de acuerdo con la temperatura máxima elegida. En la columna de destilación se necesitan altas temperaturas por lo tanto, se requiere un sistema de calentador de aceite caliente (por lo general funciona a 500 grados).

Figura 12. Procesamiento ideal del biodiesel después de la transterificación.



⁵¹ KOTRBA, Ron. The Many Faces of Destilation. Canada : Biodiesel Magazine, 2013.

3.2 MATRIZ DE SELECCIÓN

La matriz contiene principalmente los parámetros de costos de inversión tanto en materias primas, reactivos y equipos, requeridos para realizar la experimentación a nivel laboratorio. Para de esta forma analizar las alternativas de disminución de los sedimentos en el biodiesel añadiendo un proceso.

Los parámetros seleccionados se elegirán para satisfacer las condiciones de la empresa, que en este caso es reducir los sedimentos al menor costo posible. Estos son medidos cuantitativamente de acuerdo con los costos y el desempeño de cada una de las alternativas evaluadas basándose en información, adquirida de antecedentes bibliográficos. La empresa BIODIESEL DE LA COSTA evaluó los siguientes factores:

- ❖ Cumplimiento de los objetivos del proyecto.
- ❖ Costos estimados.
- ❖ Tiempo de duración

Los parámetros contemplados para el desarrollo de la matriz se describen a continuación Cuadro 6.

Cuadro 6. Parámetros y nivel de importancia para la matriz de selección

PARÁMETRO	JUSTIFICACIÓN
Requerimiento de materia prima	La materia prima es de vital importancia de acuerdo al proceso que se desea emplear, por lo tanto se tiene en cuenta los costos de producción de la empresa. La adición de otras materias primas al proceso requiere un valor agregado.
Costos de inversión	Se planifica y se presupuesta según la capacidad económica de la empresa, garantizando el abastecimiento que incluye: adecuación de espacio en la planta para la implementación de la operación adicional, compra y disponibilidad de equipos, materiales requeridos y costos energético al disminuir o aumentar la temperatura en el proceso.
Tiempo de duración	Minimizar el tiempo de producción del biodiesel, por ello necesario un corto tiempo de operación adicional. Operación con menor tiempo de producción mejora el resultado del producto.

De acuerdo con la justificación anterior se realiza una evaluación de cada uno de los parámetros referente a los costos por medio de una investigación rigurosa de los valores para cada procesos a evaluar, basándose en cotizaciones a diferentes tiendas de productos químicos en Barranquilla y Bogotá, por otro lado cotizaciones vía internet a los productos no disponibles en el país. Adicionalmente se evalúa la disponibilidad de materias primas, materiales requeridos para cada una de las alternativas propuestas, equipos y el tiempo de un operario al frente del control del proceso.

3.1.1 Selección por medio de costos

Cuadro 7. Costos según los parámetros del proceso de filtración en frío

Parámetros	Requerimientos	Disponibilidad	Unidad	Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	Biodiesel	Si	MI	3000	\$ 2,99	\$ 8.970,00
COSTOS DE INVERSIÓN	Tierras Diatomeas	No	G	30	\$ 87,50	\$ 2.625,00
	Bomba de Vacío	Si	-	1	\$ 2.633.040,00	\$ 2.633.040,00
	Solución Refrigerante	No	L	20	\$ 7.000,00	\$ 140.000,00
	Papel Filtro	Si	Caja	1	\$ 140.000,00	\$ 140.000,00
TIEMPO DE DURACIÓN	Operario	Si	hora/día	6	\$ 4.200,00	\$ 25.200,00

Cuadro 8. Costos según los parámetros del proceso de hidrólisis enzimática

Parámetros	Requerimientos	Disponibilidad	Unidad	Cantidad (gr)	Valor Unitario	Valor Total
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	BIODIESEL	Si	MI	20	\$ 2,99	\$ 59,80
	Cepas de <i>escherichia</i> (BL21 Y W3110)	No	G	1500	\$ 6.000,00	\$ 9.000.000
COSTOS DE INVERSIÓN	Polirricionolecito de poliglicerol (PRPG)	No	G	100	\$ 3.000,00	\$ 300.000,00
	TLC de silica gel	Si	Caja	25	\$ 31.040,00	\$ 776.000,00
	Luria Broth L3022	No	g	25	\$ 3.600,00	\$ 90.000,00
	IPTG	No	g	5	\$ 186.900,00	\$ 934.500,00
TIEMPO DE DURACIÓN	Operario Calificado	No	Hora/día	18	\$ 6.600,00	\$ 118.800,00

Cuadro 9. Costos según los parámetros del proceso de clarificador

Parámetros	Requerimientos	Disponibilidad	Unidad	Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
REQUERIMINETO DE MATERIA PRIMA	Biodiesel	Si	MI	2000	\$ 2,99	\$ 5.980,00
	Poli-alfa olefina	No	Kg	5	\$ 12.000,00	\$ 60.000,00
	ACIDO 4-HIDROXIBENZOICO HIDRAZIDA	No	G	300	\$ 9.200,00	\$ 2.760.000,00
COSTO DE INVERSIÓN	Copolímero polipropileno	No	Kg	5	\$ 9.000,00	\$ 45.000,00
	Ziegle Natta	No	L	5	\$ 33.910,20	\$ 169.551,00
	Recipiente clarificador (capacidad 5 litros)	No	-	1	\$ 85.000,00	\$ 85.000,00
TIEMPOR DE DURACIÓN	Operario	Si	Hora/día	16	\$ 4.200,00	\$ 67.200,00

Cuadro 10. Costos según los parámetros del proceso de destilación al vacío

Parámetros	Requerimientos	Disponibilidad	Unidad	Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	Biodiesel	Si	ml	3000	\$ 2,99	\$ 8.970,00
COSTOS DE INVERSIÓN	BOMBA VACIO FINAL 7 mBar	No	-	1	\$ 7.013.638,40	\$ 7.013.638,40
	ROTAEVAPORADOR VALUE DIGITAL VIDRIERIA DIAGONAL	No	-	1	\$ 13.576.640,00	\$ 13.576.640,00
TIEMPO DE DURACIÓN	Operario	Si	Hora/día	2	\$ 4.200,00	\$ 8.400,00

Cada una de las cantidades y los valores expuestos en las tablas anteriormente mencionadas (Cuadros 7-10) fueron tomados para experimentación a nivel laboratorio y el coste de cada uno fue obtenido por medio de cotizaciones solicitadas a los proveedores. En la columna de disponibilidad, hace referencia la disponibilidad o no de materias primas, materiales, equipos y personal capacitado que se encuentra en la compañía.

En los siguientes cuadros (Cuadros 11-14) se realiza los costos según la disponibilidad, para así determinar respecto a la calificación de cada uno de los parámetros. Cada valor se discriminan en diferentes parámetros y se totalizará en cada proceso. De acuerdo con la matriz del cuadro 7 se presentan las justificaciones según el valor total por cada alternativa.

Cuadro 11. Justificación de parámetros para filtración en frío.

Parámetros	Valor Total	Justificación
Parámetros REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	\$ 8.970,00	Se requiere biodiesel para la filtración, la proporción es de acuerdo a la producción a nivel laboratorio, realización diariamente la MP.
COSTOS DE INVERSIÓN	\$ 2.915.665,00	Debido a que es un proceso a nivel laboratorio se requiere de dos materias (tierras diatomeas y solución refrigerante), materiales y equipos para la realización de este.
TIEMPO DE DURACIÓN	\$ 25.200,00	El tiempo se ve valorado por las horas que un operario este a cargo de este proceso.
Costo Total	\$2.949.835,00	

Cuadro 12. Justificación de parámetros de hidrólisis enzimática

Parámetros	Valor Total	Justificación
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	\$ 9.000.059,80	La empresa requiere de materia prima adicional a la producida lo que aumenta los requerimientos. Adicionalmente una de las MP no se encuentra en el mercado, está en estado de investigación.
COSTOS DE INVERSIÓN	\$ 2.100.500,00	Es necesaria la compra de reactivos y materiales para la realización de esta alternativa, se puede elevar por costos de análisis de laboratorio en cromatografías, espectrofotometría entre otros. Algunos de los reactivos no se encuentran en el país por lo que aumenta los costos de importación.
TIEMPO DE DURACIÓN	\$ 118.800,00	Este proceso requiere de personal calificado y de control permanente por lo que aumenta el tiempo.
Costo Total	\$ 11.219.359,80	

Cuadro 13. Justificación de parámetros de clarificador

Parámetros	Valor Total	Justificación
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	\$ 2.825.980,00	Se cuenta con la materia prima primordial a trabajar. Adicionalmente se requiere otras materias primas para la realización del proceso, aumenta el costo por importación de materias primas.
COSTOS DE INVERSIÓN	\$ 299.551,00	Debido a que no es proceso poco usado, algunos de los reactivos y catalizadores y materiales pertinentes del proceso no se encuentran fácilmente en Colombia, y es necesaria la importación, esto crece los costos de inversión.
TIEMPO DE DURACIÓN	\$ 67.200,00	Es necesaria la presencia permanente para el control y registro del proceso.
Costo Total	\$ 3.192.731,00	

Cuadro 14. Justificación de parámetros de destilación al vacío

Parámetros	Valor Total	Justificación
REQUERIMIENTO DE MATERIA PRIMA	\$ 8.970,00	Debido a que el biodiesel es el producto principal no se plantea ningún tipo de inversión para la misma no siendo necesario la adición de otras materias primas.
COSTOS DE INVERSIÓN	\$ 20.590.278,40	Se debe adquirir equipos para la elaboración de estos procesos, y esto aumenta la inversión.
TIEMPO DE DURACIÓN	\$ 8.400,00	Por hacer el uso de equipos no es necesario demasiado tiempo de operación.
Costo Total	\$ 20.607.648,40	

Nota: Para este proyecto los procesos se evaluaron a nivel de laboratorio por lo cual no hubo necesidad de realizar trabajos de adecuación de espacio e infraestructura, ítem que debería tenerse en cuenta para la aplicación de estos procesos a nivel industrial.

Los valores obtenidos se basan en estimaciones de cada uno de las materias primas, materiales, equipos, tiempo de duración. El costo total que se obtuvo en el proceso de filtración en frío es un valor aceptable en la inversión (\$2.949.835,00), pues de acuerdo a las características y a los requerimientos es el proceso más favorable; logrando el objetivo, a un bajo costo en comparación con las otras alternativas.

De acuerdo con los parámetros evaluados anteriormente para la industria del biodiesel se encuentra una notable diferencia de costos de laboratorio siendo más favorable la filtración en frío para la empresa BIODIESEL DE LA COSTA.

Además por ser un proceso de manipulación sencilla por no incluir sustancias peligrosas y fáciles de operar sin aumentar los riesgos en el proceso de producción del combustible.

La mejora del proceso de producción de biodiesel usando filtración en frío para eliminar las impurezas y los contaminantes del biodiesel se realiza de la siguiente forma: después de la materia prima (triglicérido) se procesa, para la separación en ésteres metílicos y glicerina, el biodiesel de éster metílico es enfriado con una

solución refrigerante a una temperatura de menor o igual a 18 °C, de manera que las impurezas y contaminantes precipitan como partículas en el líquido de biodiesel. Las tierras diatomeas se usan como ayudante filtrante, añadiendo al biodiesel refrigerado para formar una suspensión, luego se filtra a través de papel de filtro para eliminar las partículas.

Una de las ventajas de este proceso es la disminución de temperatura cercana al punto de nube del biodiesel, que permite la formación de todos los haze. Posteriormente separándolos del biodiesel por medio de una filtración. Otras de las ventajas es que para la planta reducirían los tiempo de decantación que actualmente son 24 horas después de obtenido el producto, con esta alternativa reduciría aproximadamente a 4 horas en planta.

Según los estudios realizados el proceso de filtración con el uso de auxiliar filtrante beneficia el caudal del proceso y los costos de operación dando un efecto clarificante al producto a filtrar⁵², se recomienda para líquidos turbios debido a la presencia de microscópicos sólidos en suspensión.

Además de obtener un beneficio en cuanto a la calidad del producto obtenido, el proceso industrial se efectúa de una forma más eficiente al remplazar la decantación por gravedad que toma 24 horas, por un filtrado en frío que no supera las 4 horas, reduciendo el tiempo de producción sustancialmente.

En el capítulo se postularon cuatro alternativas las cuales fueron expuestas y evaluadas según los criterios de selección determinados por la empresa, estos parámetros fueron los siguientes: costos de inversión, tiempo de duración del proceso, disponibilidad de equipos y materias usadas. De lo anterior se logra obtener el cumplimiento total del objetivo propuesto, brindando la continuidad para la realización del desarrollo experimental.

⁵² INDUSTRIA BEBIBLE. Industria Bebible. [En línea] [Citado el: 2016 de 01 de 24.] <http://www.lezgon.com/pdf/IB00000007/14%2015%20Tecn%20Ac%85ss%20Auxiliares.pdf>.

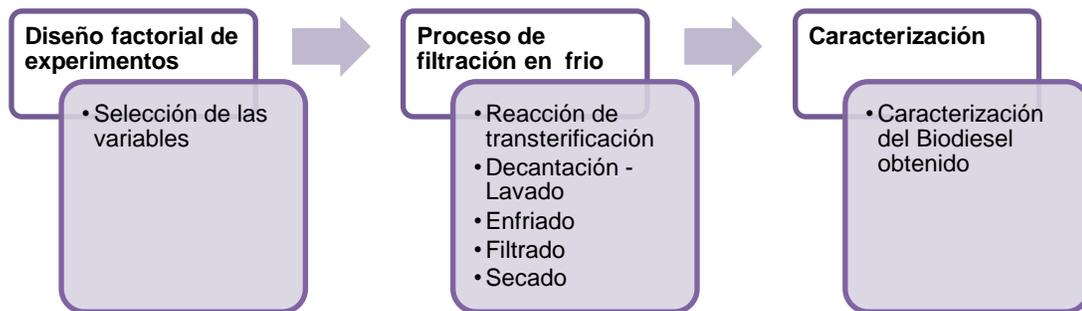
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se explica el procedimiento de obtención de biodiesel a nivel de laboratorio mediante el proceso de filtración en frío y posterior características fisicoquímicas del mismo.

La experimentación desempeña un papel importante en la mayoría de los proyectos de investigación y desarrollo. El objetivo de la experimentación es obtener información de calidad, información que permita desarrollar y mejorar el biodiesel, además de probar las hipótesis.

En la Figura 14 se muestra el diagrama bloques del método seguido en el desarrollo experimental del proyecto.

Figura 13. Diagrama de bloques de desarrollo experimental.



4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En el proceso que se implementa en la producción de biodiesel, fue necesario formular un diseño de experimentos, el cual pudiera establecer los valores apropiados de los factores del diseño. Para el análisis de las variables o factores que intervienen al proceso, se seleccionó el diseño de dos factores, el cual tiene dos variables independientes tiempo (dos niveles) y temperatura (tres niveles). El número de experimentos correspondientes al diseño es de 6 combinaciones de tratamientos por cada réplica, y al tener en cuenta que se realizaron tres réplicas se tendrá un número de experimentos igual a 18.

4.1.1 Identificación de variables

- **Factores o variables en el diseño experimental:** los factores son variables en el proceso que se pueden modificar con el fin de obtener una respuesta a un determinado valor de factor. Para el presente trabajo se ha definido como

dos variables, la temperatura que alcanza el biodiesel para ser filtrado y el tiempo de formación de los sedimentos haze.

- **Niveles de los factores:** Se definieron los rangos de operación de los factores, para la temperatura se escogieron según la literatura y partiendo del temperatura ambiente a la que se trabaja en la planta. Fueron escogidas las temperaturas: 18°C, 24°C ⁵³, y 32°C. y el tiempo fueron seleccionados 0 horas y 24 horas⁵⁴. El tiempo es el período en que demora lo haze en formarse antes del proceso de filtración.
- **Variable de Respuesta en el diseño experimental:** La variable de respuesta es determinada por un método del contenido de sustancias no disueltas, referida como contaminación total, es el parámetro que mide los sedimentos haze.

4.2 MATRIZ DE EXPERIMENTOS

En este proyecto se realizó un diseño de experimentos de dos factores. El diseño se muestra a continuación (Cuadro 8 y 9) y fue aplicado para la filtración en frío.

Cuadro 15. Factores y rangos y niveles de diseño

Factores		Niveles	
Nombres de factores	Rangos	Niveles	Números de Niveles
Tiempo (hora)	0-24	0;24	2
Temperatura °C	18-32	18; 24; 32	3
Tratamiento			T=3*2=6

⁵³ DANZER, Myron Francis y Renewable Energy Group. Op. cit., p. 2.

⁵⁴ NEYERTZ, Claudia, et al. Estudio de formación de precipitados en biodiesel por la presencia de glucósidos esteroides.

Cuadro 16. Matriz de Experimentos

No. Experimentación	No. Repetición	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	1	0	18
	2	0	18
	3	0	18
2	1	0	24
	2	0	24
	3	0	24
3	1	0	32
	2	0	32
	3	0	32
4	1	24	18
	2	24	18
	3	24	18
5	1	24	24
	2	24	24
	3	24	24
6	1	24	32
	2	24	32
	3	24	32

4.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

4.3.1 Condiciones de operación. Las cantidades de materias primas utilizadas fueron para obtener 500 ml de biodiesel. Adicionalmente se describió la cantidad que se uso de ayudante filtrante para el proceso de filtración en frío. En el Anexo D se muestra los instrumentos y reactivos que se usaron en la experimentación.

- Aceite vegetal: Para el ensayo se empleó 105g aceite refinado, blanqueado, desodorizado (RBD) y 313g de estearina de palma que representa el 25 % y 75% respectivamente de la totalidad en peso de la materia prima.
- Metanol: La cantidad de metanol es dependiendo de la relación molar de alcohol/aceite (6:1) que se maneja en la planta, que en este caso es 76 g.
- Metilato de sodio: La cantidad de catalizador usado es de acuerdo a la formulación de la empresa, se usó 5,7 g.
- Tierras diatomeas: El ayudante filtrante se uso el 0,1%⁵⁵ en peso de la cantidad de biodiesel que se filtró.

⁵⁵ Danzer, Myron Francis y Renewable Energy Group. Op.cit., p.3

Las siguientes condiciones se mantuvieron constantes:

- La temperatura de reacción (70 °C)
- Agitación constante (200 rpm)
- Presión atmosférica (1 atm)
- Tiempo de residencia (1 hora y media)
- Reacción molar alcohol/aceite (6:1)
- Temperatura de secado (160°C)

4.3.2 Experimentación del proceso de fabricación de Biodiesel. A continuación se enumeran los pasos que se siguieron durante el proceso de filtración en frío:

Primera etapa: se mezclaron las cantidades establecidas para cada una de las corridas, para llevar a cabo la reacción de transesterificación se carga el aceite a los reactores y se calienta hasta la temperatura de reacción aproximada de 70°C, una presión de 1 atm y una agitación constante a 200 rpm. El tiempo que duró la reacción es de 1 hora y media. La obtención del Biodiesel se llevó a cabo en paralelo, realizando al mismo tiempo la réplica con el fin de disminuir el tiempo de producción. (Ver Imagen 2)

Imagen 2. Obtención de biodiesel y glicerina



Segunda etapa: para la separación del biodiesel se emplearon embudos de separación con capacidad de 500ml. Finalizada la reacción se vierte el producto en el embudo y se deja un tiempo de decantación de dos horas, pasado este tiempo se garantiza una buena separación de las fases biodiesel y glicerina.

Tercera etapa: una vez es separada la glicerina del biodiesel se continúa a realizar el lavado en embudos. Se realizaron dos tipos de lavados según el proceso establecido por la planta. Uno con agua acidulada (ácido cítrico) y el siguiente con agua potable, los dos a temperatura ambiente (32°C). Cada uno de los lavados se agrega lentamente para que cruce el biodiesel y arrastre las impurezas hasta el fondo, luego son separadas del biodiesel. El tiempo de lavado depende del tiempo que demore las muestras en separar el agua de las impurezas del biodiesel. (Ver Imagen 3)

Imagen 3. Primer lavado de biodiesel con agua acidulada



Cuarta etapa: después de separar el biodiesel de los jabones y las impurezas que se forman con el agua, se realiza un enfriamiento para cada uno de los experimentos, si es necesario. Este se realizó por medio de un refrigerante de propilenglicol y agua, logrando alcanzar las temperaturas evaluadas (sección 4.1.1), de acuerdo a los porcentajes agregados para obtener menor temperatura,

es decir si se agrega mas porcentaje en peso de propilenglicol (Anexo C) se alcanza obtener una menor temperatura. El producto que sale del lavado alcanza una temperatura de 28°C aproximadamente. Para la prueba que se realizó a temperatura ambiente fue necesario esperar 1 hora para que este alcanzara la temperatura del municipio de Galapa (32°C). Las otras dos temperaturas evaluadas (18°C y 24°C) fueron alcanzadas por medio del refrigerante. El producto que se logra después de enfriado es mostrado en la Imagen 4.

Imagen 4. Biodiesel con formación de Haze después de ser enfriado



Quinta etapa: obtenido el biodiesel a las temperaturas requeridas por el diseño experimental, se realiza a cada uno de las muestras una filtración con ayudante filtrante. Se realizó la filtración por gravedad utilizando un embudo de tipo cónico en el cual se introduce un papel de filtro preparado con pliegues, de modo que al pasar líquido de la disolución a través del filtro queden atrapados los sólidos en el filtro. Se quiso trabajar con una filtración al vacío, pero por el uso de las fierras diatomeas no funcionaba y pues no se lograba filtrar. Por ello se uso la filtración por gravedad, el tiempo de filtración aumento 4 horas más de lo presupuestado. (Ver Imagen 5).

Imagen 5. Filtración por gravedad con Tierras Diatomeas



Sexta etapa: el biodiesel que se obtuvo después de la filtración, fue un biodiesel con brillo y translucidez. Pero como se usó anteriormente agua para hacer el lavado es necesaria una etapa de secado porque el biodiesel puede contener humedad alrededor de 0,5 % más de contenido de agua. La temperatura que se usó en una plancha de calentamiento fue entre 160 – 200 °C., para lograr evaporar el agua y el metanol sobrante en el metil éster.

4.3.3 Determinación de Contaminantes Totales⁵⁶. En el proceso de obtención de biodiesel se generan sustancias no disueltas, referidas como contaminación total, en destilados medios como el FAME puro. Esta medición se determina a través de los contaminantes totales, el cual corresponde a la variable respuesta del diseño de experimentos.

Los instrumentos y reactivos requeridos para la realización de las pruebas experimentales de determinación de contaminantes totales se presentan en el Anexo D.

⁵⁶ AEN/CTN, Comité Técnico. Óp. cit., p. 12.

Para obtención del contenido de contaminantes totales se realizaron los siguientes pasos:

1. Se verificaron todos los elementos e instrumentos de laboratorio que se encontraran en condiciones limpias y secas, y se encontraran un buen estado, y se procedió a realizar los montajes.

2. En una botella de vidrio de 1l se agregó 750 ml de heptano y 250 ml de xileno y se mezclaron completamente, esta solución corresponde al disolvente.

3. La muestra de biodiesel se colocó en un baño Maria aproximadamente a 60°C por un periodo de 2 h a 2,5 h para asegurar que cualquier componente se haya separado vuelva a disolverse. Se dejó enfriar a temperatura del laboratorio (26°C) y se lavó la parte exterior del recipiente con 2-propanol.

4. El recipiente de muestreo se agita durante 10, con un ritmo de una o dos agitaciones por segundo y con una amplitud de 10 cm a 25 cm, realizó el mismo procedimiento pero en la dirección contraria. Se apreciaron signos visibles de contaminación adherida a las paredes interiores del recipiente, por tanto se repitió el procedimiento de la agitación.

5. La muestra se pesan 300 ml, se anota la masa de la porción de ensayo m_E con una precisión de 0,1 g. Se añadió 300ml de disolvente anteriormente preparado, en una probeta de 500 ml, mezclando vigorosamente y se dejó enfriar a temperatura ambiente durante dos horas antes de filtrar.

6. Se realizó la preparación del filtro en el soporte de los filtros. Se colocó el filtro de vidrio debidamente centrado en el soporte de filtros del aparato previamente limpio. Se empapa con heptano y se le aplicó vacío (2 a 5 kPa). Se disminuyó el vacío y retirando cuidadosamente el filtro del soporte utilizando unas pinzas. Se colocó el filtro en una placa Petri para introducirlo en el horno durante un tiempo 45 min más de 110 °C. Se sacó la placa Petri después de pasado el tiempo junto con el filtro del horno, se puso la tapa para dejar enfriar durante 45 min aproximadamente en el desecador. Inmediatamente antes de la determinación, se retiró el filtro de la placa Petri y empleando la balanza analítica fue pesado el filtro. (Se registró el valor como m_1).

7. El filtro se colocó directamente en el soporte de filtrado previamente limpiado, fijándose con la copa de filtración con unas pinzas. Seguido de humedecer el filtro con heptano.

8. Se filtró la muestra de laboratorio anteriormente preparada empleando el filtro después de su preparación aplicando el vacío necesario para alcanzar una presión absoluta de 2 kPa a 5 kPa en el interior. La muestra se suministró al aparato de filtración en pequeñas porciones. La muestra no alcanzó la filtración completa en

30 minutos, por tanto se apagó el sistema de vacío y se registro el volumen de producto filtrado hasta el momento, aplicando una corrección a la masa de la porción de la muestra m_E .

9. Se lavó el sedimento restante en el vaso para depositarlo en el filtro usando el frasco lavador con heptano, lavándose cuidadosamente las paredes internas y la base del vaso, filtrando la parte resultante. (Se repitió la operación de lavado dos veces más).

10. Se lava le interior de las paredes del filtro con heptano utilizando el vacío. Seguidamente se disminuyó el vacío, el filtro se introduce en la placa Petri junto con la tapa para disponerse a llevarlo al horno sin tapa durante 45 minutos a 110°C, pasado este tiempo se enfrió con la tapa puesta durante aproximadamente 45 min en el desecador situado cerca de la balanza analítica utilizando la tapa de la placa Petri.

11. Empleando la balanza analítica, se peso el filtro de fibra de vidrio sin la placa Petri, registrando este valor como m_2 .

12. Por último se realizó el cálculo de contaminantes totales de la prueba en cuestión usando la ecuación 4. Se expresa la fracción en masa μ en mg/kg.

Ecuación 4.Fórmula de Contaminantes Totales.

$$\mu = \frac{1000(m_2 - m_3)}{m_E}$$

Donde:

m_1 = La masa del filtro, en miligramos.

m_2 = La masa del filtro junto con el residuo, en miligramos.

m_E = La masa de la porción de muestra, en gramos.

13. Se repitió desde el numeral 3 al 11 para cada una de las muestras obtenidas el proceso de biodiesel.

4.4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta capítulo se muestran los resultados y los análisis de las pruebas realizadas a nivel laboratorio, como el contenido de contaminantes totales, análisis de varianza y caracterización final de biodiesel.

4.4.1 Contaminantes Totales de Biodiesel. Para determinar los contaminantes totales de las muestras obtenidas fue necesario realizar los cálculos explicados en el anexo E. En la Tabla 19 se muestra la concentración de contaminantes totales para cada una de las experimentaciones.

Tabla 19. Contaminantes Totales para cada muestra obtenida

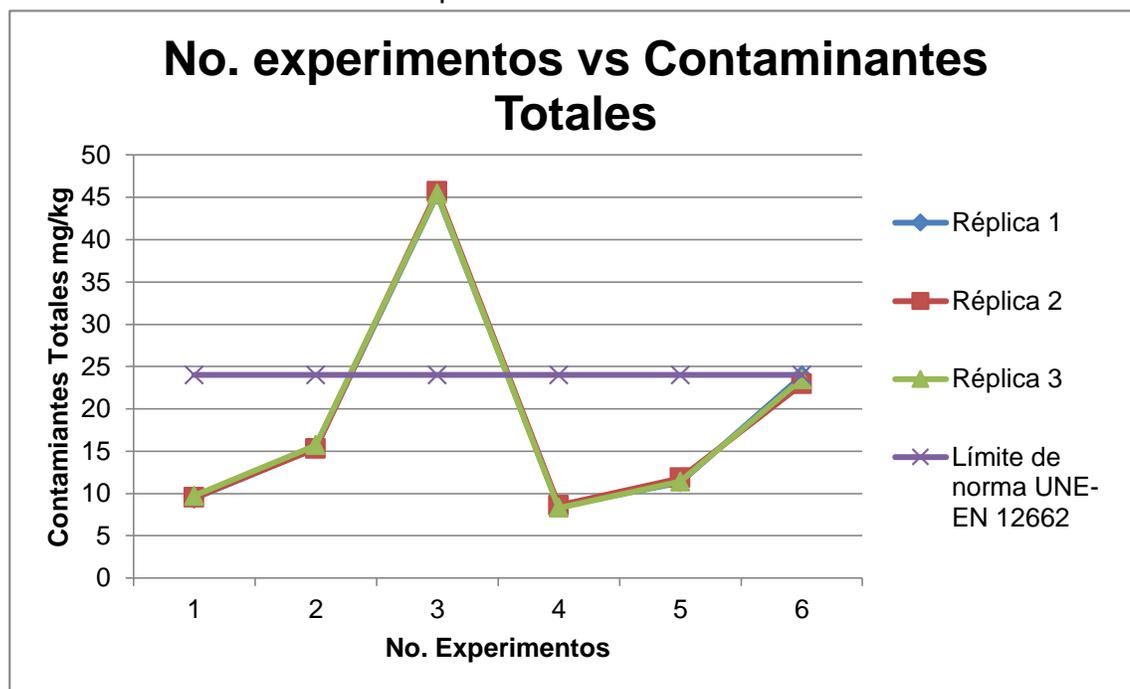
No. Experimentos	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Total	Promedio
	Contaminantes Totales (mg/kg)	Contaminantes Totales (mg/kg)	Contaminantes Totales (mg/kg)		
1	9,4	9,5	9,7	28,6	9,53
2	15,4	15,3	15,7	46,4	15,47
3	45,3	45,7	45,4	136,4	45,47
4	8,5	8,6	8,3	25,4	8,47
5	11,3	11,8	11,4	34,5	11,50
6	23,9	22,9	23,5	70,3	23,43

La concentración de contaminantes totales de biodiesel según la norma UNE-EN 12662, debe encontrarse con una concentración menor a 24 mg/kg, los contaminantes totales determinan la cantidad de sedimentos insolubles presentes en el biodiesel, y la remoción de estos mejora la calidad del producto.

En las tres réplicas del experimento No. 3, sobrepasa el valor de la concentración de contaminantes totales del Biodiesel, eso debido a que el proceso llevo a cabo a temperatura ambiente e inmediatamente se procedió a filtrar el producto, por lo que no se alcanzaron a formar los haze y por el de el resultado fue negativo al obtener demasiados contaminantes en el producto. Se observa que continúa la formación de haze en la muestra y que con el tiempo aumentó la cantidad de contaminantes.

En la gráfica 17 se observa las tres réplicas de acuerdo al número de experimentos realizados, donde se evidenció lo anteriormente mencionado. Por otro lado se denota que el experimento con menos concentración de contaminantes es el cuatro que tiene un promedio 8,47 mg/kg de contaminantes totales.

Gráfica 17. No. experimentos vs Contaminantes Totales



4.4.2 Análisis de varianza. La ANOVA, permite entender el efecto del factor A, el factor B, además de su interacción AB, en la Tabla 20 se observa los datos de solución del análisis de varianzas.

Tabla 20. Tabla ANOVA

ANOVA				
Fuente de Variación	SC	GL	CM	Fcal
Entre tiempo	366,302222	1	366,302222	4812,72993
Entre temperatura	2214,80778	2	1107,40389	14549,8321
Entre interacción tiempo-temperatura	387,207778	2	193,603889	2543,70073
Error	0,91333333	12	0,07611111	
Total	2969,23111	17		

(Ver Anexo F fórmulas aplicadas en diseño de experimentos)

Para establecer que interacciones de las variables tienen un alto significado en la determinación de contaminantes totales, se determina el valor crítico 0,05 para una distribución F (f) con 1 y 12 grados de libertad para la fuente entre el tiempo, F

(f) con 2 y 12 grados de libertad para la fuente entre temperatura y la interacción entre tiempo y temperatura. Se compara con un dato de la tabla F para $\alpha = 0,05$; para el tiempo es $f_{(0.05,2,12)} = 4,75$, para la temperatura y la interacción AB se comprara F para $\alpha = 0.05$. $f_{(0.05,2,12)} = 3,89$. Con esto se puede establecer en que región se encuentra cada tratamiento; es decir, que datos que estén en la región probable aceptan la hipótesis (H_0) o datos que se encuentren en la región crítica se rechaza la hipótesis (H_0). (Ver cuadro 17)

Cuadro 17. Prueba de hipótesis

Fuente Variación	Fcal	F α	Decisión
Entre tiempo	4812,72993	4,75	Se rechaza
Entre temperatura	14549,8321	3,89	Se rechaza
Entre interacción tiempo-temperatura	2543,70073	3,89	Se rechaza

Es necesario plantear las hipótesis para cada uno de los factores e interacciones, donde el criterio para aceptar o rechazar la H_0 (hipótesis nula), a partir del gráfico (Ver anexo G) y el valor de F, se puede establecer en que área se encuentra cada factor e interacción.

$$F_{calculada} > F_{\alpha} \quad \text{SE RECHAZA } H_0$$

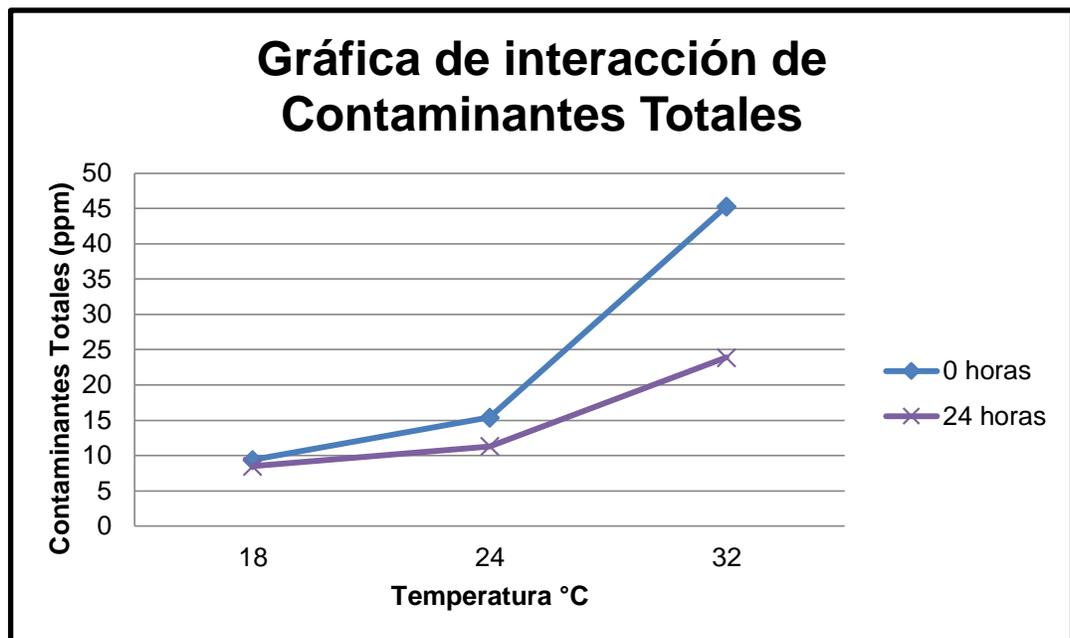
Entonces, para el proceso de determinación de concentración de contaminantes totales, la hipótesis nula es rechazada para cada uno de los factores tiempo y temperatura, lo que afirma los efectos significativos con la variable respuesta. Se rechaza de la misma forma el efecto de interacción del tiempo y la temperatura con la concentración de contaminantes totales.

Verificándose el efecto de interacción de los factores por medio del rechazo de la hipótesis nula, dando la elección de seleccionar cualquier combinación de variables, justamente por esa razón se tuvieron en cuenta los resultados experimentales para determinar cuál es la mejor forma de obtener el biodiesel con menores concentraciones de contaminantes totales, certificando mejores condiciones de calidad del producto.

Acorde a lo anteriormente mencionado cuando el efecto de un factor depende del otro factor, es de gran ayuda la gráfica de interacción de las mismas. La gráfica 18

indica la interacción entre las variables tiempo de formación y temperatura de biodiesel antes de la filtración. La concentración de contaminantes totales es inferior cuando el período de formación es de 24 horas a 18 °C. Sin embargo, cuando la temperatura es 18°C y el tiempo es igual a cero la concentración es 9,53 ppm variando con el anterior 1,06 ppm en promedio de las experimentaciones respectivas. Se demuestra una diferencia entre las mismas frente al tiempo de espera de formación de contaminantes, pues para la empresa es necesario reducir periodos de producción para así poder producir más biodiesel en el menor tiempo.

Gráfica 18. Interacción de Contaminantes totales



Por medio de los resultados se puede comprobar que a menor temperatura y mayor tiempo de formación de haze en el biodiesel, se obtienen mejores resultados en la concentración de contaminantes. Por lo tanto en lo acordado en la experimentación, se recomienda realizar el proceso de filtración en frío a una temperatura de 18°C, y el tiempo de espera para la formación de haze de 0 horas, con el fin de obtener menor concentración de contaminantes totales presentes en el biodiesel en periodos cortos.

La empresa actualmente trabaja con 24 horas para la formación de los sedimentos para proceder con la filtración, el objetivo es disminuir sedimentos de biodiesel y de igual forma el tiempo de producción del combustible. No obstante se recomendó la experimentación No. 1, la cual se procedió a caracterizar.

4.4.3 Caracterización final de Biodiesel. Elegida las variables de operación para la purificación de biodiesel por el proceso de filtración en frío. Se envió la muestra a un laboratorio externo donde se realizó la certificación de análisis del producto. Los resultados de las principales pruebas de caracterización de la muestra se reportan en la cuadro 18. El análisis de certificación entregada por la empresa se evidencia en el Anexo H.

Cuadro 18. Caracterización de Biodiesel final

Pruebas	Requerimientos	Biodiesel Final	Biodiesel anteriormente Caracterizado
Contenido de Humedad (ppm)	500 max.	145	460
Contaminación Total (ppm)	24 Max.	9,6	23,5
Contenido de Monoglicérido (% masa)	0,8 Max.	0,602	0,694
Contenido de Diglicéridos (%masa)	0,2 Max.	175	0,200
Contenido de Triglicérido (%masa)	0,2 Max.	183	0,200
Contenido de metanol (%m/m)	0,2 Max.	0,05	0,07
Contenido de Metilesteres (%m/m)	96,5 Min.	97,8	96,9

Estos resultados fueron comparados con los requerimientos de la Norma ASTM D6751⁵⁷ y con un de los biodiesel anteriormente caracterizados. Se realizó con el biodiesel recién producido. Se evidencia que el porcentaje de ésteres es mayor 0,9 % en el biodiesel después de una filtración en frío, usando la temperatura de 18°C para permitir la formación de haze y un tiempo de 0 horas obteniendo un valor de contaminantes totales de 9,6 ppm (mg/kg) y un contenido de ésteres metílicos de 97,8 %m/m .

⁵⁷ Laboratories, Microbac. *Biodiesel Fuel Quality Standard*. s.l. : SPECIFICATION FOR BIODIESEL (B100) – ASTM D6751-09, 2008.

El biodiesel de estearina palma y RBD obtenido en este trabajo cumple con las normas ASTM y tiene mejores resultados posterior al tratamiento realizados lo que indica la validez de la aplicación de un proceso adicional dentro de la fabricación de biodiesel. De igual forma los dos biodiesel comparados en la tabla anterior (tabla 39) están dentro de los parámetros por las normas explicadas en la sección 2.4. Sin embargo, los resultados del biodiesel final se obtiene un producto con más alta pureza atribuyendo la disminuyendo los sedimentos significativamente, cumpliendo el objetivo de desarrollar la propuesta más adecuada a las condiciones de la empresa.

5. CONCLUSIONES

- Por medio de un diagnóstico se obtuvieron las condiciones de la empresa, las causas por las que se ve afectado el porcentaje de FAME perjudicando la calidad del biodiesel, demostrando que la temperatura ambiente y el tiempo de 24 horas son las principales variables que aquejan este fenómeno. Por medio de la caracterización de materia prima se determinó que no era necesario un pre-tratamiento, presentando las mejores condiciones para ser utilizado en la producción de biodiesel, bajo las condiciones de las normas establecidas.
- Por otra parte se compararon dos biodiesel, el primero un biodiesel con 60 días de producido y el segundo recién producido (3 días aproximadamente), a estos se les realizó una caracterización y se detectó que el biodiesel entre más tiempo lleve en reposo aumenta la formación de haze, encontrando una concentración de contaminantes mayor en el de 60 días de producido.
- Mediante un análisis costos de insumos, materiales y equipos proporcionados por proveedores se seleccionó la alternativa de filtración en frío, siendo esta la que mejor se acomoda a las necesidades que actualmente requiere la planta, ofreciendo costos más bajos, reducción de tiempo de decantación y una fácil manipulación para los operarios al no usarse sustancias peligrosas.
- Con el análisis de varianza realizado con un 5% de significancia, se determinó el efecto que existe entre los factores con la variable respuesta, comprobando la interacción entre factores que afectan la formación de haze, determinado por la concentración de contaminantes totales expresada en mg/kg.
- Se logró que el biodiesel con mayor concentración de contaminantes totales se estabilizara a una temperatura de 32°C y en un tiempo inferior a una hora horas, obteniendo 45,5 ppm de contaminantes. En el biodiesel con menor contaminación total, se realizó a una temperatura de 18°C y un tiempo de formación de 24 horas teniendo como resultado una concentración de contaminantes 8,47 ppm en promedio con las replicas realizadas.
- Se pudo comprobar que mediante la filtración en frío con ayudante filtrante se obtiene menor concentración de contaminantes totales, proporcionando temperaturas bajas cercanas al punto de nube, para acelerar el proceso de formación de haze. El uso de ayudante filtrante garantizó un brillo y una traslucidez al producto, teniendo mejor apariencia. Por medio de la caracterización final se obtuvo un combustible con mejores condiciones que el anteriormente obtenido en la planta, reduciendo la concentración a 14 mg/kg aproximadamente.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar el proceso de filtración utilizando vacío a nivel laboratorio para obtener mejores resultados.
- Implementar el proceso de filtración en frío a nivel industrial en la empresa BIODIESEL DE LA COSTA.
- Tener en cuenta al momento de implementación industrial el costo energético que requiere al bajar la temperatura de biodiesel por medio de intercambiadores de calor.
- A la hora de selección de alternativas, otros parámetros que se puedan ver afectados al momento de la implementación nivel industrial como: la adecuación de espacio, el impacto ambiental a gran escala entre otros.
- Es importante tener en cuenta para estudios posteriores, la disposición de los contaminantes obtenidos a nivel industrial, debido a sus externalidades negativas al medio ambiente.
- Revisar las tres alternativas que no fueron aplicadas a nivel laboratorio, para posibles estudios posteriores, logrando convertir alternativas en opciones más atractivas para la disminución de sedimentos.

BIBLIOGRAFÍA

AGUIRRE, Andres, et al. Enzymatic hydrolysis of steryl glucosides, major contaminants of vegetable oil-derived biodiesel. ARGENTINA : Biotechnologically relevant enzymes and proteins, 2013.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel. ASTM D6584, 2013.

ARBELAEZ Maria y RIVIERA Marcela. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. Trabajo de grado. Universidad EAFIT. Medellín, 2007.

AVELLANEDA, Freddy Augusto. Producción y Caracterización de biodiesel de palma y aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal. España. Universidad Rovira I Virgili. Departamento de Ingeniería Química. 2010.

CANTERO VERGARA, Katty y FABER, John. Simulación de un proceso de producción de Biodiesel por lotes a través de medios químicos. Bucaramanga: Prospect., 2010. Vol. 8.

CARRERA, Isabel y HERRÁEZ Ángel. Mundo de los lípidos. Funciones de los ácidos grasos. En línea 2006. [Citado el: 24 de 08 de 2015]. <http://biomodel.uah.es/model2/lip/acgr-func.htm>.

C.I. ACEPALMA. Productos y Servicios. Aceites y Derivados. [En línea] 26 de 04 de 2009. [Citado el: 17 de 09 de 2015.] <http://www.acepalma.com/Productos.php>.
CUÉLLAR, Mónica. Caracterización de biodiesel de palma y sus mezclas. Colombia : Fedepalma- Ministerio de Minas y Energía , 2010.

DANZER, Myron Francis y Renewable Energy Group. Biodiesel cold filtration process. EP 1 829 853 A2 Estados Unidos, 05 de Septiembre de 2007.

EL ACEITE VEGETAL. Estudio de la viscosidad y densidad de diferentes aceites para su uso como biocombustible. [En línea] 2006. [Citado el: 23 de 10 de 2015.] <http://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/9403/3.4.%20EI%20aceite%20vegetal.pdf?sequence=6>.

FEDEPALMA, ¿Por qué la palma de aceite es motor del campo colombiano?, Bogotá. [En línea] 2009. [Citado el: 26 de 9 de 2015.] 2015, www.fedepalma.org.

FRANCO C y FUQUENE B;. Desarrollo de una propuesta para el aprovechamiento del residuo, Acopiado por C.I. Ecoeficiencia S.A. proveniente del proceso de obtención de biodiesel a partir del aceite de palma africana . Bogotá D.C.: Universidad America, 2011.

FREEDMAN,B, et al.Variables Affecting the Yields of Fatty Ester from Transesterified vegetable Oils. En: JAOCS. Mayo,1984. Vol. 61.

GARAY, Edgar. Alternativa de purificación de biodiésel obtenido por transesterificación de aceite de palma con metanol supercrítico. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia, Tesis Magister en Ingeniería - Ingeniería Química. 2014.

GARCÉS, Isabel Cristina y CUÉLLAR, Mónica. Productos derivados de la industria de la Palma de aceite. Usos. En: Palmas.1997. Vol. 18, no. 1.

HOOKEY, Gordon J. Standard test method for density and reality desnsity of liquids. ASTM D4052. Washington D.C. : ASTM STANDARD, 1984.

INDUSTRIA BEBIBLE. Industria Bebible. [En línea] [Citado el: 2016 de 01 de 24.] <http://www.lezgon.com/pdf/IB00000007/14%2015%20Tecn%20Ac%85ss%20Auxili ares.pdf>.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS . Grasas y aceites vegetales y animales. determinación del punto de fusión (punto de deslizamiento). NTC 213. Bogota : ICONTEC, 2013.

_____. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Sexta actualización. Bogotá: El Instituto, 2008.

_____. Referencias bibliográficas, contenido, forma y estructura.NTC 5613. Bogotá: El Instituto, 2008.

_____. Grasas y aceites animales y vegetales. Determinación del contenido de humedad y materia volátil.NTC 287. Bogotá D.C., El Instituto 2002.

_____. Grasas y aceites vegetales y animales. Determinación de índice de yodo. NTC 283. Bogota D.C. : ICONTEC , 1998.

_____. Referencias documentales para fuentes de informaciones electrónicas. NTC 4490. Bogotá: El Instituto, 1998.

MECHELEN, Marc Kellens. Process for producing biodiesel with improved filtration characteristics and biodiesel thus produced. US 2009/0158640 A1 23 de December de 2008.

MESA DISHINGTON, Jens y LAGUNA LOAIZA, Julio Cesar. Guía sobre el aceite de palma y sus aplicaciones. Bogotá : Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite (Cenipalma)., 2013.

MIRANDA, Yerling y SOTOMAYOR Octavio Augusto. Elaboración de biodiesel a partir de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) estandarización de una metodología. Costa Rica: Universidad EARTH. 2002.

MORGAN, William Douglas. VACUUM DESTILATION PROCESS. US 2009/0031618 A1 HOUSTON TX., 5 de Febrero de 2009. Patente de aplicación.

NA-RANONG, Duangkamol y KITCHAIYA, Prakob. Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage. Thailand : Elsevier Ltd., 2014.

NEYERTZ, Claudia, et al. Estudio de formación de precipitados en biodiesel por la presencia de glucósidos esteroides.

O ' BRIEN, Timothy; MORGAN, Waynn y SCHIELD John A. Proceso para aclarar los biocombustibles. [En línea] 6 de 6 de 2008. [Citado el: 29 de 04 de 2015.]. Disponible en internet: <http://es.patents.com/us-20090300975.html>.

OFICIAL METHODS AND RECOMMENDED PRACTICE OF THE AOCS. Determinación los ácidos grasos libres. AOCS Ca 5^a-40.1997.

ORANTES María Jose; Purificación de glicerina a pequeña escala como subproducto de reacción de la síntesis de biodiesel por el método de destilación a presión reducida. Guatemala: Universidad San Carlos. Tesis de química farmacéutica. 2008.

PATACÓN M, SANCHEZ V; Biodiesel a partir de aceite de palma en Palmar del Oriente S.A. a escala laboratorio. Trabajo de Grado. Universidad América. Bogotá, 2006.

POSADA, Jhon y CARDONA Carlos. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería Química. 2010.

ROBALINO, Carlos. Elaboración de un manual de operaciones de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiesel proveniente de aceite vegetal. Ecuador: Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2009.

STANDARD AMERICAN NACIONAL. Standard test method for cinematic viscosity of transparent and opaque liquids. ASTM D445. Washington D.C.: ASTM STANDARD, 1970.

STANDARD AMERICAN NACIONAL. Determination of Water Volumetric Karl Fisher Titration. Conshohocken : ASTM E203, Standard Test , 2008.

STANDARD EUROPEAN. Determinación de la contaminación total en destilados medios, combustibles diésel y ésteres metílicos de ácidos grasos. EN 12662, 2014.

STANDARD EUROPEAN. Method for the determination of the Iodine Value in B100 biodiesel. UNE-EN 14111, 2003.

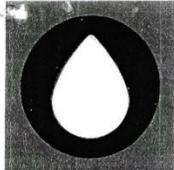
STANDARD EUROPEAN. Determination of Methanol Content in Pure Biodiesel. EN 14110.

WILHARM, Thomas M. Sedimentos que afectan la calidad. En: Palmas, 2010. Vol. 31 No. Especial, Tomo II. Alemania : ASG Analytik-Service GmbH.

ZAPATA C, MARTÍNEZ I, ARENAS E, HENAO C; Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. diseño y simulación de dos procesos continuos. Artículo .Medellín. 2006

ANEXOS

ANEXO A.
CERTIFICADOS MP
CERTIFICADO DE ANÁLISIS ESTEARINA DE PAMA



Gradesa S.A.

CERTIFICADO DE ANALISIS

No.15-13510

FECHA: JUNIO 02/15

NOMBRE DEL PRODUCTO: Estearina de Palma

CANTIDAD DESPACHADA: 34.690 Kilos

LOTE: 020615

DESPACHADO: CIEXPA S.A.S

PLACAS No: WCX-0067

SELLOS: 0046896 - 0046900

TIQUETE DE BÁSCULA: 74836

ANALISIS FISICO-QUIMICOS

ENSAYOS	RESULTADOS	METODOS
% de Acidez como AC. Palmítico	0.04	NTC 218
% Humedad y Materia Volátil	0.05	Desecador Infrarrojo
% Impurezas	0.0	NTC 240
Punto de Fusión en o C	49.0	NTC 213
Color Lovibond en celda 5 ¼	46 Y, 3.5 R, 0.0 B	Colorimetro Lovibond PFX880/L

OBSERVACIONES:

Conductor : MARCOS HERRERA

ANALISTA

Angel H. H. [Signature]

JEFE ASEGURAMIENTO DE CALIDAD



Gradesa

CERTIFICADO DE ANÁLISIS ESTEARINA DE PAMA



ALIMENTO ESTEARINA HADA

CLIENTE	HADA S.A.		
Presentación	GRANEL	Lote	FG190852
Cantidad	33460	Fecha producción	02-JUN-15
Placa del vehículo	UYV 033	Fecha vencimiento	02-JUN-15

ANÁLISIS	RESULTADO	ESPECIFICACIÓN	
		MINIMO	MAXIMO
Acidez FFA (% Palmítico)	0,045		0,50
Humedad (%)	0,02		0,20
Indice de Yodo (gI2/100g muestra)	40,75	40,00	45,00
Color Lovibond	Amarillo	29,00	30,0
	Rojo	3,00	3,50
Color Saponificación	Amarillo	57,00	70,0
	Rojo	6,30	7,50
Título	47,00	42,00	49,00
Valor Acido	0,089		1,00
Indice de Saponificación	198,00	197,00	200,00
Indice Neutralización	207,38	205,00	212,00

OBSERVACIONES:

Este Certificado de Análisis se genera electrónicamente

JOSE CANTILLO	JAVIER DIAZ GUERRA	19/08/2015
ANALISTA	COORDINADORA CALIDAD	FECHA

CERTIFICADO DE ANÁLISIS RBD DE PALMA

C.I. Famar S.A.

No. 0950

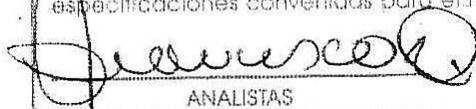
CERTIFICADO DE CALIDAD

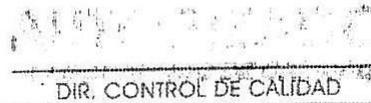
El suscrito, director de calidad de C.I. FAMAR S.A. certifica que el lote de producto cuya descripción e identificación aparecen a continuación, fue analizado para evaluar los parámetros señalados y se encontraron los valores que se reportan al frente de cada un de ellos:

DESCRIPCION DEL PRODUCTO	<i>PALMA R.B.D</i>
CLIENTE	<i>APOYO LOGISTICO</i>
IDENTIFICACION DE PRODUCCION (LOTE)	<i>260815</i>
VEHICULO PORTADOR	<i>SZY-201</i>
KILOS DESPACHADOS	<i>34570</i>
FECHA DE EMBARQUE	<i>26-08-2015</i>

ENSAYOS REALIZADOS	RESULTADO
ACIDEZ LIBRE (% ACIDO <i>palmitico</i>)	<i>0.05</i>
INDICE DE PEROXIDOS (MILIEQUIVALENTES DE O ₂ POR Kg DE GRASA)	<i>N/A</i>
COLOR EN ESCALA LOVIBOND CELDA DE 5 1/4" AMARILLO	<i>51</i>
COLOR EN ESCALA LOVIBOND CELDA DE 5 1/4" ROJO	<i>3.0</i>
COLOR EN ESCALA LOVIBOND CELDA DE 5 1/4" AZUL	<i>0.0</i>
COLD TEST A B ^o C (MINUTOS)	<i>N/A</i>
INDICE DE YODO (gs 1/100 gs DE GRASA)	<i>53.99</i>
TITER (°C)	<i>N/A</i>
PF (°C)	<i>37°</i>
HUMEDAD	<i>0.06</i>
IMPUREZAS	<i>0.00</i>

El producto fue analizado a lo largo del proceso y cumple con las especificaciones convenidas para el mismo


ANALISTAS


DIR. CONTROL DE CALIDAD

CERTIFICADO DE ANÁLISIS METANOL



REPORT OF ANALYSIS SGS COLOMBIA S.A.

CLIENT	C.I ACEPALMA
CONTAC	LINA NIÑO
CLIENT REF.	N/A
OGC LAB	CARTAGENA, COLOMBIA
SGS FILE No	255940

SAMPLE ID LAB	OGC-LABC-15-1433	PLACE	CARTAGENA
PRODUCT	METANOL	LOCATION	VOPAK-CARTAGENA
SAMPLE SOURCE	CTK SNN-323	WITNESSED BY	N/A
DATE OF SAMPLE	10-03-2015	SAMPLE TESTED ON	10-05-2015
SAMPLE DRAWN BY	SGS COLOMBIA	RESULTS REPORTED ON	10-05-2015
SAMPLE RECEIVED ON	10-05-2015	SEAL NUMBER	N/A
SAMPLE TYPE	CORRIDA		

TEST	METHOD ASTM	UNIT	SPECIFI	RESULTS
WATER BY KARL FISHER	E 203 - 08	%WT	0.100 Max	0.032
SPECIFIC GRAVITY, 20/20°C	D 891		0.7910 – 0.7930	0.7927
DENSITY AT 20°C	D 891	kg/l	REPORT	0.7904
ODOR	D1296		CHARACTERISTIC	CHARACTERISTIC
COLOR, Pt-Co	D 1209		5 Max	5
ACIDITY AS ACETIC ACID,	D1613	mg /kg	30 Max	17
PERMANGANATE TIME	D 1363 -06	Minute	60 Min	PASS
CARBONIZABLE IMPURITIES	MA 251	APHA	30 Max	10
WATER MISCIBILITY	MA 254			PASS
APPEARANCE	VISUAL		LIQ BRIGHT & CLEAR	LIQ BRIGHT & CLEAR

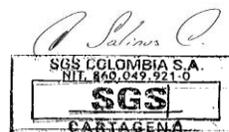
IMPORTANT NOTES: Results were based on analyses made at the time samples were received at the laboratory. Precision parameters apply in the determination of the test results specified above. Measurements of uncertainty to be provided upon request.

Please address complaints or claims to co.servicioalcliente@sgs.com or call 7422274 extension 2557

This document is issued by the Company under its General Conditions of Services accessible at http://www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. The Client's attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein.

Any other holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and document does not exonerate parties to 7a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. The results shown in this test report specifically refer to the sample(s) tested as received unless otherwise stated. All tests have been performed using the latest revision of the methods indicated, unless specifically marked otherwise on the report. Precision parameters apply in the determination of the above results. Users of the data shown on this report should refer to the latest published revisions of ASTM D-3244; IP 367 and ISO 4259 and when utilising the test data to determine conformance with any specification or process requirement. This Test Report is issued under the Company's General Conditions of Service (copy available upon request or on the company website at www.sgs.com). Attention is drawn to the limitations of liability, indemnification and jurisdictional issues defined therein. This report shall not be reproduced except in full, without the written approval of the laboratory.

Page 1 of 1



OGC LABORATORY
SGS COLOMBIA S.A.

Fecha emisión: Junio 2015

OGC-F-L-01-03

VER:3

CERTIFICADO DE ANÁLISIS METILATO DE SODIO

DISINCO LTDA

NIT. # 800.233.277-5

DISTRIBUCIONES -INGENIERIA - CONSTRUCCIONES

CALLE 39 #24-53, TELEFONO: 3791132; FAX: 3703053 – BARRANQUILLA

Certificado de metilato de sodio solución al 30%

Certificado de inspeccion 3.1 segur EN 10204

Na-Metilato sol. 30 %

Vuestra Orden
4916770114
00000000050080076

Material	50080076
Pedido	3010283338 000030
Entrega	3093659992 000010
Lote	35912775L0
Lote/Canti	21280.000 KG
Total	21280.000 KG
Transporte	TIFU1486009

Best before / Retest-Date (MM-YYYY): 08-2016
Product release-Date (DD-MM-YYYY): 19-08-2014

Property	Limit	Unit	Result	Test Method
TotAlcal c. NaOCH3	29.50 - 31.00	g/100 g	30.09	Acid. Titration
NaOCH3	28.90 - 31.00	g/100 g	30.00	calculated
H2O	max. 0.20	g/100 g	0.03	K.F. Titration
NaOH	max. 0.50	g/100 g	0.07	calculated
Na2CO3	max. 0.10	g/100 g	< 0.10	Acid. Titration
CH3OH	69.00 - 70.70	g/100 g	69.93	calculated

Quality Control E-CMI/Q

ANEXO B.
CERTIFICADOS DE B100
CERTIFICADO DE ANÁLISIS DE B100 CON 60 DÍAS DE PRODUCIDO

Inspectorate Cienaga
 Cienaga, Calle 20 30-38
 Cienaga, Magdalena Colombia
 T: +57 (5)4101319



INSPECTORATE



Acreditado ISO/IEC 17025:2005
 10-LAB-017

Certificate of Analysis

Vessel / Shore Tank :	NO APLICA	Sample Submitted By :	BODIESEL DE LA COSTA
Product :	Biodiesel (B100)	Analysis Performed By :	Cienaga
Client Reference :	Biodiesel de la Costa	Date Sampled :	25-Jul-2015
Terminal / Port / Office:	CL 10 28-200 GALAPA-ATLANTICO	Date Reported :	26-Jul-2015
Job ID :	B-262	Submission ID :	CNG-1500070
Sampling Method:	ASTM D 4057	Analysis Date:	26-Jul-2015
Sample Details :			
Comments :	Quantity sampled 67500 Gallons Approx.		

Method	Test	Result	Specification
		TK 101-102-103 Running	
		CNG-1500070-01-001	
ASTM D4052	API Gravity @ 60°F	30.0	
	Density at 15°C , kg/m3	875.3	860 - 900
ASTM D86	Final Boiling Point , ° C	353.0	360 Max.
ASTM D445	Test Temperature	40°C (104°F)	
	Kinematic Viscosity , cSt	4.673	1.9 - 6.0
ASTM E203	Water Content , ppm (mg/kg)	499	500 Max.
EN 12662-08	Particulate Contamination , ppm (mg/kg)	>30	24 Max.
ASTM D664	Total Acid Number / mg KOH/g	0.40 / 0.41	
	Average Acid Number , mg KOH/g	0.41	0.5 Max.
ASTM D97	Pour Point , ° C / ° F	18 / 64	
EN 14111	Iodine Value , g Iodine/100g	40	120 Max.
ASTM D6584	Free Glycerin , % Mass	0.004	0.02 Max.
	Monoglyceride Content , % Mass	0.777	0.8 Max.
	Diglyceride Content , % Mass	0.175	0.2 Max.
	Triglyceride Content , % Mass	0.183	0.2 Max.
EN 14110	Methanol , % (m/m)	0.02	0.2 Max.
	Procedure	B	
EN 14103	Ester Content , % m/m	96.9	96.5 Min.

* Test method not covered by ONAC accreditation

Note: The liability of the Company in respect of any claims for loss, damage or expense of whatsoever nature and howsoever arising in respect of any breach of contract and/or any failure to exercise due skill and care by the Company shall in no circumstances exceed a total aggregate sum equal to 10 (ten) times the amount of the fee or commission payable in respect of the specific service required under the particular contract with the Company which gives rise to such claims provided however that the Company shall have no liability in respect of any claims for indirect or consequential loss including loss of profit and/or loss of future business and/or loss of production and/or cancellation of contracts entered into by the Principal. Where the fee or commission payable relates to a number of services and a claim arises in respect of one of those services the fee or commission shall be apportioned for the purposes of this paragraph by reference.* Our responsibility in the witnessing of analysis is solely to witness that the analysis is conducted on the correct sample and the standard method indicated by the client. Therefore the Client agrees that Inspectorate Colombia Ltd. is not responsible for the condition of apparatus, instrumentation and measuring devices, and that accepts calibration data, reagents, etc., as presented. These results are only related to the samples tested above mentioned.

For Inspectorate: Marilyn Muñoz A.
 Marilyn Muñoz, Supervisor

CERTIFICADO DE ANÁLISIS DE B100 RECIÉN PRODUCIDO

Inspectorate Cienaga
Cienaga, Calle 20 30-38
Cienaga, Magdalena Colombia
T: +57 (5)4101319



INSPECTORATE



Acreditado ISO/IEC 17025:2005
10-LAB-017

Certificate of Analysis

Vessel / Shore Tank :	TK 101,102,103	Sample Submitted By :	BIODIESEL DE LA COSTA
Product :	Biodiesel (B100)	Analysis Performed By :	Cienaga
Client Reference :	Biodiesel de la Costa	Date Sampled :	17- Sep-2015
Terminal / Port / Office:	CL 10 28-200 GALAPA-ATLANTICO	Date Reported :	18-Sep-2015
Job ID :	B-597	Submission ID :	CNG-1500304
Sampling Method:	ASTM D 4057	Analysis Date:	18-Sep-2015
Sample Details :			
Comments :	Quantity sampled 65833.36 US Gallons .		

		TK 101-102-103 Running	
		Sample Number	CNG-1500304-01-001
Method	Test	Result	Specification
ASTM D4052	Density at 15°C , kg/m3	879.4	860 – 900
ASTM D86	Final Boiling Point , ° C	343.0	360 Max.
ASTM D445	Test Temperature	40°C (104°F)	
	Kinematic Viscosity , cSt	4.672	1.9 - 6.0
ASTM E203	Water Content , ppm (mg/kg)	460	500 Max.
EN 12662-08	Particulate Contamination , ppm (mg/kg)	23.5	24 Max.
ASTM D664	Total Acid Number / mg KOH/g	0.32	0.5 Max.
ASTM D97	Pour Point , ° C / ° F	15 / 59	
EN 14111	Iodine Value , g Iodine/100g	48	120 Max.
ASTM D6584	Free Glycerin , % Mass	<0.001	0.02 Max.
	Total Glycerin , % Mass	0.230	0.25 Max.
	Monoglyceride Content , % Mass	0.694	0.8 Max.
	Diglyceride Content , % Mass	0.200	0.2 Max.
	Triglyceride Content , % Mass	0.200	0.2 Max.
EN 14110	Methanol , % (m/m)	0.07	0.2 Max.
	Procedure	B	
EN 14103	Ester Content , % m/m	96.5	96.5 Min.

* Test method not covered by ONAC accreditation

Note: The liability of the Company in respect of any claims for loss, damage or expense of whatsoever nature and howsoever arising in respect of any breach of contract and/or any failure to exercise due skill and care by the Company shall in no circumstances exceed a total aggregate sum equal to 10 (ten) times the amount of the fee or commission payable in respect of the specific service required under the particular contract with the Company which gives rise to such claims provided however that the Company shall have no liability in respect of any claims for indirect or consequential loss including loss of profit and/or loss of future business and/or loss of production and/or cancellation of contracts entered into by the Principal. Where the fee or commission payable relates to a number of services and a claim arises in respect of one of those services the fee or commission shall be apportioned for the purposes of this paragraph by reference.* Our responsibility in the witnessing of analysis is solely to witness that the analysis is conducted on the correct sample and the standard method indicated by the client. Therefore the Client agrees that Inspectorate Colombia Ltd. is not responsible for the condition of apparatus, instrumentation and measuring devices, and that accepts calibration data, reagents, etc., as presented. These results are only related to the samples tested above mentioned.

For Inspectorate: *Marilyn Muñoz A.*
Marilyn Muñoz, Supervisor

ANEXO C.

TABLA DE % DE PROPILENGLICOL DE CONGELACIÓN

Propilenglicol a diferentes concentraciones

% Propilenglicol	Hasta °C
0%	0
10%	-3
20%	-8
30%	-14
40%	-22
50%	-34
60%	-48
100%	-59

% en volumen con agua bidestilada desionizada

ANEXO D.

INSTRUMENTOS Y REACTIVOS NECESARIOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL

Los instrumento y reactivos requeridos para realizar las pruebas experimentales en el proceso de biodiesel.

Tabla. Instrumentos de laboratorio para obtención de B100

CANT	INSTRUMENTOS	CANT	REACTIVOS
1	Balanza Analítica	10 L	Agua Potable
1	Placa Calefactora	2 kg	Propilenglicol USP
1	Termómetro	100 g	Tierras Diatomeas
2	Soporte Metálico	100 g	Acido cítrico
1	Embudo		
3	Erlenmeyer		
1	Embudo de separación		
20	Papel Filtro		
1	Beaker de 5000 ml		
4	Beaker de 600ml		
1	Cronometro		
2	Pinzas y Nuez		

DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES TOTALES

Los instrumentos y reactivos requeridos para realizar las pruebas experimentales de la determinación de Contaminantes Totales

Tabla. Instrumentos de laboratorio para Contaminantes Totales

CANT	INSTRUMENTOS	CANT	REACTIVOS
1	Balanza Analítica	1000ml	Heptano
1	Cronometro	250ml	Xileno
1	Equipo filtrante	50ml	2-propanol 99% V/V
2	Beakers 0,5 L y 1 L		
2	Probetas 500 ml y 1000 ml		
2	Botellas vidrio 0,5 L y 1L		
1	Horno		
1	Desecador de silica gel		
3	Placas de Petri		
1	Frasco Lavador		
20	Filtros de vidrio de 0,47 mm y 0,7 µm		
10	Filtros de 0,45 µm		

Fuente : AEN/CTN, comité técnico. *Determinación de la contaminación total en destilados medios, combustibles diésel y ésteres metílicos de ácidos grasos.* s.l. : Norma Europea EN 12662:2014., 2014. Pág 10-11

ANEXO E.

MUESTRA DE CÁLCULOS DE DETERMINACIÓN DE CONTAMINANTES TOTALES

A continuación se muestra el registro que se llevó a cabo en la determinación de Contaminante Totales de cada una de las pruebas experimentales basadas con el diseño de experimentos.

Tabla. Hoja de registro de pruebas experimentales para la determinación de la Concentración de Contaminantes Totales.

No. Experimentación	m_E (g)	m_1 (mg)	m_2 (mg)	μ
1	262,20	127,3	129,76	9,4
	263,95	127,5	130,01	9,5
	264,82	125,8	128,37	9,7
2	266,57	126,8	130,91	15,4
	262,20	127,8	131,81	15,3
	263,95	127,7	131,84	15,7
3	264,82	128,3	140,30	45,3
	266,57	127,4	139,58	45,7
	267,44	127,6	139,74	45,4
4	266,57	127,8	130,07	8,5
	264,82	127,6	129,88	8,6
	266,57	127,2	129,41	8,3
5	265,70	127,9	130,90	11,3
	263,07	127,2	130,30	11,8
	263,07	127,4	130,40	11,4
6	262,20	127,3	133,57	23,9
	266,57	126,9	133,00	22,9
	269,19	127,2	133,53	23,5

Donde:

m_1 = La masa del filtro, en miligramos.

m_2 = La masa del filtro junto con el residuo, en miligramos.

m_E = La masa de la porción de muestra, en gramos.

Para la demostración de los cálculos se escogió el experimento 4.

$$\mu = \frac{1000(127,8 - 130,07)}{266,57} = 8,5 \text{ mg/kg}$$

$$\mu = \frac{1000(127,6 - 129,88)}{264,82} = 8,6 \text{ mg/kg}$$

$$\mu = \frac{1000(127,2 - 129,41)}{266,57} = 8,3 \text{ mg/kg}$$

ANEXO F.

FÓRMULAS APLICADAS EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

		Factor B				
		1	2	...	b	
Factor A	1	$y_{111}, y_{112},$ \dots, y_{11n} $(y_{11\bullet})$	$y_{121}, y_{122},$ \dots, y_{12n} $(y_{12\bullet})$...	$y_{1b1}, y_{1b2},$ \dots, y_{1bn} $(y_{1b\bullet})$	$y_{1\bullet\bullet}$
	2	$y_{211}, y_{212},$ \dots, y_{21n} $(y_{21\bullet})$	$y_{221}, y_{222},$ \dots, y_{22n} $(y_{22\bullet})$...	$y_{2b1}, y_{2b2},$ \dots, y_{2bn} $(y_{2b\bullet})$	$y_{2\bullet\bullet}$
		\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
	a	$y_{a11}, y_{a12},$ \dots, y_{a1n} $(y_{a1\bullet})$	$y_{a21}, y_{a22},$ \dots, y_{a2n} $(y_{a2\bullet})$...	$y_{ab1}, y_{ab2},$ \dots, y_{abn} $(y_{ab\bullet})$	$y_{a\bullet\bullet}$
		$y_{\bullet 1\bullet}$	$y_{\bullet 2\bullet}$		$y_{\bullet b\bullet}$	$y_{\bullet\bullet\bullet}$

$N = a \times b \times n$

Donde:

a = No. de niveles del factor A

b = No. de niveles del factor B

n = No. de réplicas

a. Suma de cuadrados totales (SCT)

$$SCT = \sum_{i,j,k} y_{ijkn}^2 - \frac{(y_{\bullet\bullet\bullet})^2}{N}$$

b. Suma de cuadrados entre niveles A

$$SCA = \frac{\sum_i y_i^2}{b \times n} - \frac{(y_{\bullet\bullet\bullet})^2}{N}$$

c. Suma de cuadrados entre niveles B

$$SCB = \frac{\sum_j y_j^2}{a \times n} - \frac{(y_{\bullet\bullet\bullet})^2}{N}$$

- d. Suma de cuadrados de la interacción $A \times B$

$$SC(AB) = \frac{\sum_{i,j} y_{ij}^2}{a \times n} - \frac{(\bar{y}_{..})^2}{N}$$

- e. Suma de cuadrados del error

$$SCR = SCT - SCA - SCB - SC(AB)$$

A partir de la ecuación básica del ANOVA se pueden construir los cuadrados medios definidos como:

- ✓ Cuadrado medio total

$$CMT = \frac{(SCT)}{(n - 1)}$$

- ✓ Cuadrado medio de A

$$CMA = \frac{(SCA)}{(a - 1)}$$

- ✓ Cuadrado medio de B

$$CMB = \frac{(SCB)}{(b - 1)}$$

- ✓ Cuadrado medio de la interacción $A \times B$:

$$CM(AB) = \frac{(SC(AB))}{((a - 1)(b - 1))}$$

- ✓ Cuadrado medio residual:

$$CMR = \frac{(SCR)}{(a \times b)(n - 1)}$$

- ✓ Efecto de factor A

$$F_A = \frac{CMA}{CMR}$$

- ✓ Efecto de factor B

$$F_B = \frac{CMB}{CMR}$$

- ✓ Efecto de factor AxB

$$F_{(AB)} = \frac{CM(AB)}{CMR}$$

Tabla ANOVA para el modelo bifactorial con replicación

F. V.	S. C.	g. l.	C. M.	F _{cal}
Factor A	SCA	a - 1	CMA	CMA/CMR
Factor B	SCB	b - 1	CMB	CMB/CMR
Interacción	SC(AB)	(a - 1)(b - 1)	CM ((AB))	CM (AB)/CMR
Residual	SCR	ab(n - 1)	CMR	
TOTAL	SCT	(N - 1)	CMT	

Donde:

F.V. = fuente de variación

S.C. = suma de cuadrados

g.l. = grados de libertad

C.M. = cuadrados medios

F_{cal} = factor calculado

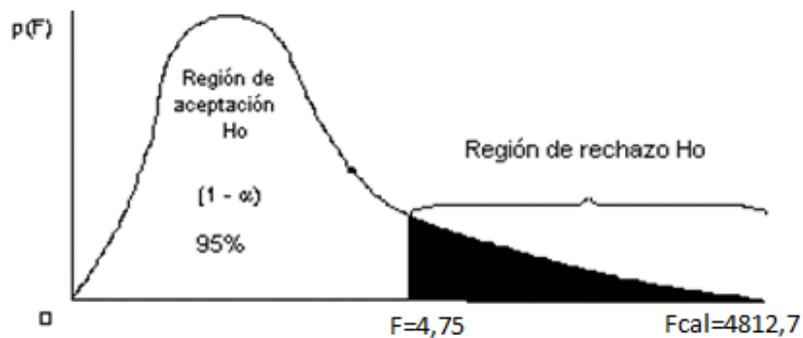
PLANTEAMIENTO DE HIPÓTESIS

Cuando se usa dos factores α , y β , representan el efecto de los niveles:

1) Factor Tiempo

H_0 $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ No hay efecto del tiempo con la concentración de contaminantes totales.

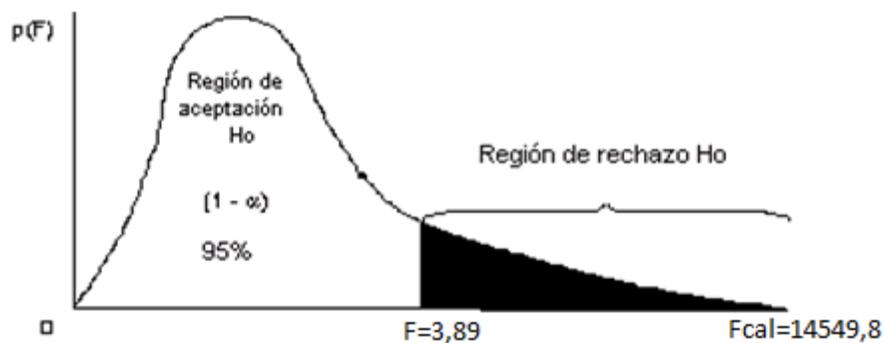
H_1 $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq 0$ Hay efecto del tiempo con la concentración de contaminantes totales.



2) Factor Temperatura

H_0 $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 0$ No hay efecto de la temperatura con la concentración de contaminantes totales.

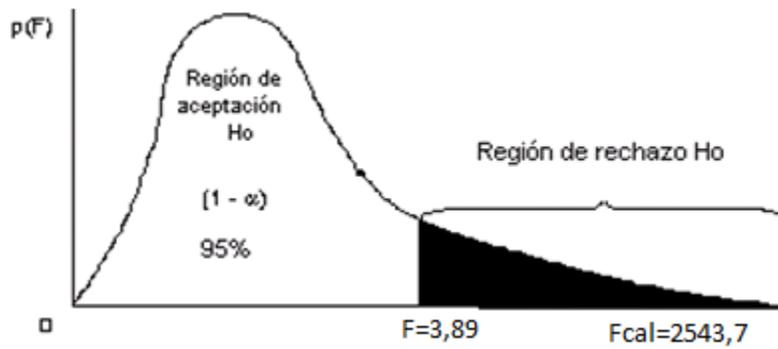
H_1 $\beta_1 \neq \beta_2 \neq \beta_3 \neq 0$ Hay efecto de la temperatura con la concentración de contaminantes totales.



Factor Interacción Tiempo-Temperatura

H_0 $(\alpha\beta)_{ij} = 0$ No hay efecto de interacción entre el tiempo y la temperatura con la concentración de contaminantes totales.

H_1 $(\alpha\beta)_{ij} \neq 0$ Hay efecto de interacción entre el tiempo y la temperatura con la concentración de contaminantes totales.



ANEXO H.

CARACTERIZACIÓN FINAL DE BIODIESEL

Inspectorate Cienaga
Cienaga, Calle 20 30-38
Cienaga, Magdalena Colombia
T: +57 (5) 4101319



INSPECTORATE



Acreditado ISO/IEC 17025:2005
10-LAB-017

Certificate of Analysis

Vessel / Shore Tank :	Muestra Experimental	Sample Submitted By :	Biodiesel de la Costa
Product :	Biodiesel (B100)	Analysis Performed By :	Cienaga
Client Reference :	Biodiesel de la Costa	Date Sampled :	09-Dec-2015
Terminal / Port / Office:	CL 10 28-200 GALAPA-ATLANTICO	Date Reported :	11-Dec-2015
Job ID :	B-719	Submission ID :	CNG-1500426
Sampling Method:	No Aplica	Analysis Date:	10-Dec-2015
Sample Details :			
Comments :			

		Muestra Experimental	
	Sample Number	CNG-1500426-01-001	
Method	Test	Result	Specification
ASTM D4052	API Gravity @ 60°F	30.0	
	Density at 15°C , kg/m3	875.4	860 - 900
ASTM D86	Final Boiling Point , °C	346.0	360 Max.
ASTM D445	Test Temperature	40°C (104°F)	
	Kinematic Viscosity , cSt	4.694	1.9 - 6.0
ASTM E203	Water Content , ppm (mg/kg)	145	500 Max.
EN 12662	Particulate Contamination , ppm (mg/kg)	9.6	24 Max.
ASTM D664	Total Acid Number / mg KOH/g	0.32	0.5 Max.
ASTM D97	Pour Point , ° C / ° F	15 / 59	
EN 14111	Iodine Value , g Iodine/100g	52	120 Max.
ASTM D6584	Free Glycerin , % Mass	0.008	0.02 Max.
	Total Glycerin , % Mass	0.217	0.25 Max.
	Monoglyceride Content , % Mass	0.602	0.8 Max.
	Diglyceride Content , % Mass	0.175	0.2 Max.
	Triglyceride Content , % Mass	0.183	0.2 Max.
EN 14110	Methanol , % m/m	0.05	0.2 Max.
	Procedure	B	
* EN 14103	Ester Content , % m/m	97.8	96.5 Min.

* Test method not covered by ONAC accreditation

** This information has been supplied by the client

These results are only related to the samples tested above mentioned.

Note:The liability of the Company in respect of any claims for loss, damage or expense of whatsoever nature and howsoever arising in respect of any breach of contract and/or any failure to exercise due skill and care by the Company shall in no circumstances exceed a total aggregate sum equal to 10 (ten) times the amount of the fee or commission payable in respect of the specific service required under the particular contract with the Company which gives rise to such claims provided however that the Company shall have no liability in respect of any claims for indirect or consequential loss including loss of profit and/or loss of future business and/or loss of production and/or cancellation of contracts entered into by the Principal. Where the fee or commission payable relates to a number of services and a claim arises in respect of one of those services the fee or commission shall be apportioned for the purposes of this paragraph by reference.* Our responsibility in the witnessing of analysis is solely to witness that the analysis is conducted on the correct sample and the standard method indicated by the client. Therefore the Client agrees that Inspectorate Colombia Ltd. is not responsible for the condition of apparatus, instrumentation and measuring devices, and that accepts calibration data, reagents, etc., as presented. These results are only related to the samples tested above mentioned.

For Inspectorate:

Marilyn Muñoz A.

Marilyn Muñoz, Supervisor