



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL
BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL
PETROQUÍMICO**

Fernando Cardeño López

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental

Medellín, Colombia

2021



MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS
CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Fernando Cardeño López

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Asesores (a):

Luis Alberto Rios, Doctorado en Ciencias Naturales

John Ramiro Agudelo Santamaría, Doctorado en Ciencias Térmicas

Línea de Investigación:

Biocombustibles

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos Industriales

GIMEL

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Escuela Ambiental

Medellín, Colombia

2021

RESUMEN EJECUTIVO

TESIS DOCTORAL

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS
MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

DEDICATORIA:

A toda mi familia. De manera especial a mis hijos Laura, Felipe y Emanuel. De manera muy profunda a Mi Esposa y Gran Amor, Clara de Jesús.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

AGRADECIMIENTOS:

A mi amada **UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA**, por facilitarme todos los medios de mi proceso formativo.

Al **Posgrado de Ingeniería** de la Universidad de Antioquia, de manera especial al **Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental**, bajo la dirección del **Profesor Julio Cañón Barriga**, por todo el apoyo brindado.

A la **Universidad Castilla de la Mancha**, de manera muy grata al **Profesor Magín Lapuerta Amigo**, por las recomendaciones y acogerme en la realización de mi pasantía doctoral.

Al **Programa Enlaza Mundos de la Alcaldía de Medellín** por el financiamiento parcial de mi pasantía doctoral.

Al **Grupo de Investigación GIMEL**, especialmente al **Grupo de Maquinas Térmicas** de la Universidad de Antioquia por el apoyo en el proceso formativo.

A todos mis compañeros y amigos del **Grupo de Investigación Procesos Químicos Industriales** de la Universidad de Antioquia, de manera especial a **James, Sandra, Laura, Helen y Claudia** quienes me apoyaron en algunas actividades.

Al **Profesor John Ramiro Agudelo Santamaría** (Codirector del trabajo doctoral) por todas las orientaciones y apoyo.

Al **Profesor Luis Alberto Ríos** (Director del trabajo doctoral) por todas las orientaciones y apoyo.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

RESUMEN EJECUTIVO

A raíz de las consecuencias derivadas del COVID 19, recientemente el mercado mundial del biodiésel (B100) ha sufrido desfavorables impactos debido a la baja demanda, a la caída en los precios del petróleo crudo y al exceso de oferta de aceite de palma. Se hace necesario entonces que las políticas de gobierno promuevan, bajo criterios de viabilidad, continuidad y permanencia, el uso de los biocombustibles como el biodiésel en el país, puesto que ellos representan grandes beneficios en temas estratégicos y específicos para el contexto colombiano, tales como el empleo y el medioambiente, muy relevantes en estos tiempos presentes y futuros de pandemia y pospandemia respectivamente. En tal sentido, **las actuales directrices a nivel mundial fomentan el uso de energía procedente de fuentes renovables entre las cuales se encuentra en biodiésel**. La Directiva de la Unión Europea UE/2001/2018¹, para el año 2030, es un ejemplo del contexto internacional y la Ley 1715 de 2014², un ejemplo del contexto nacional.

Actualmente a nivel mundial, según las estadísticas de la Agencia Internacional de Energía (IAE por siglas en inglés), en 2020 el biodiésel fue el biocombustible con mayor producción en mezclas con petrodiesel, con **37 billones de litros** seguido del diésel renovable (grasas vegetales y animales hidrotratados) con **9 billones de litros**³. A nivel nacional la demanda de biodiésel ha indicado una cifra no despreciable del **1,32 % de la producción mundial (488 millones de litros** aproximadamente en lo corrido del 2020 hasta noviembre)⁴, lo cual se ha sustentado en una fuerte industria nacional del aceite de palma y las **políticas energéticas del gobierno colombiano desde 2008, fundamentadas en altos beneficios sociales, económicos y ambientales para el país**.

Para cumplir con los requisitos de sustentabilidad establecidos por organismos nacionales, regionales e internacionales, la industria del biodiésel ha buscado que sus productos puedan ser incluidos en el cumplimiento de los objetivos y obligaciones de las energías renovables y recibir apoyo financiero e inversión. Desde el punto de vista de la sostenibilidad ambiental, se ha promovido que **el biodiésel genera menores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que el diésel fósil**, por lo que la industria actual del biodiésel tiene el desafío de **disminuir estas emisiones por encima del 20 % y 35 %** establecido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y las Directivas Europeas, respectivamente. En comparación con otros biocombustibles internacionales, los biocombustibles colombianos tienen un buen rendimiento y **cumplen con la reducción mínima de gases de efecto invernadero del 40 %**, como establecen muchos estándares de biocombustibles⁵. Adicionalmente, en 2018 se reportó en Colombia estudio en el que se indica que con el empleo de biodiésel de palma en vehículos diésel se pueden lograr la reducción de emisiones de material particulado mayores al 38 % respecto al diésel⁶.

1 8 0 3

¹ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=celex%3A32018L2001>

² https://www.upme.gov.co/Normatividad/Nacional/2014/LEY_1715_2014.pdf

³ <https://www.iea.org/reports/renewables-2020>

⁴ <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-produccion-titulo-Biodiesel.htm>

⁵ <https://www.regulations.gov/document?D=EPA-HQ-OAR-2011-0542-0126>

⁶ <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-3074.htm>

La vigente Directiva Europea 2018/2001, tiene definido para 2030, el objetivo obligatorio de la inclusión de fuentes renovables hasta un 32 % en el consumo final bruto de energía y hasta un 14 % en el consumo final de energía para todos los tipos de transporte. Adicionalmente, para abordar las emisiones asociadas a la producción de biocombustibles, biolíquidos y combustibles de biomasa, tal Directiva, introdujo el enfoque del “cambio indirecto de uso de la tierra” (*iLUC* por siglas en inglés, *Indirect Land Used Change*). Con este fin, la Directiva ha establecido límites al uso de los biocombustibles, biolíquidos y combustibles de biomasa de **alto riesgo de *iLUC*** producidos a partir de cultivos alimentarios o forrajeros para los que se observa una expansión significativa del área de producción hacia tierras con alto stock de carbono, que se reducirán gradualmente a cero hasta 2030. Sin embargo, esta Directiva también introdujo una exención de estos límites para los biocombustibles, biolíquidos y combustibles de biomasa que están certificados como de **bajo riesgo *iLUC***, que se puedan sustentar en prácticas tales como: **(i) aumentar el rendimiento de los cultivos agrícolas; (ii) cultivar biomasa en tierras no utilizadas; (iii) mejorar la integración de subproductos, desechos y residuos en la cadena de producción, (iv) reducción en pérdidas de biomasa, y (v) mejoras en las eficiencias de la producción ganadera**⁷. Lo anterior, debería ser entendido como un reto muy positivo para la industria del biodiésel, en el sentido de que un mercado de biocombustibles tan importante como es el europeo, bajo la directriz de dicha Directiva, promueve cada vez más, una mayor participación de las energías renovables bajo requerimientos alcanzables de sostenibilidad. Al parecer ya se ven algunos resultados puesto que en junio 2020 se reportaron exportaciones de 4 millones de litros de biodiésel de palma (empresa Manuelita) hacia Alemania. Tal empresa proyectó una capacidad de exportación de 28 millones de litros anuales bajo la respectiva certificación de sostenibilidad exigida por el mercado europeo⁸.

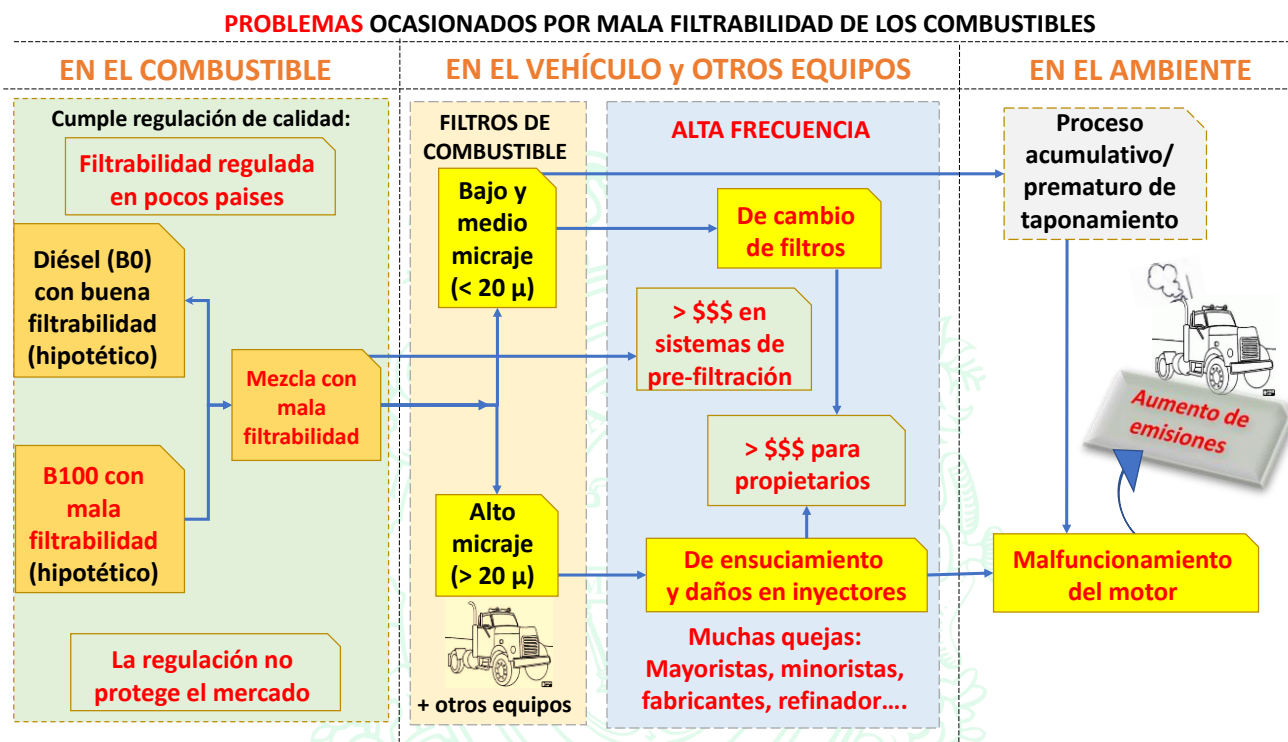
Sin embargo, la literatura científica y técnica ha reportado **problemas técnicos en las propiedades del biodiésel como la filtrabilidad**, incluso bajo el respectivo cumplimiento de las normas, lo cual no ha sido completamente resuelto. En muchos casos, biodiésel que cumplen con las normas ASTM D6751 y EN 14214, **no pasan los parámetros de filtrabilidad CSFT (*Cold Soak Filter Test*) y FBT (*Filter Blocking Tendency*)**. Estos biocombustibles mezclados con combustible diésel **podrían generar un taponamiento prematuro de filtros en vehículos y equipos** (de acuerdo al micraje de estos), lo que está siendo una de las principales preocupaciones de los transportadores y usuarios de vehículos y equipos de combustibles diésel que emplean sistemas de prefiltración del combustible. Además, los mayoristas de combustible diésel han detectado problemas relacionados con los sedimentos en sus plantas industriales. Adicionalmente, los fabricantes de vehículos diésel y otros agentes de la cadena continuamente han presentado quejas, ya que estos problemas **reducen la vida útil de los filtros de combustible** y pueden **generar daños** en algunas partes del motor, incluidas **bombas e inyectores**, lo cual a su vez puede promover **aumento de las emisiones** de los vehículos que usan este tipo de combustibles. Tales problemas de filtrabilidad pueden llegar a **debatir la sostenibilidad de este tipo de biocombustibles** promovida por la industria del biodiésel. Adicionalmente, **la normativa actual**

⁷ *Sustainability* 2020, 12, 8147

⁸ <https://www.cenicana.org/podemos-exportar-unos-28-millones-de-litros-de-biodiesel-a-europa/>

de diésel y biodiésel no protege del todo el mercado que utiliza biodiésel y mezclas de biodiésel-diésel. Tal problemática se puede simplificar en la siguiente **Figura 1**.

Figura 1. Resumen de problema de referencia en tesis doctoral.



En todo el mundo, los estudios de filtrabilidad sobre biodiésel y mezclas de diésel-biodiésel, en muchos casos, han indicado **obstrucciones en los filtros** promovidas por contaminantes que pueden estar presentes en el biodiésel, como **los esterilglucósidos libres (EGL), los monoglicéridos saturados (MGS) y los jabones**. En el presente trabajo doctoral se estudió el efecto que estos contaminantes tienen sobre la filtrabilidad del biodiésel B100 y las mezclas de biodiésel-diésel que presentan cumplimiento normativo (ASTM D6751 y EN 14214). De manera especial, en la presente tesis doctoral se investigó con mayor hincapié a los EGL, los cuales han sido identificados como uno de los principales componentes que en concentraciones por encima de 10 ppm inciden en la mala filtrabilidad en los combustibles biodiésel y biodiésel-diésel. En las tecnologías actuales de biodiésel, los EGL han sido difíciles de medir y eliminar. Es conocido que los EGL en biodiésel se forman a partir de esterilglucósidos acilados (EGA), que son compuestos están presentes y son solubles en los aceites vegetales utilizados como materia prima para producir el biodiésel, aunque estos aceites también pueden tener cantidades menores de EGL.

En la búsqueda de nuevo conocimiento relacionado con tales contaminantes del biodiésel, en la presente tesis doctoral se desarrollaron secuencialmente en 5 capítulos, los siguientes propósitos, en la búsqueda de identificar alternativas para resolver en alguna medida los problemas antes mencionados: **I)** Se documentaron el estado del arte y contextualización sobre esterilglucósidos, aceites y biodiésel; **II)** Se llevaron a cabo etapa fenomenológica de formación y afectación de los EGL en el biodiésel; **III)** Se estudió la filtrabilidad del biodiésel y mezclas con diésel petroquímico de EGL,

MGS y también jabones; **IV)** Se evaluó la filtrabilidad del biodiésel (dopado con EGL) en equipo de filtrabilidad móvil; **V)** Se desarrolló un proceso alternativo fisicoquímico buscando evitar o reducir los problemas de filtrabilidad del biodiésel y mezclas con diésel.

De acuerdo a los resultados del presente trabajo doctoral, en la siguiente **Tabla 1** se resumen el trabajo llevado a cabo, lo cual permitió la identificación de las siguientes **9 conclusiones claves con alto nivel de generación de nuevo conocimiento:**

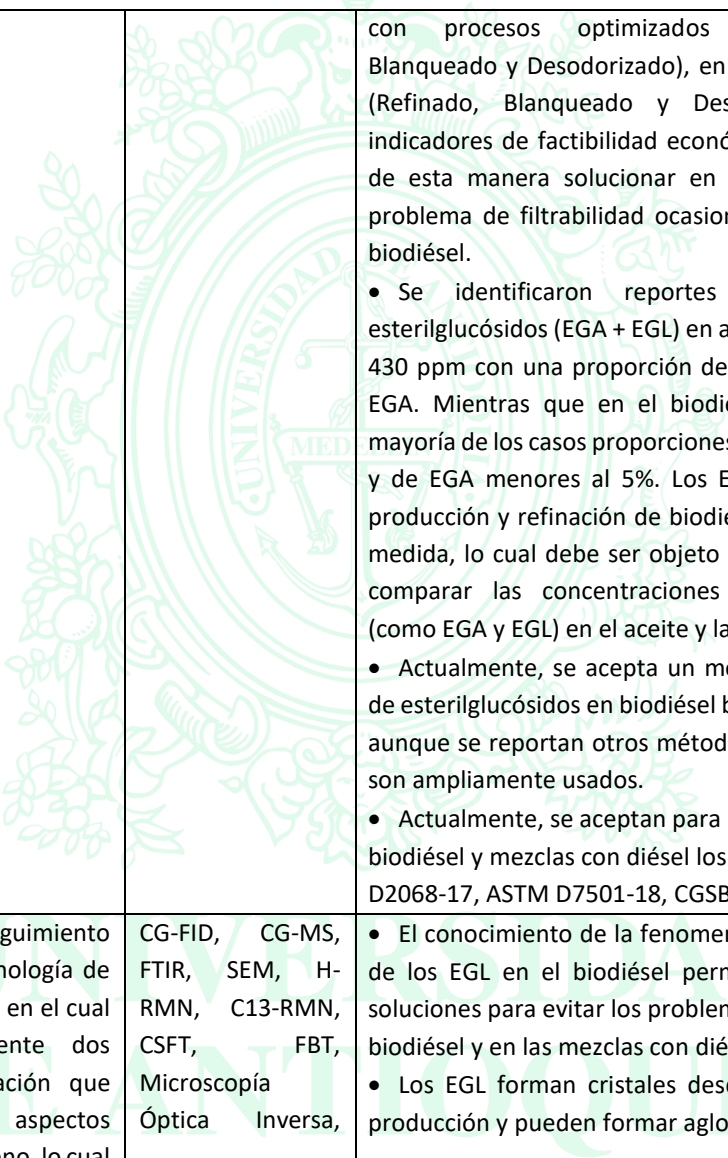
1. En un lote de producción de B100, los EGL que puedan existir en concentraciones por encima de 20 ppm forman cristales mayores a 4 μm desde el primer día y pueden formar aglomerados por reposo del biocombustible o sus mezclas con diésel petroquímico. Lo anterior afecta en alto grado la filtrabilidad de estos combustibles.
2. Los EGA son solubles en el B100.
3. Filtros de combustible con tamaños por debajo de 10 μm , presentarán con mayor intensidad y frecuencia problemas de taponamiento prematuro de filtros a concentraciones arriba de 10 ppm de EGL en el biodiésel y mezclas diésel/biodiésel.
4. Las técnicas de microscopía óptica inversa y conteo de partículas son un buen punto de referencia para identificar potenciales problemas de filtrabilidad en B100.
5. Es cuestionable que la actual regulación de los combustibles diésel y B100 no evitan problemas de taponamiento de filtros, ni en frío ni a temperatura ambiente.
6. La mala filtrabilidad del B100 afectará la filtrabilidad de la mezcla que se pueda hacer con diésel.
7. El ácido fórmico y anhídrido acético pueden acetilar los contaminantes EGL y los MGS, lográndose en el B100 y mezclas con diésel, solubilidad de los nuevos componentes formados y de esta manera se evita el problema de filtrabilidad ocasionado por tales contaminantes.
8. Se espera que los altos contenidos de MGS, jabones de sodio y EGL en B100, incluso si cumplen con los requisitos estándares de calidad actuales, causen problemas de filtrabilidad en B100 y también en biodiésel-diésel mezclas.
9. Las futuras regulaciones de B100 deberían limitar contenidos máximos de 10 mg/kg de EGL, 0,4 % (m/m) de MGS y 3 ppm el Na. También regular máximos de CSFT y FBT en 1,41 y 200 s respectivamente.

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Tabla 1. Resumen de tesis doctoral

CAPÍTULOS	RESUMEN	TÉCNICAS EMPLEADAS	PRINCIPALES CONCLUSIONES	PRODUCTOS
<p>CAPÍTULO 1: Aceites, esterilglucósidos, esteroides, biodiésel y filtrabilidad</p>	<p>Se presenta de manera detallada información de la literatura científica y técnica relacionada con los esterilglucósidos de aceites vegetales y biodiésel. Se estudia la estructura de los esteroides y los esterilglucósidos, el efecto de la refinación de aceites en el contenido de esteroides libres y esterilglucósidos. Se detallan las técnicas de caracterización para aceites y biodiésel relacionada con los EGL y EGA. Se presentan algunos aspectos sobre la filtrabilidad del biodiésel que incluye el efecto de los EGL y de otros contaminantes. Los resultados de la información que se presentan en este capítulo sirvieron como punto de referencia para discutir las evidencias logradas en los demás capítulos 2, 3, 4 y 5 del presente trabajo doctoral.</p>	<p>NA</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se identificó que antes de los años 90s, los análisis de esteroides en aceites en general, no discriminaban los esterilglucósidos y por lo tanto muchos de estos estudios no deberían ser en la actualidad tomados como referencia para asociar la concentración de los esterilglucósidos libres o acilados que pueden ocasionar problemas de filtrabilidad en el biodiésel. • Para el análisis de los esterilglucósidos libres o acilados en el biodiésel es necesario tener como referentes los siguientes componentes ya sea en el aceite o en el biodiésel: Esterilglucósido acilado-EGA, esterilglucósido libre-EGL, esteroil Esterificado-EE y esteroil libre-EL. • Se identificó que si bien los EGL son un problema para el biodiésel, en otras aplicaciones los esteroides y esterilglucósidos tienen alta valor agregado: reducción del riesgo de las enfermedades cardiovasculares, modulación del sistema inmune, actividad antimicrobiana, tratamiento de hiperplasia en próstata, actividad anticáncer, protección de radiación UV, actividad antihepatotóxica, actividad analgésica, efectos beneficiosos contra el cáncer de colon. • Se debe tener presente que en los aceites los EGA están en mayor proporción que los EGL. En el biodiésel los EGA prácticamente desaparecen y la mayor proporción es de EGL. Esto debido a que los EGA se transforman a EGL de manera indirecta en la producción de biodiésel. • Una alternativa para la industria del biodiésel, es considerar tener aceites vegetales como materia prima 	<ul style="list-style-type: none"> • Artículo A1: <i>Reconsideration of regulated contamination limits to improve filterability of biodiesel and blends with diesel fuels.</i> (Publicado) • Artículo A1: <i>Are Cold Filter Plugging Point and Cloud Point reliable enough to prevent cold-start operability problems in vehicles using biodiesel blends?.</i> (Publicado) • Artículo A1: <i>Pre-hydrogenation stage as a strategy to improve the continuous production of a diesel-like biofuel from palm oil.</i> (Publicado)

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

			<p>con procesos optimizados NBD (Neutralizado, Blanqueado y Desodorizado), en lugar de procesos RBD (Refinado, Blanqueado y Desodorizado), e incluir indicadores de factibilidad económica y sostenibilidad y de esta manera solucionar en gran medida el actual problema de filtrabilidad ocasionado por los EGL en el biodiésel.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Se identificaron reportes de contenidos de esterilglucósidos (EGA + EGL) en aceite de palma de hasta 430 ppm con una proporción del 19% de EGL y 81% de EGA. Mientras que en el biodiésel se reportan en la mayoría de los casos proporciones de EGL mayores al 95% y de EGA menores al 5%. Los EGL en los procesos de producción y refinación de biodiésel se reducen en gran medida, lo cual debe ser objeto de análisis a la hora de comparar las concentraciones equivalentes iniciales (como EGA y EGL) en el aceite y las finales en el biodiésel. • Actualmente, se acepta un método de cuantificación de esterilglucósidos en biodiésel bajo la norma EN 16934, aunque se reportan otros métodos cromatográficos que son ampliamente usados. • Actualmente, se aceptan para medir la filtrabilidad del biodiésel y mezclas con diésel los métodos: IP 387, ASTM D2068-17, ASTM D7501-18, CGSB-3.0, IP PM-EA, IP 618 	
<p>CAPÍTULO 2: Estudio fenomenológico de cristalización de esterilglucósidos libres en biodiésel</p>	<p>Se llevaron a cabo un seguimiento temporal de la fenomenología de cristalización de los EGL, en el cual emplearon principalmente dos técnicas de caracterización que permitieron identificar aspectos relevantes de tal fenómeno, lo cual</p>	<p>CG-FID, CG-MS, FTIR, SEM, H-RMN, C13-RMN, CSFT, FBT, Microscopía Óptica Inversa,</p>	<ul style="list-style-type: none"> • El conocimiento de la fenomenología de cristalización de los EGL en el biodiésel permite proyectar posibles soluciones para evitar los problemas de filtrabilidad en el biodiésel y en las mezclas con diésel. • Los EGL forman cristales desde el primer día de su producción y pueden formar aglomerados por reposo. 	

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

	<p>puede ser empleado como punto de referencia para buscar soluciones a esta problemática que tiene el biodiésel. Tal seguimiento temporal, se realizó principalmente con el uso de las técnicas Microscopía Óptica Inversa y Conteo de Partículas.</p>	<p>Conteo de Partículas.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Las técnicas de MOI y conteo de partículas son un buen punto de referencia para identificar potenciales problemas de filtrabilidad en B100. • Los EGA que pueden estar presentes en un biodiésel comercial o mezcla diésel/biodiésel probablemente no causaran problemas de filtrabilidad de estos. • Vehículos diésel con filtros de combustibles con tamaños de su sistema de filtración por debajo de 10 micras, presentarán problemas de taponamiento prematuro de filtros de mayor manera a concentraciones altas de EGL en el biodiésel. De la misma manera vehículos diésel con filtros de combustible con tamaños de mayores a 10 micras tendrán seguramente menos problemas de filtrabilidad ocasionada por los posibles altos contenidos de EGL en el biodiésel. Entre mayor sea el tamaño del micraje del filtro menor será el problema. 	
<p>CAPÍTULO 3: Estudio de la filtrabilidad del biodiésel y sus mezclas con diésel</p>	<p>Se estudiaron tales problemas de filtrabilidad en el B100 y mezclas biodiésel/diésel al 10% volumen-B10. En tal sentido, a partir de un biodiésel destilado dopado con estos tres contaminantes se prepararon 27 muestras de B100 que cumplieron los estándares de calidad. También se prepararon 54 muestras del B100 dopado y mezclado (B10) con dos tipos de diésel petroquímico A las muestras preparadas se les midieron los parámetros CSFT y FBT). CSFT fue medido a las muestras de B100</p>	<p>CG-FID, CG-MS, FTIR, CSFT, FBT.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Se espera que los altos contenidos de monoglicéridos saturados (MGS), jabones de sodio (Na) y esterilglucósidos libres (EGL) en combustibles de biodiésel (B100), incluso si cumplen con los requisitos estándar actuales, causen problemas de filtrabilidad en B100 y también en biodiésel-diésel mezclas. En países donde se usan biodiésel altamente saturados para mezclarlos con combustible diésel, se recomienda limitar el contenido de monoglicéridos saturados de B100 a valores menores del 0,4% (m/m), además de limitar el contenido total de monoglicéridos también. MGS hasta 0,1% (m/m) en B100 puede ser un buen punto de referencia para la futura regulación en B100 y las mezclas de biodiésel-diésel con respecto a la filtrabilidad y las propiedades de flujo en frío. En estos casos, también 	


MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

	<p>mientras que la prueba FBT fue medida tanto a las muestras de B100 como a las mezclas al B10. Adicionalmente, fue medida a las muestras de B100 dopadas con los contaminantes, el parámetro de contaminación total.</p>		<p>debe revisarse la precisión de los métodos para medir el contenido de monoglicéridos saturados y totales en combustibles de biodiésel saturados e insaturados.</p> <ul style="list-style-type: none">• Las futuras regulaciones de B100 deberían reducir el contenido de los EGL deberían limitarse a un contenido máximo de 10 mg/kg a pesar de que este límite no es fácil de cumplir para las tecnologías obsoletas de producción de biodiésel. Además, también limitar el Na por debajo de 3 ppm, ya que este valor mostró un efecto negativo sobre las propiedades de filtración del combustible biodiésel y las mezclas de biodiésel-diésel. Estos valores recomendados inducirían reducciones drásticas en los problemas de filtración en biodiésel y mezclas de biodiésel-diésel.• Los métodos y regulaciones estándar B100 actuales en todo el mundo no aseguran buenas propiedades de filtración, lo que podría causar la obstrucción del filtro de combustible. Como ya se hizo en algunos países (EE. UU., Reino Unido, Australia y Nueva Zelanda), se deben tomar algunas medidas de protección en países con climas fríos o moderados, como incluir al menos una de las especificaciones de filtración, como Filter Blocking Tendency (FBT) y/o Cold Soak Filtration Test (CSFT) para biodiésel y mezclas de biodiésel/diésel. Sin embargo, como se demostró en este trabajo, los métodos actuales de FBT y/o CSFT deben revisarse y mejorarse previamente.• Se deben buscar mejoras en la precisión de los métodos FBT, CSFT) y contaminación total (CT). En el caso del método FBT regulado actualmente en biodiésel y mezclas de biodiésel-diésel y el método CSFT en	
--	--	--	---	--

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

			<p>biodiésel, los valores máximos deben limitarse a 1,41 y 200 s respectivamente. Los valores por debajo de estos límites sugeridos, junto con una precisión aceptable de los métodos mencionados, garantizarían una buena capacidad de filtración y podrían evitar la obstrucción prematura del filtro en los motores diésel.</p>	
<p>CAPÍTULO 4: Estudio en equipo de filtrabilidad móvil</p>	<p>Se realizó una etapa experimental en un equipo de filtración móvil-EFM el cual fue diseñado y construido con la finalidad de conocer la capacidad de filtrado en condiciones próximas a las reales de un automóvil de diferentes tipos de biodiésel así como de sus mezclas con diésel convencional. Para las evaluaciones con rampa de frío el EFM se ubica en una cámara de control de temperatura, la cual permite bajar hasta temperaturas del orden de -20 °C. Con estas medidas se puede detectar en qué instante de tiempo y a que temperatura se produce la obstrucción del filtro, dicho bloqueo se considera que ocurre cuando la diferencia de presiones (ΔP) entre la entrada y la salida sobrepasa los 0,7 bar. En los retornos de combustible del EFM normalmente la bomba de baja presión otorga un caudal en torno</p>	<p>CG-FID, CG-MS, CSFT, FBT. Microscopía Óptica Inversa.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Un vehículo liviano (con filtro de combustible de 5 micras), que emplee un B10 preparado con un biodiésel que tenga hasta 50 ppm de EGL, podría presentar taponamiento prematuro de su filtro de combustible a temperatura ambiente, y logrando recorrer una distancia de 4 mil kilómetros (o menos) o su equivalente de 33 h de funcionamiento aproximadamente. Tal kilometraje indica un valor menor al 50% del valor de uso esperado por el filtro, que puede estar entre 20 y 30 mil kilómetros antes del cambio. Lo anterior y lo concluido en el capítulo 3 en cuanto a la formación y tamaño de cristales a concentraciones de EGL menores a 50 ppm en el biodiésel, sugieren que un vehículo bajo las mismas condiciones (filtro de 5 micras) también presentará taponamiento prematuro. La experiencia del Grupo de trabajo de la presente tesis doctoral refiere casos reales menores a 5 y 8 mil kilómetros de recorrido de vehículos livianos (que usan B10 comercial) que han presentado taponamiento de filtros lo cual puede ser debido a la afectación de los EGL del biodiésel. • Es necesario que la regulación futura del biodiésel pueda limitar el contenido de EGL y de esta manera evitar taponamiento de filtros en vehículos y equipos que emplean puro o en mezclas con diésel. 	

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

	<p>a 150 l/h y un vehículo consume una media de 8 l/h. Además de las evaluaciones con rampa de frío, el EFM tiene la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente, cuyo modo fue empleado en los ensayos realizados en el marco de la presente tesis doctoral. La etapa experimental en el EFM consistió en evaluar la filtrabilidad de combustibles biodiésel y mezclas con diésel entre las que se incluyó una mezcla B10 preparada con un biodiésel con 50 ppm de EGL. La experimentación fue realizada teniendo presente que normalmente un vehículo liviano diésel se recomienda cambiar el filtro cada 20 mil kilómetros y que el consumo puede ser de 13,04 km/Litro (48,78 km/galón)</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Los resultados de la caída de presión tan rápida en la rampa en frío sugieren que la mayor afectación de taponamiento prematuro, fue debida a los cristales formados de la fracción saturada del combustible y especialmente los procedentes de la fracción de biodiésel en la mezcla B10 A. • Es cuestionable que la actual regulación de los combustibles diésel y biodiésel no evitan problemas de taponamiento de filtros ni en frío ni a temperatura ambiente. • La mala filtrabilidad del biodiésel afectará la filtrabilidad de la mezcla que se pueda hacer con diésel. • Los diferentes agentes de la cadena de producción y comercialización de combustibles tipo diésel y que incluye la mezcla con biodiésel, tienen grandes retos en términos de garantizar un combustible que no presente problemas de filtrabilidad ocasionado por contaminantes como los EGL. • De igual manera las entidades encargadas de regular y aquellas encargadas de generar las normas sobre la calidad del biodiésel y los combustibles diésel mezclados con biodiésel en términos de filtrabilidad, tienen también grandes retos en la actualidad 	
<p>CAPÍTULO 5: Estudio de nuevo proceso para mejoramiento de filtrabilidad del biodiésel</p>	<p>Se estudió un nuevo proceso alternativo para solucionar los problemas de filtrabilidad del biodiésel y sus mezclas con diésel ocasionados por los EGL y MGS. Tal alternativa es en esencia un</p>	<p>CG-FID, CG-MS, FTIR, CSFT, FBT, Microscopía Óptica Inversa.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Técnicamente los procesos seleccionados y que usan ácido fórmico y anhídrido acético para acetilar sustancias como los esterilglucósidos libres-EGL y los monoglicéridos saturados-MGS, solucionan los problemas de filtrabilidad 	

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

	<p>proceso químico planteado que buscó que los grupos hidroxilos primarios (y posiblemente los secundarios) de los EGLs o los MGS reaccionaran con ácidos de alta reactividad como el ácido fórmico y el anhídrido acético y de esta manera producir nuevas sustancias químicas que fueran solubles en el biodiésel y mezclas biodiésel-diésel</p>		<p>de muestras con altos contenidos de esterilglucósidos libres y los monoglicéridos saturados.</p> <ul style="list-style-type: none">• Tales procesos seleccionados en los procesos de producción de biodiésel son considerados nuevos en el marco de la literatura científica reportada hasta la fecha.• Técnicamente se pueden plantear escenarios de reacción tanto con el ácido fórmico como con el anhídrido acético, para acetilar grupos hidroxilos de contaminantes del biodiésel como los EGL y MGS.• La acetilación de grupos hidroxilo de componentes como los EGL y los MGS que tienen alguna afectación en las propiedades de filtrabilidad del biodiésel, es técnicamente una alternativa para solucionar las malas propiedades de filtrabilidad del biodiésel ocasionadas por componentes presentes en el biodiésel y que tienen esos grupos funcionales como es el caso de los EGL y MGS.• Es necesario evaluar a otras escalas el funcionamiento, la metodología aquí planteada de acetilación de sustancias como los EGL y MGS y de esta manera tener más información que pueda ser objeto de estudios futuros de prefactibilidad y factibilidad económica de los procesos.	
--	--	--	---	--

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

CAPÍTULO 1

ACEITES, ESTERILGLUCÓSIDOS, ESTEROLES, BIODIÉSEL Y
FILTRABILIDAD

TESIS DOCTORAL

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS
MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

1 8 0 3

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	5
2. ESTEROLES Y ESTERILGLUCÓSIDOS.....	7
2.1. Esteroles.....	9
• 4-Desmetilesteroles:.....	10
• 4-Monometilesteroles Y 4,4'-Dimetilesteroles.....	11
2.2. Estructura de los esterilglucósidos-EGs.....	12
2.2.1. Esteroles de EGs.....	13
2.2.2. Azúcares de EGs.....	13
2.2.3. Ácido graso de EGs.....	13
2.3. Efecto de la refinación de aceites en el contenido de EL y EGs.....	13
2.4. Esterolglucósidos Libres y Esterilglucósidos Acilados en Aceites.....	14
2.5. Reacciones de transesterificación y esterilglucósidos.....	15
3. ANÁLISIS DE ESTERILGLUCÓSIDOS.....	18
3.1. Técnicas de caracterización de esterilglucósidos.....	18
3.1.1. Cromatografía en capa fina (TLC).....	19
3.1.2. Cromatografía en columna-CC.....	19
3.1.3. Cromatografía HPLC.....	19
3.1.4. Cromatografía gaseosa.....	20
3.1.5. Espectrometría de masas:.....	20
3.2. Análisis en biodiésel de EGA y EGL.....	21
4. FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL.....	23
4.1. Efecto de FAMEs saturados y contaminantes.....	23
4.2. Normatividad y regulación de filtrabilidad del biodiésel y sus mezclas con diésel.....	25
4.2.1. Método FBT.....	25
4.2.2. Método CSFT.....	26
4.2.3. Otros Métodos.....	27
• IP 387.....	27
• Cold FBT-CFBT.....	27
• Cold Soak FBT:.....	28
4. TRABAJOS DESTACADAS SOBRE FILTRABILIDAD DE BIODIÉSEL Y MEZCLAS CON DIÉSEL.....	29
4.1. TRABAJO 1: <i>Sterol Glucoside Content in Vegetable Oils as a Risk for the Production of Biodiésel-Study of the Technological Chain Impact.</i>	29

4.2.	TRABAJO 2: <i>Steryl Glycosides and Acylated Steryl Glycosides in Vegetable Oils and Fatty Acid Methyl Esters Effects on the Filterability of Biodiesel.</i>	30
4.3.	TRABAJO 3: <i>Diesel blends and fuels — Cold filterability issues</i>	34
4.4.	TRABAJO 4: <i>Engine tests with new types of biofuels and development of biofuel standards.</i>	37
5.	CONCLUSIONES.....	42
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	43

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1.	Esquemas generales: esterilglucósido acilado (EGA), esterilglucósido libre (EGL), esterol esterificado (EE) y esterol libre (EL).....	7
Figura 2.	Esquema general de la biosíntesis y descomposición del esterilglucósido: <i>Los esteroides y derivados están señalados en cuadros de color naranja con línea continua y las enzimas en cuadros verdes con líneas discontinuas. Esquema modificado de la literatura citada [5].</i>	8
Figura 3.	Ejemplos de las 3 series de esteroides: (i) Es un desmetilesterol conocido como $\Delta^5 \beta$ -sitosterol; sin grupo metil en carbono 4. (ii) Es un 4-monometilesterol, conocido como Δ^7 gramisterol; un grupo metil en carbono 4, en color negro. (iii) Es un 4,4'-dimetilesterol conocido como Δ^7 butirospermol; dos grupos metil en carbono 4, en color negro.	10
Figura 4.	Ejemplos de las 3 series de esteroides: (i) $\Delta^5 \beta$ -sitosterol, con un grupo etil en el carbono 24; (ii) Estigmasterol, con un grupo etil en el carbono 24 y un doble enlace en el carbono 22. (iii) Campesterol, con un grupo metil en el carbono 24.....	11
Figura 5.	Esquema general de la reacción de transesterificación.....	15
Figura 6.	Esquema general de la reacción de transesterificación y formación de trazas.....	16
Figura 7.	Modelo de la reacción de transesterificación por etapas.....	16
Figura 8.	Posible reacción de EGA con metanol.....	17
Figura 9.	Efecto esperado de FAMES saturados y contaminantes en la filtrabilidad del B100 y sus mezclas con diésel fósil que cumplen con los estándares de calidad.....	24
Figura 10.	Mediciones de EGA y EGL en aceite [12].....	30
Figura 11.	Mediciones de EGA y EGL en biodiésel [12].....	31

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1.	Contenido de esteroides (ELs y EEs) y su porcentaje en algunos aceites de origen vegetal [6].	9
Tabla 2.	Contenido de 4-desmetilesteroides y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].....	11
Tabla 3.	Contenido de 4-monometilesteroides y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].....	12
Tabla 4.	Contenido de 4,4'-dimetilesteroides y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].....	12
Tabla 5.	Contenido de esteroides y su porcentaje en algunos aceites de origen vegetal después de etapas de refinación [6].	13

Tabla 6. Contenido de EGL y EGA en aceite de palma después de etapas de refinación [7].....	14
Tabla 7. Contenido de EGL y EGA en algunos aceites.....	15
Tabla 8. Resultados de análisis en biodiésel de EGA y EGL.....	22
Tabla 9. Detalles de los diferentes métodos como variantes del método FBT.....	28



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

1. RESUMEN

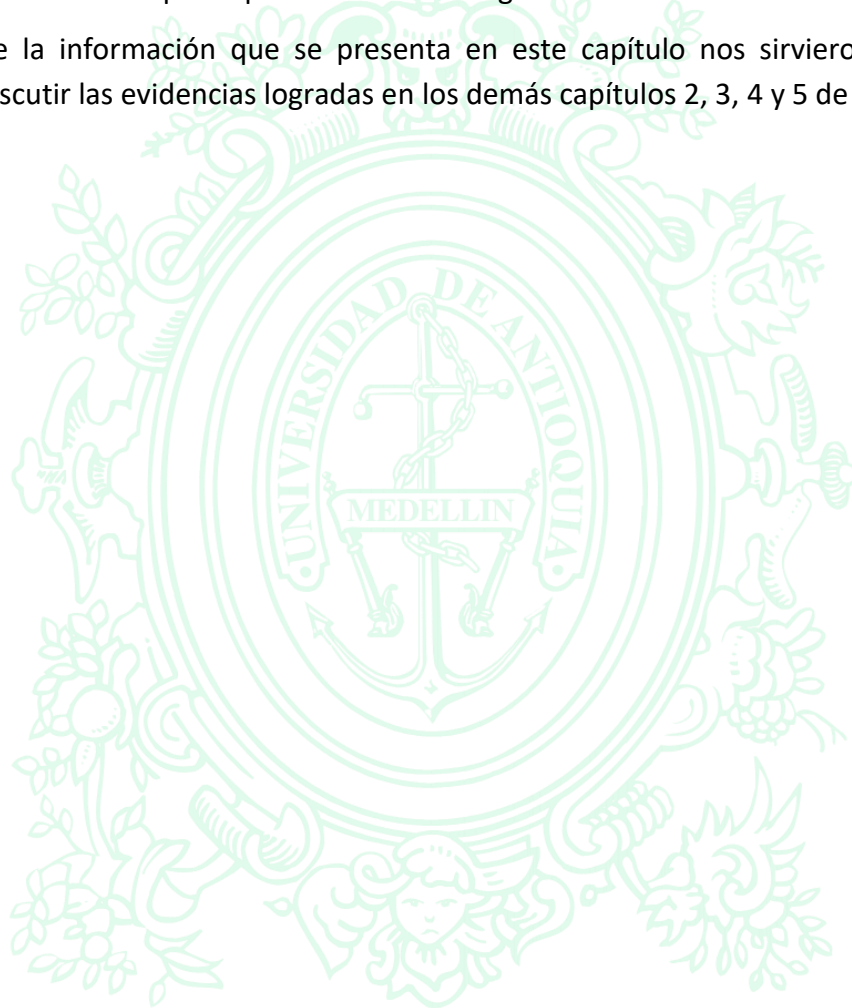
Los aceites vegetales están constituidos principalmente de triglicéridos y una amplia gama de componentes minoritarios tales como monoglicéridos, diglicéridos, ácidos grasos, agua, fosfolípidos, esteroides, esterilglucósidos (EGs), tocoferoles, hidrocarburos, colorantes y ceras. Algunos de estos componentes minoritarios determinan las características de un aceite y se eliminan parcialmente durante el refinado de los mismos aceites. Las cantidades residuales de tales componentes minoritarios dependen en gran medida de las condiciones del proceso de refinación o tratamiento y pueden afectar la calidad del aceite de acuerdo a su aplicación final. En la presente tesis doctoral, los aceites vegetales como materia prima para producir biodiésel y los EGs como componentes minoritarios, son de interés central puesto que están directamente relacionados con el problema de investigación aquí tratado.

En tal sentido, es conocido que a partir de los aceites vegetales, metanol y un catalizador básico (hidróxidos o metóxidos) se produce biodiésel (metilésteres de ácidos grasos), el cual contiene en la mayoría de los casos, incluso después de los procesos de producción y refinación, pequeñas cantidades de EGs procedentes del mismo aceite de partida. Los EGs cristalizan y forman aglomerados de hasta 10 μm dependiendo de su concentración en el biodiésel. Tales componentes cristalizados causan serios problemas de filtrabilidad por taponamiento prematuro de los filtros de combustible de los vehículos diésel y de otros equipos que emplean estos combustibles puros o en mezclas, lo cual actualmente no es controlado con los actuales requerimientos normativos y regulatorios. Adicionalmente estos componentes si logran pasar por los filtros de combustible causan problemas acumulativos en los inyectores y bomba de alta presión de los motores diésel. Derivado de esta problemática los vehículos diésel seguramente causarán mayores emisiones contaminantes. Esto es un problema que preocupa a la industria y la cadena de suministro y comercialización que usa combustibles con biodiésel. Esta problemática no ha sido solucionada completamente en las actuales plantas de producción de este biocombustible, lo cual tiene de manera directa un impacto negativo sobre la sostenibilidad del biodiésel de las vigentes tecnologías de producción y cuestiona los promocionados beneficios ambientales, económicos, sociales y de la salud de las personas. Por lo tanto, los EGs presentes, tanto en los aceites (que son su fuente de origen), como en el biodiésel y en las mezclas con diésel petroquímico, son de central interés y hacen parte fundamental de los objetivos de estudio del presente trabajo doctoral.

En el capítulo 1, se presenta de manera detallada información de la literatura científica y técnica relacionada con los esterilglucósidos de aceites vegetales y biodiésel. Se revisa la estructura de los esteroides y los esterilglucósidos, el efecto de la refinación de aceites en el contenido de esteroides libres y esterilglucósidos y algunos aspectos teóricos sobre los esterilglucósidos libres y esterilglucósidos acilados en aceites. Adicionalmente, se presenta un apartado en el que se detalla el análisis de los esterilglucósidos libres y acilados en lo que se incluye las técnicas de caracterización planteadas en la literatura para aceites y biodiésel. También se muestra una sección sobre la filtrabilidad del biodiésel que incluye el efecto de los esterilglucósidos y de otros contaminantes que pueden estar presentes en

el biodiésel; en esta sección también se incluyen los métodos actuales de medición de la filtrabilidad del biodiésel y las mezclas con diésel fósil. Finalmente, en la última sección se reseñan algunos trabajos destacados publicados en la literatura científica y técnica sobre la afectación de la filtrabilidad del biodiésel y mezclas con diésel por la presencia de esterilglucósidos.

Los resultados de la información que se presenta en este capítulo nos sirvieron como punto de referencia para discutir las evidencias logradas en los demás capítulos 2, 3, 4 y 5 de la tesis doctoral.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

2. ESTEROLES Y ESTERILGLUCÓSIDOS

Los EGs corresponden a una fracción de los esteroides totales (ETs) que están presentes en cualquier matriz de aceite vegetales. En los aceites vegetales crudos o refinados, los ETs generalmente tienen su procedencia como un conjunto a partir de: los esteroides libres (ELs); los esteroides esterificados (EEs), los cuales están unidos a una estructura de ácido graso; los esterilglucósidos libres (EGL), unidos a una estructura de azúcar, y; los esterilglucósidos acilados (EGA), los cuales están ligados a una estructura de azúcar y de ácido graso (ver Figura 1).

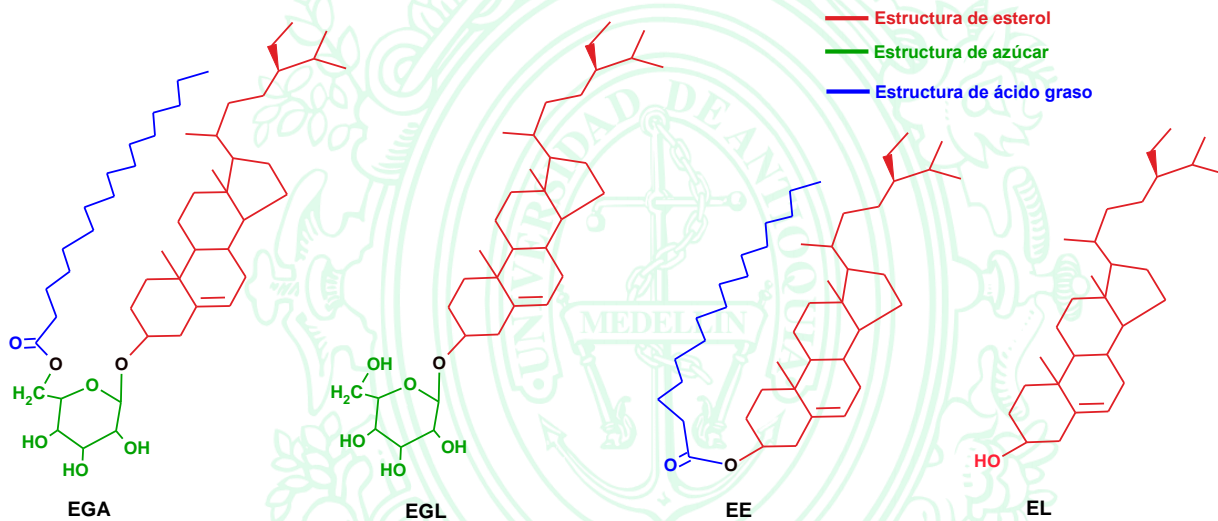


Figura 1. Esquemas generales: esterilglucósido acilado (EGA), esterilglucósido libre (EGL), esteroil esterificado (EE) y esteroil libre (EL).

En los aceites vegetales y el biodiésel los componentes minoritarios de interés de la presente tesis doctoral son los EGs (EGL y los EGA) puesto que son estos los que directa e indirectamente están relacionados con el problema de investigación aquí planteado. Los demás componentes mencionados tales como ELs y EEs no ocasionan problemas de filtrabilidad puesto que estos permanecen solubles en el aceite y biodiésel y no se cristalizan. Sin embargo, para un mayor entendimiento de la fenomenología del problema de investigación se hizo necesario hacer referencia a todos ellos.

Los EGs (llamados también glicolípidos) se conocen desde hace mucho tiempo, los cuales son clasificados para efectos del presente trabajo doctoral como EGA y EGL. La mayoría de las plantas y hongos, algunos animales y algunas bacterias sintetizan derivados de los EGs. En el mundo vegetal, estos EGA y EGL se encuentran en plantas superiores, algas, hongos y bacterias.

En el reino animal, estos se han identificado en corales, holoturias, anfibios, serpientes y aves. Una distribución tan amplia en la naturaleza sugiere que dichos glucósidos poseen importantes funciones fisiológicas. Se han encontrado en estudios de bioactividad de los EGs con muchos beneficios para la salud de las personas, tales como: reducción del riesgo de las enfermedades cardiovasculares por la reducción de la absorción de colesterol, modulación del sistema inmune, actividad antimicrobiana,

tratamiento de hiperplasia en próstata, actividad anticáncer, protección de radiación UV, actividad antihepatotóxica, actividad analgésica, efectos beneficiosos contra el cáncer de colon [1]–[3].

Otros nombres empleados en la literatura técnica y científica para este tipo de EGs, son acilglucósidos o acilglicósidos para las esterilglucósidos acilados y glucósidos o glicósidos sin acilar o esterilglucósidos libres para los esterilglucósidos sin acilar; en muchos casos se emplea la palabra o prefijo esterol o esteril de manera indiferente.

Es importante señalar que de acuerdo a lo reportado en gran parte de la literatura técnica y científica, se han desarrollado diferentes técnicas cromatográficas que se han centrado en medir el contenido de ETs y en pocos casos en una misma investigación, se ha medido el contenido de esteroides de manera discriminada como ELs, EEs, EGL y EGA. Generalmente, en la medición de ETs la muestra tiene pretratamientos que logran que los esteroides que están unidos en las moléculas en EEs, EGL y EGA, queden libres. En la última década esta reportado que se han propuesto varios métodos fisicoquímicos para separar, analizar e identificar los EGA y EGL, buscando con ello profundizar las investigaciones [4], [5].

El primer paso en la biosíntesis de ELs y sus derivados es su conversión a EGL por glicosiltransferasas dependientes de co-sustratos de azúcares (NDP-sugars). A través de tres vías alternativas, los EGs se pueden unir con un ácido graso para formar EGA o con residuos de azúcar adicionales para formar diglucósidos y oligoglucósidos de ácido graso (ver Figura 2). Se sabe poco sobre la degradación y la rotación de ELs y sus derivados [5].

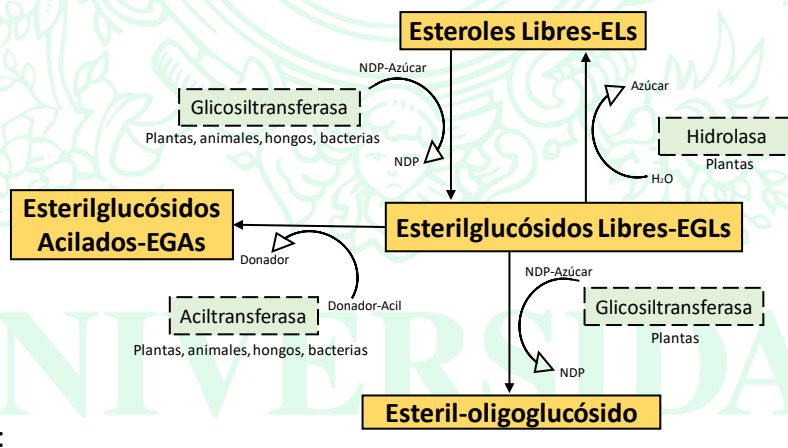


Figura 2. Esquema general de la biosíntesis y descomposición del esterilglucósido: *Los esteroides y derivados están señalados en cuadros de color naranja con línea continua y las enzimas en cuadros verdes con líneas discontinuas. Esquema modificado de la literatura citada [5].*

2.1. Esteroles

Se ha reportado que entre el 25 % y el 80 % de los esteroides presentes en los aceites pueden estar en forma de ésteres, es decir, EEs [6]. Los resultados de estos autores indican que la composición de los esteroides presentes en la estructura química de los EEs, es notablemente diferente a la misma comparada con los esteroides libres-ELs (Tabla 1).

Tabla 1. Contenido de esteroides (ELs y EEs) y su porcentaje en algunos aceites de origen vegetal [6].

Aceite o grasa	Contenido de esteroide (mg de esteroide/100 g de aceite)	Composición (%)			
		ELs	EEs	ELs *	Esteroides de EEs *
Coco	90,5	86	14	91	9
Maíz	739	28	72	38	62
Algodón	307	69	31	78	22
Oliva	105,1	69	31	78	22
Colza	512	37	63	49	51
Sésamo	409	44	56	56	44
Girasol	620	55	45	66	34
Girasol (refinado con álcali)	563	53	47	65	35
Soya crudo	488	73	27	81	19
Soya desgomado	400	85	15	90	10
Soya blanqueado	260	77	23	84	16
Soya desodorizado	220	73	27	81	19

*Cálculo estimado suponiendo que los esteroides y ácidos grasos de los EEs son el sitoesteroide y el ácido palmítico.

Los esteroides de plantas han sido clasificados de manera general en tres grupos: i) serie de 4-desmetilsteroides, conocidos como normal fitoesteroides; ii) serie de 4-monometilsteroides ; iii) serie de 4,4'-dimetilsteroides, también conocida como alcoholes triterpeno [6]. Estas tres series de esteroides de manera general tienen 3 anillos de 6 carbonos (A, B y C en figura 3) y un anillo de 5 carbonos (D en figura 3) todos unidos entre sí; se pueden diferenciar por la presencia de grupos metil en el carbono 4 (ver Figura 3).

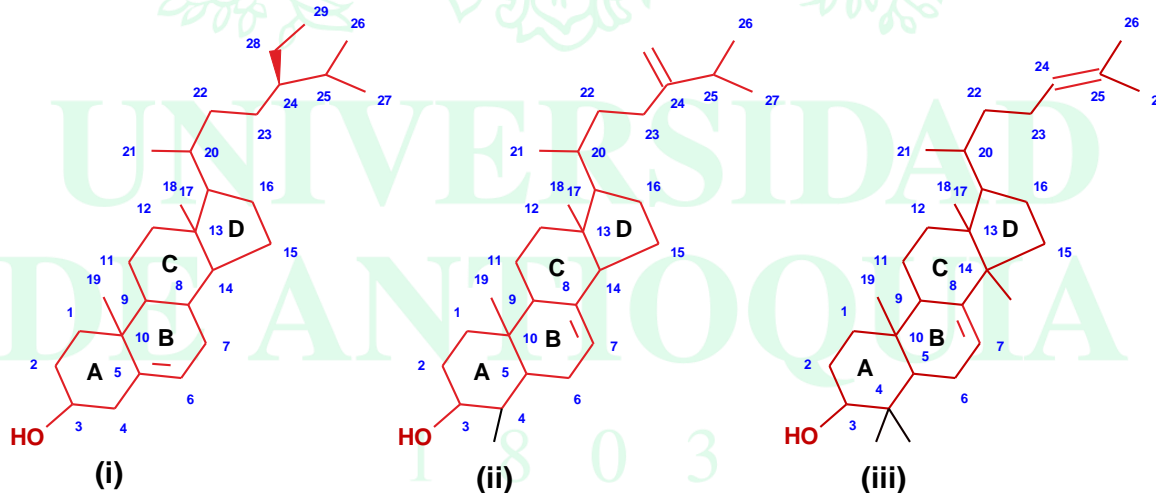


Figura 3. Ejemplos de las 3 series de esteroides: (i) Es un desmetilesterol conocido como $\Delta^5 \beta$ -sitosterol; sin grupo metil en carbono 4. (ii) Es un 4-monometilesterol, conocido como Δ^7 gramisterol; un grupo metil en carbono 4, en color negro. (iii) Es un 4,4'-dimetilesterol conocido como Δ^7 butirospermol; dos grupos metil en carbono 4, en color negro.

Otras diferencias particulares entre los numerosos tipos de esteroides que pueden existir entre las mismas y diferentes series están: i) la presencia de grupos metil o etil en el carbono 24; ii) la posición del doble enlace en el anillo B; iii) la presencia o ausencia de dobles enlaces después del carbono 22; iv) la presencia o ausencia de otros grupos metil o etil; v) otros anillos unidos. Por lo general, la composición de esteroides en EGs refleja la composición de ELs. En la literatura, se han encontrado esteroides diglicosilados u oligoglicosilados en diferentes configuraciones.

Los 4-monometilesteroides y los 4,4'-dimetilesteroides han tenido un menor grado de revisión en la literatura científica y técnica, comparado con los 4-desmetilesteroides. Cada grupo de los 4-monometilesteroides o los 4,4'-dimetilesteroides, de acuerdo a la literatura citada, en general presentan niveles de concentración menores que los 4-desmetilesteroides.

La mayoría de los aceites vegetales crudos contienen entre 100-500 mg de esteroles por cada 100 g de aceite (es decir, entre 1.000 ppm y 5.000 ppm), aunque hay excepciones, tales como los aceites de colza, maíz, sésamo y arroz, que contienen concentraciones de hasta 1,0 g, 1,4 g, 2,9 g, 3,2 g de esteroides por 100 g de aceite respectivamente (es decir, en el caso de la colza y el arroz respectivamente, hasta 10.000 ppm y 32.000 ppm). Se deberá tener especial atención a estos valores, los cuales corresponden a contenidos de ETs, los cuales incluyen a los esteroides que están unidos a las estructuras de los EEs, EGL y EGA.

Se observa que la literatura consultada no tiene estudios que indiquen de manera discriminada los ELs, EEs, EGL y EGA. Se encuentran algunos reportes en los que se indican los ELs y los EEs y por otro lado información sobre los EGL y EGA [6], [7].

- **4-Desmetilesteroides:**

Como se puede apreciar en la Tabla 2 los aceites son mayoritariamente fuentes ricas de los siguientes 4-desmetilesteroides: sitosterol, campesterol y estigmasterol. Se resalta en color de texto rojo la información consultada sobre el aceite de palma. En la Figura 4 se esquematizan estos 4-desmetilesteroides.

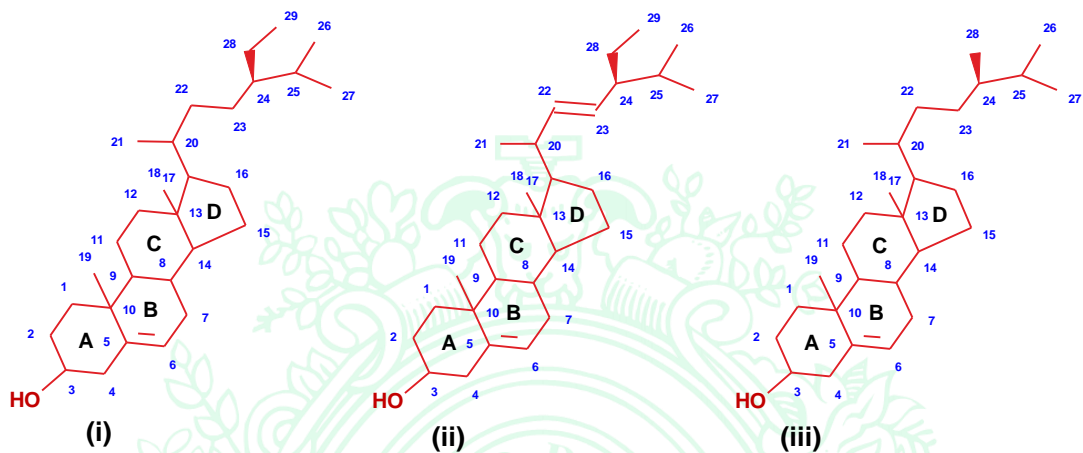


Figura 4. Ejemplos de las 3 series de esteroides: (i) Δ^5 β -sitosterol, con un grupo etil en el carbono 24; (ii) Estigmasterol, con un grupo etil en el carbono 24 y un doble enlace en el carbono 22. (iii) Campesterol, con un grupo metil en el carbono 24.

Generalmente, estos datos de composición se obtienen mediante análisis de las fracciones esterólicas después de haber saponificado las muestras de aceites. En tal sentido, es esperado que los esteroides de los EEs, EGA y EGL presentes en la muestra cruda y después del pre-tratamiento para análisis, cedan las respectivas estructuras de esteroles constituyente [6].

Tabla 2. Contenido de 4-desmetilesteroides y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].

Aceite o grasa	Contenido de esteroles (g de esteroles / 100 g de aceite)	Composición (%)								
		Colesterol	Brassicasterol	Campesterol	Estigmasterol	β -Sistosterol	Δ^5 -Avenasterol	Δ^7 -Estigmasterol	Δ^7 -Avenasterol	
Castor	0,29	tr	--	10	22	44-56	11-21	tr	1	
Coco	0,06-0,22	tr	tr	6-9	13-19	58-75	4-14	2-6	--	
Maíz	0,58-1,5	tr	tr	10-23	tr	66-89	4	1	tr	
Algodón	0,26-0,43	tr	tr	4-9	1	88-93	tr	tr	tr	
Linaza	0,37-0,5	tr	tr	26-29	7-10	46-57	9-13	1-4	tr	
Oliva	0,16-0,60	tr	1-4	1-2	1-3	80-97	9-12	tr	tr	
Palma	0,03-0,26	1-7	tr	14-22	8-13	61-74	2	1	--	
Palmiste	0,06-0,3	1-3	tr	9-11	11-16	70	3-6	1	tr	
Colza	0,35-0,84	tr	5-19	22-37	tr	52-62	2-6	tr	--	
Girasol	0,35-0,57	tr	tr	8-15	4-10	50-57	tr	15-25	--	
Sésamo	0,19-0,61	tr	--	8-19	6-31	50-62	1-7	1-2	22	
Soya	0,15-0,42	tr	tr	15-21	10-24	53-72	2-3	2-3	1	

• **4-Monometilesteroides Y 4,4'-Dimetilesteroides**

Respecto a los 4-desmetilesteroides (conocidos como esteroides normales), solo se ha publicado una cantidad limitada de artículos sobre el contenido y la composición de los 4- monometilesteroides y 4,4'- dimetilesteroides. Con excepción de pocos aceites (por ejemplo, aceite de sésamo, aceite de girasol), el contenido de 4-desmetilesteroides es generalmente mayor que el de los monometilesteroides.

Las distribuciones porcentuales de estos grupos complejos de esteroides en varios aceites vegetales indica que el contenido de 4-monometilesterol varía de 3 mg a 420 mg por 100 g de aceite (Tabla 3), y de 16 mg a 1176 mg por 100 g de aceite para el 4,4'-metilesterol (Tabla 4).

Tabla 3. Contenido de 4-monometilesteroles y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].

Aceite o grasa	Contenido de esteroles (mg de esteroles/100 g de aceite)	Porcentaje (%)					
		Obtusifoliol	Gramisterol	Cicloeucaleol	24-etilofenol	Cistrostadienol	Otros (incierto o no identificados)
Coco	7	9	4	36	2	33	16
Maíz	62	21	26	6	4	29	14
Algodón	12	8	11	5	8	42	26
Oliva	68	7	3	14	6	22	48
Palma	36	17	--	67	--	9	7
Palmiste	3	9	2	33	6	19	31
Colza	7	26	21	17	2	16	18
Sésamo	47	17	15	12	5	15	36
Soya	25	6	9	10	7	44	24
Girasol	78	26	15	3	2	38	16

Tabla 4. Contenido de 4,4'-dimetilesteroles y porcentaje relativo de esteroides en algunos aceites de origen vegetal [6].

Aceite o grasa	Contenido de esteroles (mg de esteroles/100 g de aceite)	Porcentaje (%)								
		Cicloartanol	β -Amirin	Cicloartenol	γ -Amirin	24-Metilen-Cicloartanol	Ciclobranol	28-Nor-5 α -olean-17-en-3 β -ol	24-Metilen-5 α -lanost-8-en-3 β -ol	Otros (incierto o no identificados)
Coco	20	2	5	55	2	22	1		4	9
Maíz	54	--	1	43	2	40	--	1	2	11
Algodón	17	--	7	12	2	21	1		17	40
Oliva	292	--	4	18	3	31	10	2	2	30
Palma	32	2	--	60	--	34	--	--	--	4
Palmiste	22	--	2	80	1	13	tr	--	1	3
Colza	18	1	2	49	1	37	--	--	6	4
Sésamo	20	2	3	51	6	16	5	2	5	10
Soya	40	--	9	26	5	13	tr	--	5	42
Girasol	33	tr	5	19	11	48	9	--	8	0

2.2. Estructura de los esterilglucósidos-EGs

Como ya se ha dicho, en el presente trabajo doctoral se hará referencia a los esteroides y EGs de origen vegetal, puesto que la matriz principal de trabajo de manera indirecta son los aceites vegetales, ya que son estos la materia prima para la obtención de biodiésel. A continuación se describen cada uno de los constituyentes típicos de los EGs, tales como esteroides, azúcares y ácidos grasos, que pueden conformar las estructuras químicas de los EGA y EGL.

2.2.1. Esteroles de EGs

En comparación con la literatura citada sobre 4-desmetilesteroles, solo se ha publicado un número limitado de artículos sobre el contenido y la composición de 4-monometilesteroles y 4,4'-dimetilesteroles [6]. En aceites vegetales los contenidos de ETs han reportado que entre los 4-desmetilesteroles, se dice que hay 3 esteroles principales, conocidos como Δ^5 β -sitosterol (ver Figura 3), estigmasterol y campesterol [5], [8]. Otros esteroles importantes son: colesterol, ergosterol, Δ^5 y Δ^7 avenasteroles, Δ^7 stigmastenol, α -spinasterol y 24-metilcolest-7-enol.

2.2.2. Azúcares de EGs

El azúcar más común constituyente de los EGs en las plantas es la forma D-glucosa unida al grupo 3-hidroxi del esterol. Otros azúcares también aparecen pero en menor abundancia: D-galactopiranos, ácido D-glucopiranurónico, L-manopiranos, D-ribofuranosa, D-xilopiranos y ácido D-xilofuranurónico.

2.2.3. Ácido graso de EGs

Como ya se ha dicho los EGs pueden encontrarse en su forma acilada (EGA), en cuyos casos la estructura esterol-azúcar (EGL) tendrá unido algún ácido graso que generalmente es el ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico. Son menos comunes los ácidos grasos: láurico, mirístico, pentanoico, palmitoleico, araquídico, gadoleico y ácido behénico.

2.3. Efecto de la refinación de aceites en el contenido de EL y EGs

Diferentes autores han estudiado la influencia de las típicas etapas de refinación que se realiza a los aceites crudos, en términos del contenido y la composición de los esteroles. Se ha identificado que cada etapa de refinación tiene un efecto diferente en el contenido de 4-desmetilesteroles. En general, el contenido de esteroles totales e individuales disminuye gradualmente durante las diversas etapas de procesamiento, como se puede observar en la Tabla 5 y las proporciones relativas de esteroles en los aceites o grasas sometidos a condiciones normales de procesamiento industrial no se alteran significativamente.

Tabla 5. Contenido de esteroles y su porcentaje en algunos aceites de origen vegetal después de etapas de refinación [6].

Aceite o grasa	Contenido de esteroles (mg 4-desmetilesterol/100 g de aceite))	Porcentaje residual de esteroles después de etapa de proceso (%)		
		Neutralizado	Blanqueado	Desodorizado
Palma	52	86,5	80,8	76,9
	52	75,0	75,0	61,5
	65	85,9	74,7	49,6
Palmiste	127	92,3	88,4	67,1

Coco	109	94,9	88,6	86,2
Algodón	458	96,7	94,1	84,1
Soya	369	93,4	91,5	76,4
	451	88	85,1	79,8
	451	82,9	80,5	49,9
	387	77,8	78,8	67,7
Girasol	229	82	72,6	68,9
	327	90,4	84,6	81,2

Respecto a los EGs de manera específica, algunos autores han estudiado su presencia en el aceite de palma y el efecto de las diferentes etapas de refinación de los procesos de refinación física refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) y de refinación química neutralizado, blanqueado y desodorizado (NBD), para lo cual han empleado técnicas de separación tales como la cromatografía HPLC [7]. En sus investigaciones estos autores demuestran que los procesos RBD eliminan gran parte de los EGL pero pueden quedar contenidos apreciables de EGA; mientras que, a través de los procesos NBD es posible eliminar una alta proporción de EGL y EGA del aceite crudo (ver Tabla 6).

Tabla 6. Contenido de EGL y EGA en aceite de palma después de etapas de refinación [7].

Aceite o grasa	Proceso RBD		Proceso NBD	
	EGL (ppm)	EGA (ppm)	EGL (ppm)	EGA (ppm)
Crudo	34	282	55	192
Neutralizado	--	--	0	5
Blanqueado	2	155	0	2
Desodorizado	2	186	0	2

En tal sentido, se deberá tener presente que la industria del biodiésel requiere aceites con altos grados de refinación los cuales se llevan a cabo generalmente mediante procesos RBD, lo cual implicará que los EGs en estos aceites refinados estén mayoritariamente en su forma de EGA (Tabla 6). Sin embargo, en el proceso de producción de biodiésel, estos EGA contenidos en el aceite RBD se transformarán en EGL. Tal situación plantea la discusión de considerar para la industria del biodiésel, que se tengan aceites con procesos optimizados NBD y no RBD sumado a indicadores de factibilidad económica y sostenibilidad y de esta manera solucionar en gran medida el actual problema de filtrabilidad ocasionado por los EGL en el biodiésel.

2.4. Esterolglucósidos Libres y Esterilglucósidos Acilados en Aceites

Diferentes autores han reportado que los EGL son insolubles en los aceites y en el biodiésel [9], en los cuales los EGA si son solubles [10], [11]. También se ha reportado que a diferencia de los EGA, los EGL son insolubles en el biodiésel y que estos cristalizan lentamente en este producto [12]. Adicionalmente, La industria supone que los EGA presentes en plantas y aceites reaccionan durante la producción de biodiésel formando EGL [13].

En general se ha identificado para algunos aceites que la concentración de EGA es siempre mayor frente a la concentración de EGL, tal como se presenta en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7. Contenido de EGL y EGA en algunos aceites.

Aceite o grasa	Contenido de EGs (ppm)	Contenido de EGL (ppm)	Contenido de EGA (ppm)	Referencia
Palma	183	8	175	[7]
	433	81	352	
	326	34	292	
	247	55	192	[14]
	56	2	54	
	356	16	340	
	420	79	341	[15]
	161	0	161	
	230	11	219	
415	55	360	[17]	
Soya	34	13	21	[16]
Soya-colza (153 muestras)	--	Max 215	Max 324	[12]

La literatura científica y técnica coincide que los EGA presentes en el aceite durante el proceso de transesterificación se transforman en EGL y ácidos grasos con alto grado de conversión [12].

2.5. Reacciones de transesterificación y esterilglucósidos

En una planta de producción de biodiésel que emplea catálisis básica homogénea, el biodiésel como producto final tendrá inevitablemente trazas de componentes (mono di y triglicéridos, jabones, EGL, agua etc.) que, de acuerdo a la concentración que tengan en el producto comercial, pueden generar problemas de calidad por la generación de insolubles, entre los cuales está la mala filtrabilidad. Esta insolubilidad también es favorecida por los altos puntos de fusión que tienen los monoglicéridos saturados (57 °C y 65 °C) y los EGL (252 °C y 310 °C). Está reportado que los esterilglucósidos en su forma acilada presentan valores de puntos de fusión entre 197–200 °C, pero son solubles en el aceite [18].

Los mecanismos de reacción planteados en la literatura científica[19], [20] indican formación de monoglicéridos en una de las etapas intermedias como se muestra a continuación en la Figura 5 hasta Figura 7.

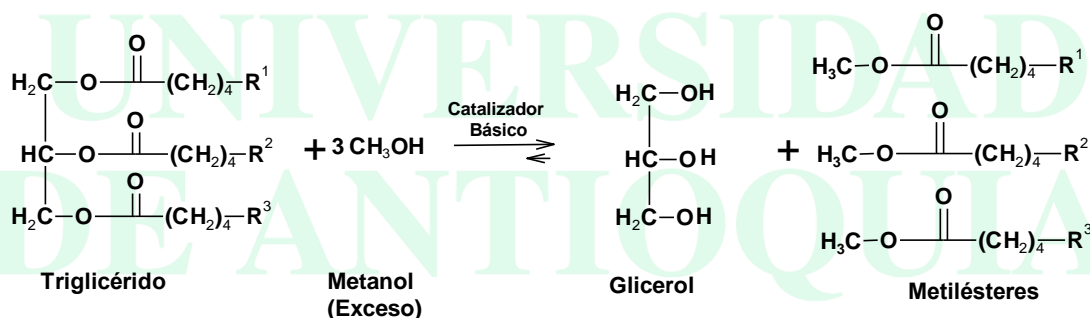


Figura 5. Esquema general de la reacción de transesterificación.

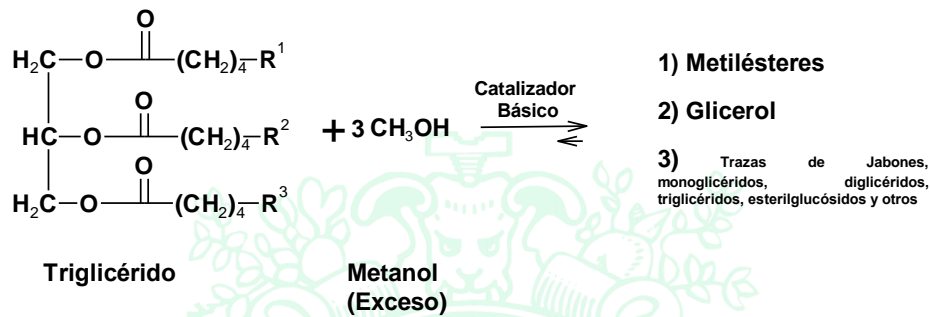


Figura 6. Esquema general de la reacción de transesterificación y formación de trazas.

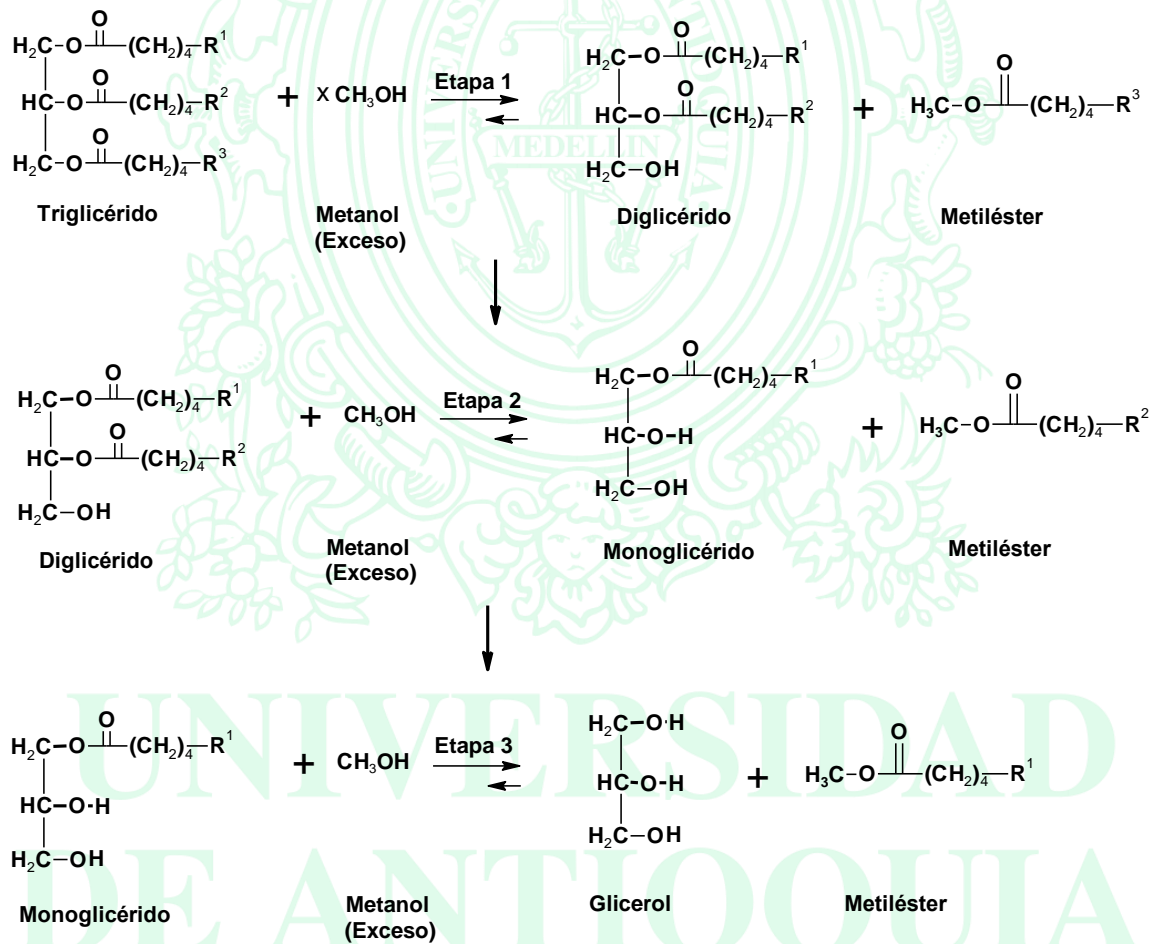


Figura 7. Modelo de la reacción de transesterificación por etapas.

De la Figura 5 hasta Figura 7 se observa la formación de monoglicéridos, los cuales podrán estar presentes en el producto de biodiésel final. A nivel industrial se busca siempre que el producto final cumpla con valores por debajo de 0,4 % m/m (ASTM D6751-15) y 0,8 % m/m (EN 14214) de

monoglicéridos totales; por lo tanto, se busca que las conversiones de monoglicéridos sean muy altas. De acuerdo a esta normatividad de Estados Unidos y Europa, pareciera que los máximos niveles definidos en la norma europea fueron establecidos para biodiésel saturados como la soja y la colza. Sin embargo, para biodiésel saturados como la palma, estos limitantes deberían ser menores puesto que la cantidad de monoglicéridos saturados que se forman (del orden de 0,4 % m/m) para el caso de la norma europea, genera problemas de cristalización evidentes (insolubilidad en el B100) cuando el biocombustible está en los límites de la norma (0,8 % m/m). Tal es el caso de la regulación colombiana (Res. 9 0963 de 2014) que define un límite máximo de 0,8 % m/m de monoglicéridos totales. En tal sentido, el límite de monoglicéridos para un país como Colombia debería ser mucho menor a estos límites definidos en la normativa internacional puesto que la industria del biodiésel está sustentada en el aceite de palma.

Teniendo presente que los EGA pueden ser considerados como ésteres de ácidos grasos, se plantea que en la producción de biodiésel los EGA se transforman en EGL, lo cual sugiere que el mecanismo es similar al que ocurre cuando un triglicérido (triéster de ácido graso) reacciona con metanol en un medio básico. La analogía indica que en la reacción de transesterificación el triglicérido y metanol en medio básico producen metilésteres de ácidos grasos (FAMEs) y glicerol, mientras que en la misma reacción los EGA y metanol producen FAMEs y EGL como se plantea en la siguiente Figura 8.

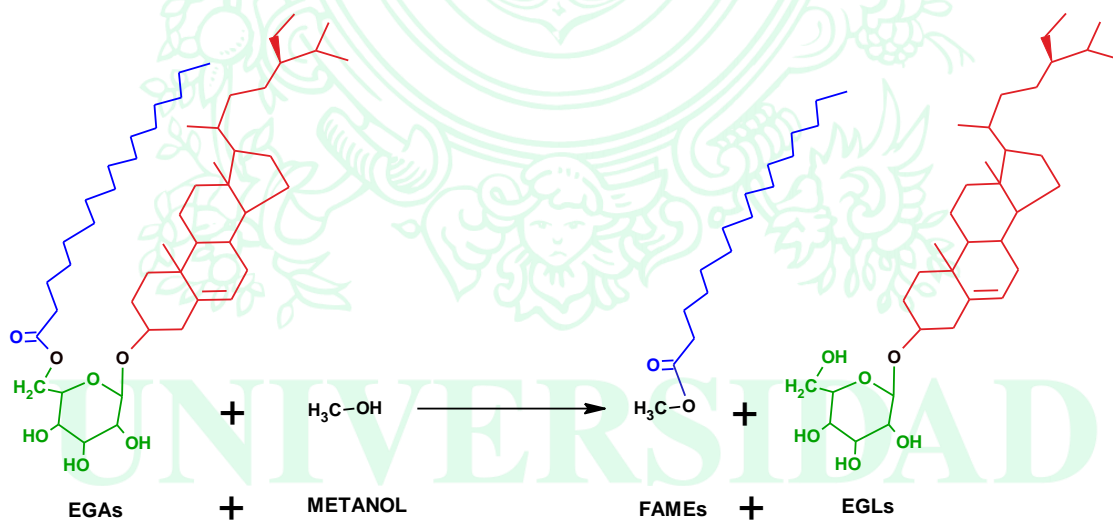


Figura 8. Posible reacción de EGA con metanol.

De acuerdo a lo planteado anteriormente, esta reacción (Figura 8) se verá favorecida en la medida en que sean más exigentes las condiciones de proceso industriales para tener altas conversiones de triglicéridos a metilésteres de ácidos grasos (FAMEs o B100). En tal sentido, la concentración total de los EGL en el biodiésel correspondería teóricamente a la sumatoria de los EGL que ya tenía el aceite más la cantidad formada a partir de los EGA.

Es conocido y está reportado ampliamente que los EGL presentan insolubilidad (formación de sólidos) en el B100 y generan problemas de filtrabilidad en sus aplicaciones como combustible puro y sus posibles mezclas con diésel petroquímico. Por su parte, en vista de que los EGA presentan solubilidad en los aceites [21] se puede inferir que también habrá solubilidad en los FAMEs (similaridad en función química entre el FAMEs y el triglicérido) y por lo tanto no se generarán problemas de filtrabilidad puesto que su presencia supone que no habría formación de sólidos; sin embargo, esto no se ha aclarado explícitamente en la literatura citada. En la producción de biodiésel, debido a las condiciones y medio reaccionante durante la reacción de transesterificación, es probable que en el proceso de separación de las fases biodiésel y glicerina, alguna fracción del total de EGL sea arrastrada por esta última fase. Por lo tanto, el contenido total de EGL se distribuirá en alguna medida en ambas fases.

3. ANÁLISIS DE ESTERILGLUCÓSIDOS

Hacia 1913, se reportó una de las primeras separaciones y caracterización de EGs [22]. Hacia 1964 se reportó la separación y caracterización de los EGA [23]. De acuerdo a la literatura citada, solo los 4-desmetilesteroles (sitosterol, estigmasterol, campesterol etc.) han sido encontrados en forma de EGL y EGA.

3.1. Técnicas de caracterización de esterilglucósidos

Para el análisis cuantitativo, los EGs se extraen con frecuencia con:

- Mezclas de solventes como cloroformo y metanol en una relación respectivamente de 2: 1 (v/v) [23], [24]. La extracción con cloroformo y metanol es particularmente efectiva si se extraen cuantitativamente pequeñas muestras de tejido.
- Con el solvente acetona, en una extracción Soxhlet en caliente [25]. La extracción con acetona caliente tiene la ventaja de que el disolvente se puede eliminar fácilmente al vacío.
- Con el solvente etanol caliente en una solución acuosa en caliente al 80-95 %.

Para la extracción, la cantidad pesada de tejido se homogeneiza con el disolvente deseado, generalmente 5-15 veces el peso del tejido, hasta que se obtiene una suspensión fina. Para la extracción en caliente, el homogeneizado se transfiere a un aparato Soxhlet y se extrae continuamente durante 15 a 20 h. Es posible que sea necesario filtrar el extracto para eliminar partículas pequeñas antes de que la muestra se procese más. Para desactivar las enzimas, un tratamiento con solvente caliente del tejido puede preceder a la extracción [23], [24]. Si el solvente de extracción es cloroformo/metanol, se usa alcohol caliente para la desactivación enzimática.

Para separar los EGs de los ELs y los EEs, el extracto se somete, sin purificación adicional, a cromatografía en capa fina (TLC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), o cromatografía en columna (CC). Si la muestra es pequeña (25-30 mg de lípidos), el método preferido es la cromatografía

en capa fina. Sin embargo, la cromatografía en columna también ha sido empleada con excelente separación de los componentes. El tejido biológico con alto contenido de lípidos neutros puede presentar un problema durante la purificación de la muestra por TLC o CC y puede requerir desgrasado.

Se han utilizado tres procedimientos de cromatografía (TLC, CC y HPLC) para separar los EGs, y cada uno tiene sus ventajas y desventajas. La selección del procedimiento adecuado depende de varios factores, pero el tamaño de la muestra y el nivel de resolución son los más importantes.

3.1.1. Cromatografía en capa fina (TLC)

La cromatografía de capa fina se ha planteado como la técnica más utilizada para separar EGs y EGA. Las ventajas indican que es un método rápido y económico y ofrece una excelente resolución de EGs y EGA por número de unidades de carbohidratos (Fujino y Ohnishi, 1979) y por grado de acilación (Eichenberger y Grob, 1969, 1970; Grunwald, 1978). Las desventajas son: a) que la TLC no permite la separación de un EG y EGA de manera individual de acuerdo al esteroide de los mismos EGs (Por ejemplo, el glucósido de estigmasterilo no se diferencia del glucósido de sitosterilo) o tipo de sacárido (por ejemplo el glucósido de sitosterilo no se diferencia del manósido de sitosterilo) y : b) la recuperación de los componentes separados es bastante dispendiosa y requiere mucho tiempo.

3.1.2. Cromatografía en columna-CC.

El método preferido para separar grandes cantidades de material lipídico es la cromatografía en columna, particularmente si se necesitan cantidades suficientes de EGs y EGA para un análisis químico adicional. Las desventajas de la CC son que demanda mucho tiempo y requiere volúmenes relativamente altos de solvente; sin embargo, la separación de EGs y EGA entre sí, es muy buena [23]. Para esta técnica se han utilizado dos tipos de adsorbentes, gel de sílice y Florisil. El gel de sílice es una sílice hidratada, con una gran cantidad de grupos hidroxilo. Es un adsorbente ácido polar que adsorbe preferentemente lípidos básicos. Florisil (silicato de magnesio) es una mezcla coprecipitada de ácido silícico y magnesia.

3.1.3. Cromatografía HPLC.

Esta técnica tiene una serie de ventajas sobre los otros métodos de cromatografía. Al igual que TLC y CC, HPLC no es destructivo. La ventaja de HPLC es que la separación es muy rápida; a diferencia de CC, HPLC no requiere grandes volúmenes de eluyente. Sin embargo, la ventaja más importante de HPLC es que se pueden separar las diversas especies de glucósidos (Kesselmeier et al, 1985). La cromatografía HPLC es considerada una aplicación de gran importancia en la separación de especies lábiles de esterilglucósidos tales como Δ^5 y Δ^7 avenasterilglucósidos. Sin embargo, Los EGA no se separan tan fácilmente debido al ácido graso en su misma estructura, que influye en la cinética de adsorción.

En 2010 se presentó un estudio [13] cuyo objetivo fue caracterizar los EGA en cultivos de semillas oleaginosas tales como canola, mostaza y camelina. Este estudio se sustentó indicando que: i) las técnicas de caracterización de componentes como los EGA son importantes para desarrollar estrategias que busquen minimizar la formación de componentes que se cristalizan como los EGs en el biodiésel; ii) Existen métodos limitados para el aislamiento directo y las caracterizaciones de EGA; tales métodos para la época se basaban en la extracción de varios pasos, la saponificación, la acidificación y la derivatización para la evaluación con cromatografía gaseosa acoplada a masas. En este estudio, como herramientas de caracterización se emplearon las técnicas HPLC-ESI-MS (*High Performance Liquid Chromatography-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry*) y HPLC-APCI-MS (*High Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry*). En el estudio no se presentan detalles de la incertidumbre del método ni de algún parámetro de precisión que permitiera identificar los objetivos propuestos.

3.1.4. Cromatografía gaseosa.

La cromatografía gaseosa (GC) generalmente no se usa en el análisis de EGs porque los tiempos de retención son bastante largos. Sin embargo, la cromatografía gaseosa es un enfoque excelente si se usa junto con la espectrometría de masas (MS). Por ejemplo, algunos investigadores [26] sometieron la fracción de EGs purificada y tratada con un derivado silanizante, a GC-MS usando una columna que contenía SE-30 al 1 % en Chromosorb W y una temperatura de columna de 220-280 ° C con buena separación. En general, se identifica que los EGs en aceites vegetales se recomiendan que sean analizados mediante técnicas que incluyan análisis cromatográficos GC-MS.

GC es el método más utilizado para analizar EGs y EGA del resto de esteroides. Este análisis requiere la hidrólisis de los glucósidos y generalmente se lleva a cabo a reflujo de la muestra durante 18 a 22 h en etanol al 95 % o metanol que contiene 0,5 % de H₂SO₄. También se han utilizado condiciones ácidas más fuertes, como hervir la muestra durante 3 h en H₂SO₄ al 10 % (metanol al 80 %) o en HCl al 6 % (metanol al 50 %) durante 2 h. Sin embargo, la hidrólisis con ácidos fuertes puede causar una pérdida significativa de esteroides, como se ha demostrado para los Δ^5 y Δ^7 avenasterilglucósidos. Los ELs después de estos tratamientos químicos se pueden extraer de la fase de alcohol después de la neutralización, con hexano o éter de petróleo.

3.1.5. Espectrometría de masas:

Los EGs silanizados, han sido sometidos a espectrometría de masas-MS [26]. El grupo trimetilsilil se puede formar con bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida a 110 °C durante 60 min [27] o con trimetilsililimidazol a 60 °C durante 30 min. Según estos autores, aunque los espectros de masas no mostraron iones que sugirieran el peso molecular, se observaron patrones de iones característicos. Aunque el ion M-15 no estaba claro en el espectro, se observó el ion M-90-15 (esterol-trimetilsilanol-CH₃) y M-90-90-15. Por ejemplo, se observaron iones a m/z 757 y 667 para el glucósido de

estigmasterilo. La escisión del esteroil-3-(C-0) enlazado produjo un ion correspondiente al esteroil en cuestión; con el estigmasteril glucósido, este ión tuvo un valor m/z de 395. La retención de carga en la porción de azúcar (tetratrimetilsililo) y la escisión del glucósido de CO con azúcar dieron iones característicos de hexosa m/z 451, 361, 217, 204 y 147. El ion m/z 204 fue muy prominente y es una indicación de la configuración de hexopiranososa. Los restos de esteroil de los glucósidos, campesterol, estigmasterol y sitosterol muestran iones en 383, 395 y 397, respectivamente.

Con el objetivo de apoyar las investigaciones futuras para reducir concentración de EGL en el biodiésel, en la Universidad de Idaho se buscó desarrollar un método analítico para medirlos. Tal estudio es una continuación del estudio de la misma Universidad [13]. Los autores midieron propiedades de los EGL purificados, incluyendo DSC, TGA, FTIR y DRX. Se desarrolló y se validó un método analítico MALDI-TOF-MS (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*) para la evaluación rápida de EGL. Sitosteril, campesterol y estigmasteril glucósidos se identificaron en residuos de una planta de producción de biodiésel Inland (Empire en Odessa, Washington). Los estándares se obtuvieron por purificación y recristalización de estos residuos allí encontrados. La pureza de los estándares obtenidos se validaron con espectrometría de masas (MS) y mediciones de resonancia magnética nuclear (NMR). Los métodos preparativos son necesarios para aislar las concentraciones traza de glucósidos de esteroides acilados (EGA) y EGL de triglicéridos y fosfolípidos en extractos de semillas oleaginosas. En el proyecto se analizó una muestra de aceite de canola. En la investigación se evaluaron varios procedimientos que incluyeron cromatografía preparativa, tal como la cromatografía de exclusión por tamaño. Este último fue seleccionado como el mejor procedimiento preparatorio para evaluar los extractos de semillas oleaginosas. Igual que muchos estudios, a pesar de ser un método validado, no se presentan detalles de la incertidumbre del método ni de algún parámetro de precisión que permitiera identificar los objetivos propuestos.

3.2. Análisis en biodiésel de EGA y EGL

En general, como se presenta en la Tabla 8, los reportes de cuantificación de EGs en la mayoría de los casos no cuantifica los EGA en las muestras de biodiésel, lo cual puede ser debido a la suposición de que los EGA son solubles en el biodiésel y también que las técnicas analíticas empleadas no tienen el alcance de cuantificar ambos (EGA y EGL). En la mayoría de los casos (Tabla 8), las técnicas de cuantificación de EGs en biodiésel han sido cromatográficas: i) cromatografía de gases con detector de ionización de llama; ii) cromatografía de gases con detector de masas CG-MS, iii) cromatografía líquida de alta resolución HPLC. Algunos trabajos que han presentado análisis de los sólidos precipitados del biodiésel (de procesos de separación, de sedimentaciones en tanques de almacenamiento, etc) indican valores hasta del 68 % (m/m) de EGs [28].

Actualmente, la normativa internacional europea tiene definido un método de cuantificación de esterilglucósidos en biodiésel bajo la norma EN 16934 [29] empleando la técnica de cromatografía de

gases acoplada a detector de masas-CG-MS. En este método se determina el contenido de esterilglucósidos en biodiésel previo acondicionamiento de la muestra con microextracción en fase sólida.

Tabla 8. Resultados de análisis en biodiésel de EGA y EGL.

Biodiésel	Contenido de EGL (ppm)	Contenido de EGA (ppm)	Técnica de cuantificación	Referencia
Soya	10	nd	CG-FID. Separación con cromatografía líquida y posterior tratamiento con agente silanizante hexamethyldisila-zane (HMDS) y tri-methylchlorosilane (TMCS).	[16]
	Ejemplos: 174, 117, 90, 34, 31.	nr	TLC. Se confirma con RMN y CG-MS.	[30]
	158, 60	nr	Pretratamiento de la muestra con solventes y filtración. Luego se silaniza y finalmente se analiza por CG-FID, RMN y MS.	[18]
	50 (leído en gráfica)	50 (leído en gráfica)	HPLC. La muestra se preliminarmente se separa por SPE.	[31]
	27	nr	GC-FID y GC-MS. La muestra se preliminarmente se separa por SPE. Se emplea BSTFA como agente silanizante.	[32]
Colza	12	nd	CG-FID. Separación con cromatografía líquida y posterior tratamiento con agente silanizante hexamethyldisila-zane (HMDS) y tri-methylchlorosilane (TMCS).	[16]
	14, 16	nr	GC-FID.	[33]
	36	nr	Pretratamiento de la muestra con solventes y filtración. Luego se silaniza y finalmente se analiza por CG-FID, RMN y MS.	[18]
	< 10	< 10	HPTLC. La muestra se preliminarmente se separa por SPE.	[31]
Palma	nd	23	HPLC-ELSD. La muestra se preliminarmente se separa por SPE.	[11]
	33	202	FTIR y HPLC-ELSD.	[17]
	39	nr		
	Máximo 276 ppm (4 muestras a escala industrial)	nr	Pretratamiento de la muestra con solventes y filtración. Luego se silaniza y finalmente se analiza por CG-FID, RMN y MS.	[18]
	Máximo 62 ppm (2 muestras a escala de laboratorio)	nr		
	167, 166, 160, 52	nr	GC-FID y GC-MS. La muestra preliminarmente se separa por SPE. Se emplea BSTFA como agente silanizante.	[32]
Soya-colza (203 muestras)	<ul style="list-style-type: none"> El 86 %, presentó 20 ppm o menos. El 13%, presentó entre 20 y-50 ppm. El 1 %, presentó entre 50 y 55 ppm. 	<ul style="list-style-type: none"> El 67 %, presentó 5 ppm o menos. El 96 %, presentó 20 ppm o menos. El máximo valor fue de 33 ppm 	HPTLC. La muestra preliminarmente se separa por SPE.	[12]

nr= no reportado o no analizado; nd= no detectado

En general, como se observa en la Tabla 8, los métodos de mayor aceptación son los métodos cromatográficos ya que tienen procesos de precisión implementados (rangos de aplicación, precisión, repetibilidad, reproducibilidad, % recuperación), incluyen el pretratamiento y separación de los EGs de las muestras mediante extracción en fase sólida (SPE); posteriormente la muestra es tratada con agentes silanizantes. Al respecto, en 2017 la normatividad europea (EN 16934) presentó un método de cuantificación de EGL y no hace referencia a los EGA, lo cual puede deberse a que el método centra el interés en la cuantificación de los EGL los cuales se ha demostrado que son los que ocasionan problemas los reales de filtrabilidad. Este método EN 16934 tiene los siguientes parámetros de precisión: I) rango

de aplicación entre 6 mg/kg y 45 mg/kg; ii) repetibilidad: $r = 0,0811 * X + 1,2301$, lo cual indica por ejemplo que para 10 ppm la repetibilidad es de $\pm 2,4$ ppm y para 40 ppm es $\pm 4,47$ ppm; iii) reproducibilidad : $R = 0,1276 * X + 7,8336$, lo cual indica que para 10 ppm la reproducibilidad es ± 9.1 ppm y para 40 ppm es ± 12.9 ppm. Esto indica que la precisión del método en términos de reproducibilidad no es muy buena para valores bajos de concentración de EGs, lo cual cuestiona el método puesto que está demostrado que un contenido de esterilglucósidos de 10-20 ppm de EGL afecta las propiedades de filtrabilidad. El hecho de que esta nueva normativa europea no indique la necesidad de medir también los EGA, puede estar asociada a que los EGA que pueden estar presentes en los FAMES no representan un problema de filtrabilidad por su misma solubilidad en la matriz de FAMES.

4. FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL

4.1. Efecto de FAMES saturados y contaminantes

En la Figura 9 se presenta el efecto cualitativo de la filtrabilidad del biodiésel o mezclas diésel-biodiésel, por la presencia de algunos componentes tales como FAMES saturados y contaminantes. Los contaminantes aquí planteados y que están presente en los combustibles, pueden estar cristalizados a temperatura por encima y por debajo del Punto de Nube (CP, por sus siglas en inglés). Por su parte, los FAMES saturados, es esperado que solo inicien su cristalización a temperaturas por debajo del CP. FAMES saturados y/o contaminantes cristalizados siempre afectarán la filtrabilidad del combustible y será más negativo el efecto entre menor sea el micraje del filtro de combustible como se indica en la Figura 9.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

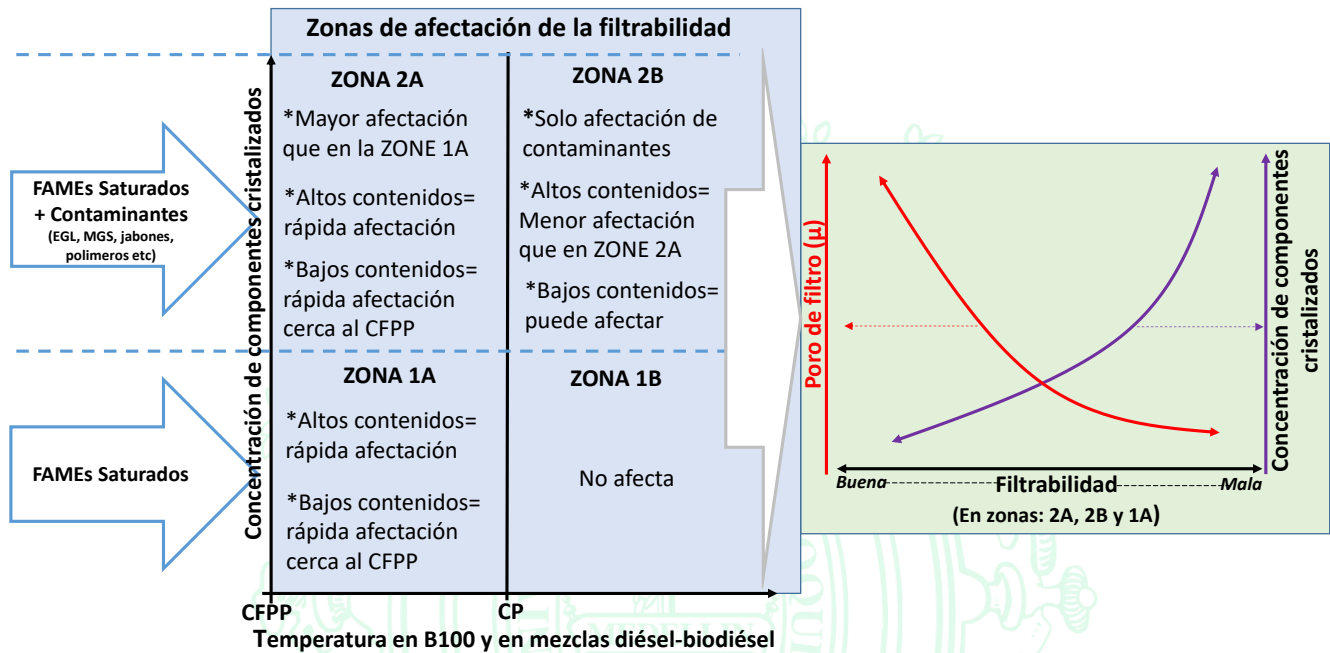


Figura 9. Efecto esperado de FAMES saturados y contaminantes en la filtrabilidad del B100 y sus mezclas con diésel fósil que cumplen con los estándares de calidad.

Bajo condiciones reales y de cumplimiento normativo (ASTM o CEN), es esperado que la concentración de contaminantes que pueden estar presentes en un biodiésel comercial-B100 sea baja (del orden de mg/kg). Entre tanto, en cualquier B100 comercial o su mezcla con diésel fósil, la concentración de componentes saturados comparado con estos contaminantes es desproporcionadamente mayor (del orden de gr/100 g).

En la literatura científica y técnica está reportado ampliamente, que cuando estos contaminantes (EGL MGS, jabones, polímeros etc) se han cristalizado o se han aglomerado, hay una afectación negativa en las propiedades de filtrabilidad de los mismos biocombustibles o sus mezclas con diésel y se pueden generar taponamiento de filtros de combustible a condiciones de temperatura ambiente y también en frío [30]. En general, la existencia de contaminantes que se han cristalizado o aglomerado en un combustible, es esperado que aún bajo cumplimiento normativo, siempre se reduzca la vida útil de los filtros. Entre más pequeño sea el micraje del filtro, mayor será el impacto negativo de estos contaminantes cristalizados o aglomerados para generar taponamiento de filtros (Figura 9).

En tal sentido, de acuerdo a las concentraciones de componentes saturados o contaminantes que pueda tener un combustible, es esperado que en la zona entre el CP y el Punto de Obturación de filtros (CFPP por sus siglas en inglés), la filtrabilidad del combustible y taponamiento de filtros sean mayormente afectados por los componentes saturados que se cristalizan. Entonces, cuando en los combustibles diésel que tienen FAMES se alcanzan temperaturas iguales o abajo del CP la cantidad y tamaño de cristales de la fracción saturada de FAMES (en el mismo B100 o en la mezcla con diésel),

serán mayormente desproporcionados comparados con la cantidad y tamaño de los cristales de cualquiera de los contaminantes presentes en los FAMEs de mezcla. Ahora, el taponamiento de filtros se presentará de manera más acelerada en la medida en que haya mayor cantidad de cristales que se acumulen en el filtro. Por lo tanto, a estas temperaturas es esperado que el taponamiento de filtros sea altamente acelerado cuando el mayor efecto es causado por los componentes saturados (ver ZONA 1A de Figura 9), mientras que en el caso de los contaminantes minoritarios (a temperaturas arriba de CP), es esperado que el taponamiento del filtro no tenga un efecto comparativo en términos de tiempo. Al respecto, una empresa transportadora en Colombia (clima tropical) ha indicado casos de problemas de taponamiento de filtros a los 2000 km recorridos en un vehículo liviano usando B10, con un filtro que debería permitir al menos 20.000-25.000 mil km de recorrido, lo cual supone para este caso, una afectación por contaminantes del combustible usado y no por FAMEs saturados.

Lo antes dicho supone de manera general, que la mayor afectación del taponamiento de filtros de combustibles diésel por debajo del CP, está gobernada por la alta concentración de componentes saturados que puedan estar presentes en las mismos combustibles, mientras que a temperaturas por encima del CP se espera que las fallas de taponamiento de filtros, estarán gobernados por los contaminantes que puedan estar presentes en el combustible. En la mayoría de los casos, las fallas identificadas bajo el criterio de los actuales métodos de medición de los parámetros de filtrabilidad (por ejemplo, CSFT y FBT y asociados al taponamiento de filtros de combustibles diésel, son ocasionados por los contaminantes sólidos que puedan estar presentes en el combustible bajo las condiciones específicas de cada método de medición.

4.2. Normatividad y regulación de filtrabilidad del biodiésel y sus mezclas con diésel

4.2.1. Método FBT

Es un método que evalúa la tendencia de bloqueo de filtros de un combustible, bajo el método ASTM D2068 [34].

La prueba FBT se desarrolló originalmente en los años 80 por el Ministerio de Defensa del Reino Unido como un protocolo para predecir el bloqueo de los filtros, ocasionado por óxidos, arena, contaminación microbiológica y gomas insolubles principalmente; este bloqueo de filtros se presentó como un problema a resolver en los buques de guerra del Reino Unido, después de la Guerra de las Malvinas. El ensayo FBT, fue más tarde estandarizado como método IP 387 (que equivale al método ASTM D2068) a petición del Ministerio de Defensa del Reino Unido y de esta manera establecer la precisión de la prueba. En la actualidad en el mundo, son pocos los países que han implementado dentro de su reglamentación de combustibles diésel, la exigencia del FBT como parámetro de calidad. Actualmente el ensayo FBT se utiliza para determinar la filtrabilidad de los combustibles destilados medios, los biocombustibles tales como FAMEs, el diésel y mezclas diésel/biodiésel. Sin embargo, este método no es necesariamente una prueba para evaluar el desempeño de las propiedades de flujo en frío del

combustible, pues se ha encontrado que es eficaz en la detección de aditivos (mejoradores de propiedades del flujo en frío) mal mezclados y es sensible a un número de otros contaminantes sólidos que se pueden encontrar en los combustibles diésel modernos. El tamaño del poro del filtro que se emplea en el ensayo es representativo de las actuales tecnologías de filtros de combustible de los vehículos diésel, razón por la cual, es un parámetro de calidad que tiene alta pertinencia en la reglamentación futura de los combustibles diésel en el mundo entero.

El alcance de este método de ensayo cubre tres procedimientos para la determinación de la tendencia bloqueo del filtro (FBT) en aceites combustibles destilados medios y combustibles líquidos como el biodiésel y mezclas de biodiésel. Los procedimientos y 3 tipos de filtros asociados, son aplicables a los carburantes dentro del rango de viscosidad de 1,3-6,0 mm²/s a 40 °C. La matriz de aplicación de esta prueba incluye aceites combustibles destilados medios y combustibles líquidos como el biodiésel y mezclas de biodiésel.

En este ensayo, una porción de prueba del combustible a analizar se pasa a una velocidad constante de flujo (20 ml/min) a través de un medio de filtro especificado. La diferencia de presión a través del filtro, y el volumen de combustible que pasa el filtro, se controlan hasta que la presión alcanza 105 kPa o el volumen de combustible que pasa el medio de filtro llega a 300 ml. La presión y el flujo se utilizan entonces para calcular la tendencia al bloqueo de filtros, donde un número bajo indica un buen combustible.

Los filtros de fibra de vidrio especificados para los Procedimientos A y B de la norma ASTM D2068 son ambos un diámetro de poro nominal de 1,6 µm.

Se deberá tener presente que la precisión (repetibilidad y reproducibilidad) del método bajo norma ASTM D2068 es limitada como se discute con más detalle en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral, lo cual tendrá incidencia a la hora de aplicar criterios de cumplimiento de la calidad y/o conformidad de producto, permitiendo amplios rangos de medición de acuerdo a los valores que se midan y se regulen. Se plantea que es cuestionable valores de FBT mayores a 1,41 (adimensional) en términos de la limitada precisión del método y los valores actualmente regulados en países como Reino Unido, Nueva Zelanda y Australia.

4.2.2. Método CSFT

Es un método que evalúa la propiedad de un combustible de bloquear un filtro, bajo el método ASTM D7501 [35].

El método para análisis de filtrabilidad del CSFT (Norma ASTM D7501) fue desarrollado por el CRC en EE.UU., como una forma de controlar los problemas de taponamiento de filtros que se generaron cuando se empezó a mezclar biodiésel al diésel producido por los refinadores, por la presencia en el B100 de componentes como los MGS y los EGL, entre otros, que generaban un precipitado blanco en el B100, que en su momento se llamó *Haze* por la apariencia que este le daba al biodiésel. El CRC

encontró que, para que mezclas hasta B20 no tuvieran problemas de filtrabilidad y se evitara el taponamiento prematuro de filtros, el Biodiésel debía tener un resultado del CSFT máximo de 200 s, cuando se mezclaba con diésel fósil con el CP inferior a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, y un CSFT inferior a 360 s, cuando se mezclaba con diésel con un CP superior a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Este método de ensayo cubre la determinación del tiempo de filtración que tarda en pasar 300 ml de biodiésel (B100) después de someter la muestra a un enfriamiento y calentamiento controlado según los requisitos establecidos en la norma D6751 y el cual tiene un punto de nube por debajo de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, para proporcionar rendimiento adecuado a baja temperatura de operatividad a por lo menos el punto de nube final de la mezcla. Este método es aplicable a biodiésel B100.

En este método de ensayo, 300 ml de biodiésel (B100) se almacenan a $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h, seguidamente se dejan calentar a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h si la muestra se mantuvo líquida en el enfriamiento o 4 h si la muestra se mantuvo sólida en el enfriamiento y se filtran a vacío a través de un único filtro de fibra de vidrio de $0,7\text{ }\mu\text{m}$, con niveles de vacío controlados de 21 a 25 in Hg. El soporte del filtro debe ser de acero inoxidable. El tiempo de filtración se informa en segundos. Las muestras almacenadas a $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ fueron calentadas a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h para borrar historia térmica y disolver cualquier sólido que podría haber precipitado. Después de calentar la muestra se puso en reposo durante 24 h a una temperatura a $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los análisis realizados en el marco de la tesis doctoral recomiendan tener presente que la precisión (repetibilidad y reproducibilidad) del método bajo norma ASTM D7501 es limitada como se discute con más detalle en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral, lo cual tendrá incidencia a la hora de aplicar criterios de cumplimiento de la calidad y/o conformidad de producto, permitiendo amplios rangos de medición de acuerdo a los valores que se midan y se regulen.

4.2.3. Otros Métodos.

- **IP 387.**

Es un método que evalúa la propiedad de un combustible de bloquear un filtro y es equivalente al método ASTM D2068. Estos métodos tienen cada uno tres procedimientos A, B y C. El procedimiento empleado en Reino Unido es el B, por lo tanto también se recomienda definirlo, como filtrabilidad FBT bajo procedimiento B, métodos ASTM D2068 o IP 387.

- **Cold FBT-CFBT.**

Este método ha sido propuesto como una alternativa para medir la filtrabilidad bajo el nombre IP 618, *Cold Filter Blocking Tendency* (CFBT). El A pesar de que expertos en Reino Unido reconocen que los requerimientos del ensayo FBT no protegen completamente al mercado de todos los problemas de filtrabilidad, método CFBT (diferente a CSFT) es una prueba similar al ASTM D2068 o IP 387, pero se realiza a temperatura reducida ($+3$ y $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Actualmente, el método IP 618 es un requisito voluntario en el Reino Unido desde noviembre de 2018, y los resultados no se conocen hasta el momento.

- **Cold Soak FBT:**

Este método es una modificación del procedimiento definido en ASTM D2068. En el método Cold Soak FBT, la muestra es previamente tratada por un tiempo determinado a una condición de enfriamiento (similar al CSFT) que puede ser muy cercana a la temperatura del CP. Este método ha sido propuesto para ser usado en Canadá en cuyo país se adoptó en las especificaciones del biodiésel B100 (FAMES) y se tiene establecido un valor máximo de 1,8.

Se deberá tener en cuenta que el contexto climático de Colombia siendo un país tropical, es diferente al de otros países en los que se regulan los parámetros FBT, CSFT y CS-FBT, por lo tanto, no necesariamente se tiene la misma necesidad de regulación y/o límites en temas de filtrabilidad de mezclas diésel-biodiésel, puesto que las temperaturas en general son menores y no tienen tantas fluctuaciones por las estaciones climáticas.

En febrero de 2020 fue publicado el documento TC 19 WI 00019565 [36], en el cual se indica que el CS-FBT parece adecuado para probar combustibles que contienen FAMES (Método B de WG24 / N403) pero no es robusto para probar B100 (como una dilución al 10 % en De-Aromatized Kerosene-DAK).

En general, los anteriores métodos de filtrabilidad estudiados a nivel mundial se pueden ver de manera resumida y comparativa en la siguiente Tabla 9, entendidos como variaciones del método FBT [36].

Tabla 9. Detalles de los diferentes métodos como variantes del método FBT

Métodos	IP 387 – FBT (ASTM D2068-17)	ASTM D7501-18a – Cold Soak Filtration Test	CGSB-3.0 (No 142.0) Cold Soak FBT	IP PM-EA – Cold Soak FBT	IP 618 – Cold FBT
Alcance	Diésel (B0), y combustibles tales como Biodiésel (B100) y mezclas (BX)	Biodiésel (B100) con CP abajo de 20°C	Biodiésel (B100)	FAMES (B100 como 10% in LAK) y mezclas hasta B30	Middle Distillate containing up to 20% FAMES
Contenido de FAMES (%V/V)	0 hasta 100	100	20	10	0 hasta 20
Diluyente	Ninguno	Ninguno	Isopar L	Low Aromatic Kerosene (LAK)	Ninguno
Temperature de preacondicionamiento del FAMES (°C)	NA	40	60	60	NA
Enfriamiento: Temperature (°C) / tiempo (h)	NA	4,5 / 16	1 / 16	5 / 16	opcional, 5 / opcional, 16
Temperature del ensayo (°C)	15 hasta 25	24,5 hasta 25,5	24 hasta 26	18 hasta 22	3 y -1
Porosidad del Filtro (µm)	1,6 (GF/A)	0,7 (GF/F)	1,6 (GF/A)	1,6 (GF/A)	1,6 (GF/A)
Diametro del filtro (cm)	1,3	4,7	1,3	1,3	1,3
Ensayo: Tiempo (min)/Volumen (ml)	15 max / 300	12 max / 300	15 max / 300	15 max / 300	15 max / 300
Límite		360 s max (200 s max para aplicaciones abajo de -12 °C)			

4. TRABAJOS DESTACADAS SOBRE FILTRABILIDAD DE BIODIÉSEL Y MEZCLAS CON DIÉSEL

4.1. TRABAJO 1: *Sterol Glucoside Content in Vegetable Oils as a Risk for the Production of Biodiésel- Study of the Technological Chain Impact.*

El estudio [31] buscó identificar el impacto de las fuentes de EGA y EGL en el proceso de refinación y transesterificación de aceites vegetales como la soya y la colza. El aceites de soya evaluado presentó en general, niveles mayores de contenido de EGA y EGL que el aceite de colza. Se identificó que a lo largo de la cadena de proceso de refinación de los aceites, puede llegar a tener diferencias. Se identificó que los aceites con alto grado de refinación contienen concentraciones bajas o no detectables de EGA y EGL. El uso de aceites crudos o aceites menos procesados, pueden tener problemas de filtrabilidad en los FAMES que se produzcan con ellos. Se identificó que el proceso de producción de biodiésel también reduce la concentración restante de estos componentes menores EGA y EGL.

Se identificó que aun concentraciones de EGA y EGL relativamente bajas, conducen a un notable impacto negativo en la filtrabilidad del biodiésel. La presencia de cantidades residuales de EGA y EGL en el biodiésel es negativa para su filtrabilidad puro o en mezclas. El uso de adsorbentes podría ser una posible solución para un procesamiento de biodiésel que pueda tener presencia de EGA y EGL. Otro problema es evitar un uso unidireccional del adsorbente. Este es un desafío económico y ecológico general para los procesos de adsorción para la purificación de productos, pero no es fácil de resolver.

Este estudio planteó para esta época, que la filtrabilidad del biodiésel se convertiría en uno de los desafíos futuro más importantes para el uso de mezclas con diésel. Se plateo que se necesitaba un trabajo adicional para desarrollar métodos de prueba estandarizados para filtrabilidad y para el contenido de componentes menores con datos de buena precisión para bajos rangos de concentración de EGA y EGL. La búsqueda de correlaciones entre la concentración de componentes menores y la capacidad de filtrado fue también planteado como un desafío. Es muy importante también verificar posibles mejoras en las tecnologías de purificación que puedan incluir tanto el proceso de refinación de los aceites como el proceso de producción y purificación del biodiésel.

Este estudio de manera particular indica que los EGA afectan la filtrabilidad del biodiésel, aunque otros estudios de la época y posteriores no incluyen a estos componentes como causantes de los problemas de generación de cristales y problemas en las propiedades de filtrabilidad del B100, lo cual ha conllevado a que los EGA no estén incluidos dentro de los componentes minoritarios que necesiten ser cuantificados en la matriz biodiésel, como una señal que afecte la filtrabilidad en el biodiésel.

De manera especial se puede resaltar de este estudio que los retos o desafíos planteados están en línea con los propósitos de la presente tesis doctoral.

4.2. TRABAJO 2: *Steryl Glycosides and Acylated Steryl Glycosides in Vegetable Oils and Fatty Acid Methyl Esters Effects on the Filterability of Biodiesel.*

El objetivo principal de este estudio [12] incluyó la evaluación del contenido de EGA y EGL en 153 muestras de aceites vegetales (usados para producir biodiésel) y 203 muestras de biodiésel de diferentes plantas de producción. Adicionalmente se realizaron pruebas de filtrabilidad a solo 120 muestras de biodiésel (de las 203) buscando identificar una correlación con el contenido de EGA y EGL.

La evaluación de los aceites vegetales utilizados muestra que los contenidos globales de EGL y EGA oscilan entre 5 mg/kg (límite de cuantificación del método de prueba) y 350 mg/kg, con tendencia a niveles más altos de EGA. El contenido de EGA en el aceite se transforma principalmente en EGL durante el proceso de transesterificación, por lo que el biodiésel hecho de procesos catalizados por bases convencionales generalmente muestra un contenido de EGL más alto que el aceite vegetal utilizado para su producción. Los autores indican que a diferencia de la forma acilada (EGA), los EGL son apenas solubles en FAMES y solo cristalizan lentamente en el producto.

Para la cuantificación de EGA y EGL se empleó un método automatizado por técnica HPTLC (*High Performance Thin Layer Chromatography*), con un límite de cuantificación en 5 mg/kg.

Los resultados de las evaluaciones a los aceites se pueden resumir en la siguiente Figura 10. En tal figura se emplean EGL y EGA para hacer referencia respectivamente a los EGA y EGL.

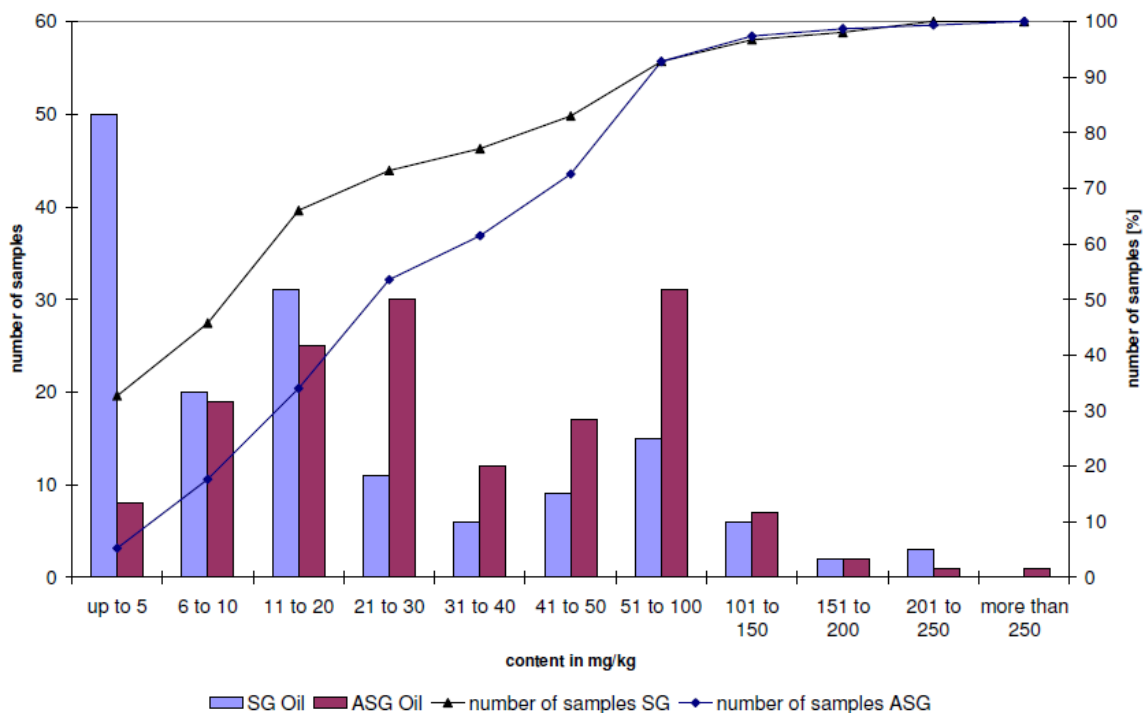


Figura 10. Mediciones de EGA y EGL en aceite [12].

Se observa que alrededor del 93 % de las muestras presentaron valores por debajo de 100 mg/kg.

Los resultados de las evaluaciones a los biodiésel se pueden resumir en la siguiente Figura 11.

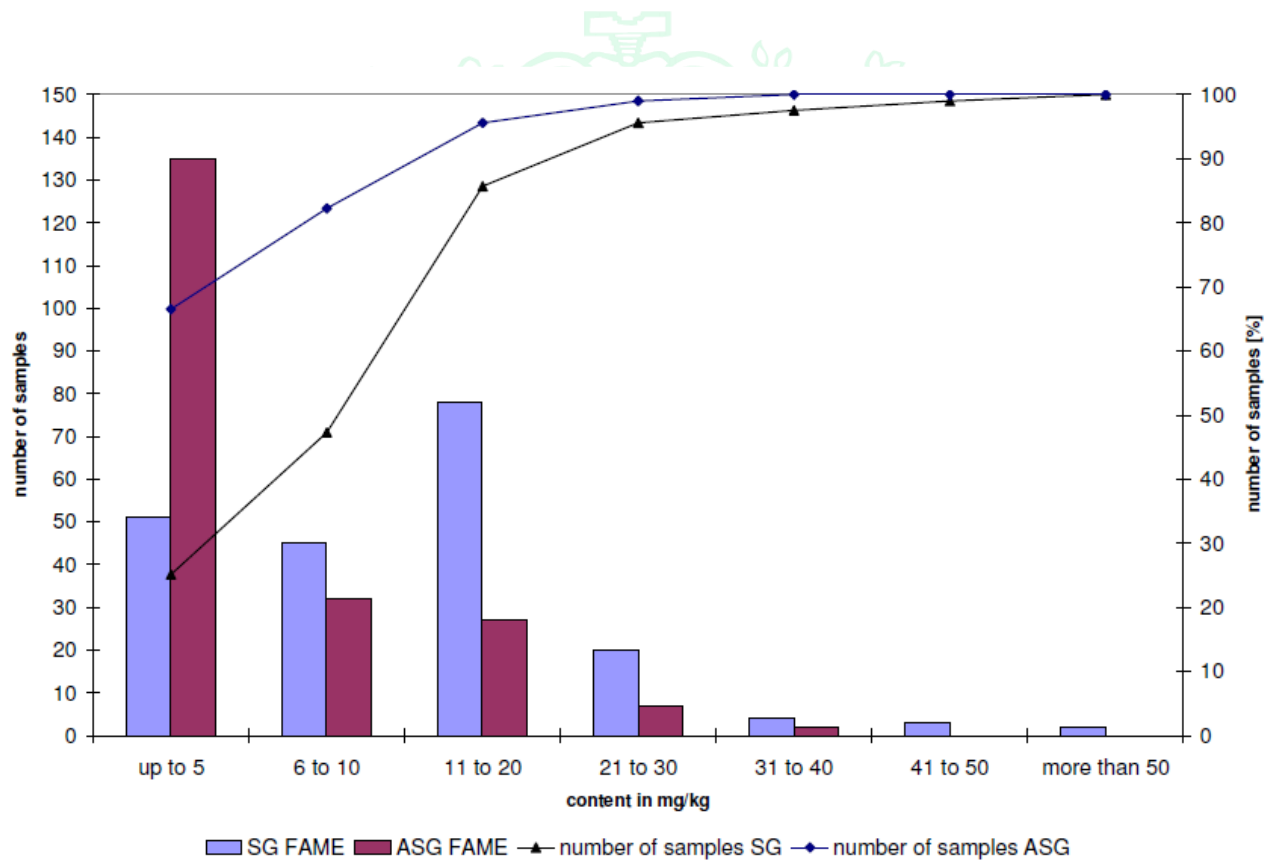


Figura 11. Mediciones de EGA y EGL en biodiésel [12].

Se observa que: i) aproximadamente el 56 % de las muestras presentaron valores de EGL mayores a 10 ppm; ii) el 86 % de las muestras, los niveles de EGL fueron de hasta 20 mg/kg; iii) el 13% de las muestras analizadas se encontró un nivel de EGL entre 20 y 50 mg/kg. Solo el 1 % de las muestras presentó un nivel superior a 50 mg/kg. Respecto al contenido de EGA: i) el 67 % de las muestras presentaron concentraciones hasta 5 mg/kg; ii) el 96 % de las muestras presentaron concentraciones hasta 20 mg/kg. El valor máximo de EGA fue de 33 mg/kg.

De acuerdo a las conclusiones delimitadas por los autores del estudio, las evaluaciones del parámetro FBT mostraron que no hubo una correlación clara entre la filtrabilidad FBT y los contenidos EGL y EGA. Los resultados indicaron una tendencia de que las muestras con mayores contenidos de EGL y EGA son más difíciles de filtrar que las muestras con bajos contenidos; sin embargo, se identificó que en algunos casos un comportamiento inverso. Lo anterior puede deberse a los problemas de precisión que tienen los métodos de cuantificación. Los resultados que incluyeron el pretratamiento de las muestras (enfriamiento de la muestra a 4.5 °C durante 16 h antes de la filtración) tampoco revelaron ninguna información adicional. Por lo tanto tales resultados, en el marco del estudio, no permitieron derivar en

una recomendación técnica para un valor límite del contenido de EGA y EGL. Los autores también indican que cuanto las partículas son grandes permanecen en el filtro pero no taponan los poros de manera inmediata; sin embargo, si las partículas son de un tamaño de un orden similar al diámetro de los poros del filtro, incluso pequeñas cantidades ya pueden bloquear el filtro y reducir significativamente la capacidad de filtración.

De acuerdo a la experiencia propia en el Grupo de Investigación PQI y trabajos previos de la literatura, los 120 resultados filtrabilidad FBT del estudio, pueden ser analizados bajo la definición de los siguientes criterios:

- a) Filtrabilidad FBT menor o igual a 1,41, definida como “BUENA filtrabilidad”. Entendida la “BUENA filtrabilidad” como la propiedad del combustible cuando en el ensayo FBT se logra la filtración del total de 300 ml de muestra del ensayo sin alcanzar la presión de 105 kPa establecida en el método.
- b) Filtrabilidad FBT mayor a 1,41, definida como “MALA filtrabilidad”. Entendida la “MALA filtrabilidad” como la propiedad del combustible cuando en el ensayo FBT no se logra la filtración del total de los 300 ml de muestra del ensayo y alcanzando la presión de 105 kPa establecida en el método. Al respecto y como ya se dijo anteriormente, es cuestionable que algunos países tengan límites de filtrabilidad FBT que declaren conforme una muestra en casos en los que el total del volumen del ensayo no se filtra completamente, como es el caso ya citado de UK, Australia y Nueva Zelanda.
- c) Concentraciones de EGA o EGL menores o iguales a 10 ppm, definidos como “BAJO nivel”.
- d) Concentraciones de EGA o EGL mayores a 10 ppm, definidos como “ALTO nivel”.

De acuerdo a lo antes definido se agruparon los resultados en 3 grupos a saber:

- i) **Muestras con concentraciones de “ALTO nivel de EGL” y con filtrabilidad FBT de “BUENA filtrabilidad” o “MALA filtrabilidad”.**

Se identificaron en total 74 resultados con niveles de EGL mayores a 10 ppm: 16 de “BUENA filtrabilidad” y 58 de “MALA filtrabilidad”. Los resultados de “MALA filtrabilidad”. Estos últimos corresponden al 78,4 % del total de este grupo, y pueden ser considerados resultados esperados, ya que en otros estudios [37], [38] también se ha concluido que concentraciones de EGL mayores a 10 ppm en el B100 pueden afectar la filtrabilidad FBT del biodiésel o mezclas diésel-biodiésel. Por su parte, los resultados de “BUENA filtrabilidad” que corresponden al 21,6 % del total de este grupo, no son esperados y pueden deberse a la limitada precisión de los métodos de cuantificación de EGA o EGL y de filtrabilidad FBT como ya se dijo anteriormente. Los resultados de la presente tesis doctoral indicaron que concentraciones mayores a 10 ppm de EGL afectan la filtrabilidad FBT.

ii) Muestras con concentraciones de “ALTO nivel de EGA y BAJO nivel de EGL” y con filtrabilidad FBT de “BUENA filtrabilidad” o “MALA filtrabilidad”.

Se identificaron en total 7 resultados con concentraciones de EGA mayores a 10 ppm y concentraciones de EGL menores o iguales a 10 ppm: 5 de “BUENA filtrabilidad” y 2 de “MALA filtrabilidad”. Debido a que la mayoría de los resultados presentaron “BUENA filtrabilidad”, se puede inferir que niveles altos de concentración de EGA (27 ppm máximo) no afectan la filtrabilidad del biodiésel, lo cual está sustentado en que los EGA presentes en el biodiésel tienen solubilidad en el biodiésel y no cristalizan. Los resultados de las muestras que presentaron “MALA filtrabilidad”, pueden estar relacionados con el efecto de otros contaminantes no considerados en el estudio y que pueden estar presentes en las muestras tales como los jabones, los cuales está demostrado que pueden llegar a afectar la filtrabilidad evaluada por métodos como el FBT. La limitada precisión de los métodos de cuantificación de EGA y EGL y de filtrabilidad FBT pueden tener alguna incidencia en resultados con altas incertidumbres. Los resultados de la TESIS DOCTORAL indicaron que los EGA no forman cristales en el biodiésel hasta concentraciones de 50 ppm evaluadas con un estándar. En general se observa en la literatura científica y técnica que los estudios de filtrabilidad del biodiésel que refieren a los esterilglucósidos, en la mayoría de los casos no incluyen a los esterilglucósidos acilados como un problema de filtrabilidad, lo cual puede deberse a que se supone que después de la reacción de transesterificación en la que se tienen altísimos niveles de conversión de triglicéridos a FAMEs, los EGA que pueda tener el aceite, también tendrá altísimos niveles de conversión a EGL; bajo el anterior planteamiento es atípico que el producto de una reacción de transesterificación con altísimos niveles de conversión de los aceites a B100 (para cumplir con norma), presente altos contenidos de EGA; de hecho en el presente estudio se identificó que el 67 % de los resultados presentaron valores por debajo del límite de cuantificación (5 ppm). Al ser los EGA solubles en los aceites [21], se puede suponer que estos también lo sean en los FAMEs, lo cual fue demostrado en la presente trabajo doctoral, con una molécula estándar de EGA (Matreya), en un ensayo de 200 ppm de EGA en biodiésel destilado.

iii) Muestras con concentraciones de “BAJO nivel de EGA y BAJO nivel de EGL” y con filtrabilidad FBT de “BUENA filtrabilidad” o “MALA filtrabilidad”.

Al respecto, se identificaron en total 39 resultados con concentraciones menores a 10 ppm de EGA y EGL: 22 de “BUENA filtrabilidad” y 17 de “MALA filtrabilidad”. Los resultados de “BUENA filtrabilidad” son esperados puesto que en este caso se está suponiendo una afectación muy baja o nula sobre la filtrabilidad FBT de las concentraciones menores a 10 ppm de EGL que se pueden cristalizar. Los resultados de “MALA filtrabilidad”, pueden estar relacionados con el efecto de otros contaminantes no considerados en el estudio y la

limitada precisión de los métodos de cuantificación de EGA y EGL y de filtrabilidad FBT como ya se dijo anteriormente.

De lo anterior y bajo los rangos de delimitación de concentraciones de EGA y EGL y de filtrabilidad FBT se puede inferir que:

- a) En el estudio, del total de las 74 mediciones de FBT con valores de EGL mayores a 10 ppm, se identificó que el 78,6 % presentaron “MALA filtrabilidad”, lo cual sugiere que concentraciones de EGL por encima de 10 ppm en el biodiésel, afectarán con alta probabilidad la filtrabilidad FBT. Al respecto el actual método europeo de cuantificación de EGL [29], puede presentar una mejor precisión que el método HPTLC, lo cual puede mejorar en algún grado los análisis que se puedan hacer.
- b) Concentraciones de hasta 27 ppm de EGA con concentraciones de hasta 10 ppm de EGL, que pueden estar presentes en un biodiésel comercial no afectarán la filtrabilidad FBT medida. Aunque, es poco probable que un lote completo de biodiésel que pueda tener de manera simultánea EGA y EGL, la proporción sea mayoritariamente de EGA tal como se demuestra en el presente estudio. Sin embargo, en la práctica también se puede presentar el caso en que los EGA sean mayores que los EGL, cuando estos últimos se cristalizan y forman aglomerados en alguna parte específica del lote de producción y no se pueda controlar esto en el momento de la toma de muestra, entre tanto que los EGA por su solubilidad en el biodiésel, si pueden estar presentes en todo el contenido del lote de biocombustible.
- c) Es necesario considerar la concentración de otros contaminantes presentes en el biodiésel, tales como los monoglicéridos saturados y jabones, los cuales pueden afectar la filtrabilidad. Aunque en este estudio, por el carácter netamente insaturado de los biodiésel producidos (soya y colza), los monoglicéridos saturados que puedan existir, probablemente no tendrán afectación en la filtrabilidad. Por su parte, de acuerdo a la concentración los jabones que puedan estar presentes en el biodiésel SI pueden afectar la filtrabilidad FBT del B100.

4.3. TRABAJO 3: Diesel blends and fuels — Cold filterability issues

En este estudio [38] se reporta que en algunos países de Europa, durante los inviernos anteriores a 2016, muchos vehículos diésel se vieron afectados por el incremento en la ocurrencia de bloqueo de filtros y se ha planteado que existe un posible vínculo con la composición FAMES, la calidad del diésel base, los aditivos de flujo en frío y los efectos de estabilidad a la oxidación. Para resolver estos problemas, algunos países han introducido nuevos requisitos adicionales en sus especificaciones nacionales de calidad de combustible o acuerdos de mercado de "mejores prácticas":

- En el Reino Unido en febrero de 2014 se introdujo de manera voluntaria la medición del parámetro FBT en un límite de 2,52. Aunque hoy por hoy este límite es obligatorio. Lo anterior

parece haber mejorado la situación, pero no ha resuelto el problema. Se informó una clara correlación entre las bajas temperaturas y el aumento del bloqueo del filtro del vehículo, con temperaturas ambiente inferiores a 3 °C que se consideran críticas. La investigación del Reino Unido también incluyó análisis de depósitos de filtros de combustible de vehículos bloqueados y del equipo experimental en frío (INFINEUM). Los resultados de los filtros de vehículos y del equipo experimental en frío y de muestras de tanques, indicaron la presencia mayoritariamente de monoglicéridos saturados, polietileno, poliamida, etilvinilacetato (EVA)

- En Suecia, los estudios hechos entre 2011 y 2015 indicaron afectación por biodiésel con altos contenidos de monoglicéridos saturados, esterilglucósidos y baja estabilidad a la oxidación; también fueron encontrados bajos niveles de silicón y zinc al parecer de procedencia de pinturas de tanques de almacenamiento. Los resultados indicaron que las conclusiones eran incomprendidas. Se pidió a los expertos de CEN que investiguen si el aditivo detergente diésel estándar tiene un efecto sobre la degradación de FAMES en presencia de metales, y que investiguen las causas del bloqueo del filtro y propongan posibles soluciones.
- En Italia, se recomendó la medición del parámetro de evaluación de contaminantes ASTM D2709 el cual fue propuesto como un método alternativo para la evaluación rápida de contaminantes en FAMES. También se sugirió, como solución intermedia, un paso de filtración en refinerías o terminales para mejorar la calidad de FAMES en el caso de ser necesario. Según la experiencia en Italia, la implementación de esta "mejor práctica" de control de calidad, en colaboración con sus proveedores de biocombustibles, no ha dado lugar a más incidentes de bloqueo de filtros de vehículos en evaluaciones realizadas entre 2014 a 2016.
- En Francia, para resolver el taponamiento del filtro de combustible diésel se limitó en la legislación nacional el contenido de éster metílico saturado en FAMES en invierno a un máximo del 16 % (m/m) y en verano a un máximo del 30 % (m/m).

El comité técnico CEN/TC19 WG 24 para proteger el mercado del bloqueo de los filtros de combustibles diésel, organizó un taller en junio de 2015 para aclarar el problema, recopilar datos relevantes y proponer recomendaciones al CEN con respecto a los cambios en la EN 590 (diésel B7 regular), Normas EN 16734 (B10), EN 16709 (B20/B30) y EN 14214 (B100). Las conclusiones más importantes de este taller relacionadas con los problemas de filtrabilidad de los combustibles y biocombustibles tipo diésel se pueden resumir en los siguientes párrafos:

- Se evaluó el estado de desarrollo de las diversas pruebas de laboratorio y plataforma diseñadas para investigar y prevenir el bloqueo del filtro a baja temperatura.
- Las pruebas a temperatura ambiental de FBT y Cold Soak FBT dieron resultados muy similares.
- Se planteó que el comportamiento de los vehículos diésel a baja temperatura está influenciada por muchos parámetros, incluida la calidad del combustible (Figura 20), el diseño del sistema de combustible a baja presión del vehículo (Figura 21) y las condiciones ambientales (Figura 22).

Por estas razones, no es realista esperar que una sola prueba de laboratorio, pueda correlacionarse con todos los vehículos, puesto que se pueden presentar de manera simultánea diferentes factores en el combustible, en el vehículo o en las condiciones ambientales como se describe a continuación. Sin embargo, se pueden usar pruebas de banco apropiadas para proteger a la mayoría de los vehículos contra fallas debido al taponamiento de filtros.

Combustible:

- Composición de alcanos y solvencia del combustible.
- Aditivos de flujo en frío: tipo, velocidad de tratamiento, eficiencia de mezclado.
- Composición de FAMES y relación de mezcla.
- Contaminantes de los combustibles y biocombustibles.

Vehículo:

- Diseño del filtro principal (material, tamaño, área) y estrategia de calentamiento del filtro.
- Presencia de otros filtros.
- Flujo de combustible requerido en el filtro principal.
- Retorno del combustible al tanque: velocidad de flujo, temperatura y posición en el tanque.
- Posición del filtro de combustible, las líneas de combustible y tanque.
- Diseño del tanque.
- Nivel de combustible en el tanque.
- Mantenimiento del tanque y de los filtros.

Condiciones Ambientales:

- Perfil de temperatura externa: magnitud del tiempo a temperaturas abajo del punto de nube, velocidad de enfriamiento, condiciones del viento, ciclos de temperatura.
- Condiciones de manejo.

Sin embargo, la mayoría de los reportes técnicos y científicos indican que en la mayoría de los casos los principales problemas de taponamiento de filtros de vehículos diésel se presentan por la presencia de materiales que se solidifican y taponan el filtro, los cuales a temperatura ambiente están representados por los contaminantes de los combustibles y biocombustibles entre los que se incluyen microorganismos que se forman. A temperaturas bajas el taponamiento de filtros está determinado adicionalmente por componentes de los mismos combustibles que se solidifican a baja temperatura como los componentes saturados.

4.4. TRABAJO 4: *Engine tests with new types of biofuels and development of biofuel standards.*

En 2019 bajo las directrices del CEN/TC19 WG 24, se llevó a cabo un estudio robusto [39] enfocado en evaluar mezclas B30 mediante la medición de parámetros claves de calidad que incluyeron pruebas de filtrabilidad y también evaluaciones de banco de pruebas de filtración en frío (a las temperaturas definidas) y relacionado con el desempeño del arranque del motor y la fase inactiva (ralentí). El análisis de los resultados permitieron hacer las siguientes observaciones:

✓ A partir de los resultados del estudio (con 3 combustibles diésel base y 7 biodiésel comerciales evaluados), se evidencia que en algunos casos técnicamente se pueden preparar mezclas B30, ya que los parámetros claves de calidad medidos presentaron cumplimiento de la normativa; también se observa en estos casos, que en general hay un buen comportamiento de estas mezclas en los respectivos parámetros de filtrabilidad CSFT, FBT y CFBT. De la misma manera se puede afirmar que la mayoría de estas mezclas B30, que no presentaron problemas en los parámetros de filtrabilidad, mostraron buen comportamiento durante las pruebas en el banco de pruebas de filtración en frío del presente estudio (a las temperaturas evaluadas) y relacionado con el desempeño del arranque del motor y la fase inactiva (ralentí). En tal banco de pruebas del filtro, se observa que la mayoría de las muestras evaluadas fueron sometidas a temperaturas entre el CP y el CFPP de cada combustible evaluado.

✓ Bajo las mediciones de CSFT (a +3 °C y a -1 °C), FBT y CFBT (a +3 °C y a -1 °C), se observó lo siguiente:

a) los biodiésel FAMES # 2 (UCOME destilado), FAMES # 3 (SEBO destilado) y FAMES # 6 (UCOME + SEBO destilados) y sus respectivas mezclas B30 (con los tres diésel A, B y C) presentaron los valores más bajos (y constantes) del rango de aplicación de estos parámetros de filtrabilidad medidos; también es importante señalar, que en el límite inferior del rango de medida de estos métodos de filtrabilidad, la precisión es la mejor comparado con el límite superior de medida y por lo tanto se tiene una mayor confianza del resultado. También es cierto que la precisión de estos métodos de filtrabilidad ha sido cuestionada.

b) los biodiésel FAMES # 4 (RME no destilado), FAMES # 5 (MEZCLA DE SOYA PALMA no destilado) y FAMES # 7 (RME no destilado dopado con MGS) y sus respectivas mezclas B30, comparados con

los resultados de los biodiésels destilados, presentaron siempre en algún caso (FAMEs puros o en mezcla B30), valores considerablemente mayores de los parámetros de filtrabilidad, especialmente en los ensayos FBT y/o CFBT, lo cual en la mayoría de los casos conllevó a fallas en el banco de pruebas del filtro a las temperaturas evaluadas. Es importante señalar que en ningún caso FAMEs # 1 y sus mezclas con diésel, deberían ser considerados en la matriz de análisis comparativos, puesto que tiene bajo contenido de FAMEs (90,9 %) y por lo tanto se tendrán análisis inciertos.

✓ De otro lado, se observa por ejemplo, que las mezclas A3 (con FAMEs de sebo destilado) y A5 (con mezcla soya-palma no destilados) tienen en común que la temperatura de la cámara en ambos casos fue llevada hasta el CFPP y adicionalmente los FAMEs de mezcla presentan alta saturación (42,6 % y 37,2 % respectivamente). Comparados A3 y A5 con la mezcla A2 (UCOME destilado) tiene un menor grado de saturación, puesto que presenta un FAMEs de mezcla relativamente baja (15,8%), pero también fue evaluada a un temperatura cercana al CFPP. Los parámetros de filtrabilidad (CSFT, FBT y CFBT) medidos a estas mezclas indican que A2 y A3 como ya se dijo, presentaron los valores más bajos (y constantes) del rango de medición de los parámetros de filtrabilidad medidos, mientras que con la mezcla A5 estos parámetros de filtrabilidad, si presentaron altos valores. Por su parte, los resultados en el banco de pruebas del filtro de las mezclas A3 y A5 alcanzaron la presión de 1 bar y por lo tanto fallaron el ensayo (Diferencial de presión $DP > 1 \text{ bar @ } 0.5 \text{ h}$ y $DP > 1 \text{ bar @ } 0.0 \text{ h}$ respectivamente), mientras que con la mezcla A2 no se presentaron problemas y toda la mezcla fue bombeada y no taponó el filtro. Vale la pena anotar, que entre las mezclas A3 y A5 los resultados en banco de pruebas del filtro, la primera presentó un menor impacto negativo sobre la filtrabilidad, a pesar de ser la muestra con FAMEs de mezcla más saturado, lo cual puede deberse a que A5 adicionalmente presentó un contenido de EGL de 12 ppm, mientras que para A3 los EGL fueron nulos de 0 ppm, lo cual indica claramente la existencia de un efecto de interacción tanto de los componentes saturados como del contaminante EGL; entre tanto en la mezcla A2, el grado de saturación del FAMEs de mezcla no afectó la filtrabilidad en el banco de pruebas del filtro, a la condición de temperatura evaluado. En este mismo sentido, otro resultado importante a tener en cuenta fue el realizado con la mezcla A6 (con mezcla UCOME y SEBO destilados), que presentó una saturación de FAMEs de mezcla de 26,5 % el cual completó el ensayo en el banco de pruebas del filtro. De los resultados anteriores se puede inferir que los altos contenidos de FAMEs saturado en mezclas FAMEs-DIÉSEL como las evaluadas en el presente estudio, afectan de manera negativa la filtrabilidad del combustible y pueden causar taponamiento acelerado de filtros a temperaturas por debajo del CP siendo más negativo el impacto a temperaturas cercanas al CFPP. Es esperado que con las actuales mezclas comerciales diésel-biodiésel (que en general son menores B10), se presente un comportamiento análogo a este estudio con mezclas B30, lo cual podría ser objeto de un estudio que así lo confirme. En cualquier caso, se deberá tener muy presente que otros contaminantes que puedan estar en el diésel o en el biodiésel deben estar plenamente controlados, lo cual para el caso del biodiésel parece que actualmente puede solucionarse con procesos de destilación y otros nuevos procesos que se puedan integrar a las tecnologías de producción de biodiésel que no emplean destilación.

✓ También es interesante resaltar que los resultados de las mezclas A3, A5 y A7 en el banco de pruebas del filtro, indicaron que todos fallaron el ensayo puesto que la presión superó 1 bar (DP > 1 bar @0.5 h, DP > 1 bar @ 0 h y DP > 1 bar @ 16 h respectivamente). La mezcla A7 comparada con A4 tienen en común que fueron preparadas con el mismo FAMESs (RME), pero el FAMES de A7 se contaminó intencionalmente con MGS, presentado una ALTA concentración final de MGS de 0,37 % (en mezcla A7); A7 en la cámara se llevó hasta una temperatura cercana al CFPP. Sin embargo, la mezcla A4 si pasó el ensayo en el banco de pruebas del filtro, aunque habría que considerar para discutir, que en este caso la temperatura de la cámara se llevó a una temperatura cercana al CP, siendo la temperatura CFPP de 4 °C mayor que el CP. De lo anterior y lo concluido con los FAMES altamente saturados, se puede inferir que los FAMES de mezcla altamente saturados llegan a tener un impacto negativo mayor sobre la filtrabilidad (Temperatura entre CP y CFPP) comparado con los altos niveles de contaminación por MGS en los FAMES, puesto que claramente se observa que el combustible de A7 logró pasar hasta por 16 h antes de subir hasta 1 bar y completarse el ensayo, mientras que las mezclas A3 y A5 presentaron respectivamente 0,5 h y 0 h antes de terminarse el ensayo.

✓ La conclusión “SG at low level (<12 ppm) seems to have no influence on filterability”, debe ser revisada con más detalle. De los análisis y conclusiones presentados en el estudio, se observa claramente que la muestra de FAMES # 5 (12 ppm de EGL) y la mezcla A5 presentaron siempre algún valor alto con alguno de los parámetros de filtrabilidad CSFT, FBT y/o CFBT medidos. Adicionalmente, esta mezcla A5 fue la única que en el banco de pruebas del filtro superó la presión de 1 bar sin haber pasado algún tiempo de bombeo (DP > 1 bar @0 h). Hubiera sido muy interesante para profundizar el tema del impacto de los EGL en las mezclas diésel-biodiésel, haber conocido información comparativa de las mezclas B5 y C5 (no medidas) vs A5. Los resultados del estudio claramente indican que si hay afectación de los EGL en las propiedades de filtrabilidad a bajos niveles de EGL en el biodiésel y mezclas con diésel.

✓ En términos de calidad, la muestra de FAMES # 1 (UCOME) y cualquiera de sus mezclas B30 con los tres diésel base (A, B y C), no debería ser usado para sacar conclusiones comparativas, ni de ningún tipo, puesto que el contenido de FAMES fue muy bajo (90.9%). Por lo tanto el uso de FAMES # 1 en la matriz de análisis del estudio es cuestionable.

✓ En vista de que los jabones (en base Na o K) son otros contaminantes de los cuales se ha documentado que afectan considerablemente la filtrabilidad de los FAMES y las mezclas con diésel, es cuestionable que el presente Estudio no haya medido el contenido de Na y K o Ca, de obligatoria medición en los FAMES no destilados.

✓ A pesar que los objetivos del estudio son claros, es cuestionable, por qué este tipo de estudios de tan alto nivel, después de los positivos resultados que incluyeron las mezclas B30, no se plantearon trabajos necesarios como los siguientes: a) la necesidad futura a corto plazo de hacer estudios complementarios de corrosividad en los materiales poliméricos en los que eventualmente puede tener contacto las altas mezclas BXX en toda su cadena de producción, comercialización y uso; b) la

necesidad futura a corto plazo de evaluar el impacto de emisiones de gases de los vehículos diésel de diferentes tecnologías de motores con mezclas de alto contenido de FAMES.

✓ Sobre los ensayos llevados a cabo con las muestras dopadas (contaminadas) con los polímeros se concluye que: a) Se observa claramente afectación de las propiedades de filtrabilidad y también de fallas en el banco de pruebas del filtro con muestras que fueron dopadas con contenidos de 5 ppm o mayores de PE. Sobre el dopaje de las muestras con EVA se observa que las muestras ensayadas (solo dos: A4b y A4d) no presentaron problemas en el banco de pruebas del filtro aunque la cámara en ambos casos fue llevada a temperaturas cercanas al CP y relativamente alejadas del CFPP, sin embargo, en estas muestras comparadas con A4 (sin contaminar), se observa claramente en las propiedades de filtrabilidad FBT y CFBT, una diferencia mayor que es considerable, tanto para la concentración de 5 ppm como la de 50 ppm de EVA. Derivado de lo anterior, se concluye que aun a bajas concentraciones de PE hasta de 5 ppm, afectarán la filtrabilidad del combustible diésel que lo contenga, puesto que una cantidad importante de ensayos y mediciones de propiedades de filtrabilidad así lo confirmaron. Respecto a los resultados con EVA, los dos ensayos realizados si parecen indicar que hay afectación de los parámetros de filtrabilidad FBT y CFBT medidos, lo cual sugiere que se deben hacer estudios más detallados.

✓ En el banco de pruebas del filtro no se indica claramente si el filtro ensayado para cada caso tenía un micraje de 6 o de 25 micras. Esta información es importante tenerla para discutir y asociar los resultados al problema de taponamiento de filtros.

✓ Los análisis anteriores sugieren que sería más seguro siempre garantizar el desempeño en frío durante el arranque del motor y la fase inactiva de este tipo de combustibles y mezclas delimitando al CP como la temperatura mínima de operación en vehículos, lo cual abre la discusión ya planteada por diferentes autores que consideran que la operación del combustible debería estar delimitada por el CP. El planteamiento anterior, por ejemplo puede garantizar situaciones excepcionales como lo ocurrido con la mezcla A4 y C4, puesto que con A4 se terminó el ensayo (T de cámara $-8,5^{\circ}\text{C}$ el cual filtro todo) y con C4 (T de cámara -22°C) no ocurrió lo mismo, lo cual puede deberse a la respuesta negativa a temperaturas cada vez más bajas de contaminantes menores (por ejemplo MGS y EGL u otros) en FAMES # 4; el mismo resultado con B4 lastimosamente no puede hacerse comparativo puesto que la T de la cámara fue establecida por encima del CP, estando las demás muestras evaluadas en el banco de pruebas del filtro entre CP y CFPP.

✓ En tal sentido se recomienda que los organismos de cooperación técnica sobre parámetros de calidad de combustibles (CEN y ASTM) o las regulaciones propias de cada país evalúen con alto grado de rigor al CP como la temperatura mínima de operación de vehículos diésel, justificado esto en los siguientes argumentos:

- i) En los límites definidos en la normativa para la temperatura CFPP aplicada a algunos combustibles en el rango de precisión (por incertidumbre, repetibilidad o reproducibilidad) puede incluir temperaturas por debajo del límite definido, lo cual podría ocasionar el taponamiento de filtros

- ii) Los primeros cristales que se forman a partir del CP (test estático) y hasta el CFPP (test dinámico) de los componentes saturados del combustible, pueden iniciar el taponamiento del filtro. Es esperado que cuando un vehículo está en reposo y frío y que la temperatura del combustible que está en el filtro de combustible, llega a su CP o al CFPP, los cristales formados pueden presentar taponamiento de filtros que generalmente ocasionan fallas en el encendido. Esta situación puede llegar a ser más negativa si se incluye en el límite normativo el factor de la precisión de los métodos como se dijo en el ítem anterior.
- iii) Cuando un vehículo está en operación y el combustible pasa por el filtro, las condiciones fluidodinámicas de los cristales de componentes saturados que se forman a temperaturas entre el CP y CFPP, pueden afectar la filtrabilidad del combustible y ocasionar taponamiento de filtros. En tal sentido, en vista de que la velocidad del combustible es nula en la pared de la tubería y en la misma pared del filtro, tal situación supone que al estar una fracción del combustible en reposo se pueden formar cristales de forma no controlada, siendo esto una condición desfavorable para el posible taponamiento de filtros. Esta situación puede ser más negativa en algunos combustibles que tienen altos contenidos de componentes saturados.
- iv) En un vehículo en funcionamiento, la condición de retorno del combustible, que ligeramente se calienta, mejora la condición térmica del mismo combustible que está en el tanque y que volverá a circular por el filtro. En estado estable de funcionamiento del vehículo, si el combustible circulante en alguna parte alcanza el CFPP entonces se podría inferir que el ambiente externo logró bajar a una temperatura por debajo del CFPP lo cual podría afectar negativamente las propiedades de filtrabilidad y desempeño del arranque del motor y la fase inactiva (ralentí), si el vehículo tiene algún momento de reposo, puesto que en esta última condición no existirá el calentamiento del retorno. La misma analogía se podría tener con el CP, aunque en este caso, podría suceder que la afectación sea menor.
- v) Varios estudios han demostrado problemas de taponamiento de filtros a temperaturas entre el CP y el CFPP [40], [41], lo cual está en línea con las justificaciones anteriores. Lo antes dicho, sumado a las repetidas quejas de usuarios de vehículos diésel indican que la temperatura CFPP que se mide en laboratorio en muchos casos reales no garantiza que haya afectaciones negativas en las propiedades de filtrabilidad y desempeño del arranque del motor y la fase inactiva (ralentí).

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

5. CONCLUSIONES

- Se identificó que antes de los años 90s, los análisis de esteroides en aceites no analizaban de manera independiente los esterilglucósidos y por lo tanto no deberían ser en la actualidad tomados como referencia para asociar la concentración de los esterilglucósidos libres o acilados que pueden ocasionar problemas de filtrabilidad en el biodiésel.
- Para el análisis de los esterilglucósidos libres o acilados en el biodiésel es necesario tener como referentes los siguientes componentes tipo esteroide, ya sea en el aceite o en el biodiésel: EGA, EGL, Esterol EE y -EL.
- Se identificó que si bien los EGL son un problema para el biodiésel, en otras aplicaciones los esteroides y esterilglucósidos tienen alto valor agregado: reducción del riesgo de las enfermedades cardiovasculares, modulación del sistema inmune, actividad antimicrobiana, tratamiento de hiperplasia en próstata, actividad anticáncer, protección de radiación UV, actividad antihepatotóxica, actividad analgésica, efectos beneficiosos contra el cáncer de colon.
- Se debe tener presente que los EGA en los aceites, están en mayor proporción que los EGL. En el biodiésel los EGA prácticamente desaparecen y la mayor proporción es de EGL. Esto debido a que los EGA se transforman a EGL de manera indirecta en la producción de biodiésel.
- Una alternativa para la industria del biodiésel, es tener aceites vegetales (como materia prima) con procesos optimizados NBD (Neutralizado, Blanqueado y Desodorizado), en lugar de procesos RBD (Refinado, Blanqueado y Desodorizado), e incluir indicadores de factibilidad económica y sostenibilidad y de esta manera solucionar en gran medida el actual problema de filtrabilidad ocasionado por los EGL en el biodiésel.
- Identificamos contenidos de esterilglucósidos (EGA + EGL) en aceite de palma de hasta 430 ppm con una proporción del 19% de EGL y 81% de EGA. Mientras que en el biodiésel se reportan en la mayoría de los casos proporciones de EGL mayores al 95% y de EGA menores al 5%. Los EGL en los procesos de producción y refinación de biodiésel se reducen en gran medida, lo cual debe ser objeto de análisis a la hora de comparar las concentraciones equivalentes iniciales (como EGA y EGL) en el aceite y las finales en el biodiésel.
- Actualmente, se acepta un método de cuantificación de esterilglucósidos en biodiésel bajo la norma EN 16934, aunque se reportan otros métodos cromatográficos que son ampliamente usados.
- Actualmente, se aceptan para medir la filtrabilidad del biodiésel y mezclas con diésel los métodos: IP 387, ASTM D2068-17, ASTM D7501-18, CGSB-3.0, IP PM-EA, IP 618

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Piironen, J. Toivo, and A. M. Lampi, "Natural sources of dietary plant sterols," *Journal of Food Composition and Analysis*. 2000.
- [2] L. Nyström, A. Schär, and A. M. Lampi, "Steryl glycosides and acylated steryl glycosides in plant foods reflect unique sterol patterns," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2012.
- [3] L. H. Münger, "Thesis: The Analysis of Steryl Glycosides A Novel Enzymatic Approach and their Direct Mass Spectrometric Analysis," 2015.
- [4] N. V. Kovganko and Z. N. Kashkan, "Sterol glycosides and acylglycosides," *Chemistry of Natural Compounds*. 1999.
- [5] S. Grille, A. Zaslowski, S. Thiele, J. Plat, and D. Warnecke, "The functions of steryl glycosides come to those who wait: Recent advances in plants, fungi, bacteria and animals," *Progress in Lipid Research*. 2010.
- [6] S. P. Kochhar, "Influence of processing on sterols of edible vegetable oils," *Progress in Lipid Research*. 1983.
- [7] T. Murui and Y. Siew, "Effect of refining process on the content of sterylglycosides and alcohols in palm oil," *J. Japan Oil Chem. Soc.*, vol. 46, no. 6, pp. 683–686, 1997.
- [8] C. Grunwald and L.-S. Huang, "3 - Analysis of Steryl Glycosides," W. D. Nes and E. J. B. T.-A. of S. and O. B. S. S. Parish, Eds. Academic Press, 1989, pp. 49–60.
- [9] G. Knothe, J. Krahl, and J. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook: Second Edition*. 2010.
- [10] A. Sarin, *Biodiesel: Production and Properties*. The Royal Society of Chemistry, 2012.
- [11] J. H. G. B. T. Wilharm, "Acylated Sterol Glucosides in Palm Oil as a Risk for Biodiesel Production," 2009.
- [12] AGQM OVID ASA, "Steryl Glycosides and Acylated Steryl Glycosides in Vegetable Oils and Fatty Acid Methyl Esters Effects on the Filterability of Biodiesel," 2011.
- [13] J. Van Gerpen, B. He, and K. Duff, "Measurement and Control Strategies for Sterol Glucosides To Improve Biodiesel Quality – National Institute for Advanced Transportation Technology: Final Report KLK759," 2011.
- [14] E. Homberg and B. Bielefeld, "Free and bound sterols in raw and refined palm oil. I. Content and composition of sterols, sterol esters, free and acylated sterol glucosides," *Fette Seifen Anstrichm.*, vol. 84, no. 4, pp. 141–146, 1982.
- [15] Jessadajan Kaewchada, "Effecting Factors of Existing Acylated Sterol Glucosides and Sterol Glucosides on Biodiesel Production Process from Palm Oil," 2013.
- [16] F. Lacoste, F. Dejean, H. Griffon, and C. Rouquette, "Quantification of free and esterified steryl glucosides in vegetable oils and biodiesel," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009.
- [17] "Effect of Sterol Glucosides in Biodiesel Production," *Int. J. Adv. Chem. Eng. Biol. Sci.*, 2014.
- [18] V. Van Hoed, N. Zyaykina, W. De Greyt, J. Maes, R. Verhé, and K. Demeestere, "Identification

and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 701–709, 2008.

- [19] B. Freedman, E. H. Pryde, and T. L. Mounts, “Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, pp. 1638–1643, 1984.
- [20] K. Karel, S. František, S. Radek, and M. Jaroslav, “Kinetics and mechanism of the KOH — catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 104, no. 11, pp. 728–737, Nov. 2002.
- [21] B. Pieber, S. Schober, C. Goebel, and M. Mittelbach, “Novel sensitive determination of steryl glucosides in biodiesel by gas chromatography-mass spectroscopy,” *J. Chromatogr. A*, 2010.
- [22] F. B. Power and A. H. Salway, “XLVII.—The identification of ipuranol and some allied compounds as phytosterol glucosides,” *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 103, no. 0, pp. 399–406, 1913.
- [23] M. Lepage, “Isolation and characterization of an esterified form of steryl glucoside,” *J. Lipid Res.*, vol. 5, no. 4, pp. 587–592, 1964.
- [24] P. DUPÉRON, M. THIERSAULT, and R. DUPÉRON, “Appearance of high levels of glycosylated sterols during germination of *Solarium lycopersicum* L.(=*Lycopersicum esculentum* L.) and *Solanum melongena* L. (Solaneceae),” *Biochem. Soc. Trans.*, vol. 11, no. 5, p. 596, Oct. 1983.
- [25] C. Grunwald, “Sterol Distribution in Intracellular Organelles Isolated from Tobacco Leaves,” *Plant Physiol.*, vol. 45, no. 6, pp. 663–666, Feb. 1970.
- [26] R. A. Laine and A. D. Elbein, “Steryl glucosides in *Phaseolus aureus*. Use of gas-liquid chromatography and mass spectrometry for structural identification,” *Biochemistry*, vol. 10, no. 13, pp. 2547–2553, Jun. 1971.
- [27] W. T. Forsee and A. D. Elbein, “Glycoprotein biosynthesis in plants. Demonstration of lipid-linked oligosaccharides of mannose and N-acetylglucosamine,” *J. Biol. Chem.*, vol. 250, no. 24, pp. 9283–9293, 1975.
- [28] R. A. Moreau, K. M. Scott, and M. J. Haas, “The identification and quantification of steryl glucosides in precipitates from commercial biodiesel,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008.
- [29] British Standards Institution [BSI], “BS EN 16934 Automotive fuels and fat and oil derivatives - Determination of steryl glucosides in fatty acid methyl ester (FAME) - Method by GC-MS with prior purification by SPE,” vol. 44, no. 0, 2016.
- [30] I. Lee, J. Mayfield, L. Pfalzgraf, L. Solheim, and S. Bloomer, “US20070151146A1-Processes of Producing Biodiesel and Biodiesel Produced Therefrom,” 2007.
- [31] AGQM OVID ASA, “Sterol Glucoside Content in Vegetable Oils as a Risk for the Production of Biodiesel-Study of the Technological Chain Impact,” 2009.
- [32] P. Bondioli, N. Cortesi, and C. Mariani, “Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 2, pp. 120–126, 2008.
- [33] A. Montpetit and A. Y. Tremblay, “A Quantitative Method of Analysis for Sterol Glycosides in Biodiesel and FAME Using GC-FID,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2016.

- [34] ASTM International, *D2068-17-Standard Test Method for Determining Filter Blocking Tendency-FBT*. 2017, p. 10.
- [35] ASTM International, “D7501-18-Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiesel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test -CSFT-,” pp. 1–6, 2017.
- [36] Technical Committee CEN/TC 19, “Automotive fuels — Report on studies done on cold soak filter blocking tendency (CS-FBT) on fatty acid methyl ester (FAME) as blend component for diesel fuel, and of diesel fuel containing up to 30 % (V/V) of FAME,” TC 19 WI 00019565, 2020.
- [37] A. S. Fersner and J. M. Galante-Fox, “Biodiesel Feedstock and Contaminant Contributions to Diesel Fuel Filter Blocking,” *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 7, no. 3, pp. 2014-01–2723, Oct. 2014.
- [38] European Committee for Standardization, “CEN/TR 16982-Diesel blends and fuels-Cold filterability issues,” 2016. .
- [39] EC-CEN, “Engine tests with new types of biofuels and development of biofuel standards,” 2019.
- [40] European Committee for Standardization, “CEN/TR 16884-Automotive fuels - Diesel fuel - Cold operability testing and fuel performance correlation,” 2016.
- [41] J. Barba, M. Lapuerta, F. Cardeño, and J. Hernández, “Are Cold Filter Plugging Point and Cloud Point reliable enough to prevent cold-start operability problems in vehicles using biodiesel blends?,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.*, 2020.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

CAPÍTULO 2

ESTUDIO FENOMENOLÓGICO DE CRISTALIZACIÓN DE
ESTERILGLUCÓSIDOS LIBRES EN BIODIÉSEL

TESIS DOCTORAL

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS
MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	5
2. INTRODUCCIÓN	7
3. CONSIDERACIONES DE LA FENOMENOLOGÍA DE CRISTALIZACIÓN DE ESTERILGLUCÓSIDOS EN BIODIÉSEL ..	7
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	11
4.1. Matriz experimental de seguimiento fenomenológico.....	12
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
5.1. Caracterización de combustibles.....	13
5.2. Caracterización de los esterilglucósidos.....	15
5.2.1. RMN.....	15
5.2.2. FTIR.....	18
5.2.3. SEM.....	18
5.2.4. CG-FID.....	19
5.3. Solubilidad de EGA en biodiésel:.....	20
5.4. Seguimiento EGL.....	21
5.4.1. Microscopía óptica y apariencia.....	21
5.4.2. Tamaño de partícula y/o conteo de partículas (ISO 4406).....	41
5.5. Evaluación de pruebas de filtrabilidad.....	44
6. CONCLUSIONES.....	45
7. BIBLIOGRAFÍA.....	47

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Glucósidos de los siguientes esteroides: (i) sitosterol, con un grupo etilo en el carbono 24; (ii) Estigmasterol, con un grupo etilo en el carbono 24 y un doble enlace en el carbono 22. (iii) Campesterol, con un grupo metilo en el carbono 24.....	16
Figura 2. 1H-RMN de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100 vs EGL estándar.....	16
Figura 3. 13C-RMN de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100 vs EGL estándar.....	17
Figura 4. Infrarrojo de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100.....	18
Figura 5. Microscopía SEM de polvo de EGL preparado en laboratorio.....	19
Figura 6. Imágenes de microscopía óptica inversa de la muestra de B100D con 200 ppm de EGA.....	20
Figura 7. Imágenes de microscopía óptica inversa de la muestra de B100D con 100 ppm de EGL.....	20

Figura 8. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 0.	22
Figura 9. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 7.	22
Figura 10. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 14.	22
Figura 11. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 50.	23
Figura 12. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 80.	23
Figura 13. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 0.	24
Figura 14. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 7.	24
Figura 15. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 14.	24
Figura 16. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 50.	24
Figura 17. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 80.	24
Figura 18. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 0.	25
Figura 19. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 7.	25
Figura 20. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 14.	26
Figura 21. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 50.	26
Figura 22. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 80.	26
Figura 23. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 0.	27
Figura 24. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 7.	27
Figura 25. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 14.	27
Figura 26. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 50.	28
Figura 27. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 80.	28
Figura 28. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 0.	29
Figura 29. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 7.	29
Figura 30. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 14.	29
Figura 31. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 50.	30
Figura 32. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 80.	30
Figura 33. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 0.	30
Figura 34. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 7.	31
Figura 35. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 14.	31
Figura 36. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 50.	31
Figura 37. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 80.	32
Figura 38. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 0.	32
Figura 39. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 7.	33
Figura 40. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 14.	33
Figura 41. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 50.	33
Figura 42. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 80.	33
Figura 43. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 0.	34
Figura 44. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 7.	34
Figura 45. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 14.	34
Figura 46. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 50.	35
Figura 47. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 80.	35
Figura 48. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 0.	35
Figura 49. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 7.	36
Figura 50. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 14.	36
Figura 51. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 50.	36

Figura 52. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 80.....	37
Figura 53. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 0.....	37
Figura 54. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 7.....	37
Figura 55. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 14.....	38
Figura 56. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 50.....	38
Figura 57. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 80.....	38
Figura 58. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 0.....	39
Figura 59. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 7.....	39
Figura 60. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 14.....	39
Figura 61. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 50.....	40
Figura 62. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 80.....	40
Figura 63. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y nro de partículas en muestras de B100D +20 ppm de EGL.....	42
Figura 64. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y número de partículas en muestras de B100D + 50 ppm de EGL.....	43
Figura 65. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y número de partículas en muestras de B100D + 100 ppm de EGL.....	44

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Componentes que pueden afectar la filtrabilidad del biodiésel de palma.....	8
Tabla 2. Mediciones de microscopía óptica inversa y apariencia.....	12
Tabla 3. Mediciones de número y tamaño de partículas.....	13
Tabla 4. Propiedades del B100 y B100D.....	13
Tabla 5. Propiedades de los combustibles diésel.....	14
Tabla 6. Señales de desplazamiento más importantes en muestra de EGL estándar y muestra preparada a nivel de laboratorio.....	17
Tabla 7. Diámetros de medición en equipo contador de partículas.....	41
Tabla 8. Resultados mediciones de parámetros de filtrabilidad en combustibles.....	44

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

1. RESUMEN

Se estudió la fenomenología de cristalización de los esterilglucósidos libres (EGL) en el biodiésel. Para tal fin, se llevó a cabo un seguimiento durante 80 días en el cual empleamos principalmente dos técnicas de caracterización que permitieron identificar aspectos relevantes de la cristalización de los EGL en el biodiésel, lo cual puede ser empleado como punto de referencia para buscar soluciones a esta problemática que tiene el biodiésel. Se evaluó la solubilidad de una concentración de 200 ppm de esterilglucósidos acilados-EGA en el biodiésel, los cuales son la principal fuente de formación de los EGL en el proceso de producción de biodiésel. Una primera técnica de Microscopía Óptica Inversa (MOI) que permitió dimensionar y proyectar el tamaño de partículas individuales a escalas cercanas a 10 micras. También permitió identificar aglomerados de estos EGL. Una segunda técnica de conteo de partículas (ISO 4406) a partir de las consideraciones realizadas, identificar la concentración y rango de tamaño de las partículas a diferentes tiempos de almacenamiento como una primera idea de lo que pasa realmente con los EGL cuando se produce y se almacena el biodiésel y se mezcla con el diésel. Para tal fin, se consideró una matriz factorial multinivel de experimentos, teniendo en cuenta algunas consideraciones de autores que han trabajado el tema, así como la experiencia del grupo de trabajo de la presente tesis doctoral. Los rangos de las siguientes variables de entrada del diseño factorial las definimos de acuerdo a estudios previos del grupo ejecutor: Variables de entrada: i) concentraciones del contaminante EGL: 0 ppm, 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm; ii) Tipo de combustible: biodiesel destilado (B100D) y mezcla biodiésel/diésel al 10 % (B10); iii) Tiempo de evaluación: Día 0, día 7, día 14, día 50 y día 80; iv) Temperatura: 25 °C aprox. Variables de salida: i) Apariencia (método visual); ii) microscopía óptica inversa (método interno); iii) número y tamaño de partículas (ISO 4406). Los principales resultados y conclusiones permitieron identificar que:

- Los EGA, son solubles en el biodiésel.
- los EGL en el biodiésel pueden identificarse visualmente en forma de una ligera turbidez que se disgrega cuando se agita el biodiésel que los contiene.
- Los EGL con la técnica de caracterización MOI se pueden identificar claramente en forma de partículas o en aglomerados.
- La técnica de conteo de partículas permite identificar de manera cualitativa y cuantitativa la presencia de EGL.
- Una mayor concentración de EGL genera mayor turbidez y mayor contenido de partículas en el biodiésel. Concentraciones arriba de 20 ppm de EGL en el biodiésel general visualmente turbidez y partículas y aglomerados en reposo que fueron evidenciadas por la técnica MOI.

Las conclusiones más importantes de este capítulo fueron:

- De acuerdo a las consideraciones y seguimiento temporal de tamaño de partícula, los EGL forman cristales desde el primer día de su producción y pueden formar aglomerados por reposo que tienden a sedimentar y que se pueden separar por agitación del biodiésel.
- El conocimiento de la fenomenología de cristalización de los EGL en el biodiésel permite proyectar posibles soluciones para evitar los problemas de filtrabilidad en el biodiésel y en las mezclas con diésel.
- De acuerdo a los parámetros de filtrabilidad del B100D y el B0 vs los parámetros de filtrabilidad de las mezclas B100D y B10 dopados con EGL se identifica que las técnicas de MOI y conteo de partículas pueden ser un buen punto de referencia a la hora de caracterizar un combustible e identificar potenciales problemas de filtrabilidad.
- Los EGA que pueden estar presentes en un biodiésel comercial o mezcla diésel/biodiésel probablemente no causaran problemas de filtrabilidad de estos. Por lo tanto, la atención técnica y regulatoria se debe centrar en los EGL que se demuestra afectan la filtrabilidad de los combustibles.
- La cinética de cristalización de los EGL es bastante rápida y podría indicar que en un proceso de producción de biodiésel los EGL desde el primer día de preparación del biodiésel, se cristalizan. Esto es un nuevo planteamiento, pues se ha discutido que la formación de este tipo de componentes era lenta.
- Concentraciones hasta de 10 ppm de EGL en biodiésel tienen una leve afectación en la filtrabilidad. A estas concentraciones, no se forman claramente cristales que si se observaron a mayores concentraciones a 20 ppm.
- Las técnicas de caracterización empleadas en el presente capítulo soportan con alto nivel técnico los resultados obtenidos: CG-FID, CG-MS, FTIR, SEM, H-RMN, C13-RMN, CSFT, FBT, MOI, Conteo de Partículas.
- Vehículos diésel con filtros de combustibles con tamaños de su sistema de filtración por debajo de 10 μm , presentarán problemas de taponamiento prematuro de filtros de mayor manera a concentraciones altas de EGL en el biodiésel. De la misma manera vehículos diésel con filtros de combustible con tamaños de mayores a 10 μm tendrán seguramente menos problemas de filtrabilidad ocasionada por los posibles altos contenidos de EGL en el biodiésel. Entre mayor sea el tamaño del micraje del filtro menor será el problema.

2. INTRODUCCIÓN

La identificación y efecto de contaminantes solubles o insolubles de los combustible diésel, biodiésel y mezclas diésel-biodiésel, en la actual normativa se miden directa o indirectamente mediante parámetros de calidad, tales como contaminación total, contenido de agua, IP 387 *filter blocking test* (FBT), IP 618 *cold filter blocking tendency* (CFBT), *cold soak filtration test* (CSFT), ASTM D2068 *filter blocking tendency* (FBT), *cold soak-filter blocking tendency* (CS-FBT), agua y sedimentos, apariencia, conteo de partículas, y análisis microbiológicos. Sin embargo, tal como se plantea en el capítulo 3 del presente trabajo doctoral, los combustibles biodiésel y mezclas con diésel fósil aun cumpliendo con los actuales parámetros de calidad definidos en las regulaciones nacionales e internacionales, en muchos casos tienen problemas de filtrabilidad.

El cumplimiento normativo de las propiedades de flujo en frío del combustible, buscan evitar de manera indirecta los posibles problemas de filtrabilidad y taponamiento de filtros del combustible a baja temperatura de la fracción saturada y contaminantes del combustible por la formación de cristales y aglomerados. Por ejemplo, el método D4539 “*Standard Test Method for Filterability of Diesel Fuels by Low-Temperature Flow Test (LTFT)*”, fue diseñado para obtener resultados indicativos del rendimiento de flujo a baja temperatura del combustible en algunos vehículos diésel. Por su parte, el método D6371 “*Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels-CFPP*”, es equivalente al método desarrollado en Europa “EN-116-IP 309, los cuales presentan algunas diferencias con el método LTFT, pero también evalúan el mismo fenómeno. Han sido reportados otros métodos con similitudes a los anteriores tales como CFPP 12, CFPP 20, SFPP, AGELFI y otros que evalúan el efecto de aditivos tales como ARAL y SEDAB [1], sin embargo, a la fecha siguen vigentes los métodos CFPP y LTFT. El punto de nube que se ha definido como la estimación de temperatura más conservadora de la operatividad de los combustibles (productos del petróleo y biodiésel) a baja temperatura [2], [3]. El punto de nube mide la temperatura a la cual el primer cristal aparece en el combustible, aunque la sola aparición de cristales, no siempre ocasiona taponamiento de filtros del combustible [2].

En la literatura se indica que la fenomenología de cristalización de los esterilglucósidos es lenta, pero los reportes realmente han sido limitados y no se profundiza ni se discute de manera detallada este tema, lo cual hace que los propósitos experimentales de este capítulo sean pertinentes para la generación de nuevo conocimiento. En el capítulo 1 se presentó información detallada sobre los actuales trabajos que relacionan a los esterilglucósidos como un problema de filtrabilidad en el biodiésel y en las mezclas biodiésel/diésel fósil.

3. CONSIDERACIONES DE LA FENOMENOLOGÍA DE CRISTALIZACIÓN DE ESTERILGLUCÓSIDOS EN BIODIÉSEL

De manera específica, en el presente trabajo doctoral se estudiarán los EGL definidos como uno de los principales componentes que afectan la filtrabilidad en el biodiésel y mezclas con diésel. Los demás

componentes no serán estudiados por las siguientes consideraciones y justificaciones presentadas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1. Componentes que pueden afectar la filtrabilidad del biodiésel de palma.

COMPONENTES	JUSTIFICACIÓN
Metilésteres saturados	En países como Colombia, que es un país que no tiene climas con temperaturas extremas de invierno, es esperado que en la mayoría de los casos el B100 de palma por sus malas propiedades de flujo en frío no limite su uso en mezclas con diésel petroquímico y para ello será también determinante que se tenga un diésel de mezcla que garantice buenas propiedades de flujo en frío de la mezcla. En países como Colombia se debería tener una especial atención en las zonas geográficas en las que las temperaturas en ocasiones son considerablemente bajas, pues en estos casos, una alta concentración de biodiésel de palma y un diésel de refinería con altas temperaturas de flujo en frío como el CP y el CFPP, pueden generar problemas de filtrabilidad y taponamiento de filtros por razones solamente asociadas a los componentes saturados de ambos combustibles. No hacen parte del alcance del presente estudio doctoral.
Mono, di y triglicéridos saturados	Estos componentes son considerados contaminantes del B100, los cuales a altas concentraciones y cumpliendo la regulación de calidad, seguro presentará problemas de calidad del combustible, aun a temperatura ambiente. Las actuales tecnologías de producción del biodiésel garantizan bajas concentraciones de estos componentes con baja afectación de la filtrabilidad en países como Colombia. No hacen parte del alcance del presente estudio doctoral.
Jabones	Las actuales tecnologías de producción deben garantizar bajísimas concentraciones de Na, K y Ca (generalmente en forma de jabones), lo cual no afecta la filtrabilidad del combustible. No hacen parte del alcance del presente estudio doctoral.
Agua	Las actuales tecnologías de producción deben garantizar bajas concentraciones de agua (por debajo de 500 ppm) lo cual no afecta la filtrabilidad del combustible. Este parámetro es difícil de controlar con malas prácticas de almacenamiento, transporte, mezcla con diésel y uso en vehículos.

<p>Microrganismos</p>	<p>Las buenas prácticas de almacenamiento y bajos contenidos de agua evitan la proliferación de los microorganismos. Para este fin se pueden emplear aditivos que eviten posibles problemas en la cadena de transporte y almacenamiento. Este aspecto no hace parte de los alcances del presente trabajo doctoral.</p>
<p>Componentes residuales de purificación de B100</p>	<p>Es un problema que se debe controlar y optimizar en el proceso de purificación del B100. Este aspecto no hace parte de los alcances del presente trabajo doctoral.</p>
<p>Aditivos</p>	<p>No hace parte del alcance del presente trabajo doctoral. En países como Colombia por ser un país sin temperaturas extremas de invierno, el biodiésel de palma y sus mezclas con diésel, se ha considerado que no se requieren aditivos de flujo en frío. Adicionalmente, las propiedades de estabilidad a la oxidación del biodiésel de palma son muy buenas y por lo tanto no se requieren tampoco aditivos mejoradores.</p>
<p>Componentes derivados de oxidación</p>	<p>La estabilidad del biodiésel de palma en general es muy buena y por lo tanto en países como Colombia que emplean este tipo de biocombustible, se espera que no se presenten problemas de estabilidad a la oxidación cuyas consecuencias pueden generar también problemas en la filtrabilidad del combustible.</p>
<p>Contaminantes de almacenamiento, mezcla con diésel, transporte y uso</p>	<p>Está demostrado la presencia de contaminantes como polímeros procedentes del contacto del combustible como tanques, tuberías y empaques en la cadena de almacenamiento, transporte, mezcla y uso del combustible. Otros contaminantes adicionales a los mencionados son la suciedad por efecto de malas prácticas de almacenamiento y transporte del combustible.</p>

Los EGL han sido difíciles de medir, eliminar y controlar en las actuales tecnologías de producción del biodiésel. Como ya se dijo en el capítulo 1 de la presente tesis doctoral, la presencia de los EGL en el biodiésel tienen como procedencia los esterilglucósidos acilados (EGA) que naturalmente están presentes y son solubles en los mismos aceites vegetales empleados como materia prima para producir el biodiésel, aunque estos aceites de partida también pueden tener cantidades menores de EGL. Así los EGA después del proceso de transterificación se convierten en esterilglucósidos libres-EGL, que son insolubles en el biodiésel y en el diésel.

A partir de un biodiésel destilado (sin contaminantes) que se dopó con EGL, se buscó la identificación de aspectos fenomenológicos claves, que pudieran ser útiles para entender el taponamiento de filtros

de vehículos diésel causado por componentes insolubles como los EGL. Se buscó tener información relacionada con:

- i) El tiempo y estabilidad en la formación de cristales de EGL en el biodiésel.
- ii) El tamaño, forma y sinergias de tales cristales, de acuerdo a diferentes concentraciones/tiempo.
- iii) La relación entre los EGL formados y los filtros comerciales de combustibles diésel. Los resultados que se obtengan podrían servir para mejorar la sostenibilidad de este tipo de biocombustibles mediante: a) ajustes en los procesos de producción de biodiésel para reducir problemas de filtrabilidad que puedan estar siendo generados por EGL; b) planteamiento de otras alternativas de mejoramiento de la filtrabilidad del biodiésel diferentes a las actuales; c) tener bases técnicas y científicas para futuras regulaciones sobre el contenido de EGL en el biodiésel; d) mantenimiento programado en partes del sistema diésel tales como filtros, inyectores y bombas de alta presión.

Este estudio fenomenológico tomó como punto referencia las siguientes consideraciones relacionadas con el efecto sobre la filtrabilidad que tienen los EGL en el biodiésel y sus mezclas con diésel:

- Que está documentado que durante la reacción de transesterificación los EGA presentes en el aceites se transforman en un altísimo porcentaje en esterilglucósidos libres, presentándose una reacción análoga a la que le ocurre a los triglicéridos que se transforman en metilésteres de ácidos grasos y glicerina. En el caso de los esterilglucósidos acilados se transforman en metilésteres de ácidos grasos y el esterilglucósido libre.
- Que en los aceites vegetales hay alta y baja solubilidad respectivamente de los esterilglucósidos acilados y libres que pueden estar presentes. En el biodiésel se presenta el mismo fenómeno.
- Que los EGL del biodiésel proceden en su mayor proporción, de los EGA presentes en el aceite antes de la transesterificación.
- Que la cinética de cristalización de EGL que aparecen luego de una transesterificación básica (producción de biodiésel), es similar a la cinética de cristalización de los EGL dopados a un biodiésel destilado como se plantea en el presente estudio, en el que se garantiza la solubilidad total inicial en biodiésel con la ayuda de calentamiento y el uso de solvente (piridina). Luego el solvente es retirado. Esto se sustenta fundamentalmente, en que en ambos casos los EGL son los mismos componentes y están mezclados en la misma matriz de FAMES.
- Que los EGL forman partículas sólidas a concentraciones bajas.
- Que los procesos de cristalización de los EGL están determinados predominantemente por su interacción con la matriz de FAMES, la cual está en mayor proporción en el B100 y es independiente

de la interacción con otros componentes minoritarios que pueden estar presentes en los biodiésels comerciales tales como los MGS los jabones, el agua, etc. Esta consideración se sustenta en que los biodiésels que cumplen con los requerimientos normativos, presentan cantidades muy bajas de los demás contaminantes, lo cual sugiere que el efecto predominante sea por la interacción con los FAMEs, y sea nula o despreciable con otros contaminantes.

- Que los procesos de cristalización de los EGL son determinados indistintamente en biodiésels saturados o insaturados. Esta consideración se sustenta en que las evidencias reportadas en la literatura científica y técnica, indican de manera generalizada problemas de filtrabilidad por EGL en biodiésels insaturados (soya) o saturados (palma).
- Que un biodiésel comercial tiene cantidades muy bajas de EGA comparadas con EGL, lo cual indica que la reacción de EGA durante el proceso de transesterificación presenta altas conversiones a EGL. Esta consideración se sustenta, en la literatura técnica y científica citada, que reporta a los EGL son los causantes de los problemas de filtrabilidad y no se indica si los EGA pueden tener efecto negativo sobre las propiedades de filtrabilidad del biodiésel.
- Que en las mezclas biodiésel/diésel el tamaño y forma de cristales de EGL no se afectarán considerablemente por efecto solvente del diésel fósil. Esta consideración se soporta en que el diésel fósil es más apolar comparado con el biodiésel, lo cual sugiere que no se afectarán los cristales de EGL por efecto solvente del diésel. Adicionalmente, la literatura consultada no ha indicado posibles efectos como disolvente del diésel sobre los EGL. Otro aspecto importante es que generalmente el biodiésel es adicionado al diésel en las plantas mayoristas (caso de Colombia) después de varios días de haberse producido el primero.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

Biodiésel: Se empleó un biodiésel producido a nivel de banco, en las instalaciones del grupo PQI, a partir de aceite de palma RBD (Refinado, Blanqueado y Desodorizado). El producto sin destilar (B100) y destilado (B100D) fueron caracterizados de acuerdo a algunos parámetros claves de la normativa nacional (Resolución 90963 de 2014).

Diésel petroquímico: Se utilizó un diésel puro (sin biodiésel) suministrado por Ecopetrol (B0) para preparar con el biodiésel destilado las mezclas B10. El biodiésel de referencia fue caracterizado bajo parámetros claves de la normativa nacional

Preparación y purificación de EGL: A partir de un lodo procedente del almacenamiento de B100 de una empresa productora de biodiésel en el país, se preparó y se caracterizó caracterizamos aproximadamente 8 g de esterilglucósidos, lo cual se hizo de acuerdo a lo reportado en la literatura científica y técnica [4]–[6], y a la experiencia del grupo ejecutor de la presente investigación. Basados en técnicas cromatográficas [7], [8], analizamos los EGL purificados, utilizando un estándar EGL de

referencia (Matreya, 98 % m/m). Se hicieron etapas adicionales de purificación con solventes para obtener un producto con una pureza superior al 98 % peso. Para el almacenamiento del producto se tuvieron en cuenta las recomendaciones de la empresa Matreya. Adicionalmente, se hicieron otros análisis complementarios tales como: H-RMN, C13-RMN, SEM-EDS y FTIR.

4.1. Matriz experimental de seguimiento fenomenológico

Se evaluó la solubilidad de EGA y EGL en el biodiésel en un seguimiento de 80 días mediante microscopía óptica y conteo de partículas. No ha sido estudiado en detalle si los esterilglucósidos acilados (EGA) que pueden estar en los biodiésels comerciales, pueden ser insolubles en este biocombustible y generar problemas de filtrabilidad en el mismo. Para tal fin, se verificó la solubilidad de los EGA en el B100D. Se empleó un estándar de EGA de la empresa Matreya, y se disolvió completamente en piridina en caliente. Luego, la solución se adicionó a una porción de biodiésel hasta una concentración aproximada de 200 ppm (en B100D) y finalmente se eliminó la piridina por evaporación.

Se evaluó la siguiente matriz de experimentos factorial multinivel, teniendo en cuenta algunas consideraciones de autores que han trabajado el tema [9], [10], [11] así como la experiencia del grupo de trabajo de la presente tesis doctoral. Los rangos de las siguientes variables de entrada del diseño factorial se definieron de acuerdo a estudios previos del grupo ejecutor:

Variables de entrada:

- **Concentraciones del contaminante EGL:** 0 ppm, 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm
- **Tipo de combustible:** B100D y B10
- **Tiempo de evaluación (días):** 0, 7, 14, 50 y 80
- **Temperatura:** 25 °C aprox.

Variables de salida:

- **Apariencia** (método visual) y evaluación en microscopía óptica inversa (método interno): las mediciones que se hicieron de esta caracterización se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Mediciones de microscopía óptica inversa y apariencia

Concentración preparada de EGL en B100D (ppm)	Tiempo de medición (días)
0	0, 7, 14, 50 y 80
10	0, 7, 14, 50 y 80

20	0, 7, 14, 50 y 80
50	0, 7, 14, 50 y 80
100	0, 7, 14, 50 y 80

- Número y tamaño de partículas (ISO 4406) : las mediciones que se hicieron de esta caracterización se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Mediciones de número y tamaño de partículas

Concentración preparada de EGL en B100D (ppm)	Tiempo de medición (días)
0	0, 7, 14 y 50
20	0, 7, 14 y 50
50	0, 7, 14 y 50
100	0, 7, 14 y 50

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de combustibles

En las Tabla 4 y Tabla 5 se presenta la caracterización de los combustibles empleados en las etapas experimentales del presente capítulo. A partir del B100 se preparó por destilación el B100D. Los combustibles B100D, Diésel B0 y los EGL (sintetizados en laboratorio) fueron empleados para preparar diferentes concentraciones de EGL en B100D y en B10.

Tabla 4. Propiedades del B100 y B100D.

Parámetro	Método	B100	B100D
Contenido de sodio (ppm)	EN 14108	<1,0	<1,0
Contenido total de éster (% m/m)	EN 14103	98,2	98,9
Contenido de éster saturado (% m/m)	EN 14103	49,2	50,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	ASTM D 664	0,27	< 0,1

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Contenido de agua (ppm)	ASTM E203	515	191
Índice de yodo (g I ₂ /100 g)	EN 14111	51	51
Punto de inflamación (°C)	ASTM D93	262	280
Punto de nube (°C)	ASTM D2500	17	17
Punto de fluidez (°C)	ASTM D97	14	14
Contenido de monoglicéridos: Total/MGS (% m/m)	ASTM D 6584 y EN 14214	0,47/0,24	<0,02/<0,01
Contenido de EGL (mg/kg)	EN 16934	34,0	No signal
Contaminación total (mg/kg)	EN 12662	19,9	<10,0
Estabilidad a la oxidación (h)	EN 14112	23	14
FBT (adimensional)	ASTM D2068 (método B)	30,02	1,04
CSFT (s)	ASTM D7501	720	117

Tabla 5. Propiedades de los combustibles diésel.

Parámetro	Método	Diésel B0
Azufre (ppm)	ASTM D 2622	28
Corrosión a lámina de cobre, 2h a 100 °C (Class)	ASTM D 130	1A
Destilación (°C)	90 % (v/v) recuperado a	354
	95% (v/v)	370
	Punto final de ebullición	388
Densidad a 15°C (kg/m ³)	ASTM D 4052	862
Punto de fluidez (°C)	ASTM D 97	-16

Punto de nube (°C)	ASTM D 2500	-1,0
CFPP (°C)	ASTM D6371	-6,0
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	ASTM D 445	4,377
Contenido de FAMES (% (v/v))	EN 14078	0
FBT (Adimensional)	ASTM D2068	1,05

5.2. Caracterización de los esterilglucósidos

5.2.1. RMN

Se llevaron a cabo mediciones de ¹H-RMN y ¹³C-RMN en equipo FOURIER 300 marca BRUKER. Empleamos piridina deuterada como solvente. Se realizaron algunas evaluaciones preliminares en el software *ACD/NMR Processor Academic Edition* de una molécula característica de estigmasterol glucósido, los cuales comparados con la muestra estándar de Matreya (EGL) y la muestra preparada a nivel de laboratorio, presentaron algunas coincidencias de señales de protones y de núcleos de carbono respectivamente con los análisis ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

De acuerdo a lo revisado en el capítulo 1 de la presente tesis doctoral, es esperado que un biodiésel de palma contaminado con EGL presente tres esterilglucósidos mas abundantes (Figura 1), que corresponden a los glucósidos de los siguientes esteroides: sitosterol (64-72%), estigmasterol (8-12 %) y campestero (16-22 %). De la misma manera, el estándar de Matreya tiene la siguiente composición: Sitosterol (55.9 %), campesterol (24.6 %), Estigmasterol (18.1%) y delta-5-avenasterol (1.4 %).

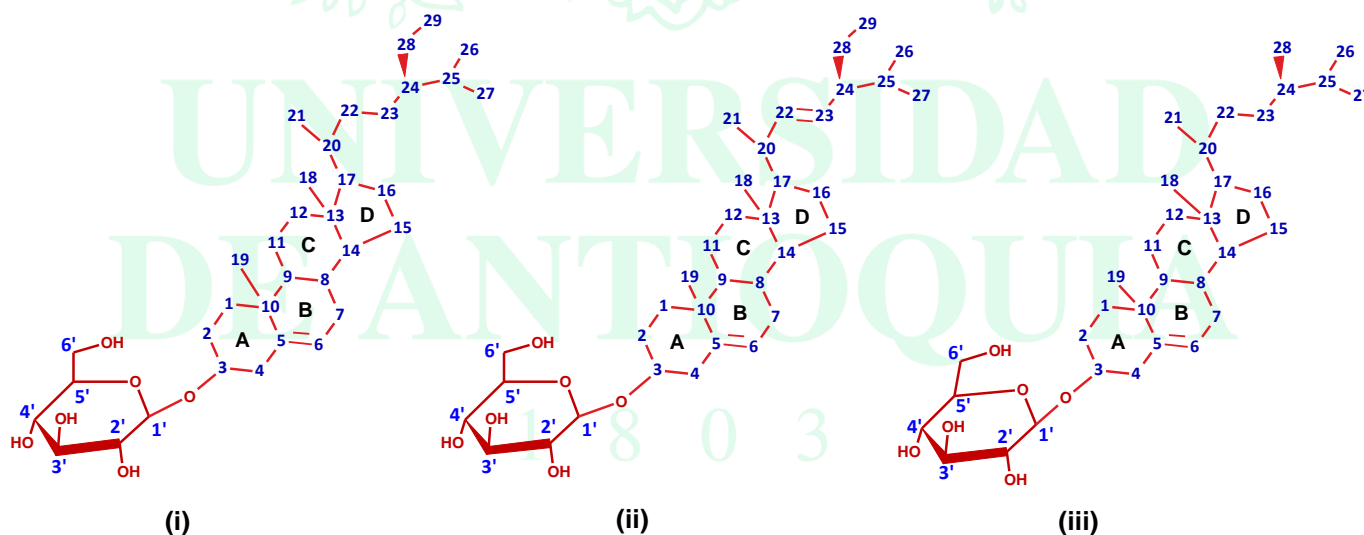


Figura 1. Glucósidos de los siguientes esteroides: (i) sitosterol, con un grupo etilo en el carbono 24; (ii) Estigmasterol, con un grupo etilo en el carbono 24 y un doble enlace en el carbono 22. (iii) Campesterol, con un grupo metilo en el carbono 24.

Las señales de los átomos de hidrógeno de los 6 carbonos característicos de la glucosa anclada al esteroide (Figura 1), deberían presentar un desplazamiento químico entre 2.33 ppm y 4.33 ppm [12], cuando se emplea cloroformo deuterado como solvente. Por su parte, cuando se emplea piridina deuterada se presenta un rango de desplazamiento entre 4,03 ppm y 4,95 ppm lo cual indica que el solvente incide en el desplazamiento de la fracción de glucosa de los EGL [13]

- **1H-RMN**

En la siguiente Figura 2 presentamos los espectros 1H-RMN del EGL estándar de la empresa Matreya y se compara los espectros 1H-RMN del EGL preparado a nivel de laboratorio. En este análisis solo se presenta el rango de desplazamiento químico entre 2.1 ppm a 5.5 ppm que contiene los protones característicos de los EGL esperados. De acuerdo a los resultados obtenidos, los protones de los carbonos 3, 6, 22 y 23, correspondientes a la fracción del esteroide, y los carbonos 1'-6', atribuibles a la fracción de la glucosa, se presentan en el rango de 3.0 ppm a 5.3 ppm, lo cual difiere en alguna medida de los resultados citados que también emplean piridina deuterada [13].

EGL Preparado a nivel de laboratorio de lodo comercial de B100

EGL estándar Matreya > 99% de ASG NO ACILADO

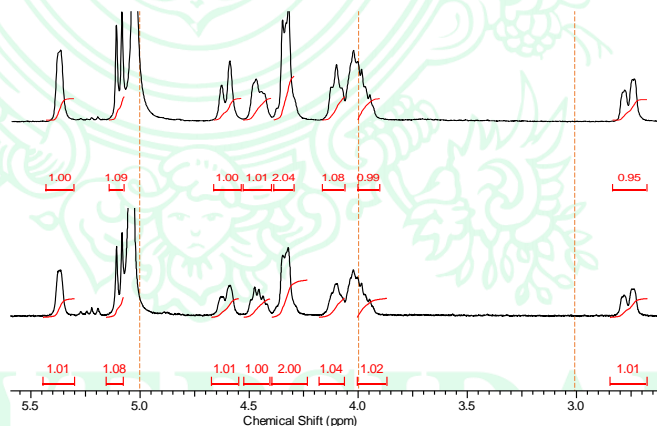


Figura 2. 1H-RMN de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100 vs EGL estándar.

Los resultados comparativos muestran que los espectros 1H-RMN de la muestra estándar y la preparada y purificada a nivel de laboratorio (Figura 2) tienen alta similitud y correspondencia en los 7 diferentes protones del anillo de la glucosa entre los cuales el 6' presenta 2 protones. Se concluye de manera cualitativa que el EGL preparado en laboratorio tiene alta pureza.

- **C13-RMN**

En la siguiente Figura 3 presentamos los espectros del EGL de la empresa Matreya y el sintetizado a nivel de laboratorio. El C13-RMN del EGL estándar de la empresa Matreya se compara con la misma medición C13-RMN del EGL preparado a nivel de laboratorio. De acuerdo a la literatura citada [12] y los resultados obtenidos, estos EGL deberán presentar señales de átomos de carbono característicos con un rango de desplazamiento químico entre 60 ppm y 140 ppm en el cual se esperan tener 11 señales 13C-RMN: 80-142 ppm (de la fracción del estero) y 64-104 ppm (de la fracción de la glucosa).

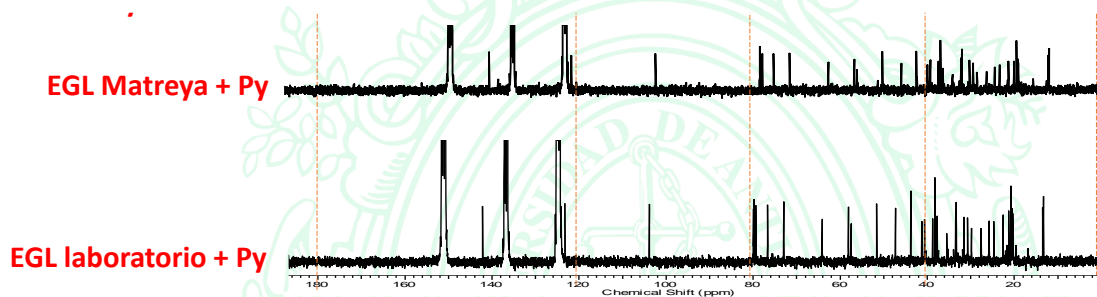


Figura 3. 13C-RMN de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100 vs EGL estándar.

Los resultados comparativos muestran que los espectros 13C-RMN de la muestra estándar y la preparada y purificada a nivel de laboratorio tienen alta similitud y correspondencia de los núcleos de carbono identificados.

Estimamos que las señales de 1H-RMN y 13C-RMN presentadas en la Figura 2 y Figura 3 corresponden a los desplazamientos químicos como se muestra en la siguiente Tabla 6, bajo las siguientes suposiciones: 1) que las señales en el anillo de la glucosa desde 1' hasta 6' son correspondiente y aproximadamente iguales para los 3 esterilglucósidos principales, tanto en el estándar como en la muestra de laboratorio; 2) que las señales de la fracción estero pueden presentar variaciones en algunos átomos que permiten diferenciar la presencia de estigmasteril glucósido de los otros dos EGL, por ejemplo, Las señales atribuibles a los carbonos o los protones de los carbonos identificados como 22 y 23 de la Figura 1.

Tabla 6. Señales de desplazamiento más importantes en muestra de EGL estándar y muestra preparada a nivel de laboratorio.

Nro de átomo de carbono	Desplazamiento químico 1H-RMN (ppm)	Desplazamiento químico 13C-RMN
3	4.55	80
5	--	142
6	5.35	123
22	5.2-5.3	142
23	5.2-5.3	138
1'	5.10	104
2'	4.40	76

3'	4.00	78
4'	4.05	72
5'	5.05	80
6'	4.3	64

De acuerdo a los resultados obtenidos de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, se concluye que el EGL preparado en laboratorio tiene alta pureza.

5.2.2. FTIR

En equipo Shimadzu Prestige 21 realizamos medición F-TIR de muestra preparada a nivel de laboratorio como se presenta en la Figura 4.

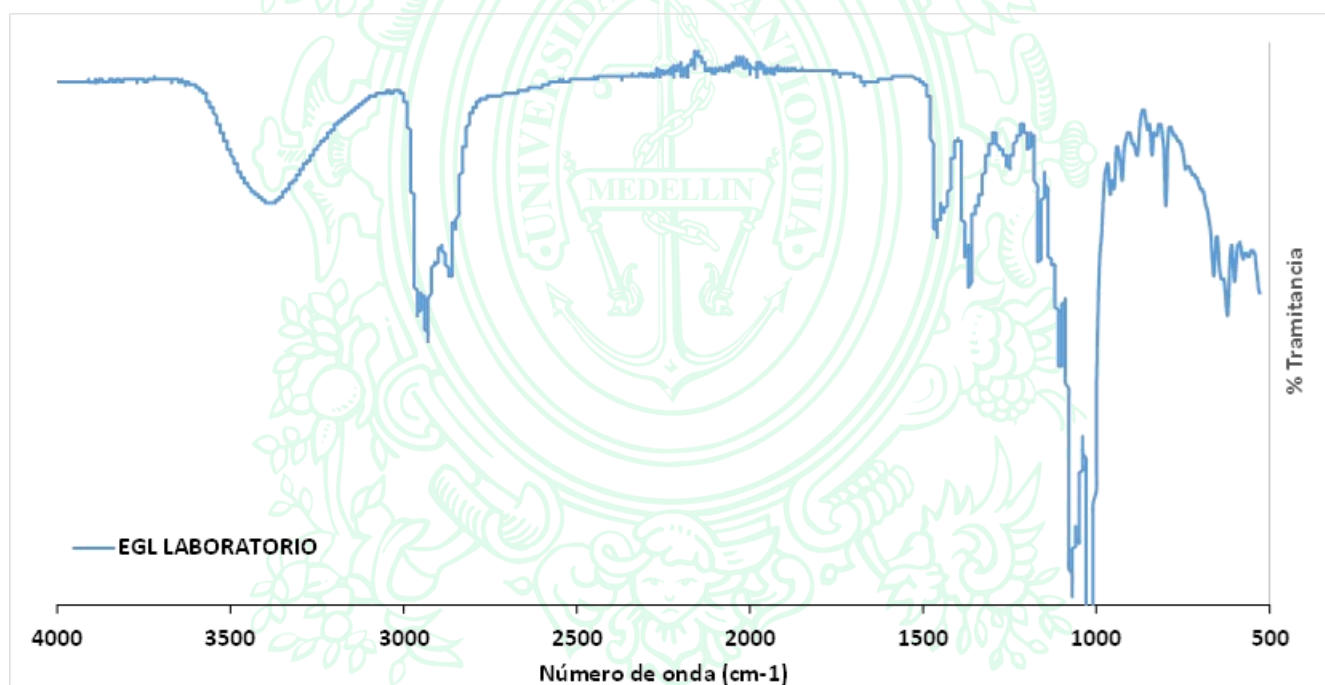


Figura 4. Infrarrojo de EGL preparado a partir de lodo comercial de B100.

Se observa claramente alta similitud del espectro FTIR evaluado con publicaciones de la literatura científica [14]–[16]. Lo anterior complementa las evidencias de los resultados RMN previas.

5.2.3. SEM

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (termoiónico) JEOL-JSM 6490LV. Las muestras se fijaron en una cinta de grafito, recubrieron con oro (equipo DENTON VACUUM Desk IV) y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido en alto vacío con el fin de obtener imágenes en alta resolución. Se empleó el detector de electrones secundarios para evaluar la morfología y topografía de las muestras.

En la siguiente Figura 5 se presenta de manera ilustrativa el resultado de una micrografía SEM-EDS de la muestra de EGL preparado en laboratorio. Este análisis se realizó con el objetivo de identificar algún patrón de los cristales formados de EGL después del proceso de purificación.

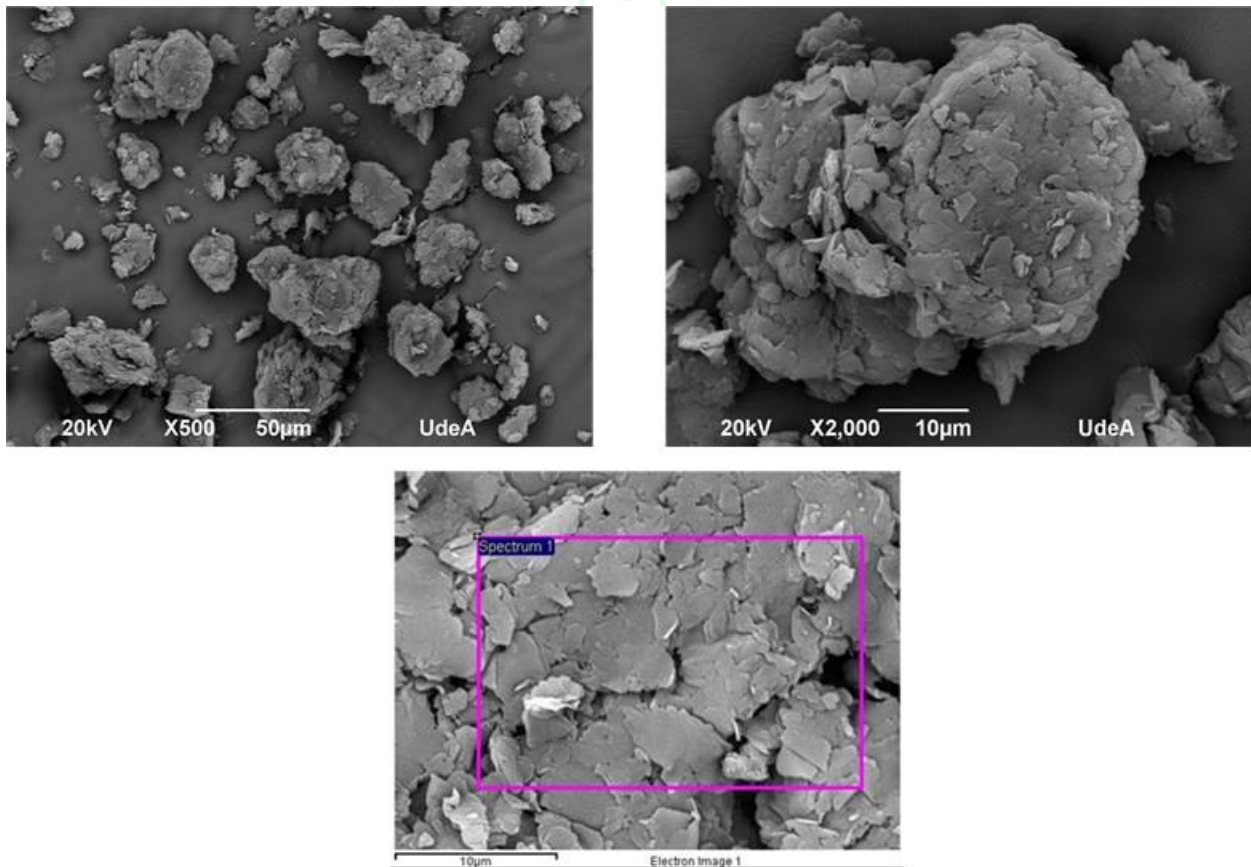


Figura 5. Microscopía SEM de polvo de EGL preparado en laboratorio.

En el mismo equipo se realizó una estimación de análisis elemental empleando una microsonda de rayos X-EDX (referencia INCA PentaFETx3 Oxford Instruments). Los resultados indicaron una composición aproximada de 84,7 % de carbono y 15,3 % de oxígeno, siendo la composición teórica de una molécula de estigmasterol glucósido de 83 % y 16,7 % respectivamente. Lo anterior sugiere de manera cualitativa que los EGL preparados cuentan con alta pureza.

5.2.4. CG-FID

Se empleó un cromatógrafo de gases AGILENT 7890B con detector FID y también otro AGILENT 7890B con detector de masas. Basados en técnicas cromatográficas [7], [8], se analizaron los EGL purificados, utilizando un estándar EGL de referencia (Matreya, 98 % m/m). Preparamos una muestra de estándar de Matreya de EGL a una concentración de 50 ppm en B100D y se comparó con una muestra de la misma concentración de 50 ppm de la muestra de EGL preparado a nivel de laboratorio. Los resultados

indicaron que la muestra de EGL preparada en laboratorio a partir de residuos de biodiésel tenía una concentración de EGL mayor al 98 %.

5.3. Solubilidad de EGA en biodiésel:

Se verificó si los EGA a concentraciones de hasta 200 ppm formaban alguna insolubilidad por la formación de cristales en el biodiésel. Para tal fin se empleó un estándar de EGA de la empresa Matreya, y se disolvió completamente en piridina en caliente (a una concentración aproximada de 200 ppm de EGA). Luego, esto se adicionó a la correspondiente porción de B100D, y finalmente se eliminó la piridina por evaporación.

Se realizó un seguimiento durante dos meses mediante microscopía óptica y apariencia visual.

Los resultados de estas mediciones indicaron que no se presentó crecimiento de cristales y tampoco la formación de alguna nubosidad o material particulado que se pudiera identificar visualmente, lo cual confirma una de las consideraciones del trabajo de investigación que indica que los EGA son solubles en el biodiésel. Adicionalmente, a la muestra preparada de 200 ppm de EGA en B100D se analizó mediante microscopía óptica. Las imágenes se muestran en la Figura 6.



Figura 6. Imágenes de microscopía óptica inversa de la muestra de B100D con 200 ppm de EGA.

En la **Figura 6** no se presentan evidencias de la formación de partículas, confirmando la solubilidad de los EGA en el biodiésel. Por el contrario, en la **Figura 7** a una muestra de 100 ppm de EGL en B100D.



Figura 7. Imágenes de microscopía óptica inversa de la muestra de B100D con 100 ppm de EGL.

Se observa en esta figura que aun a una concentración menor comparativa de 100 ppm de EGL vs 200 ppm de EGA, los primeros forman partículas claramente definidas y los segundos no. Los resultados visuales permiten suponer que los EGA en el biodiésel, si estuvieran presentes, no generarán problemas de taponamiento de filtros. Adicionalmente, las concentraciones de EGA en el biodiésel pueden estar mayoritariamente por debajo de 5 ppm [17]. En tal sentido, fisicoquímicamente el grupo funcional ácido presente en el grupo hidroxilo primario del EGA, genera propiedades de solubilidad en el biodiésel y su ausencia le genera insolubilidad del esterilglucósido (EGL) tal como ya es ampliamente conocido. Lo anterior está en línea con la hipótesis planteada en este trabajo, la cual indica que la esterificación del grupo hidroxilo primario del EGL le confiere un aumento de la solubilidad en el biodiesel.

5.4. Seguimiento EGL

5.4.1. Microscopía óptica y apariencia

Para tal fin empleamos un microscopio invertido Elipse Ti marca NIKON, con una configuración *Differential interference contrast* a 30X y 60X. Se usaron portamuestras de vidrio de 0,17 mm, previamente lavados y secados. Para cada medición las muestras fueron agitadas vigorosamente durante 10 s y posteriormente se tomó una gota de muestra para el análisis microscópico. Todas las muestras fueron evaluadas inicialmente haciendo un barrido visual por toda la muestra y posteriormente se definen 4 puntos representativos de toda la muestra y en cada punto se toma una micrografía, buscando siempre enfocar de la mejor manera cristales visuales al microscopio.

De la Figura 8 hasta la Figura 42 presentamos dos imágenes representativas (de 4 tomadas en total) de microscopía óptica inversa realizadas muestras B0, B100D, B100D dopado con EGL, B10 (preparado con B0 y B100D dopado con EGL) y de una muestra comercial de B100. En todos los casos se tomaron diferentes tiempos de medición hasta 80 días con el objetivo de identificar posible formación de cristales que pudieran ser visibles por esta técnica. Los diferentes colores observados en algunas imágenes hacen parte de una determinación del analista para tener una mejor referencia para tomar la micrografía y no representan ninguna cualidad de la muestra.

- **Mediciones a muestra de B0:** ver Figura 8 a Figura 12.

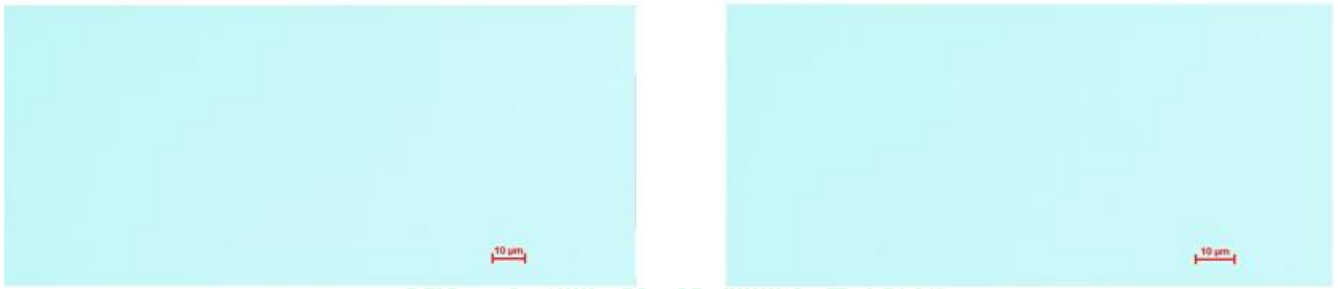


Figura 8. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 0.

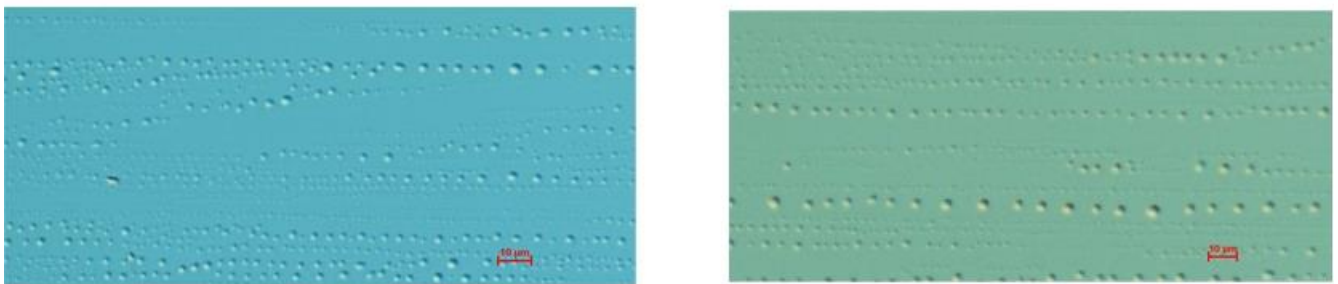


Figura 9. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 7.

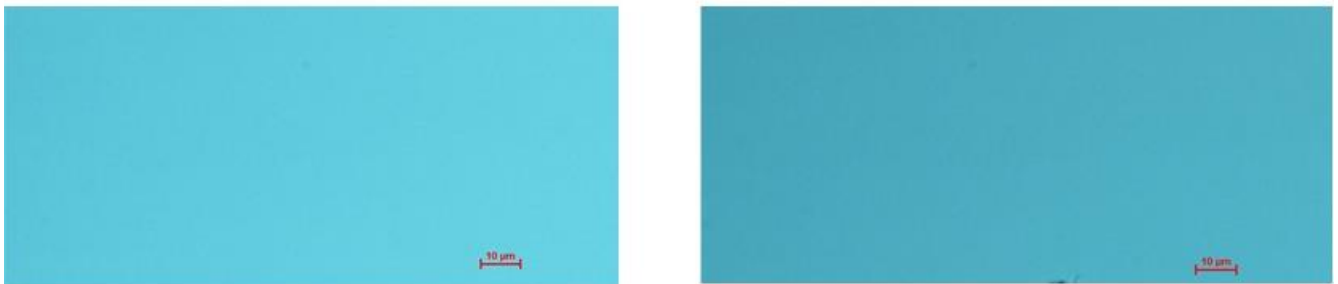


Figura 10. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 14.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

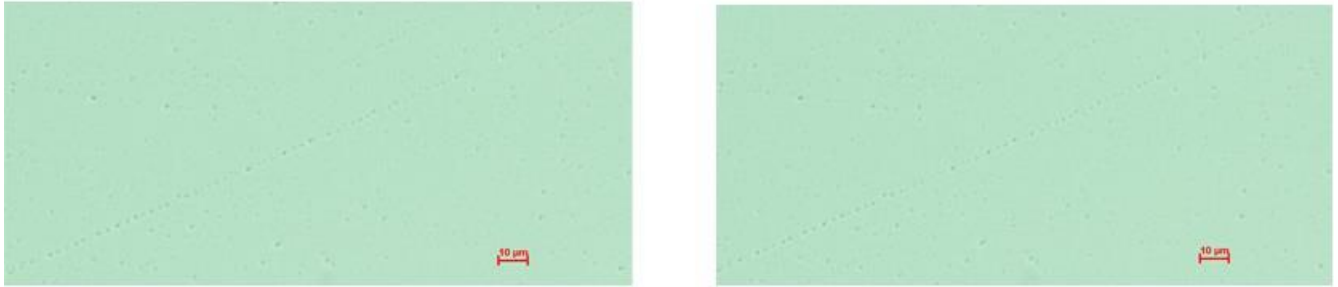


Figura 11. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 50.

B0 día 80



Figura 12. Microscopia óptica inversa de B0 (diésel) en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 8 a Figura 12 se observa en general imágenes limpias lo cual indica la ausencia de componentes visibles cristalizados que pudieran afectar de manera prematura la filtrabilidad del combustible. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica.

- **Mediciones a muestra de B100D:** ver Figura 13 a Figura 17.

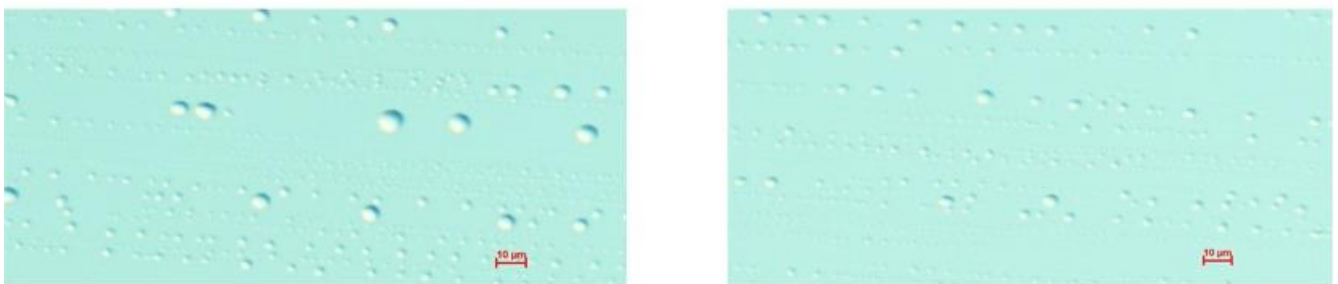


Figura 13. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 0.



Figura 14. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 7.

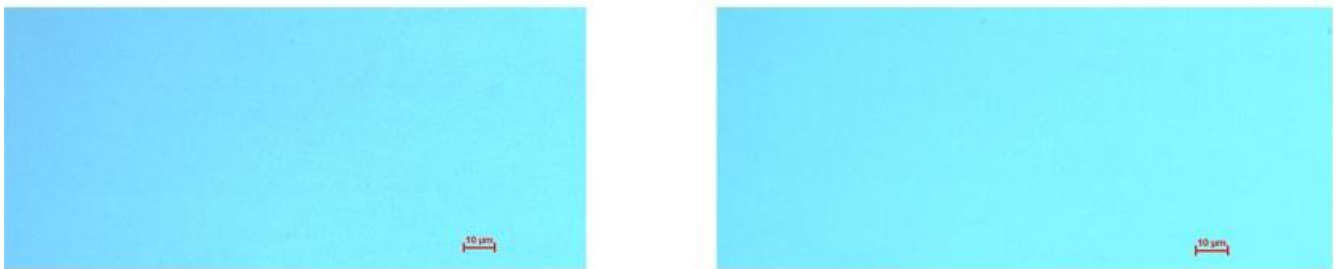


Figura 15. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 14.



Figura 16. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 50.



Figura 17. Microscopia óptica inversa de B100D (biodiésel destilado) en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 13 a Figura 17 se observa en general imágenes limpias lo cual indica la ausencia de componentes visibles cristalizados que pudieran afectar de manera prematura la filtrabilidad de este biocombustible destilado. En la Figura 13 se observa una imagen con pequeñas burbujas lo cual puede ser debido a la presencia de aire o humedad a la hora de la toma de la muestra. En algunas plantas industriales a nivel mundial se emplea el proceso de destilación del biodiésel como una estrategia para pasar la prueba de filtrabilidad. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B100D con 10 ppm de EGL:** Ver Figura 18 a Figura 22.

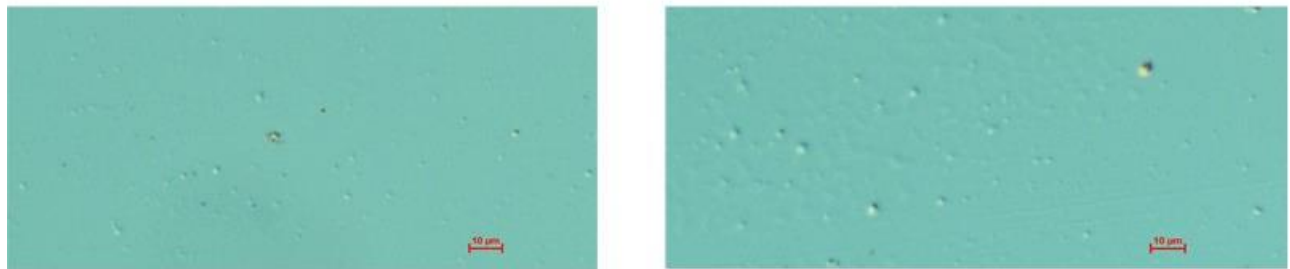


Figura 18. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 0.

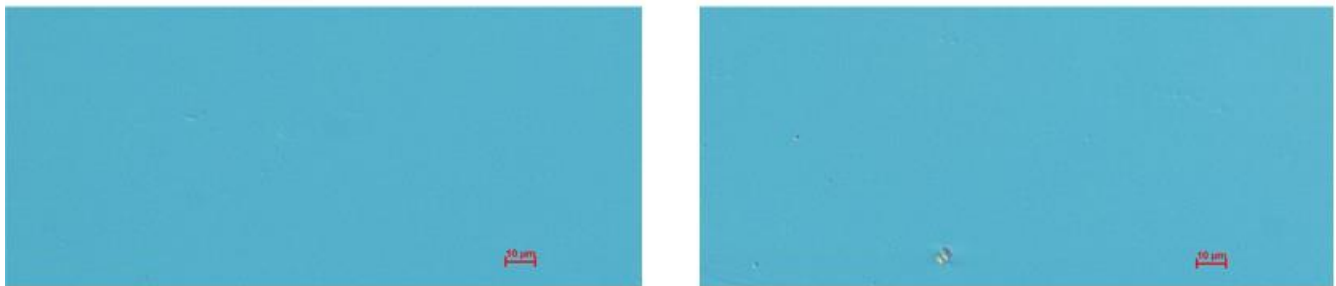


Figura 19. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 7.

DE ANTIOQUIA

1 8 0 3



Figura 20. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 14.

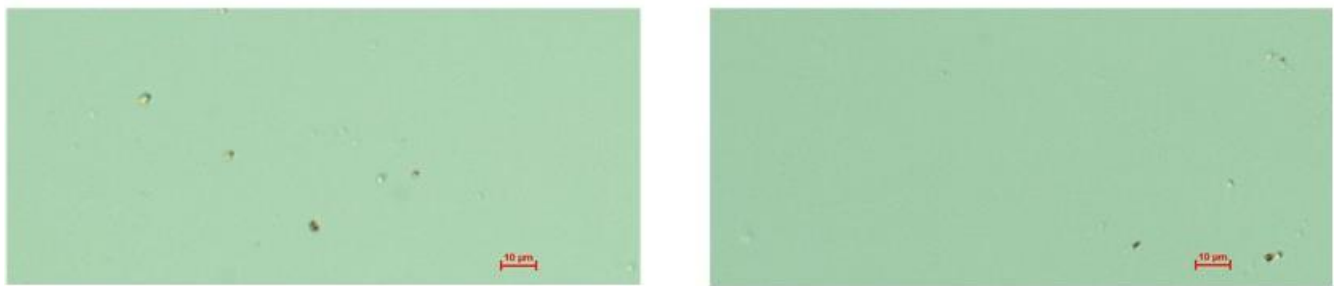


Figura 21. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 50.

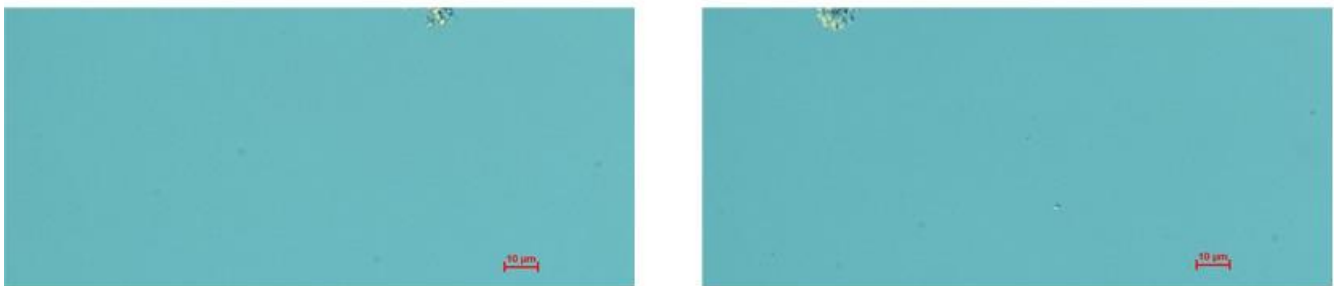


Figura 22. Microscopia óptica inversa de B100D con 10 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la **Figura 18** a **Figura 22** se observa en general imágenes diferentes a las muestras de B0 y B100D y contienen algunos residuos sólidos que son visibles a una escala de medición de 10 μm . La poca cantidad de partículas cristalizadas que se observan puede deberse a la baja concentración de EGL dopados (10 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. La imagen del lado derecho de la **Figura 18** presenta algunas burbujas que pueden ser debidas a la presencia de aire o humedad. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B100D con 20 ppm de EGL:** Ver Figura 23 a Figura 27.



Figura 23. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 0.

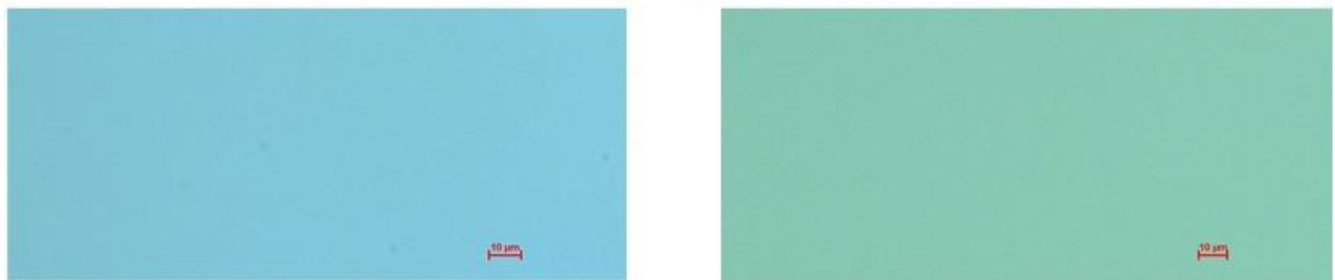


Figura 24. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 7.



Figura 25. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 14.

1 8 0 3

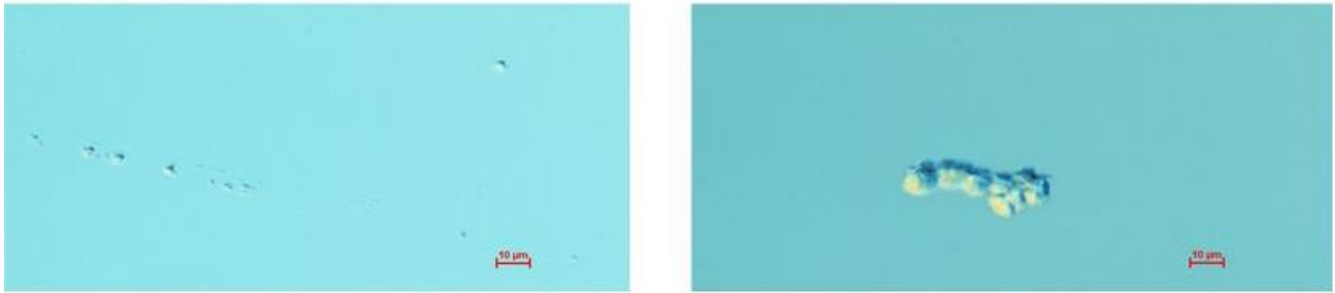


Figura 26. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 50.



Figura 27. Microscopia óptica inversa de B100D con 20 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 23 a Figura 27 se observa en general imágenes diferentes a las muestras de B0, B100D y B100D dopado con 10 ppm de EGL y contienen algunos residuos sólidos que son visibles a una escala de medición de 10 μm ; la poca cantidad de partículas cristalizadas que se observan puede deberse a la baja concentración de EGL dopados (20 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. Las dos imágenes de la Figura 23 presentan algunas burbujas que pueden ser debidas a la presencia de aire o humedad. Se observan en algunos casos partículas de mayor tamaño que en el B100D dopado con 10 ppm de EGL. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B100D con 50 ppm de EGL:** ver Figura 28 a Figura 32.

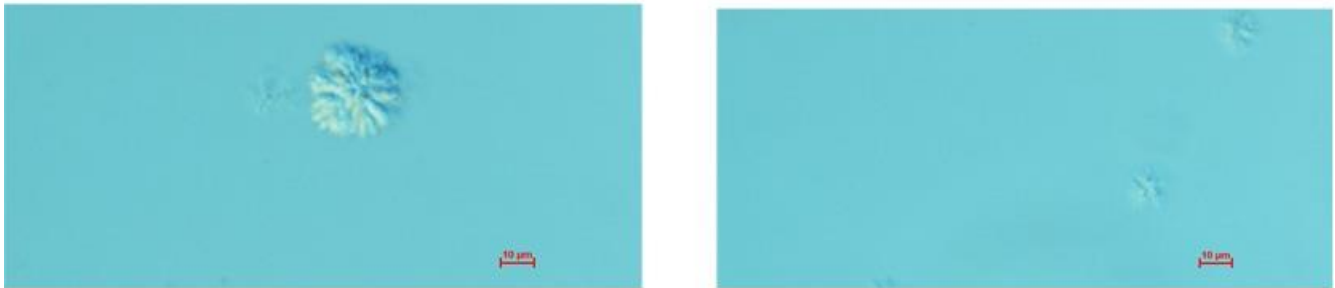


Figura 28. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 0.



Figura 29. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 7.



Figura 30. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 14.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3



Figura 31. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 50.

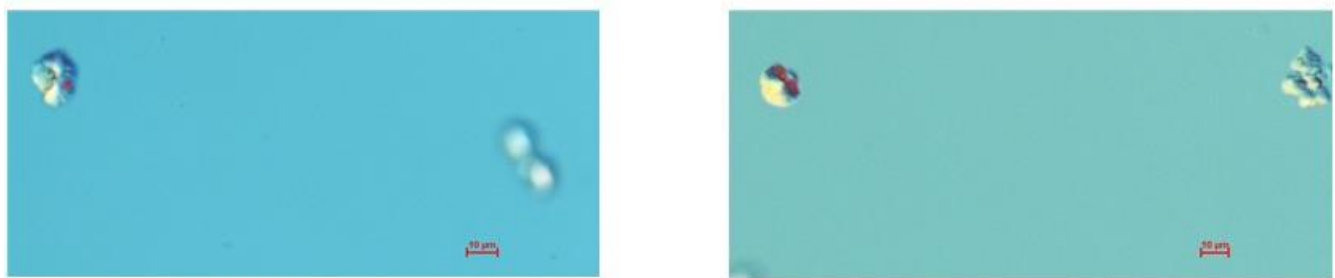


Figura 32. Microscopia óptica inversa de B100D con 50 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 28 a Figura 32 se observan en general imágenes que contienen claramente algunas partículas cristalizadas que son visibles a una escala de medición de 10 μm . La mayor cantidad de partículas cristalizadas que se observan comparado con lo observado en las muestras de 10 ppm y 20 ppm se debe a la mayor concentración de EGL dopados (50 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. No se observa claramente en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B100D con 100 ppm de EGL:** ver Figura 33 a Figura 37.



Figura 33. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 0.



Figura 34. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 7.



Figura 35. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 14.

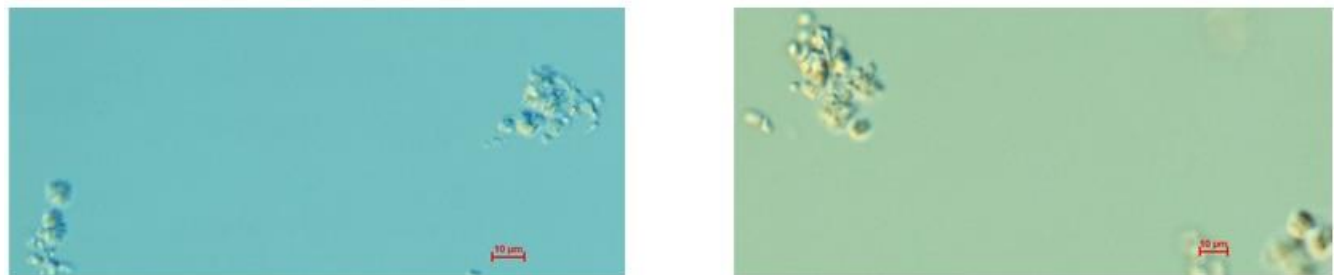


Figura 36. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 50.



Figura 37. Microscopia óptica inversa de B100D con 100 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 33 a Figura 37 se observan en general imágenes que contienen claramente algunas partículas cristalizadas que son visibles a una escala de medición de 10 μm ; la mayor cantidad de partículas cristalizadas que se observan comparado con lo observado en las muestras de 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm se debe a la mayor concentración de EGL dopados (100 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. No se observa claramente en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B100 comercial:** Ver Figura 38 a Figura 42

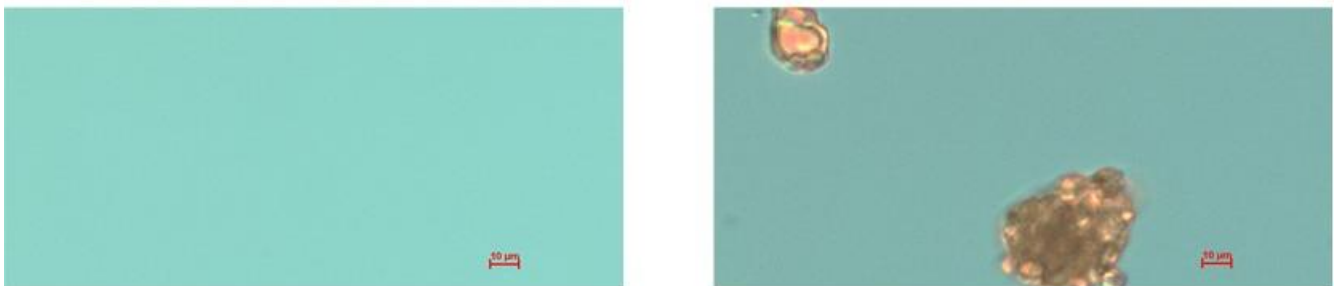


Figura 38. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 0.

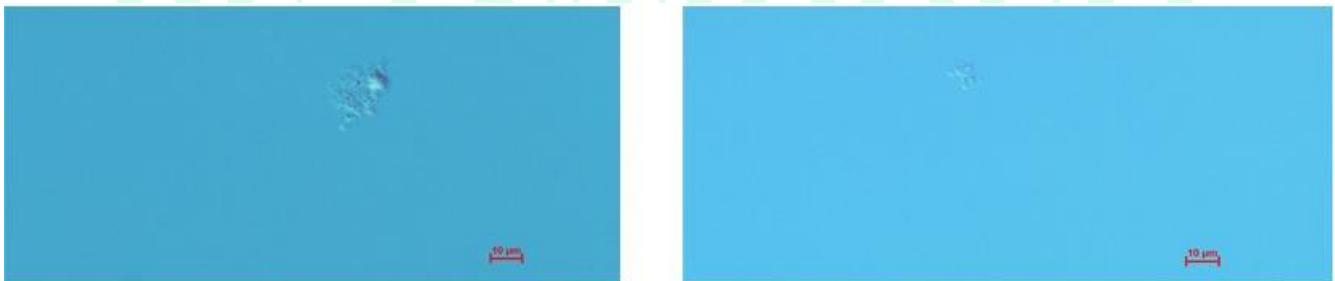


Figura 39. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 7.



Figura 40. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 14.

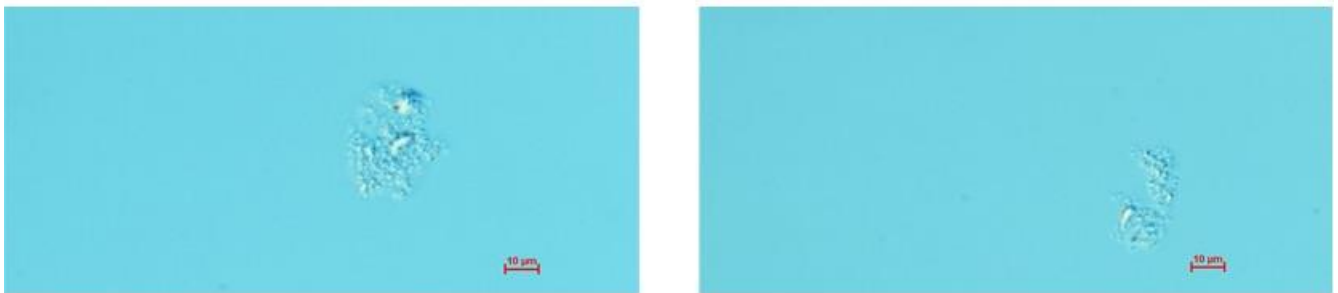


Figura 41. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 50.



Figura 42. Microscopia óptica inversa de B100 (biodiésel comercial) en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 38 a Figura 42 se observan en general imágenes similares a las muestras de B100D dopados con 20 ppm y 50 ppm, aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible.

- **Mediciones a muestra de B10 con 10 ppm de EGL:** ver Figura 43 a Figura 47

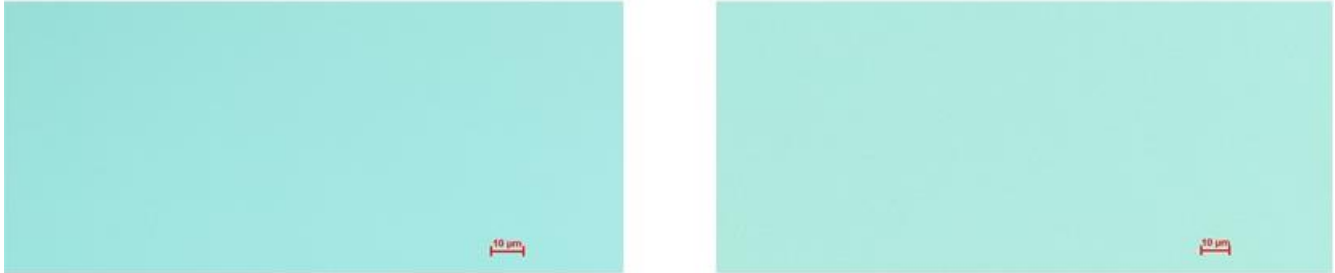


Figura 43. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 0

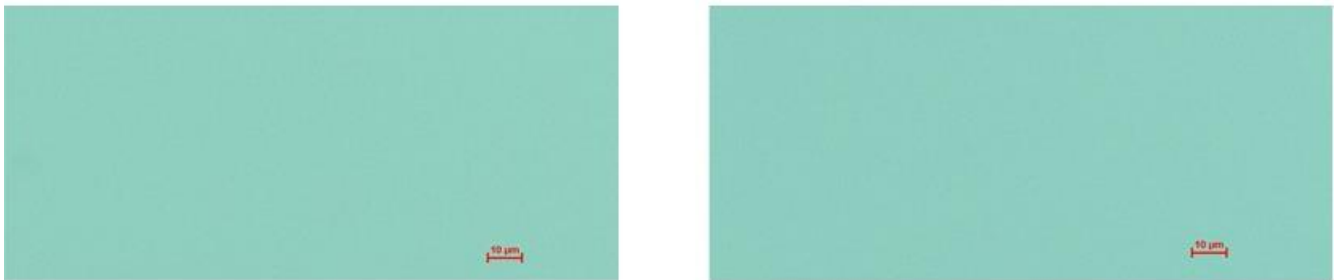


Figura 44. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 7

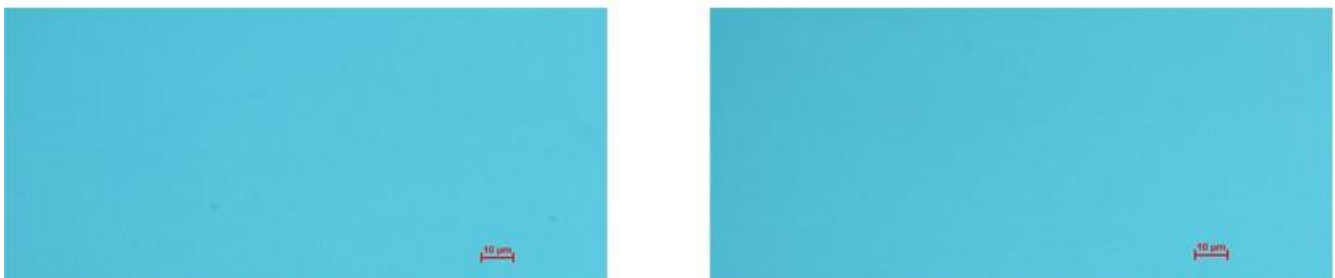


Figura 45. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 14



Figura 46. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 50



Figura 47. Microscopia óptica inversa de B10 con 10 ppm de EGL en día 80

De acuerdo a lo revisado en la Figura 43 a Figura 47 se observa en general imágenes limpias sin evidencias características de material cristalizado. Lo anterior puede deberse a que la muestra diésel/biodiésel está altamente diluida en diésel. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B10 con 20 ppm de EGL:** ver Figura 48 a Figura 52.



Figura 48. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 0.



Figura 49. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 7.

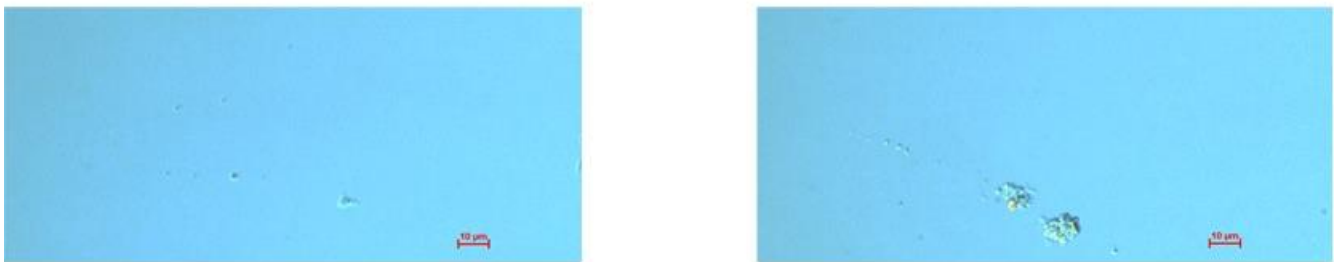


Figura 50. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 14.



Figura 51. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 50.



Figura 52. Microscopia óptica inversa de B10 con 20 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 48 a Figura 52 se observa en general imágenes diferentes a las muestra de B10 dopado con 10 ppm de EGL y contienen algunos residuos sólidos que son visibles a una escala de medición de 10 μm ; la poca cantidad de partículas cristalizadas que se observan puede deberse a la baja concentración de EGL dopados (10 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. La dilución al 10 % de biodiésel también es otra razón de la baja cantidad de partículas identificadas. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- **Mediciones a muestra de B10 con 50 ppm de EGL:** ver Figura 53 a Figura 57.

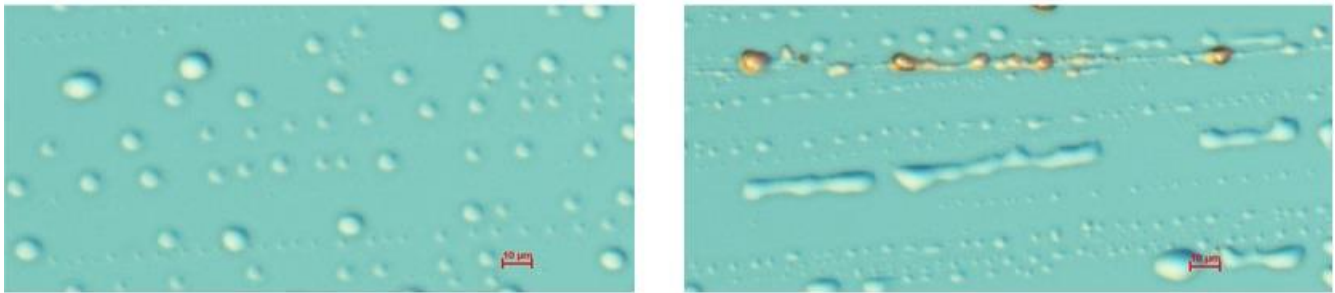


Figura 53. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 0.

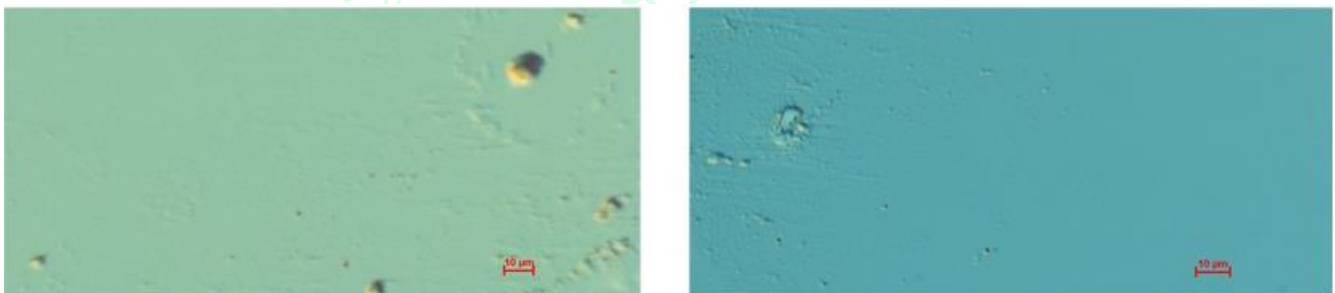


Figura 54. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 7.



Figura 55. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 14.



Figura 56. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 50.



Figura 57. Microscopia óptica inversa de B10 con 50 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 53 a Figura 57 se observan en general imágenes diferentes a la muestra de B10 dopado con 10 ppm y 20 ppm de EGL y contienen algunos residuos sólidos de mayor tamaño que son visibles a una escala de medición de 10 µm; la mayor cantidad y tamaño de partículas cristalizadas que se observan es debida a la mayor concentración de EGL dopados (50 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. La dilución al 10 % de biodiésel también es una razón de la baja cantidad de partículas identificadas comparada con la muestra equivalente de B100D y dopado con 50 ppm de EGL. También se observa que las imágenes

características vistas en la muestra equivalente de B100D y dopada con 50 ppm de EGL tienen una forma diferente. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

- Mediciones a muestra de B10 con 100 ppm de EGL: ver Figura 58 a Figura 62.



Figura 58. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 0.



Figura 59. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 7.

UNIVERSIDAD



Figura 60. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 14.

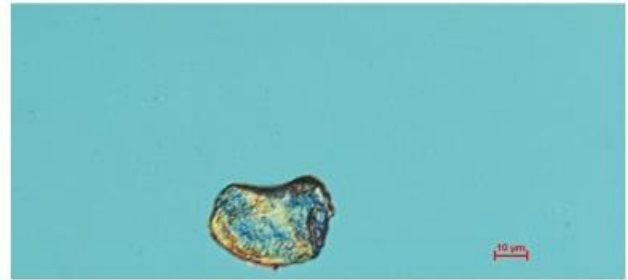


Figura 61. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 50.

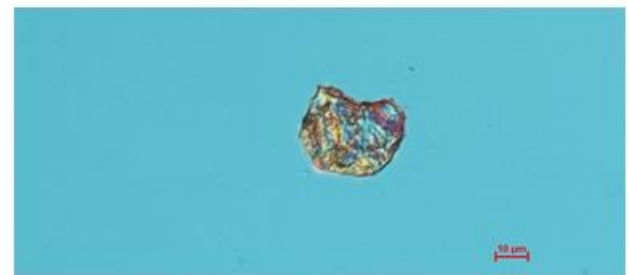


Figura 62. Microscopia óptica inversa de B10 con 100 ppm de EGL en día 80.

De acuerdo a lo revisado en la Figura 58 a Figura 62 se observan en general imágenes similares a la muestra de B10 dopado con 50 ppm de EGL y contienen algunos residuos sólidos de mayor tamaño que son visibles a una escala de medición de 10 µm; la mayor cantidad y tamaño de partículas cristalizadas que se observan es debida a la mayor concentración de EGL dopados (100 ppm), aunque algunos de ellos pueden ser contaminantes aislados del combustible. La dilución al 10 % de biodiésel también es una razón de la baja cantidad de partículas identificadas comparada con la muestra equivalente de B100D y dopado con 100 ppm de EGL. También se observa que las imágenes características vistas en las muestra equivalentes de B100D y dopada con 100 ppm de EGL tienen una forma diferente. No se observa en el tiempo una tendencia de crecimiento de cristales por esta técnica con esta muestra.

DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

5.4.2. Tamaño de partícula y/o conteo de partículas (ISO 4406)

Descripción del método:

Se utilizó equipo Contador de partículas en aceite, marca PAMAS, modelo S40, norma de calibración ISO 11171. Se analizó un volumen de muestra de 100 ml. Antes de realizar la lectura de las muestras, el recipiente de muestra se invirtió varias veces durante 5 minutos con suavidad (sin agitar vigorosamente) y de esta manera garantizar homogeneidad y evitar la formación de burbujas o espuma del combustible. Los siguientes fueron los diámetros de lectura en el equipo:

Tabla 7. Diámetros de medición en equipo contador de partículas.

Nro de rango	Diámetros de medida
1	> 4.0 μm
2	> 6.0 μm
3	> 10.0 μm
4	> 14.0 μm
5	> 21.0 μm
6	> 25.0 μm
7	> 38.0 μm
8	> 70.0 μm

Condiciones ambientales:

Temperatura promedio: 22.9 °C

Humedad Relativa promedio: 47,6%

De acuerdo a los resultados obtenidos, se definió reducir a 3 rangos de medida: i) 4 a 10 micras; ii) 10 a 70 micras y iii) mayor a 70 μm .

En la Figura 63, Figura 64 y Figura 65 se presentan los resultados de seguimiento de número y tamaño de partículas evaluado en un tiempo de 50 días a las muestras de B100D dopado con 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm de EGL. En cada caso se presenta de manera comparativa el B100D sin dopar.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

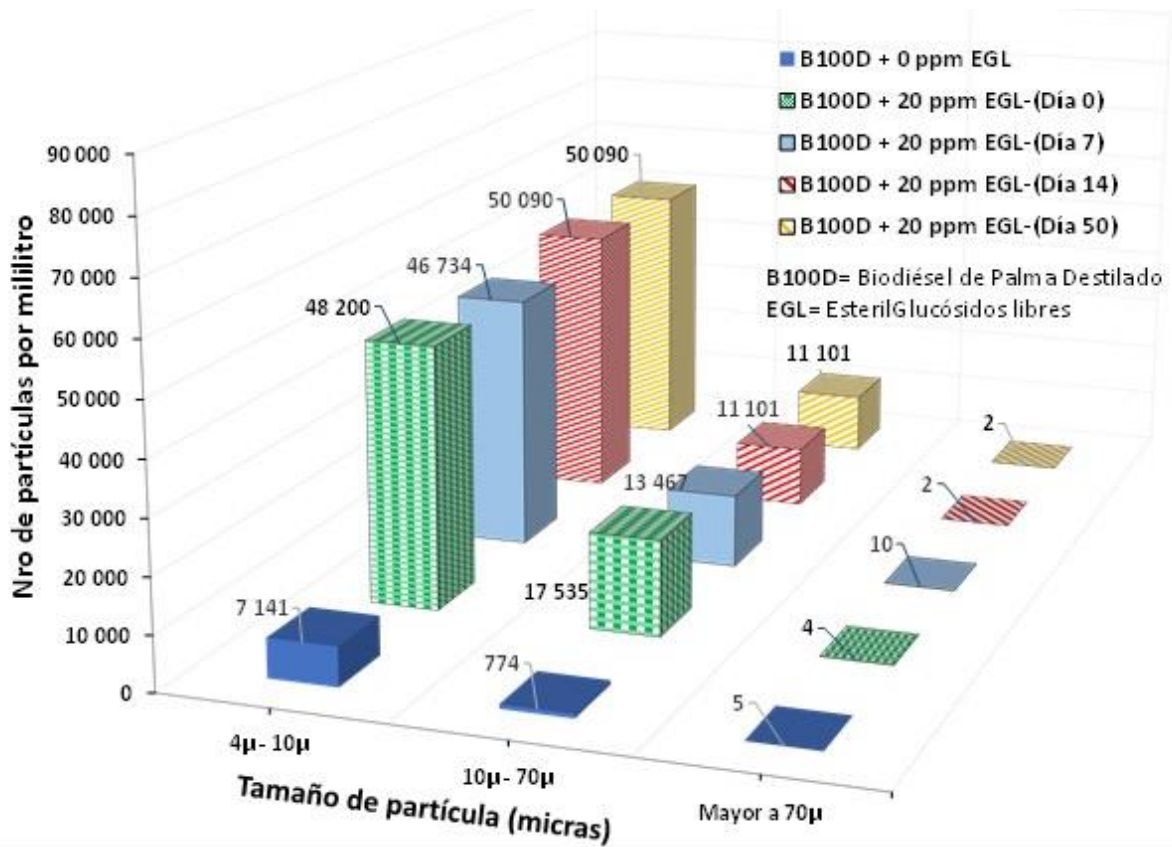


Figura 63. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y nro de partículas en muestras de B100D +20 ppm de EGL.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

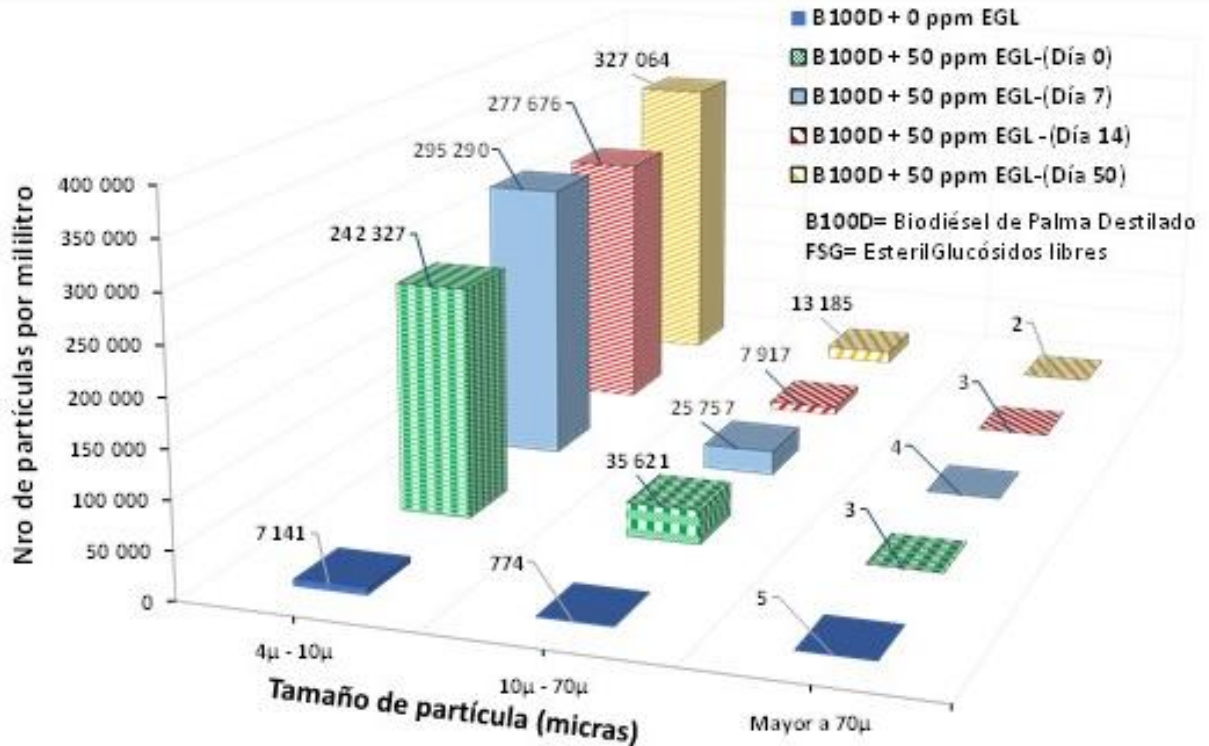


Figura 64. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y número de partículas en muestras de B100D + 50 ppm de EGL.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

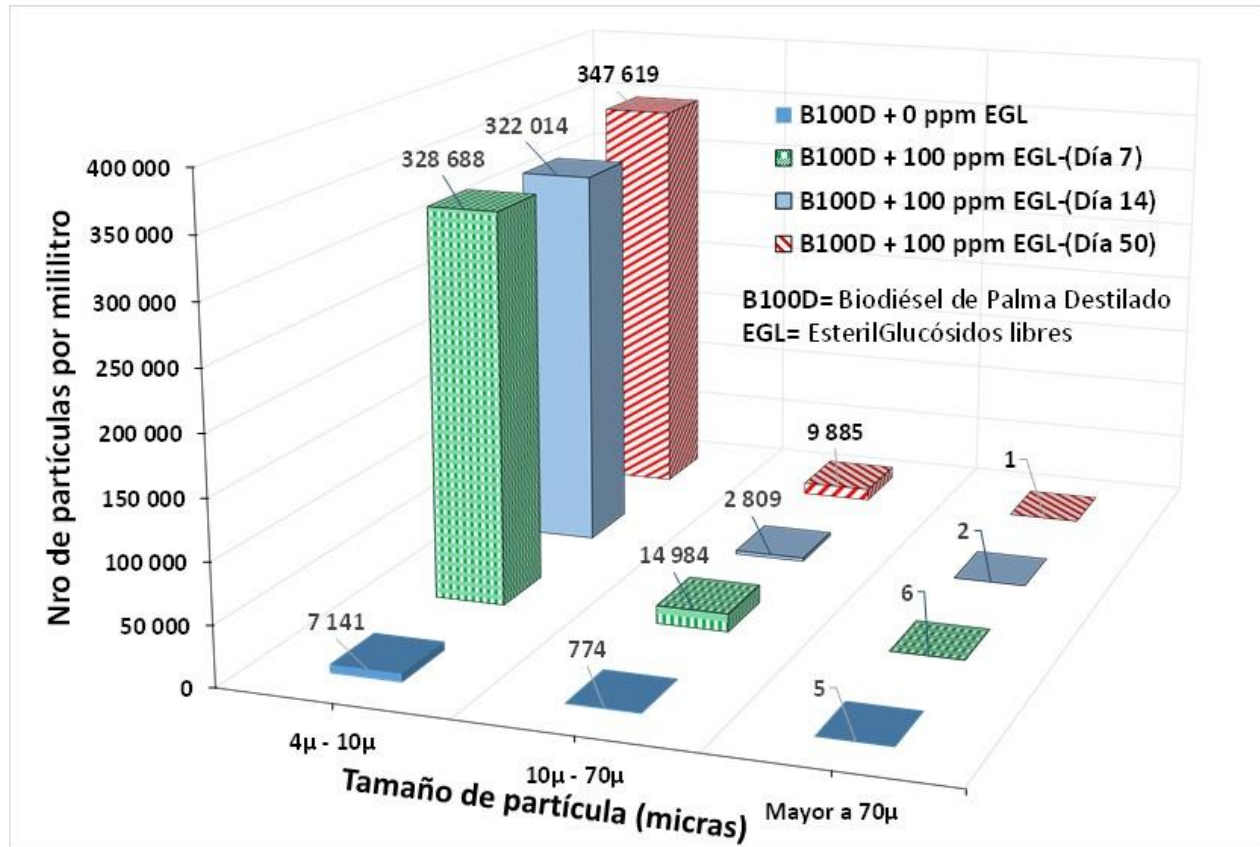


Figura 65. Seguimiento de 50 días del cambio en el tamaño y número de partículas en muestras de B100D + 100 ppm de EGL.

Los resultados claramente indican que las muestras presentan aproximadamente el mismo contenido de número y tamaño de partículas desde el día 0 hasta el día 50. Lo anterior sugiere que la cinética de cristalización de los EGL es bastante rápida y podría indicar que en un proceso de producción de biodiésel los EGL desde el primer día de preparación del biodiésel, se cristalizan.

5.5. Evaluación de pruebas de filtrabilidad

Se realizaron mediciones de propiedades de filtrabilidad CSFT y FBT a los diferentes combustibles evaluados anteriormente tal como se presenta en la siguiente Tabla 8:

Tabla 8. Resultados mediciones de parámetros de filtrabilidad en combustibles.

Muestra	CSFT (s)	FBT
B100D	117	1,04
B100D + 10 ppm EGL	180	1,08
B100D + 20 ppm EGL	320	8,0
B100D + 50 ppm EGL	720	30
B100D + 100 ppm EGL	720	30

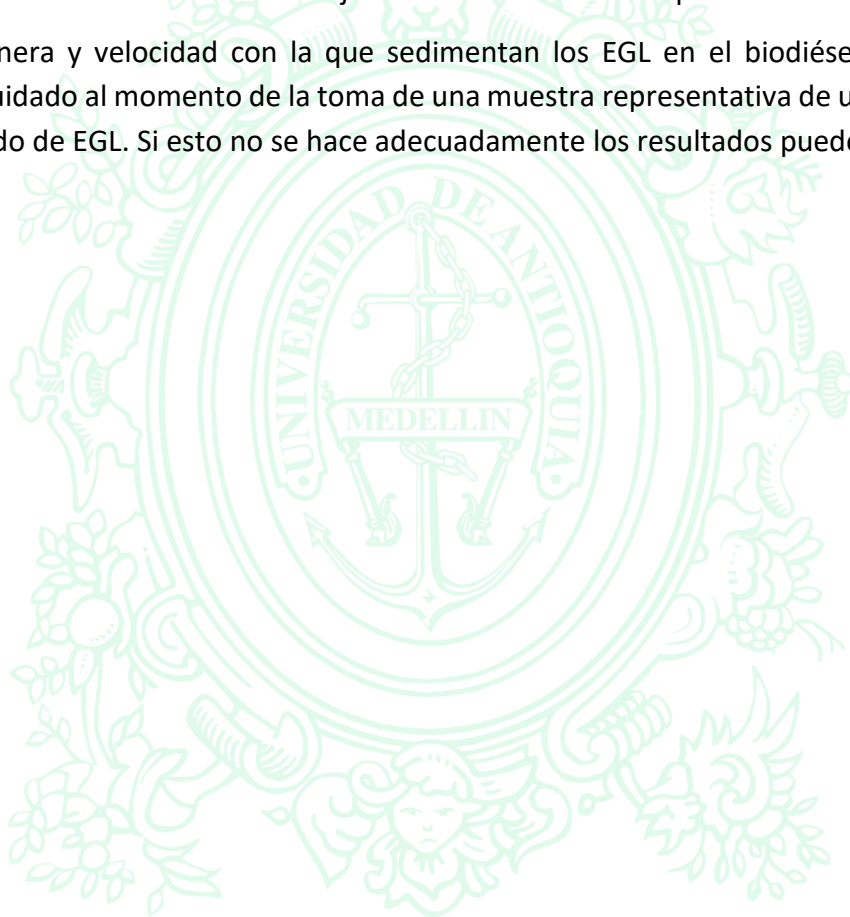
B0	NA	1,04
B10 + 10 ppm*	NA	1,06
B10 + 20 ppm*	NA	4,5
B10 + 50 ppm*	NA	15
B10 + 100 ppm*	NA	30
*B10 preparado con B100D dopado con respectiva concentración de EGL		

Los resultados muestran claramente que altas concentraciones EGL afectan en gran medida la filtrabilidad FBT y CSFT. Se observa que niveles hasta de 10 ppm de EGL en biodiésel tiene una leve afectación en la filtrabilidad FBT y/o CSFT.

6. CONCLUSIONES

- De acuerdo a las consideraciones y seguimiento temporal de tamaño de partícula, los EGL forman cristales desde el primer día de su producción y pueden formar aglomerados que tienden a sedimentar por reposo que se pueden separar por agitación del biodiésel.
- El conocimiento de la fenomenología de cristalización de los EGL en el biodiésel permite proyectar posibles soluciones para evitar los problemas de filtrabilidad en el biodiésel y en las mezclas con diésel.
- De acuerdo a los parámetros de filtrabilidad del B100D y el B0 vs los parámetros de filtrabilidad de las mezclas B100D y B10 dopados con EGL se identifica que las técnicas de MOI y conteo de partículas pueden ser un buen punto de referencia a la hora de caracterizar un combustible e identificar potenciales problemas de filtrabilidad.
- Los EGA que pueden estar presentes en un biodiésel comercial o mezcla diésel/biodiésel probablemente no causaran problemas de filtrabilidad de estos. Por lo tanto, la atención técnica y regulatoria se debe centrar en los EGL que se demuestra afectan la filtrabilidad de los combustibles.
- La cinética de cristalización de los EGL es bastante rápida y podría indicar que en un proceso de producción de biodiésel los EGL desde el primer día de preparación del biodiésel, se cristalizan. Esto es un nuevo planteamiento pues se ha dicho que la formación de este tipo de componentes es lenta.
- Concentraciones hasta de 10 ppm de EGL en biodiésel tienen una leve afectación en la filtrabilidad. A estas concentraciones, no se forman claramente cristales que si se observaron a mayores concentraciones por encima de 20 ppm.
- Las técnicas de caracterización empleadas en el presente capítulo soportan con alto nivel técnico los resultados obtenidos: CG-FID, CG-MS, FTIR, SEM, H-RMN, C13-RMN, CSFT, FBT, Microscopía Óptica Inversa, Conteo de Partículas.

- Vehículos diésel con filtros de combustibles con tamaños de su sistema de filtración de combustible por debajo de $10\ \mu\text{m}$ presentarán problemas de taponamiento prematuro de filtros de mayor manera a concentraciones altas de EGL en el biodiésel. De la misma manera vehículos diésel con filtros de combustible con tamaños de mayores a $10\ \mu\text{m}$ tendrán seguramente menos problemas de filtrabilidad ocasionada por los posibles altos contenidos de EGL en el biodiésel. Entre mayor sea el tamaño del micraje del filtro menor será el problema.
- Por la manera y velocidad con la que sedimentan los EGL en el biodiésel, se deberá tener especial cuidado al momento de la toma de una muestra representativa de un lote para evaluar el contenido de EGL. Si esto no se hace adecuadamente los resultados pueden ser erróneos.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] European Committee for Standardization, “CEN/TR 16884-Automotive fuels - Diesel fuel - Cold operability testing and fuel performance correlation,” 2016.
- [2] MNL1-8TH-EB, “Significance of Tests for Petroleum Products: 8th Edition.” 2010.
- [3] ASTM D2500-17, “American Society for Testing and Materials - Standard test method for cloud point of petroleum products and liquid fuels,” *Astm D2500*. pp. 1–6, 2017.
- [4] T. Murui and Y. Siew, “Effect of refining process on the content of steryl glycosides and alcohols in palm oil,” *J. Japan Oil Chem. Soc.*, vol. 46, no. 6, pp. 683–686, 1997.
- [5] V. Van Hoed, N. Zyaykina, W. De Greyt, J. Maes, R. Verhé, and K. Demeestere, “Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiesel,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 701–709, 2008.
- [6] V. Plata, P. Gauthier, A. Romero, V. Kafarov, and E. Castillo, “Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiesel,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 74, pp. 6–4, 2015.
- [7] H. Tang, R. De Guzman, S. Salley, and K. Simon, “Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiesel,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 87, no. 3, pp. 337–345, 2010.
- [8] British Standards Institution [BSI], “BS EN 16934 Automotive fuels and fat and oil derivatives - Determination of steryl glycosides in fatty acid methyl ester (FAME) - Method by GC-MS with prior purification by SPE,” vol. 44, no. 0, 2016.
- [9] María Paola Maradei García; Vladimir Plata Chávez, “Tesis de pregrado: Efecto de los componentes minoritarios del biodiesel de palma sobre el tiempo de filtrado y la concentración de haze precipitados,” Universidad Industrial de Santander-UIS, 2016.
- [10] J. Van Gerpen, B. He, and K. Duff, “Measurement and Control Strategies for Sterol Glucosides To Improve Biodiesel Quality – National Institute for Advanced Transportation Technology: Final Report KLK759,” 2011.
- [11] L. Pfalzgraf, I. Lee, J. Forster, and G. Poppe, “Effect of minor components in soy biodiesel on cloud point and filterability,” *Int. News Fats, Oils Relat. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 17–21, 2007.
- [12] M. Khatun, M. Billah, and M. A. Quader, “Sterols and Sterol Glucoside from *Phyllanthus* Species,” *Dhaka Univ. J. Sci.*, 2012.
- [13] H. Kojima, N. Sato, A. Hatano, and H. Ogura, “Sterol glucosides from *Prunella vulgaris*,” *Phytochemistry*, 1990.
- [14] P. Saeong, M. Saisriyoot, A. Thanapimmetha, and P. Srinophakun, “The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption,” *Fuel*, vol. 191, pp. 1–9, 2017.
- [15] H. Wang, H. Tang, S. Salley, and K. Y. Simon Ng, “Analysis of sterol glucosides in biodiesel and biodiesel precipitates,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2010.

- [16] P. Bondioli, N. Cortesi, and C. Mariani, "Identification and quantification of steryl glucosides in biodiesel," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 2, pp. 120–126, 2008.
- [17] AGQM OVID ASA, "Steryl Glycosides and Acylated Steryl Glycosides in Vegetable Oils and Fatty Acid Methyl Esters Effects on the Filterability of Biodiesel," 2011.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

CAPÍTULO 3

ESTUDIO DE FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL

TESIS DOCTORAL

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	3
2. INTRODUCCIÓN	4
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
3.1. Materiales.....	6
3.2. Métodos	10
3.3. Preparación de muestras.....	12
4. RESULTADOS AND DISCUSIÓN.....	16
4.1. Resultados FBT, CSFT y CT de muestras B100*	16
4.2. Resultados FBT de mezclas B10-A* y B10-B*	18
5. CONCLUSIONES.....	21
6. BIBLIOGRAFÍA	23

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Rangos de repetibilidad y reproducibilidad de acuerdo a método ASTM D7501. Los símbolos indican un ejemplo de CSFT a 360 s.	11
Figura 2. Rangos de repetibilidad y reproducibilidad de acuerdo a método ASTM D2068. Los símbolos indican un ejemplo de FBT a 2,52.	11
Figura 3. a) Diagrama de flujo del test de filtración (ASTM D2068); b) Fotografía del equipo y montaje FBT.....	14
Figura 4. a) Diagrama de flujo del test de filtración (ASTM D7501); b) Fotografía del equipo y montaje CSFT... ..	15
Figura 5. a) Diagrama de flujo del test de filtración (EN 12662); b) Fotografía del equipo y montaje CT.....	15
Figura 6. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de B100*	16
Figura 7. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en CSFT de B100*	18
Figura 8. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en CT de B100*	18
Figura 9. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de DB10-A*	19
Figura 10. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de DB10-B*	20

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Composición porcentual de metilésteres del biodiésel de aceite de palma.....	7
Tabla 2. Propiedades del B100 y DB100.....	8
Tabla 3. Propiedades de los combustibles diésel.....	9
Tabla 4. Niveles de concentración de EGL, MGS y Na dopados a DB100.	12

1. RESUMEN

A raíz de las consecuencias derivadas del COVID 19, el mercado mundial del biodiésel-B100 ha sufrido desfavorables impactos debido a la baja demanda, a la caída en los precios del petróleo crudo y al exceso de oferta de aceite de palma. Se hace necesario entonces que las políticas de gobierno promuevan, bajo criterios de viabilidad, continuidad y permanencia, el uso de los biocombustibles como el biodiésel en el país, puesto que ellos representan grandes beneficios en temas estratégicos y específicos para el contexto colombiano, tales como el empleo y el medioambiente, muy relevantes en estos tiempos presentes y futuros de pandemia y pospandemia respectivamente. En tal sentido en las actuales directrices a nivel mundial fomentan del uso de energía procedente de fuentes renovables entre las cuales se encuentra el biodiésel. La Directiva de la Unión Europea UE/2001/2018 para el año 2030, es un ejemplo del contexto internacional y la Ley 1715 de 2014, un ejemplo del contexto nacional.

Sin embargo, algunas de las principales restricciones en el desarrollo del biodiésel (B100), son actualmente los problemas de filtrabilidad. Se ha encontrado que contaminantes procedentes del B100 tales como monoglicéridos saturados, jabones de sodio y los esterilglucósidos libres generan problemas de filtrabilidad puesto que obstruyen los filtros de combustible en vehículos diésel, los surtidores de combustible y otros equipos industriales. Estos problemas reducen la vida útil de los filtros, con dificultades de funcionamiento del motor y posible daño al equipo de inyección de combustible. Tales problemas de filtrabilidad pueden cuestionar la sostenibilidad de este tipo de biocombustibles.

En este capítulo 2, se estudió tales problemas de filtrabilidad en el B100 y mezclas biodiésel/diésel al 10 % v/v (B10). En tal sentido, a partir de un biodiésel destilado dopado con estos tres contaminantes, se prepararon 27 muestras de B100 que cumplieron los estándares de calidad. Así mismo fueron preparadas 54 muestras del B100 dopado y mezclado (B10) con dos tipos de diésel petroquímico. A las muestras preparadas, se les midieron los parámetros de filtrabilidad *Cold Soak Filtration Test* (CSFT) y *Filter Blocking Tendency* (FBT). Las pruebas de CSFT se hicieron a las muestras de B100 mientras que las pruebas de FBT se midieron, tanto a las muestras de B100 como a las mezclas al B10. Adicionalmente, Se determinó la contaminación total de las muestras de B100 dopadas con los contaminantes. Se encontró que las propiedades de filtrabilidad se vieron afectados siempre por los niveles más altos de contaminantes, tanto individualmente como de forma sinérgica. Los resultados de contaminación total presentaron resultados no concluyentes. Se lograron obtener las siguientes conclusiones: i) Se debe buscar la mejora de la precisión de los métodos de filtrabilidad y de contaminación total; ii) las regulaciones futuras de combustibles biodiésel deben limitar en el biodiésel, el contenido esterilglucósidos libres, el contenido de monoglicéridos saturados y de jabones de sodio; iii) los actuales estándares de combustible biodiésel en todo el mundo no aseguran las propiedades de filtrabilidad, lo que podría causar obstrucción del filtro de combustible prematura.

2. INTRODUCCIÓN

Los combustibles renovables como el biodiésel se producen a partir de fuentes biológicas, incluidos aceites comestibles y no comestibles, grasas animales y aceites de cocina residuales. Este biocombustible se usa cada vez más en todo el mundo en mezclas con petrodiesel. Sin embargo, hoy en día la sostenibilidad del biodiésel, especialmente si no se derivan de desechos, a menudo se cuestiona en lo que respecta al análisis del cambio de uso del suelo. Sin embargo, muchos estudios que utilizan la evaluación del ciclo de vida (LCA) han demostrado que el biodiésel puede reducir las emisiones de efecto invernadero hasta en un 83 % con respecto al diésel petroquímico [1]. En consecuencia, las políticas internacionales y nacionales siguen promoviendo el aumento en el uso de biodiésel sostenibles [2].

Las mezclas de diésel/biodiésel que cumplen todos los requisitos de los estándares de calidad pueden ocasionalmente obstruir los filtros de combustible [3]. Como consecuencia, debido al aumento del contenido de biodiésel en estas mezclas, el número de quejas y eventos de obstrucción del filtro de combustible diésel ha aumentado con el tiempo [4]. Estos eventos contribuyen a reducir la vida útil del filtro y pueden provocar fallas por falta de combustible y dificultades de funcionamiento del motor, con posibles daños en el equipo de inyección de combustible [5]. Por ejemplo, en Europa de 2011 a 2014, los problemas de taponamiento de filtros de combustible se intensificaron a un problema de escala industrial. Además, se estimó que la tasa de cambio de filtro por 1000 vehículos para algunos modelos en los mercados del Reino Unido y Suecia era más alta que la tasa promedio en el mundo [6]. Los problemas de filtrabilidad en el diésel, el biodiésel y sus mezclas han sido difíciles de estudiar, difíciles de medir y difíciles de corregir, ya que muchos factores podrían contribuir [3], [5] individualmente y/o sinérgicamente. Como punto de referencia, hemos definido dos tipos de sustancias que pueden contribuir a la obstrucción del filtro:

- i) Hidrocarburos saturados y FAMES (ésteres metílicos de ácidos grasos) saturados en mezclas de biodiésel-diésel. Estos componentes tienen un impacto negativo significativo en el punto de nube (CP) y el punto de obstrucción del filtro frío (CFPP) de los combustibles, ya que cuando se alcanzan estas temperaturas puede ocurrir una obstrucción dramática o abrupta del filtro de combustible. Dependiendo de la concentración del compuesto saturado, el bloqueo del combustible puede ocurrir cuando los vehículos que funcionan con biodiésel o mezclas de biodiésel-diésel están expuestos a condiciones frías [7]. Se ha informado que muchos estudios en montajes de operabilidad en frío y en vehículos preacondicionados a baja temperatura en una cámara climática, muestran problemas de filtrabilidad [6], [8]. Sin embargo, el punto de nube se ha propuesto como un predictor conservador para la temperatura mínima de operación en combustibles diésel [9], [10], [11].
- ii) Contaminantes no disueltos y disueltos de diésel, biodiésel y sus mezclas, incluidos microorganismos, ceras, aditivos de flujo frío mal mezclados, polímeros, agua y subproductos de oxidación. Dependiendo de su concentración, todos estos contaminantes pueden causar

problemas de operabilidad acumulativa, incluso para combustibles que cumplen con los estándares de calidad actuales. Aunque los filtros de combustible deben ser capaces de retener contaminantes, en algunos casos pueden tener un desempeño débil durante su vida útil en la recolección de depósitos. Estos contaminantes tienen un efecto negativo en la capacidad de filtración incluso cuando el motor funciona por encima de la temperatura CP. Estos contaminantes pueden causar restricción o bloqueo de los filtros de combustible, lo cual es diferente al problema de la precipitación de ésteres de ácidos grasos saturados causados por la exposición al clima frío [7]. Estos efectos se están convirtiendo en una característica de calidad del combustible cada vez más importante [5]. Algunos de estos contaminantes, como los monoglicéridos saturados (MGS), pueden causar una turbidez temprana (temperatura de CP más alta) en las mezclas de diésel y biodiésel [12], lo que puede ocasionar una obstrucción inesperada del filtro por encima del punto de nube medido. En el presente estudio, se estudiaron contaminantes como MGS, jabones de sodio (Na) y esteril glucósidos libres (EGL), que pueden clasificarse como contaminantes disueltos y/o no disueltos en mezclas de biodiésel y biodiésel-diésel.

Para medir la filtrabilidad de las mezclas de biodiésel y biodiésel-diésel, se utilizan ensayos estandarizados bajo los siguientes métodos ASTM: *filter Blocking tendency* (FBT) [13], [14] y *cold soak filtration test* (CSFT) [15]. En febrero de 2014 en Reino Unido, los proveedores de combustible introdujeron un límite voluntario de FBT de 2,52 para las mezclas de diésel BX, lo que pareció mejorar la situación, aunque no resolvió completamente el problema [6]. Actualmente, el requerimiento FBT es un requisito obligatorio en el Reino Unido (máx. 2,52) a partir de noviembre de 2018 [16], en Nueva Zelanda (máx. 2,5) a partir de 2011 [17], y en Australia (máx. 2,0) a partir de 2001 [18] en mezclas de biodiésel-diésel hasta 7,0, 7,0 y 5,0 % (v/v), respectivamente. Mientras tanto, el método CSFT es parte del estándares de calidad en Estados Unidos [19] para biodiésel B100 (máx. 200 s para biodiésel grado 1-B y 360 s para biodiésel grado 2-B).

El comité técnico CEN/CT19/WG 31 propuso el ensayo *cold soak-filter blocking tendency* (CS-FBT) para FAMEs y mezclas de diésel. En este método, la muestra se mantiene en frío durante 16 h a 5 °C, se calienta a 20 °C y luego se filtra de acuerdo con el método IP 387 (FBT), procedimiento B. Sobre la precisión de este método CS-FBT, se han realizado varios estudios, pero los resultados no fueron concluyentes [6].

A pesar de que expertos del Reino Unido reconocen que ni las pruebas ambientales FBT, ni CS-FBT podrían proteger completamente al mercado de todas las causas potenciales de problemas de filtración, el método IP 618 CFBT [20], [21] se propuso como un método de filtrabilidad mejorado. El método CFBT es una prueba similar a IP 387 FBT, pero se lleva a cabo a temperatura reducida (+3 y -1 °C). El método IP 618 es un requisito voluntario en el Reino Unido a partir de noviembre de 2018 [16], y los resultados no se conocen hasta ahora.

Los problemas de taponamiento de los filtros causados por MGS y EGL han desalentado recientemente a los usuarios y proveedores de biodiésel, y han desencadenado acciones de normalización para limitar los problemas de operabilidad en motores diésel [22]. Se han publicado muchos estudios que buscan correlacionar las propiedades de filtración y flujo frío. Los altos valores de CSFT B100 pueden causar problemas de operabilidad a baja temperatura a temperaturas superiores a CP para las mezclas B5 y B20, como se muestra en los estudios CRC [11], [23], lo que puede explicarse por la presencia de compuestos como EGL, MGS y Na en los combustibles. Pfalzgraf *et al.* 2007 [24], utilizando el método ASTM D 6217 modificado (similar al método D7501), encontraron que la respuesta de esta prueba de filtración era particularmente sensible a EGL y Na en el biodiésel de soja, y que los monoglicéridos de soja hasta 1 % (m/m) no afectan la capacidad de filtrado, probablemente porque los MGS llegan en este tipo de biodiésel solo al 0,15 % (m/m). Niveles similares de MGS en el biodiésel no afectaron la capacidad de filtración CSFT, pero las concentraciones superiores al 0,24 % (m/m) causaron fallas en este parámetro, como lo observaron Chupka *et al.* 2012 [25]. Sin embargo, estos autores encontraron que la capacidad de filtración (método CSFT) no se vio afectada por el dopaje de EGL (hasta 40 mg/kg). Plata *et al.* 2015 [26] estudiaron el efecto de los EGL, MGS y humedad en la filtrabilidad del biodiésel de aceite de palma, y encontraron que los resultados fueron influenciados solo por los EGL, para valores de CSFT por debajo de 274 s con 10, 20 y 30 mg/L de EGL. Afton [4], [6] identificó un aumento en el número de problemas de taponamiento de filtros de vehículos diésel en campo y descubrió que los contenidos de EGL, MGS y Na en B100 por encima de 10 mg/kg, 500 ppm y 1 ppm, respectivamente, pueden tener un impacto negativo en los valores de FBT de los combustibles B10. En general, muchos estudios sobre los problemas de filtrabilidad en las mezclas de biodiésel y biodiésel-diésel han indicado que los MGS, Na y EGL pueden tener un efecto perjudicial significativo, ya sea individual o sinérgicamente evaluados bajo las pruebas FBT y CSFT [10], [27], [28], [29], [30]. Los problemas de filtrabilidad de las mezclas de biodiésel y diésel-biodiésel se han discutido en la literatura científica, técnica y normativa. Sin embargo, las razones de estos problemas no se comprenden completamente, y aún se deben realizar más estudios para obtener explicaciones fenomenológicas adicionales sobre los efectos causados por componentes menores como MGS, EGL y Na. Estos contaminantes pueden causar la obstrucción prematura del filtro de combustible en los combustibles comerciales de biodiésel, incluso si cumplen con los estándares de calidad de las especificaciones actuales [3], [7].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Los monoglicéridos saturados se obtuvieron de la esterificación de una mezcla de ácidos palmítico y esteárico seguida de purificación a escala de laboratorio. La etapa de esterificación se basó en un proceso patentado [31]. La proporción de ácido palmítico/ácido esteárico para el proceso de esterificación fue de 86 g/14 g, que está cercana del promedio de estos ácidos grasos saturados en el aceite de palma. La esterificación se llevó a cabo a 130 °C durante 3 h, utilizando 1 mol de ácidos grasos

(> 98 % m/m, comprado en Sigma-Aldrich) y 1,2 mol de glicerol (> 99,9 % m/m, Sigma-Aldrich). Se usó ácido sulfúrico (99,8 % en peso (% m/m) como catalizador. A partir del producto esterificado, preparamos MGS con una pureza superior al 98 % (m/m), a través de varias extracciones con tolueno (> 99,9 % m/m, Sigma-Aldrich), bajo procesos de enfriamiento/calentamiento y centrifugación. La pureza de los MGS la verificamos en un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A) con detector FID, usando monopalmitato y monoestearato como estándar (> 99 % m/m, Nu Check), tomando como referencia el método ASTM D6584 [32].

También preparamos los esterilglucósidos libres (EGL) a escala de laboratorio. Es de notar, que los aceites de palma refinados, blanqueados y desodorizados (RBD) pueden tener hasta 292 mg/kg de esterilglucósidos acilados (EGA) y hasta 34 mg/kg de EGL [33]. A lo largo de la reacción de transesterificación, los EGA se convierten en EGL, que tienen una solubilidad limitada en biodiésel [30]. El biodiésel de palma podría tener hasta 275 mg/kg de EGL [34], [35]. Los EGL, junto con otros contaminantes de B100 como los MGS, el agua y el Na [36] pueden formar una fase de desecho que generalmente se llama "Haze". Los EGL utilizados en el procedimiento experimental se obtuvieron del residuo "Haze" que fue donado por una planta local de biodiésel. Tales EGL se purificaron hasta el 98 % m/m, de acuerdo con los procedimientos de la literatura técnica [37]. Basados en técnicas cromatográficas [38], [39], se analizaron los EGL purificados, utilizando un estándar EGL de referencia (Matreya, 98 % m/m).

La presencia de sodio (EN 14108) en los combustibles de biodiésel se presenta principalmente (por reacciones no deseadas) en forma de jabones de sodio (denominados aquí como Na) que no se eliminan en las etapas de la purificación de biodiésel. Dado que la proporción de FAMES saturada/insaturada en el biodiésel de palma es aproximadamente 1 Tabla 1, se espera que los jabones utilizados en el presente estudio tengan la misma proporción. Por lo tanto, para el diseño experimental, el palmitato de sodio (> 99 % m/m, Nu Check) y el oleato de sodio (> 99 % m/m, Nu Check) se mezclaron al 50 % m/m.

Tabla 1. Composición porcentual de metilésteres del biodiésel de aceite de palma.

Metil ester	Composición (% m/m)
C12:0	0,4
C14:0	1,1
C16:0	43,3
C16:1	0,2
C18:0	4,3
C18:1	41,3

C18:2	9,4
C18:3	0,2

Se preparó biodiésel (B100) a escala de banco mediante un proceso transesterificación con catalizador alcalino. Se usó aceite de palma RBD (de una compañía local), metanol (> 99,8 % m/m, Merk), metóxido de sodio (25% en peso en metanol, Sigma Aldrich). Los parámetros de calidad B100 se presentan en la Tabla 2. El biodiésel destilado (DB100) se preparó a partir de B100 en un montaje de destilación a escala de banco bajo atmósfera de nitrógeno y 350 °C. Los parámetros de calidad DB100 medidos son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades del B100 y DB100.

Parámetro	Método	B100	DB100
Contenido de sodio (ppm)	EN 14108	<1,0	<1,0
Contenido total de éster (% m/m)	EN 14103	98,2	98,9
Contenido de éster saturado (% m/m)	EN 14103	49,2	50,5
Acidez (mg KOH/g)	ASTM D 664	0,27	< 0,1
Contenido de agua (ppm)	ASTM E203	515	191
Valor de Yodo (g I ₂ /100 g)	EN 14111	51	51
Punto de inflamación (°C)	ASTM D93	262	280
Punto de nube (°C)	ASTM D2500	17	17
Punto de fluidez (°C)	ASTM D97	14	14
Contenido de monoglicéridos: Total/MGS (% m/m)	ASTM D 6584 y EN 14214	0,47/0,24	<0,02/<0,01
Contenido de EGL (mg/kg)	EN 16934	34,0	No signal
Contaminación total (mg/kg)	EN 12662	19,9	<10,0
Estabilidad a la oxidación (h)	EN 14112	23	14

FBT (dimensionless)	ASTM D2068 (método B)	30,02	1,04
CSFT (s)	ASTM D7501	720	117

Según la Tabla 2, las propiedades CSFT y FBT de B100 no cumplen los requisitos de ASTM D6751 [19], y BS EN 590 [16] respectivamente, mientras que el DB100 los cumple. En el diseño experimental, DB100 se dopó con EGL, MGS y Na, que se denotaron como B100*.

Combustibles diésel: Los combustibles "Diésel A" y "Diésel B" utilizados fueron donados por la empresa colombiana de petróleo (Ecopetrol). Los parámetros de calidad para estos combustibles diésel se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de los combustibles diésel.

Parámetro		Método	Diésel A	Diésel B
Azufre (ppm)		ASTM D 2622	28	25
Corrosión a lámina de cobre, 2h to 100 °C (Class)		ASTM D 130	1A	1A
Destilación (°C)	90% (v/v) recuperado a	ASTM D 86	354	338
	95% (v/v) recuperado		370	353,5
	PFE		388	363
Densidad a 15 °C (kg/m ³)		ASTM D 4052	862	845
Punto de fluidez (°C)		ASTM D 97	-16	-28
Punto de nube (°C)		ASTM D 2500	-1,0	-10,0
CFPP (°C)		ASTM D6371	-6,0	-11,0
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)		ASTM D 445	4,377	2,813
Contenido de FAMES (% (v/v))		EN 14078	0	0
FBT (Adimensional)		ASTM D2068	1,20	1,15

Según las propiedades que medimos, el "Diésel A" tiene fracciones más pesadas que el "Diésel B". En la etapa experimental, los combustibles "Diésel A" y "Diésel B" los mezclamos con cada B100* hasta un 10% (v/v).

3.2. Métodos

Se realizaron mediciones por duplicado de FBT y CSFT para todas las muestras, y los resultados estuvieron de acuerdo con la repetibilidad requerida en las normas estándares. Se llevaron a cabo solo para DB100 puro ensayos por triplicado con diferentes analistas, y los resultados estuvieron de acuerdo con la reproducibilidad requerida en los métodos FBT y CSFT. Sin embargo, la precisión lograda en ambos métodos se considera cuestionable porque se permiten repetibilidades y reproducibilidades muy amplias como se indica a continuación. Por ejemplo, por encima de 200 s con el método ASTM D7501, la repetibilidad y reproducibilidad [15], [40] son estimaciones que no se ajustan a los requisitos para la determinación de datos de precisión y sesgo en métodos estandarizados, de acuerdo con la práctica D6300. En tal sentido, es cuestionable el límite de CSFT para biodiésel grado 2-B, que según ASTM D6751, es de 360 s. Por lo tanto, el método CSFT es visto por muchos productores de biodiésel como defectuoso [30]. Sin embargo, en Estados Unidos, la implementación del método CSFT ha reducido en gran medida la frecuencia de los incidentes de obstrucción del filtro causados por la calidad del combustible [3]. Como se muestra en la Figura 1 (cuadrado), la precisión para el tiempo CSFT de B100, establecida en ASTM D6751 como 360 s, se considera cuestionable, ya que la repetibilidad es ± 93 s (ver triángulos en la Figura 1) y la reproducibilidad es ± 170 s. Ver círculos en la Figura 1). Para B100, tiempos de CSFT superiores a 360 s se podrían obtener resultados aún más cuestionables.

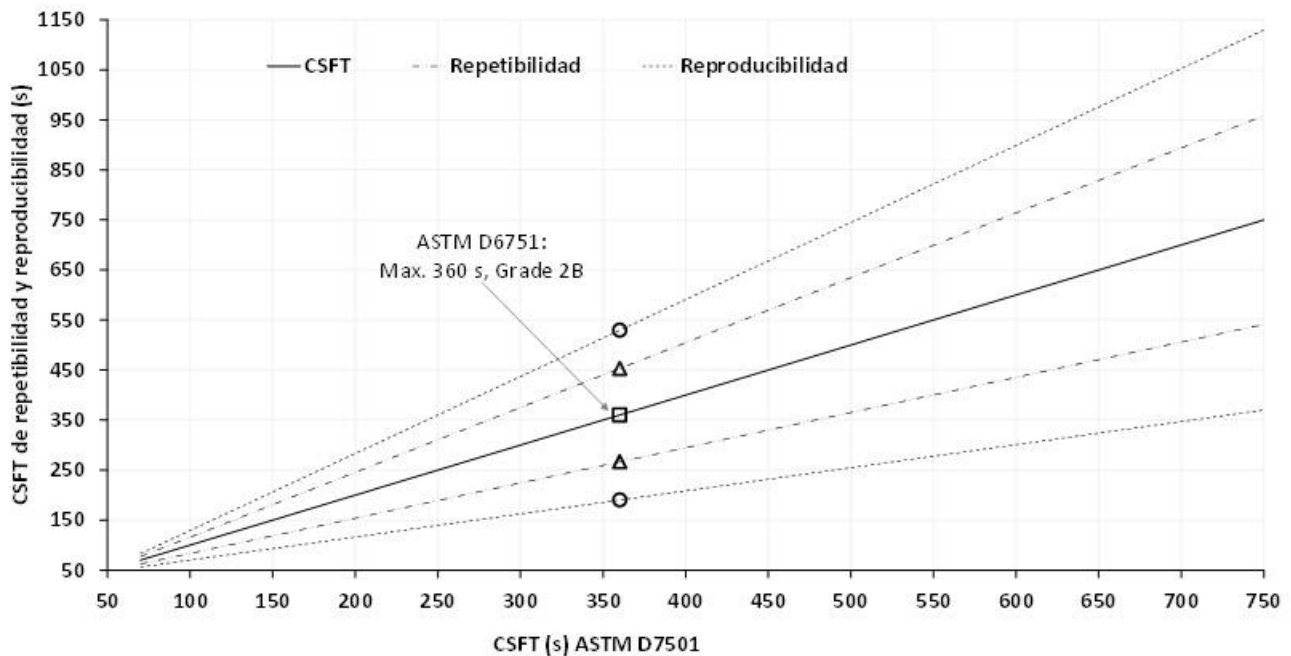


Figura 1. Rangos de repetibilidad y reproducibilidad de acuerdo a método ASTM D7501. Los símbolos indican un ejemplo de CSFT a 360 s.

De manera similar, en vista que la precisión del método FBT la determinamos a partir de los resultados obtenidos en una sola ubicación, la reproducibilidad puede no ser comparable a la obtenida en diferentes momentos y ubicaciones. Por lo tanto, en el método FBT, se ha estimado el rango de reproducibilidad actual [13], ya que no se cumple el requisito mínimo por práctica ASTM D6300. Como se muestra en la Figura 2, la precisión del método FBT para valores superiores a 1,41 es muy amplia. Lee *et al* [7] indicaron que un combustible no pasa la prueba FBT si la presión alcanza 105 kPa antes de que 300 ml pasen por el filtro. Un valor de FBT cercano a 1,00 indica buenas características de filtrabilidad, y un valor de FBT de 1,41 o superior indica una filtrabilidad deficiente. Por lo tanto, el límite FBT de 2,52 para B7, regulado en el Reino Unido, se considera cuestionable (ver el cuadrado en la Figura 2), ya que este valor FBT es mayor que 1,41 y su repetibilidad es $\pm 0,44$ (triángulos en la Figura 2) y su reproducibilidad es $\pm 1,02$ (círculos en la Figura 2). Además, cuando FBT es 2.52, la presión alcanza 105 kPa y el volumen filtrado es de solo 130 ml. Los límites de FBT regulados en Nueva Zelanda (2,50 para B7) y Australia (2.00 para B5) también son cuestionables.

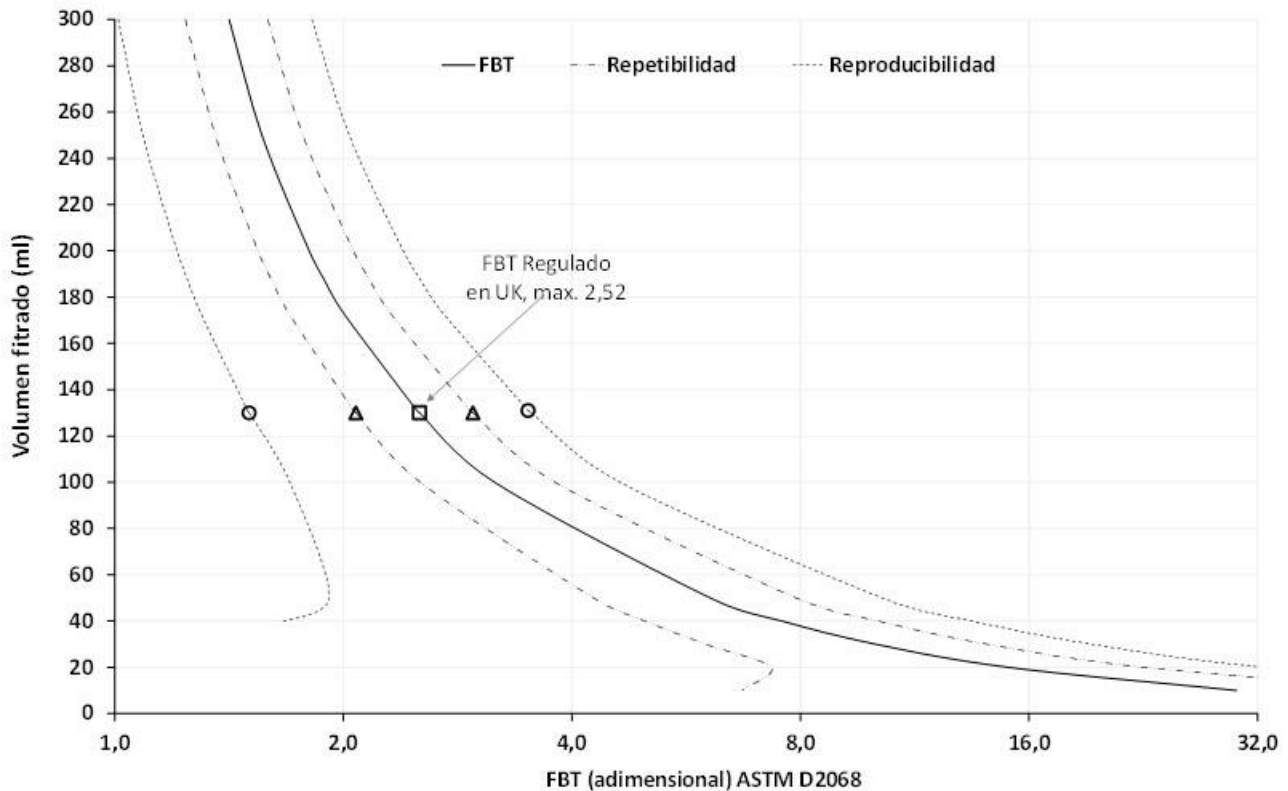


Figura 2. Rangos de repetibilidad y reproducibilidad de acuerdo a método ASTM D2068. Los símbolos indican un ejemplo de FBT a 2,52.

Para la determinación de la contaminación total (CT), se empleó la norma EN 12662-08 en el presente estudio, ya que el Comité Técnico 19 lo recomendó para biodiésel B100 (comunicación CT 19 2015-017). La norma EN 12662-08 tiene un rango de aplicabilidad corto, entre 6 mg/kg a 30 mg/kg y se permite una amplia reproducibilidad del 30 %. Posiblemente como consecuencia de esto, los estudios de calidad realizados entre 2014 y diciembre de 2018 por el Instituto de Estudios Interlaboratorios-IIS [41] han identificado resultados problemáticos o no concluyentes en las evaluaciones de CT, que han sido realizadas por muchos laboratorios.

Por estas razones, se sugiere que las precisiones actuales de los métodos CSFT, FBT y CT se mejoren significativamente.

3.3. Preparación de muestras

Se prepararon veintisiete muestras de B100* (DB100 dopadas con EGL, MGS y Na con tres concentraciones diferentes de acuerdo con los niveles mostrados en la Tabla 4. Se deberá tener presente que cada una de estas muestras de B100* cumplió con los estándares de calidad de combustible B100.

Tabla 4. Niveles de concentración de EGL, MGS y Na dopados a DB100.

Contaminante	Nivel			Notas
	1	2	3	
MGS (% m/m)	0	0,1	0,4	Las normas actuales de calidad del combustible B100 en algunos países se basan en la norma EN 14214: 2008 (EN 14214: 2008, 2010) pero aún no en la versión actual de esta norma (EN 14214: 14). En la norma EN 14214: 2008, el contenido máximo total de monoglicéridos fue del 0,8 % (m/m), lo que podría permitir hasta el 0,4 % (m/m) de MGS en biodiésel de palma.
Na* (ppm)	0	3	5	En la actual norma EN 14214: 2014 , el contenido total máximo de Na es de 5 ppm, que también está permitido en la norma ASTM D6751: 2018. Una concentración de 3 ppm y 5 ppm de sodio son equivalentes a 38 ppm y 58 ppm de jabones de sodio, respectivamente.

EGL (mg/kg)	0	10	20	A pesar de la insolubilidad de los EGL en B100, 20 mg/kg estarían por debajo de 24 mg/kg de TC regulado por la norma EN 14214: 2014 actual.
-------------	---	----	----	---

* Agregado como oleato de sodio y palmitato de sodio (en pesos equivalentes).

Se prepararon 2,5 l de cada muestra de B100*. Tal volumen fue suficiente para medir FBT (350 ml), CSFT (300 ml) por duplicado y CT (800 ml) solo una vez. Los MGS se añadieron a DB100 mediante calentamiento (90 °C) hasta la solubilidad total. Los EGL y Na se añadieron a DB100 tomando como referencia los procedimientos reportados por Pfalzgraf *et al.* [7], [42]. En las muestras dopadas con MGS de 0,4 % (m/m), se observaron muchas partículas (como escamas) antes de las pruebas FBT, CSFT y CT, lo que quizás podría ser una razón suficiente para descartarlas desde el punto de vista técnico. Con 5 ppm de Na y 20 mg/kgde EGL se evidenciaron pocas partículas, pero no en todos los demás casos.

Adicionalmente se prepararon cincuenta y cuatro mezclas de biodiésel-diésel (10% v/v) a partir de B100* con "Diésel A" y "Diésel B", que se denominaron B10-A* y B10-B*, respectivamente.

Los parámetros FBT, CSFT y CT se midieron a las 27 muestras de B100*. Solo se realizaron pruebas de FBT a las 54 muestras de B10-A* y B10-B*. Antes de medir FBT, CSFT y CT, las muestras las almacenamos a temperatura ambiente (22 °C) durante dos días. A continuación se presentan algunos detalles sobre las configuraciones experimentales y los materiales utilizados (Figura 3, Figura 4, Figura 5).

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

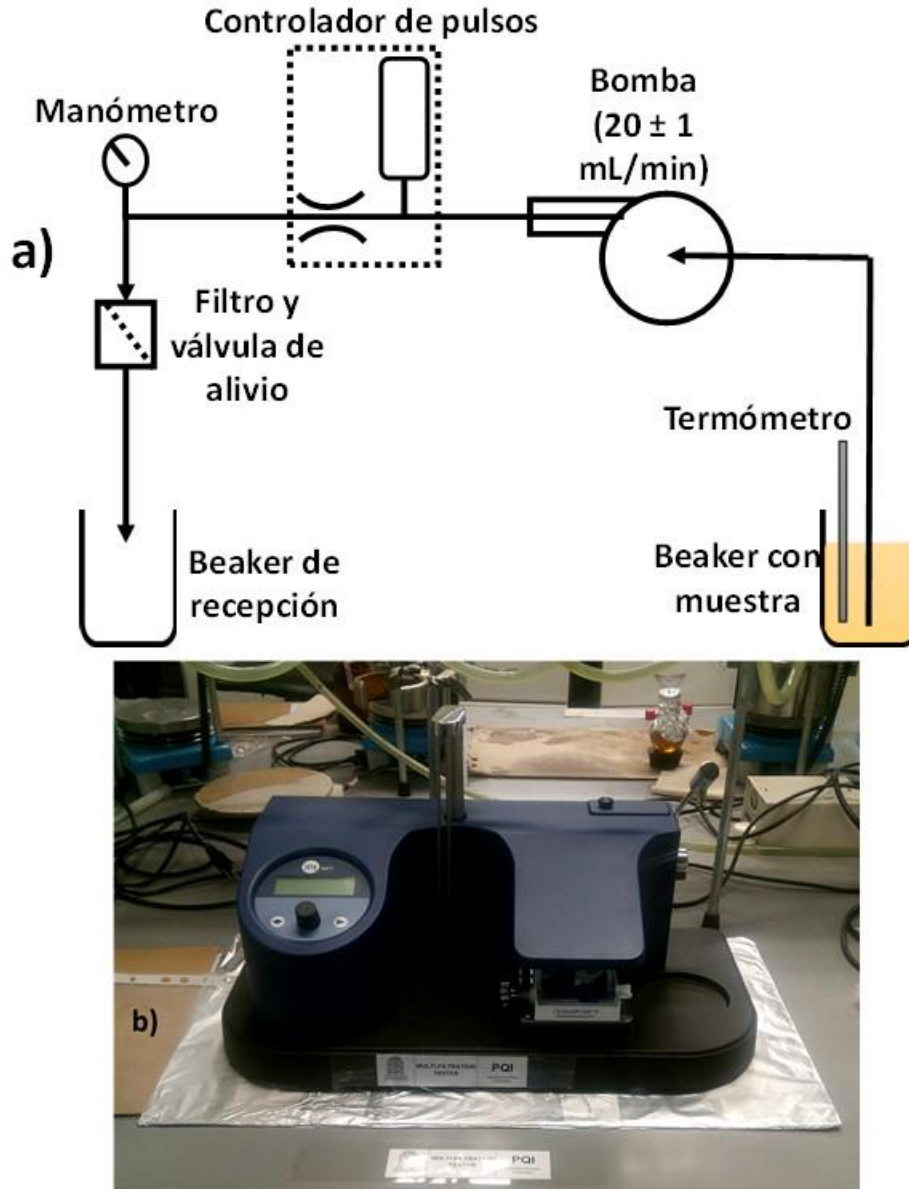


Figura 3. a) Diagrama de flujo del test de filtración (ASTM D2068); b) Fotografía del equipo y montaje FBT.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

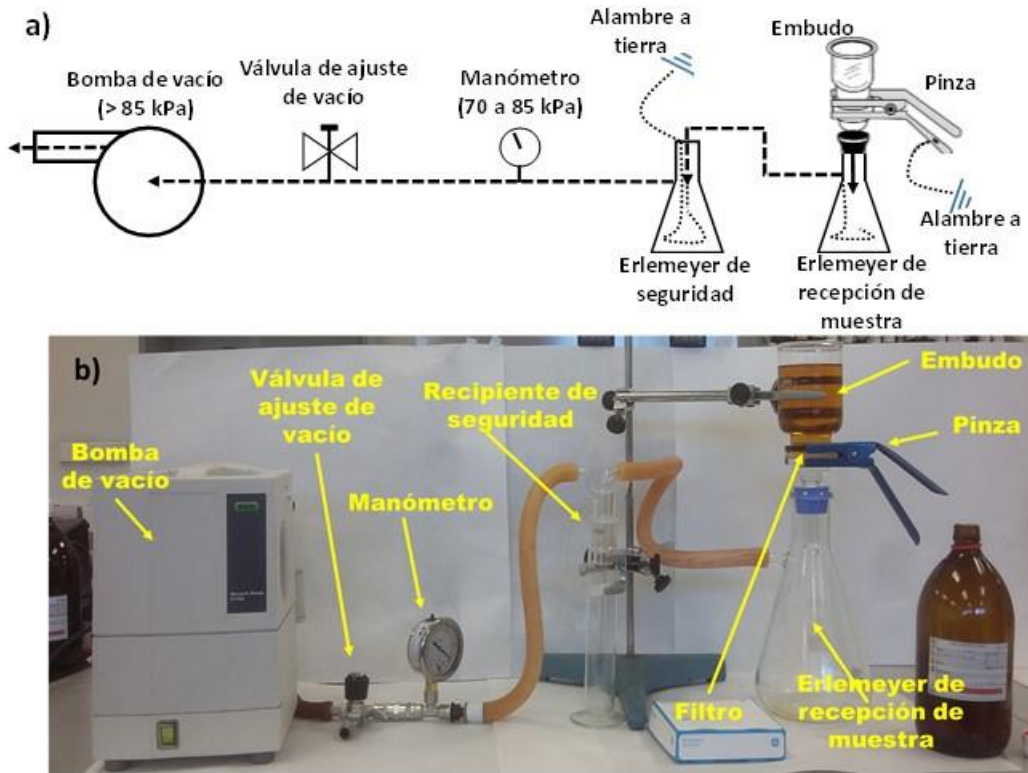


Figura 4. a) Diagrama de flujo del test de filtración (ASTM D7501); b) Fotografía del equipo y montaje CSFT.

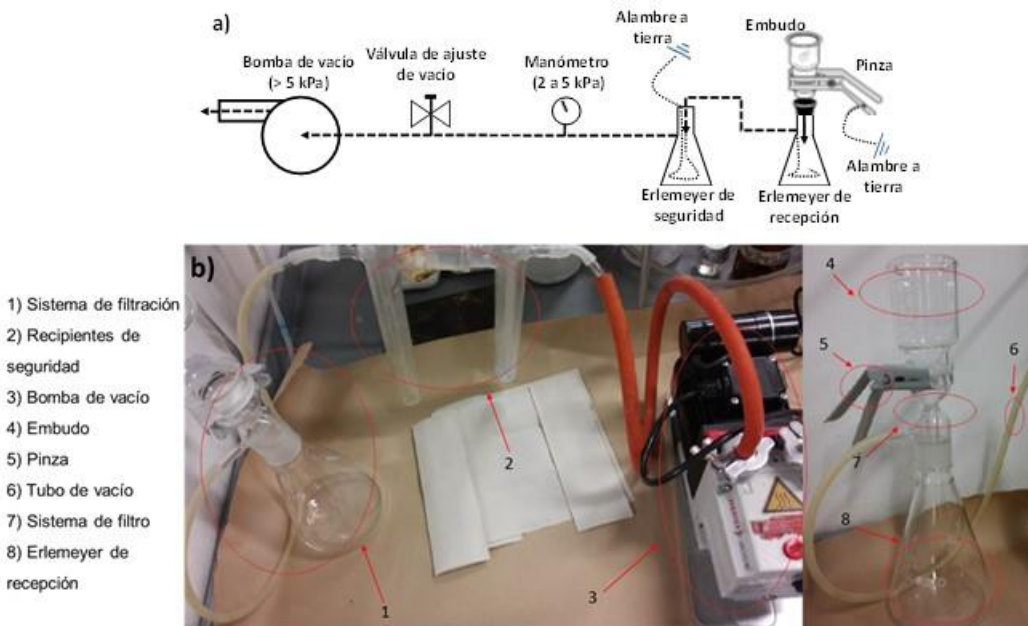


Figura 5. a) Diagrama de flujo del test de filtración (EN 12662); b) Fotografía del equipo y montaje CT.

4. RESULTADOS AND DISCUSIÓN

4.1. Resultados FBT, CSFT y CT de muestras B100*

La Figura 6 muestra los resultados de FBT para B100*. FBT fue 1,04 para la muestra de DB100 sin contaminantes, lo que significa que tiene buenas propiedades de flujo [7]. Después de que los contaminantes se añadieron a DB100, los resultados de FBT no se vieron afectados por los EGL de hasta 10 mg/kg. Sin embargo, los resultados de FBT se vieron afectados significativamente cuando se agregaron 20 mg/kg (Figura 6). Por lo tanto, dichos resultados fallarían en la prueba FBT, de acuerdo con el criterio propuesto por Lee *et al* [7], ya que sus resultados fueron superiores a 1,41.

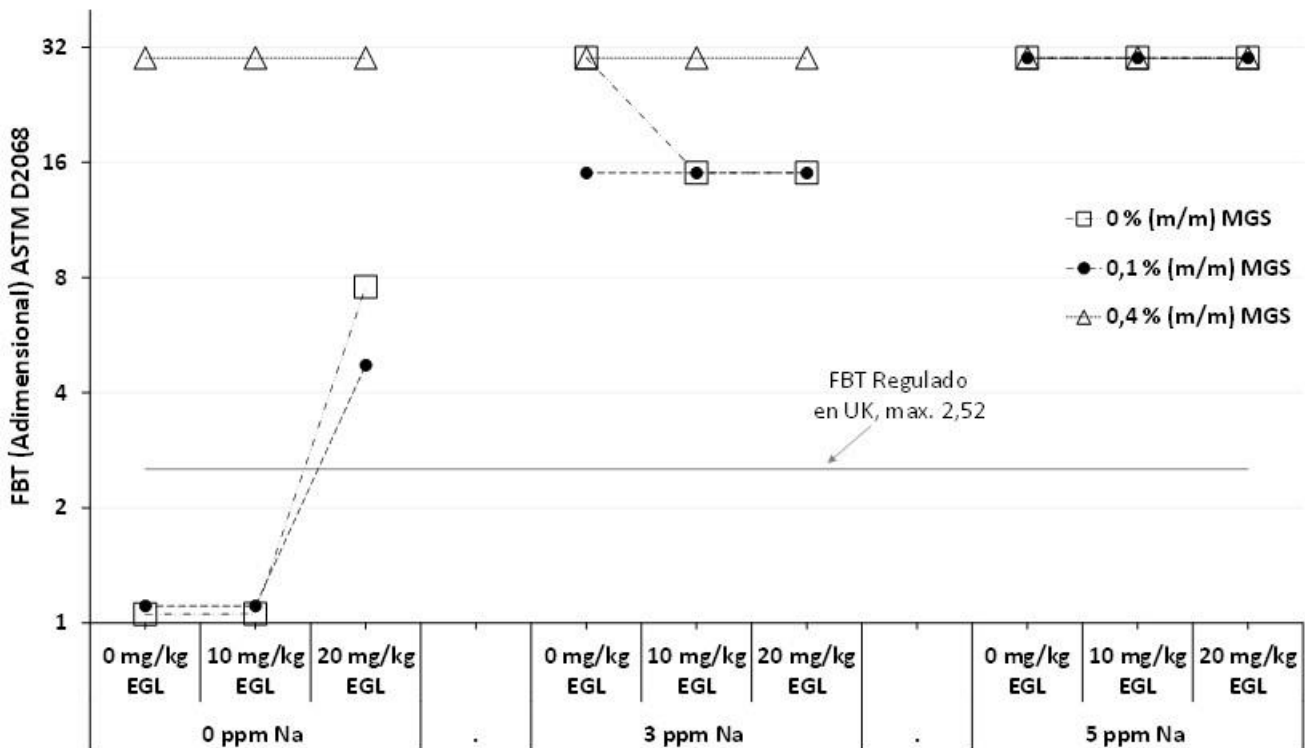


Figura 6. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de B100*.

Los EGL hasta 10 mg/kg en combinación con los MGS de hasta 0,1 % (m/m) no afectaron los resultados de FBT, por lo tanto, no fallarían la prueba de FBT, ya que los valores estaban por debajo de 1,41. Sin embargo, todas las demás combinaciones de EGL con MGS y Na tuvieron un efecto negativo y presentaron resultados FBT superiores a 6,2, por lo tanto, fallarían la prueba FBT. Los resultados de FBT se vieron muy afectados por los MGS al 0,4 % (m/m). Las combinaciones de MGS con 3 ppm y 5 ppm de Na afectaron altamente los resultados de FBT. Las muestras de DB100 dopadas con Na afectaron los resultados de FBT en todas sus concentraciones, tanto individualmente como sinérgicamente con EGL y MGS.

El tiempo de CSFT para DB100 sin contaminantes fue de 117 s. Los EGL tanto en 10 mg/kg como en 20 mg/kg afectaron el tiempo de CSFT Figura 7, pero en estos casos, cumplieron los límites de ASTM D6751

para combustibles de biodiésel grado 1-B y grado 2-B respectivamente y se obtuvieron resultados similares con las mismas concentraciones de EGL en combinación con MGS a 0,1 % (m/m). Todas las demás combinaciones de EGL con MGS y Na tuvieron un efecto negativo en los resultados de CSFT. Las EGL en combinación con 0,4 % (m/m) de MGS resultaron en tiempos CSFT por debajo de 360 s, cumpliendo así el límite CSFT de ASTM D6751. Los tiempos de CSFT disminuyeron en 3 ppm de Na. Estos resultados podrían explicarse porque estos niveles de MGS y jabones de Na proporcionaron un cierto efecto tensoactivo. Además, la precisión limitada del método ASTM D7501 podría contribuir a estos resultados. El mayor nivel de Na aumentado a DB100 (5 ppm) tuvo el efecto más negativo en los resultados de CSFT, tanto individual como sinérgicamente con EGL y MGS. Se identificó que los resultados de CSFT y FBT siempre se vieron afectados por 0,4 % (m/m) de MGS independientemente de su sinergia con EGL y Na (Figura 6 y Figura 7). Por lo tanto, se espera que un biodiésel de palma comercial, que cumpla con el estándar B100, pero con un contenido total de monoglicéridos del 0,8 % (m/m), induzca efectos negativos en su FBT o CSFT. En general, otros combustibles de biodiésel altamente saturados (como el biodiésel de sebo) podrían tener problemas similares en los resultados de CSFT y FBT si su contenido total de monoglicéridos se acerca al límite máximo (0,7 % en Europa y 0,8 % en otros países). En cambio, FAMEs insaturada como el biodiésel de soja, con un contenido total de monoglicéridos cercano al límite superior de 0,8 % (m/m), que probablemente solo tendría un contenido de monoglicéridos saturados de 0,10-0,12 % (m/m), no se espera que cause problemas de filtrabilidad [25]

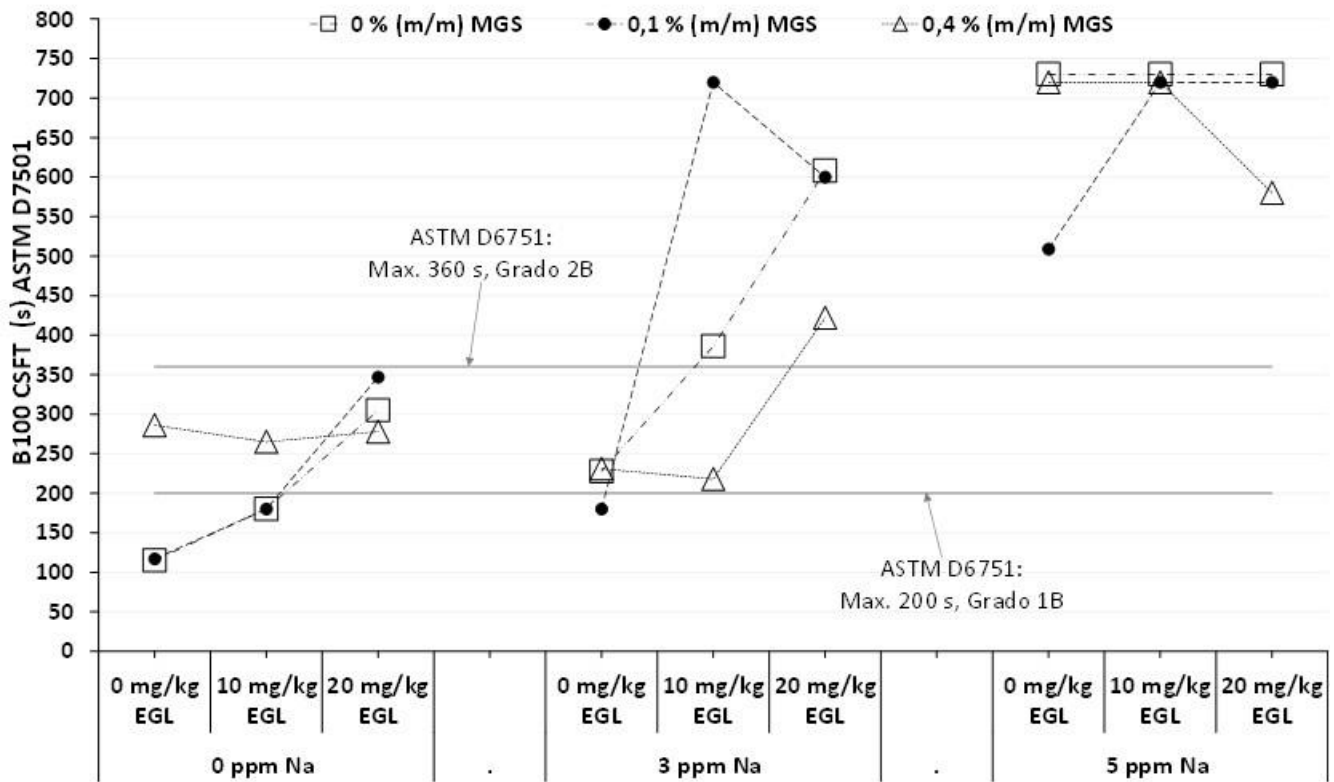
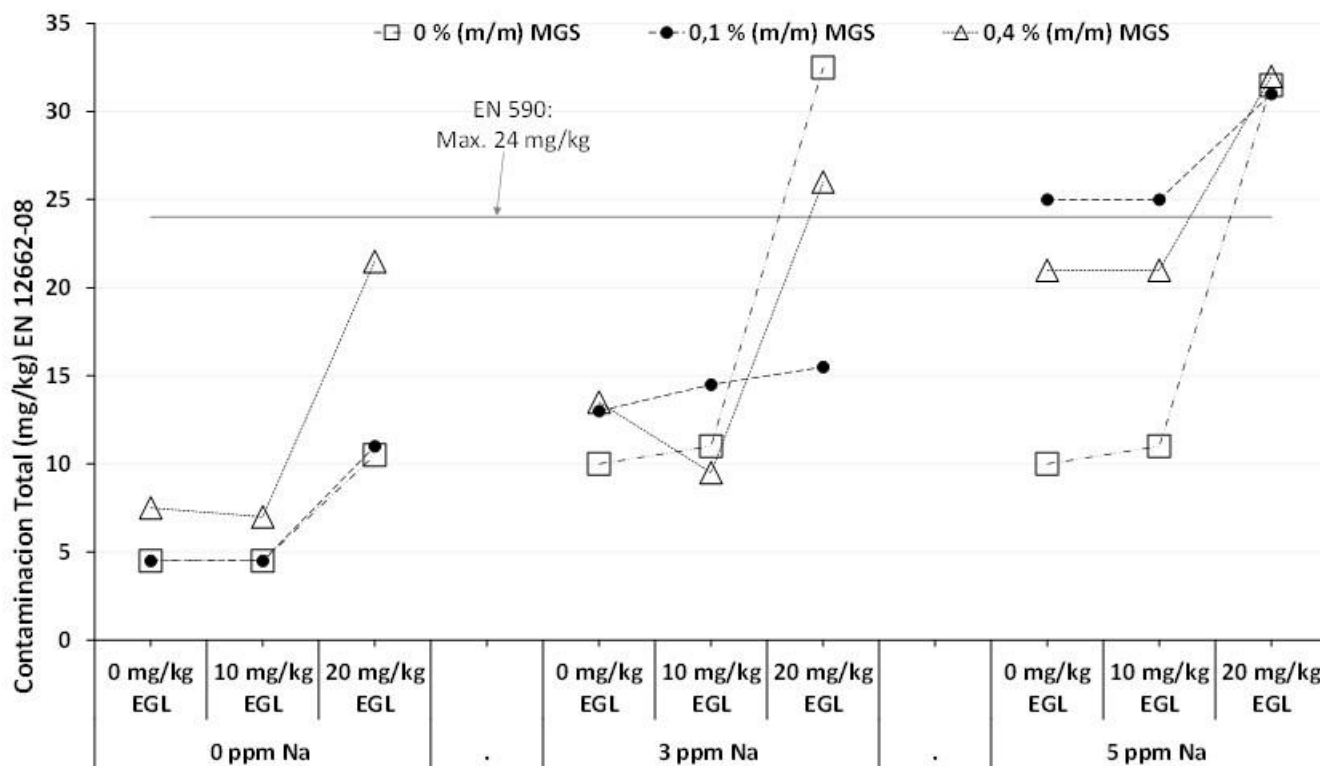


Figura 7. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en CSFT de B100*.

Los resultados de la contaminación total de B100* se presentan en la Figura 8. La contaminación total para DB100 fue de 4,5 mg/kg. Los EGL de hasta 10 mg/kg no parecen afectar los resultados de CT, ni individualmente ni sinérgicamente con MGS y Na. Sin embargo, el contenido de EGL de 10 mg/kg a 20 mg/kg parece tener un pequeño aumento en el valor de CT, tanto individualmente como en combinación con MGS y Na.

**Figura 8.** Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en CT de B100*

No se obtuvieron aumentos proporcionales de los valores de CT con EGL, MGS y jabones de sodio añadidos a DB100 (Figura 8). Por lo tanto, se lograron resultados no concluyentes, lo que podría explicarse porque la cinética de cristalización y la solubilidad, a la concentración de tales compuestos en B100 comercial, todavía no se comprenden bien. Además, la precisión limitada del método EN 12662-08 podría contribuir a resultados tan poco concluyentes.

4.2. Resultados FBT de mezclas B10-A* y B10-B*

Los resultados de FBT para 27 muestras de B10-A* los presentamos en la Figura 9, mientras que para B10-B*, los resultados se presentan en la Figura 10.

Los resultados de FBT para B10-A* y B10-B* sin contaminantes fueron 1,20 y 1,15 respectivamente. En la mayoría de los casos, los resultados de FBT con B10-A* mostraron valores más altos que B10-B*. Esto

sugiere que el tipo de combustible diésel mezclado con B100 también podría tener una importancia menor sobre los resultados de FBT.

El FBT de las muestras B10-A* y B10-B* no se vio afectado por los EGL de hasta 10 mg/kg y los contenidos de MGS de hasta el 0,1 % (m/m), mientras que los contenidos más altos de estos contaminantes tuvieron un efecto negativo, tanto individual como sinérgicamente (Figura 9 y Figura 10). En todos los casos, las mezclas de biodiésel-diésel de los combustibles DB100 dopados con Na tuvieron un efecto negativo.

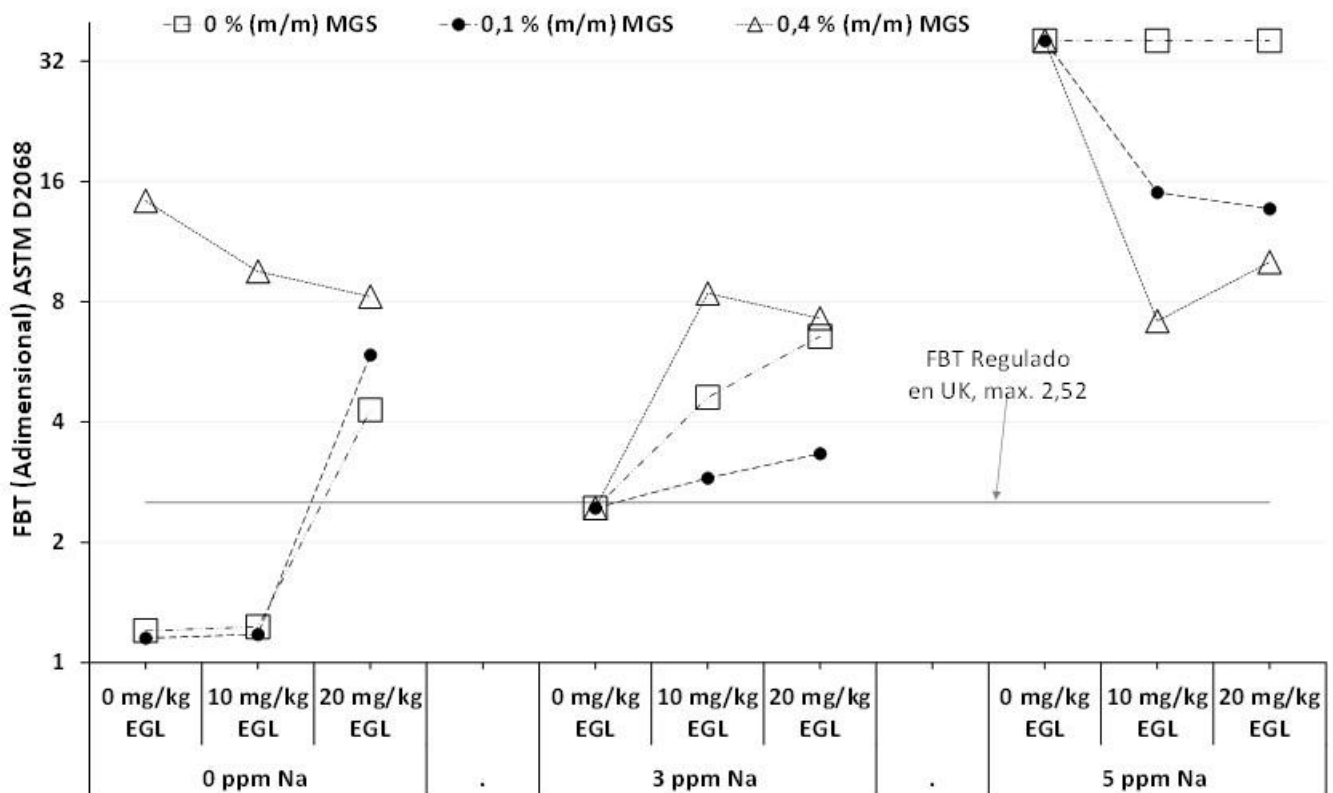


Figura 9. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de DB10-A*

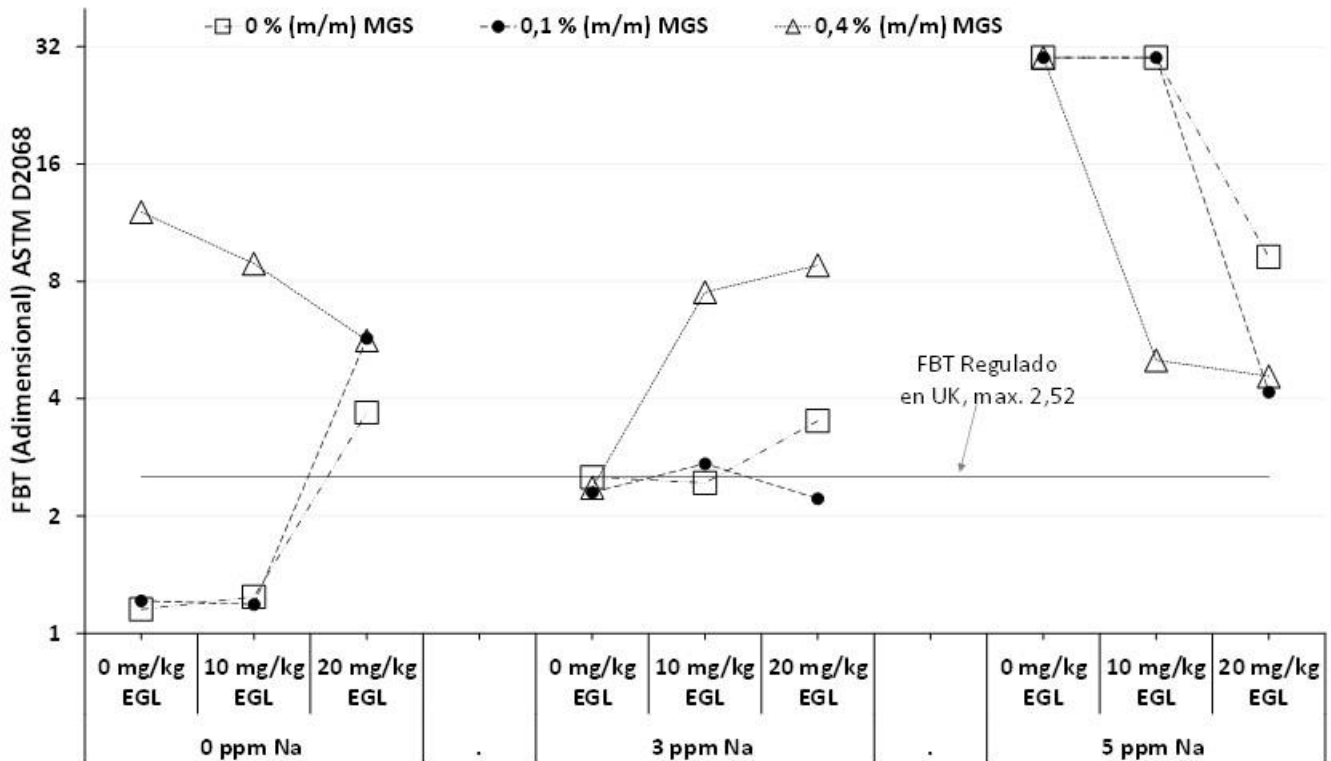


Figura 10. Efectos de MGS, EGL jabones de sodio en FBT de DB10-B*

Los MGS de hasta 0,1 % (m/m) en combustibles de biodiésel saturados o insaturados podrían ser un buen punto de referencia para la futura regulación de B100 y mezclas de biodiésel-diésel sobre la capacidad de filtrado y las propiedades de flujo en frío, ya que dicho valor no afectó la capacidad de filtrado de FBT y CSFT propiedades de B100. Además, de acuerdo con la literatura [12], los MGS superiores al 0,01 % (m/m) en mezclas de biodiésel-diésel pueden ser particularmente propensos a la obstrucción inesperada del filtro por encima del punto de nube medido. Por lo tanto, el contenido de biodiésel saturado en mezclas de biodiésel-diésel podría requerir más restricción que el contenido de combustibles de biodiésel insaturado. En estos casos, también debe revisarse la precisión de los métodos para medir el contenido de monoglicéridos saturados y totales en combustibles de biodiésel saturados e insaturados. A pesar de que los EGL de hasta 10 mg/kg tuvieron algún impacto en los resultados de CSFT para B100*, dicho valor no pareció afectar los resultados de FBT respectivos en muestras de B100* y B10*. Estos resultados diferentes entre las pruebas FBT y CSFT podrían explicarse porque en la prueba CSFT con B100*, las muestras se enfrían durante 16 h antes de la filtración. Por lo tanto, los métodos CS-FBT y CFBT mejorados podrían ser una buena alternativa en lugar del método FBT simple sin enfriamiento previo.

Según los resultados de FBT con B100*, B10-A* y B10-B*, las mezclas comerciales de diésel-biodiésel pueden tener problemas de filtración causados por altos contenidos de MGS, Na y EGL en un B100,

incluso si permanecen bajo estándares actuales de calidad. Por lo tanto, los países que pueden usar combustibles de biodiésel altamente saturados mezclados con combustibles diésel, deben reducir el contenido de MGS a menos del 0,4 % (m/m) en sus regulaciones B100. Además, las futuras regulaciones de B100 deberían reducir el contenido permitido de sodio por debajo de 3 ppm. Tal límite bajo probablemente requeriría mejorar la precisión del método EN 14108. En el caso del contenido de EGL en B100, podría limitarse a un máximo de 10 mg/kg, aunque esto no es fácil de cumplir para las tecnologías de producción B100 obsoletas. Para este bajo contenido de EGL, la precisión del método analítico también debe revisarse. Por estas razones, los requisitos de B100 deben ajustarse en los contenidos de MGS, Na y EGL.

5. CONCLUSIONES

Bajo las condiciones de ensayos específicos y la configuración experimental utilizada en este trabajo, se puede concluir lo siguiente:

- Se espera que los altos contenidos de monoglicéridos saturados (MGS), jabones de sodio (Na) y esterilglucósidos libres (EGL) en combustibles de biodiésel (B100), incluso si cumplen con los requisitos estándar actuales, causen problemas de filtrabilidad en B100 y también en biodiésel-diésel mezclas. En países donde se usan biodiésel altamente saturados para mezclarlos con combustible diésel, se recomienda limitar el contenido de monoglicéridos saturados de B100 a valores menores del 0,4 % (m/m), además de limitar el contenido total de monoglicéridos también. MGS hasta 0,1 % (m/m) en B100 puede ser un buen punto de referencia para la futura regulación en B100 y las mezclas de biodiésel-diésel con respecto a la filtrabilidad y las propiedades de flujo en frío. En estos casos, también debe revisarse la precisión de los métodos para medir el contenido de monoglicéridos saturados y totales en combustibles de biodiésel saturados e insaturados.
- Las futuras regulaciones de B100 deberían reducir el contenido de Na por debajo de 3 ppm, ya que este valor mostró un efecto negativo sobre las propiedades de filtración del combustible biodiésel y las mezclas de biodiésel-diésel. Además, los EGL deberían limitarse a un contenido máximo de 10 mg/kg a pesar de que este límite no es fácil de cumplir para las tecnologías obsoletas de producción de biodiésel. Estos valores recomendados inducirían reducciones drásticas en los problemas de filtración en biodiésel y mezclas de biodiésel-diésel.
- Los métodos y regulaciones estándar B100 actuales en todo el mundo no aseguran buenas propiedades de filtración, lo que podría causar la obstrucción del filtro de combustible. Como ya se hizo en algunos países (EE. UU., Reino Unido, Australia y Nueva Zelanda), se deben tomar algunas medidas de protección en países con climas fríos o moderados, como incluir al menos una de las especificaciones de filtración, como *filter blocking tendency* (FBT) y/o *cold soak filtration test* (CSFT) para biodiésel y mezclas de biodiésel/diésel. Sin embargo, como se demostró en este trabajo, los métodos actuales de FBT y/o CSFT deben revisarse y mejorarse previamente.

- Se deben buscar mejoras en la precisión de los métodos FBT, CSFT) y contaminación total (CT). En el caso del método FBT regulado actualmente en biodiésel y mezclas de biodiésel-diésel y el método CSFT en biodiésel, los valores máximos deben limitarse a 1,41 y 200 s respectivamente. Los valores por debajo de estos límites sugeridos, junto con una precisión aceptable de los métodos mencionados, garantizarían una buena capacidad de filtración y podrían evitar la obstrucción prematura del filtro en los motores diésel.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Tabatabaei and M. Aghbashlo, "Biodiésel Production and Consumption: Life Cycle Assessment (LCA) Approach," in *Biofuel and Biorefinery Technologies*, Karaj, 2019, p. 239.
- [2] The European Parliament and the Council of the European Union, "Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources," *Off. J. Eur. Union*, vol. 61, no. L 328, 2018.
- [3] J. Van Gerpen, "Cold Soak Filtration Test," *Biodiésel TechNotes*, no. TN #19, p. 3, 2015.
- [4] A. S. Fersner and J. M. Galante-Fox, "Biodiésel Feedstock and Contaminant Contributions to Diésel Fuel Filter Blocking (2014-01-2723)," *SAE Int.*, p. 9, 2014.
- [5] Infineum, "Improving diésel filterability," 2016. [Online]. Available: <https://www.infineuminsight.com/articles/fuels/improving-diésel-filterability/>. [Accessed: 05-May-2019].
- [6] European Committee for Standardization, "CEN/TR 16982-Diésel blends and fuels-Cold filterability issues," 2016. .
- [7] Lee et al, "US 2007/0151146 A1, Processes of Producing Biodiésel and Biodiésel Produced Therefrom," 2007.
- [8] European Committee for Standardization, "CEN/TR 16884-Automotive fuels - Diésel fuel - Cold operability testing and fuel performance correlation," 2016. .
- [9] Coordinating Research Council, "CRC-671-Diésel Fuel Low Temperature Operability Guide," 2016.
- [10] R. Dunn, "Cold flow properties of biodiésel: A guide to getting an accurate analysis," *Biofuels*, vol. 6, no. 1–2, pp. 115–128, 2015.
- [11] Coordinating Research Council, "CRC-650-Biodiésel Blend Low-Temperature Performance Validation," 2008.
- [12] G. Chupka, L. Fouts, J. Lennon, T. Alleman, D. Daniels, and R. McCormick, "Saturated monoglyceride effects on low-temperature performance of biodiésel blends," *Fuel Process. Technol.*, vol. 118, pp. 302–309, 2014.
- [13] ASTM International, *D2068-Standard Test Method for Determining Filter Blocking Tendency FBT*. 2017, p. 10.
- [14] Energy Institute, "IP 387: Determination of filter blocking tendency | EI - Publishing," 2017. [Online]. Available: <https://publishing.energyinst.org/topics/fuel-quality-and-control/ip-test-methods/ip-387-determination-of-filter-blocking-tendency>. [Accessed: 13-Feb-2019].
- [15] ASTM International, "D7501-18-Standard Test Method for Determination of Fuel Filter Blocking

- Potential of Biodiésel (B100) Blend Stock by Cold Soak Filtration Test -CSFT-," pp. 1–6, 2012.
- [16] British Standards Institution [BSI], "BS EN 590-2013+A1-Automotive fuels - Diésel - Requirements and test methods." p. 22, 2017.
- [17] New Zealand Government, "Engine Fuel Specifications Regulations 2011," 2011.
- [18] Australian Government, "Fuel Standard (Automotive Diésel) Determination 2001," *Fed. Regist. Legis.*, 2001.
- [19] ASTM International, *D6751-18-Standard Specification for Biodiésel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate*. 2018, p. 11.
- [20] Stanhope-seta, "Diésel filterability issues," 2016. [Online]. Available: http://www.stanhope-seta.co.uk/SSL_Downloads/Diésel_Filterability.pdf. [Accessed: 05-May-2019].
- [21] Energy Institute, "IP 618: Determination of cold filter blocking tendency | EI - Publishing," 2017. [Online]. Available: <https://publishing.energyinst.org/topics/fuel-quality-and-control/ip-test-methods/ip-618-determination-of-cold-filter-blocking-tendency>. [Accessed: 13-Feb-2019].
- [22] M. Lapuerta, J. Rodríguez-Fernández, D. Fernández-Rodríguez, and R. Patiño-Camino, "Cold flow and filterability properties of n-butanol and ethanol blends with diésel and biodiésel fuels," *Fuel*, vol. 224, pp. 552–559, 2018.
- [23] Coordinating Research Council, "CRC-656-Biodiésel Blend Low-Temperature Performance Validation," 2010.
- [24] L. Pfalzgraf, I. Lee, J. Forster, and G. Poppe, "Effect of minor components in soy biodiésel on cloud point and filterability," *Int. News Fats, Oils Relat. Mater.*, vol. 18, no. 4, pp. 17–21, 2007.
- [25] G. Chupka, L. Fouts, and R. McCormick, "Effect of low-level impurities on low-temperature performance properties of biodiésel," *Energy Environ. Sci.*, no. 9, pp. 8734–8742, 2012.
- [26] V. Plata, P. Gauthier-Maradei, and V. Kafarov, "Influence of minor components on precipitate formation and filterability of palm oil biodiésel," *Fuel*, vol. 144, pp. 130–136, 2015.
- [27] L. Jolly, K. Kitano, S. I., S. W., and B. W., "A Study of Mixed-FAME and Trace Component Effects on the Filter Blocking Propensity of FAME and FAME Blends (2010-01-2116)," *SAE Int.*, p. 13, 2010.
- [28] S. Lopes, D. Conran, and M. Russell, "Effectiveness of Cold Soak Filtration Test to Predict Precipitate Formation in Biodiésel (2011-01-1201)," *SAE Int.*, no. February 2010, p. 11, 2011.
- [29] R. Dunn and M. Bagby, "Low-temperature properties of triglyceride-based diésel fuels: Transesterified methyl esters and petroleum middle distillate/ester blends," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, no. 8, pp. 895–904, 1995.
- [30] R. Dunn, "Effects of minor constituents on cold flow properties and performance of biodiésel,"

Prog. Energy Combust. Sci., vol. 35, no. 6, pp. 481–489, 2009.

- [31] A. Richardson, "Patent-US2251692A-Preparation of monoglycerides," 23-Mar-1941.
- [32] ASTM International, *D6584-18-Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiésel Methyl Esters by Gas Chromatography*. 2018, p. 9.
- [33] T. Murui and Y. Siew, "Effect of refining process on the content of sterylglucosides and alcohols in palm oil," *J. Japan Oil Chem. Soc.*, vol. 46, no. 6, pp. 683–686, 1997.
- [34] P. Bondioli, N. Cortesi, and C. Mariani, "Identification and quantification of steryl glucosides in biodiésel," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 2, pp. 120–126, 2008.
- [35] V. Van Hoed, N. Zyaykina, W. De Greyt, J. Maes, R. Verhé, and K. Demeestere, "Identification and occurrence of steryl glucosides in palm and soy biodiésel," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, no. 8, pp. 701–709, 2008.
- [36] V. Plata, P. Gauthier, A. Romero, V. Kafarov, and E. Castillo, "Characterization of insoluble material isolated from Colombian palm oil biodiésel," *Biomass and Bioenergy*, vol. 74, pp. 6–4, 2015.
- [37] J. Van Gerpen, B. He, and K. Duff, "Measurement and Control Strategies for Sterol Glucosides To Improve Biodiésel Quality – National Institute for Advanced Transportation Technology: Final Report KLK759," 2011.
- [38] H. Tang, R. De Guzman, S. Salley, and K. Simon, "Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiésel," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 87, no. 3, pp. 337–345, 2010.
- [39] British Standards Institution [BSI], "BS EN 16934 Automotive fuels and fat and oil derivatives - Determination of steryl glycosides in fatty acid methyl ester (FAME) - Method by GC-MS with prior purification by SPE," vol. 44, no. 0, 2016.
- [40] ASTM International, "Research Report : D02-1672 Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D7501- 09 , Determination of Fuel Filter Blocking Potential of Biodiésel (B100) Blend Stock by Cold Soak Laboratory Filtration," 2009.
- [41] Institute for Interlaboratory Studies, "IIS," 2018. [Online]. Available: http://www.iisnl.com/institute_profile_pagina.php.
- [42] L. Pfalzgraf, I. Lee, J. Forster, and G. Poppe, "Effect of minor components in soy biodiésel on cloud point and filterability," *Int. News Fats, Oils Relat. Mater.*, vol. 18, no. SUPPL. 4, pp. 17–21, 2007.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO EN EQUIPO DE FILTRABILIDAD MÓVIL

TESIS DOCTORAL

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS
MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

1 8 0 3

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	3
2. INTRODUCCIÓN	4
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
3.1. Materiales.....	8
3.2. Evaluación de filtrabilidad en EFM.....	8
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	9
4.1. Caracterización de combustibles y esterilglucósidos.....	9
4.2. Evaluación de EGL en sistema de filtración.....	12
5. CONCLUSIONES.....	16
6. BIBLIOGRAFÍA.....	18

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Equipo de Filtrabilidad de PSA [2].	4
Figura 2. Equipo de Filtrabilidad de INFIENUM [2], [4].	5
Figura 3. Equipo de Filtrabilidad de DAIMLER [2], [4].	6
Figura 4. Equipo CEN/TC19 WG 24 de Filtrabilidad de estudio 2019 [1].	7
Figura 5. Esquema del banco de filtrabilidad [3].	8
Figura 6. CSTF de biodiésel empleados B100 A y B100 B.	11
Figura 7. FBT de combustibles evaluados.	12
Figura 8. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a temperatura a 25 °C y rampa de frío vs la estimación de km recorridos con EMF.	13
Figura 9. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a temperatura a 25 °C y rampa de frío vs la estimación de tiempo de funcionamiento con EFM.....	14
Figura 10. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a T ambiente y rampa de frío vs la estimación de km recorridos con Equipo de Filtrabilidad Móvil.....	16

CONTENIDO DE TABLAS

Tabla 1. Pruebas de filtrabilidad en EFM	9
Tabla 2. Propiedades diésel B0 E.....	9
Tabla 3. Propiedades biodiésel B100 A y B100 B.	10

1. RESUMEN

Se realizó una etapa experimental en un equipo de filtración móvil-EFM perteneciente al grupo de investigación Combustibles y Motores de Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Castilla de la Mancha. El EFM, fue diseñado y construido con la finalidad de conocer la capacidad de filtrado en condiciones próximas a las reales de un automóvil de diferentes tipos de biodiésel así como de sus mezclas con diésel convencional. El propósito es bombear el combustible a través de un circuito donde se le hace pasar por un filtro de automóvil para medir la diferencia de presiones del combustible entre la entrada y la salida del filtro y la temperatura del combustible en cada instante del ensayo. Para las evaluaciones con rampa de frío el EFM se ubica en una cámara de control de temperatura, la cual permite bajar hasta temperaturas del orden de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con estas medidas se puede detectar en qué instante de tiempo y a que temperatura se produce la obstrucción del filtro, dicho bloqueo se considera que ocurre cuando la diferencia de presiones (ΔP) entre la entrada y la salida sobrepasa los 0,7 bar. Algo muy importante del EFM son los retornos de combustible ya que normalmente la bomba de baja presión otorga un caudal en torno a 150 l/h y un vehículo consume una media de 8 l/h. Si se realiza un balance de caudales se puede observar que no todo lo que se bombea por el circuito de baja presión es inyectado en el motor sino que vuelve al depósito aproximadamente el 95 % del combustible. Para la decisión de cuanto combustible retorna al depósito de partida y cuanto iba a parar al depósito del residuo, el cual pretende simular el consumo del vehículo, se tuvo en cuenta un comportamiento extraurbano a 120 km/h de un automóvil diésel. Algunos fabricantes homologan una media de consumos de 6 l aproximadamente a los 100 km en automóviles con una potencia de 140 CV, esto en la realidad se incrementa en un 29 %, lo que implica un consumo final de 7,7 l aproximadamente a los 100 km que unido a una velocidad medida en ciclo extraurbano de 120 km/h resulta de un consumo de 9,2 l/h. Ese valor de consumo será el caudal que el EFM envíe al depósito de residuo. Además de las evaluaciones con rampa de frío, el EFM tiene la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente, cuyo modo fue empleado en los ensayos realizados en el marco de la presente tesis doctoral. La etapa experimental en el EFM consistió en evaluar la filtrabilidad de combustibles biodiésel y mezclas con diésel entre las que se incluyó una mezcla B10 preparada con un biodiésel con 50 ppm de EGL. Evaluamos comparativamente el efecto en la filtrabilidad del diésel sin biodiésel. La experimentación se realizó teniendo presente que normalmente un vehículo liviano diésel se recomienda cambiar el filtro cada 20.000 km y que el consumo puede ser de 0,077 l/km (0,0205 gal/km). Las conclusiones más importantes indicaron que: i) Un vehículo liviano (con filtro de 5 μm), que emplee un B10 preparado con un biodiésel que tenga hasta 50 ppm de EGL, podría presentar taponamiento prematuro de su filtro a temperatura ambiente, y logrando recorrer una distancia de 4000 km (o menos) o su equivalente de 33 h de funcionamiento aproximadamente; ii) Es necesario que la regulación futura del biodiésel pueda limitar el contenido de EGL; iii) El taponamiento prematuro en frío puede ser debida mayormente a los cristales formados de la fracción saturada del combustible; iv) Es cuestionable que la actual regulación de los combustibles diésel y biodiésel no evitan problemas de taponamiento de filtros ni en frío ni a temperatura ambiente; v) La mala filtrabilidad del biodiésel afectará la filtrabilidad de la mezcla que se pueda hacer con diésel.

2. INTRODUCCIÓN

En la literatura se presentan estudios de montajes para evaluar el efecto de las propiedades de flujo en frío en la filtrabilidad de los combustibles, los cuales han sido presentados por las empresas PSA, DAIMLER e INFINEUM. En 2019, bajo las directrices del CEN/TC19 WG 24, se llevó a cabo un estudio robusto [1] enfocado en mezclas B30 y también se empleó un banco de prueba. Tales estudios han sido evaluados buscando una estimación más rápida y eficiente de la operabilidad del vehículo a baja temperatura y de manera indirecta dar respuesta al efecto y fenómeno de cristalización de componentes que se pueden cristalizar y que están presentes en tales combustibles [2].

El equipo propuesto por PSA es presentado en la Figura 1, el cual consiste en un depósito de 4 l de combustible conectado a un sistema de bombeo a baja presión. Antes de comenzar el ensayo hay que pre-acocondicionar el combustible a 20 °C durante dos horas para estabilizar su temperatura, después se comienza a bajar la temperatura de la cámara siguiendo una rampa de -1 °C/min hasta -15 °C. A la vez que se comienza a enfriar la cámara se activa la bomba en intervalos de 10 min funcionando seguidos de 30 min de parada. Se considera el bloqueo del filtro a los 0,6 bar de diferencia de presiones entre la entrada y la salida. De estas pruebas se obtuvo que para un 7 % de contenido en volumen de biodiésel procedente de residuos ya se observaban problemas de filtrabilidad en frío [3]



Figura 1. Equipo de Filtrabilidad de PSA [2].

De manera similar a PSA, INFINEUM diseñó un equipo (Figura 2) para simular en frío el circuito de baja presión de un vehículo diésel. El montaje incluye una configuración de succión, colocando la bomba después del filtro. Para los ensayos se utiliza un solo depósito con 50 l de combustible que son enfriados gradualmente hasta $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h y después se mantiene la temperatura alcanzada durante 8 h. Para comenzar el test es necesario fijar el caudal de combustible que otorga la bomba en 80 l a la hora, y el combustible se comienza a recircular durante 4 h o en su defecto hasta que se bloquee el filtro cuando se alcanza una variación de presiones de 0,9 bar. Los resultados de los ensayos realizados mostraron también, al igual que PSA, que los problemas de obstrucción de filtros a baja temperatura ocurrían con un contenido en biodiésel del 7 % [3].

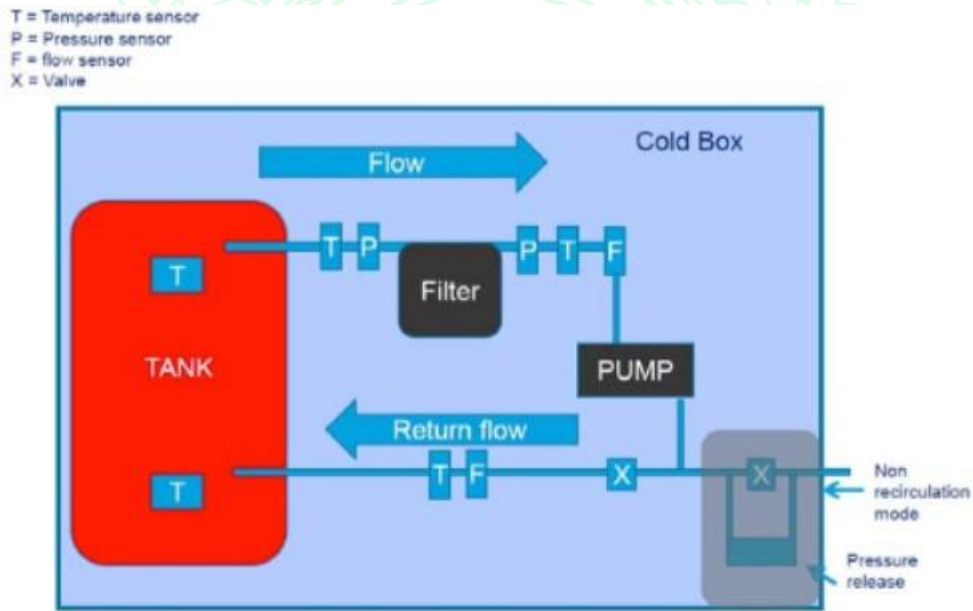


Figura 2. Equipo de Filtrabilidad de INFINEUM [2], [4].

Por otro lado, la configuración del equipo de DAIMLER es presentado en la Figura 3, en el cual se emplea un depósito de un modelo de automóvil con una bomba de baja presión dentro del mismo. La bomba está situada antes que el filtro y tras este se encuentra una bomba de alta presión, la cual no está conectada a inyectores ni a un *common-rail*, solo está retornando combustible hacia el depósito inicial.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

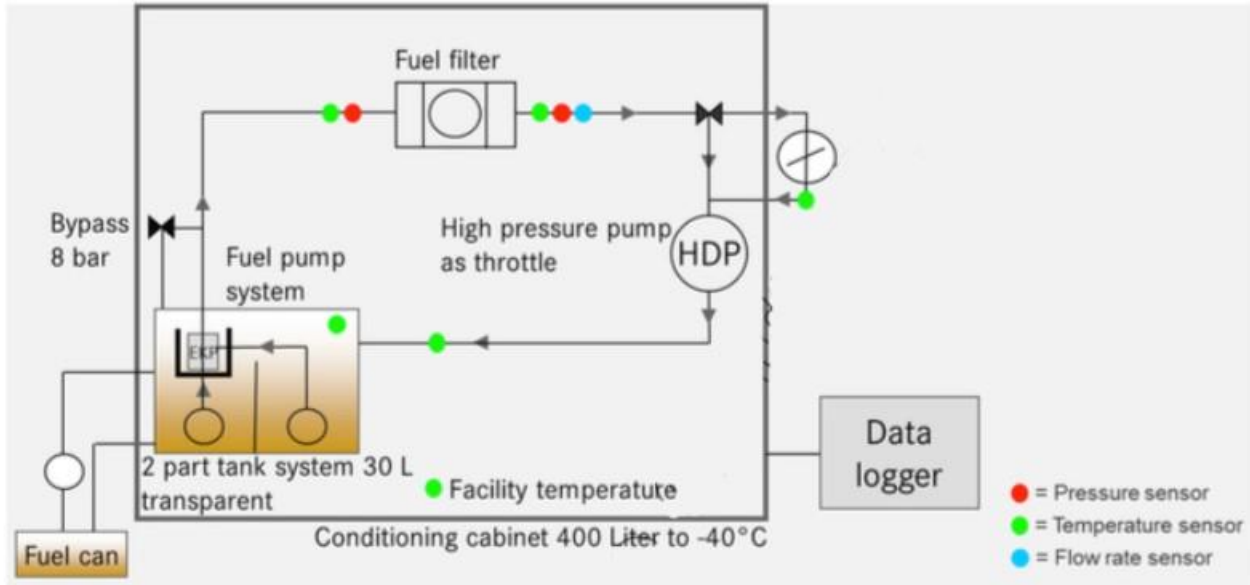


Figura 3. Equipo de Filtrabilidad de DAIMLER [2], [4].

Se emplean 30 l de combustible que se bombean en el sistema. Todos los elementos del circuito de combustible son pertenecientes a un modelo de automóvil. Este equipo, tiene la posibilidad de calentar el combustible antes de introducirlo a la bomba de alta presión, para que al retornar al depósito incrementa su temperatura o permita su calentamiento.. El procedimiento a seguir para la realización de los ensayos es el siguiente:

- 2 horas de enfriamiento hasta la temperatura objetivo (-8 °C), y luego pre-acondicionamiento durante 6 h a esa temperatura.
- Activación del sistema de bombeo hasta que la bomba de alta no reciba al menos 40 l a la hora.

En esta serie de ensayos no se observa la diferencia de presiones en el filtro, sino que se considera el fallo por la llegada de un caudal insuficiente de combustible para un correcto funcionamiento de la bomba de alta presión [3]

Por su parte en el estudio CEN/TC19 WG 24 [1] el banco de pruebas de filtración en frío (Figura 4) y relacionado con el desempeño del arranque del motor y la fase inactiva (ralentí).

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

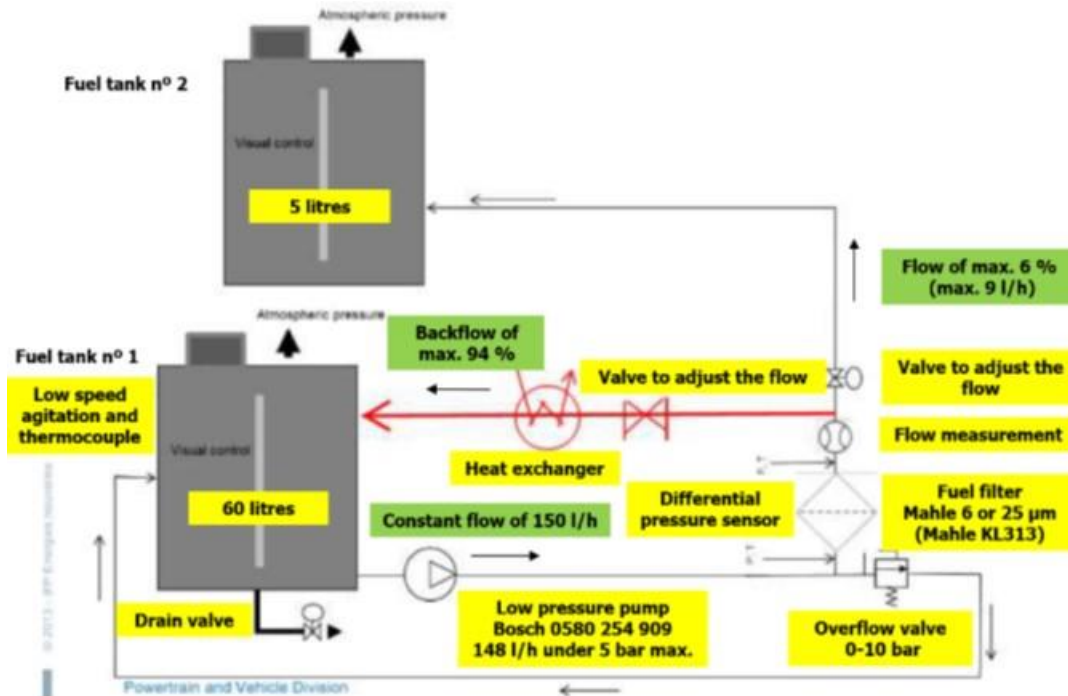


Figura 4. Equipo CEN/TC19 WG 24 de Filtrabilidad de estudio 2019 [1].

El equipo de filtrabilidad de combustible fue diseñado en la UCLM para simular la circulación de combustible en el circuito de combustible de un vehículo con piezas y funcionamiento lo más parecido posible a las soluciones de fabricantes de vehículos. La configuración consta de dos tanques de combustible. El tanque de combustible # 1 (Figura 4) de 60 l de combustible y se almacena dentro de una cámara de enfriamiento, mientras que el tanque de combustible # 2, es el tanque de destino al que se rechaza el combustible después de haber pasado por el filtro de combustible y se almacena fuera de la cámara de enfriamiento. El combustible en el tanque de combustible # 1 se agita constantemente durante la prueba para garantizar que el combustible se mantenga en un estado homogéneo de manera similar al efecto del movimiento del vehículo entre diferentes arranques.

Si bien ninguno de los sistemas de filtración anteriores ha sido diseñado para hacer evaluaciones a temperatura ambiente, si podrían ser empleados para tal fin. En tal sentido, los planteamientos del presente capítulo buscan demostrar la importancia de hacer las evaluaciones también a temperatura ambiente para evaluar componentes insolubles que causan problemas de filtrabilidad de los combustibles y biocombustibles tipo diésel.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Biodiésel: Se emplearon dos tipos de biodiésels de aceite y ácidos grasos de la industria de la palma, rotulados respectivamente como “B100 A” y “B100 B”.

Diésel petroquímico: Se utilizó un diésel comercial español (“B0 E”) el cual fue empleado con el B100 A y B100 B en las pruebas de evaluación en banco de filtrabilidad.

Esterilglucósidos: Ver descripción detallada en capítulo 2.

3.2. Evaluación de filtrabilidad en EFM

Se realizó una etapa experimental en el sistema de filtración perteneciente al grupo de investigación Combustibles y Motores liderado por el Profesor Magín Lapuerta Amigo de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad Castilla de la Mancha. El equipo de filtrabilidad móvil (EFM), se muestra en la Figura 5, el cual fue diseñado y construido con la finalidad de conocer la capacidad de filtrado en condiciones próximas a las reales de un automóvil de diferentes tipos de biodiésel así como de sus mezclas con diésel convencional [3], [5].

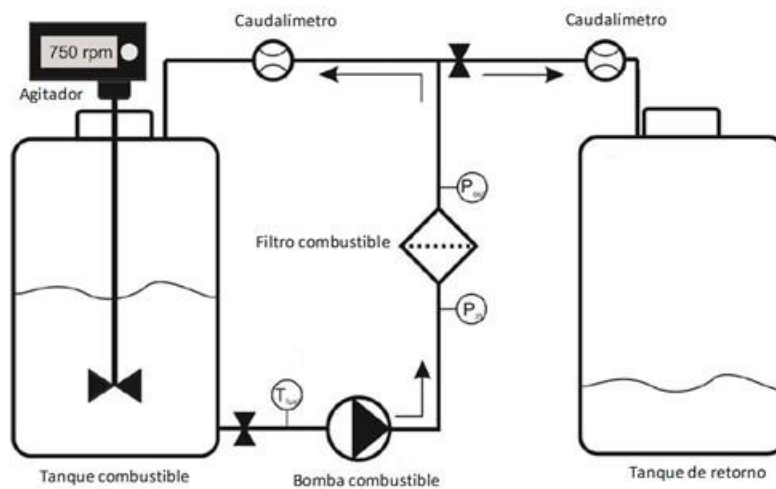


Figura 5. Esquema del banco de filtrabilidad [3].

En un vehículo el combustible es llevado por una bomba rotativa (bomba de baja presión) desde el depósito hasta la bomba de alta presión. Durante ese trayecto pasa por un filtro de combustible diésel que se encarga de la eliminación de las impurezas y la humedad que pudiera contener. Como componente protector es importante su estado para el correcto funcionamiento del motor, ya que libra a la bomba de alta presión y a los inyectores (equipos con bajas tolerancias) de problemas de abrasión provocados por las partículas contaminantes. Después de entrar a la bomba de alta presión el combustible pasa al sistema de *common-rail* y de ahí a los inyectores. Estos lo atomizan dentro de la cámara de combustión.

Además de las evaluaciones con rampa de frío, el EFM tiene la posibilidad de trabajar a temperatura ambiente, cuyo modo fue empleado en los ensayos realizados en el marco de la presente tesis doctoral.

La etapa experimental en el EMF consistió en evaluar la filtrabilidad de los siguientes combustibles como se muestra en la siguiente Tabla 1, los cuales se compararon con una mezcla B10 preparada con un biodiésel con 50 ppm de EGL. Se evaluó comparativamente el efecto en la filtrabilidad del diésel sin biodiésel.

Tabla 1. Pruebas de filtrabilidad en EFM

Combustible	Característica	Temperatura (°C)	Comentario
B10 dopado con 50 ppm de EGL (BOSCH, 5 µm)	Preparado con B100 B comercial dopado con 50 ppm de EGLs	Ambiente (25 °C)	El B100 B comercial procede de un proceso de esterificación de ácidos grasos y tiene EGLs (menor a 6 ppm) y MGSs (menor a 200 ppm)
B100 B (BOSCH, 5 µm)	Preparado con B100 B sin dopar EGL	Ambiente (25 °C)	
B10 A (MANN, 5 µm)	Preparado con B100 A Comercial España	Ambiente (25 °C)	El B100 B comercial procede de un proceso de transesterificación de mezcla de aceite de palma y soya y tiene EGL (47 ppm) y MGS (1366 ppm)
B10 A (BOSCH, 5 µm)	Preparado con B100 A Comercial España	Ambiente (25 °C)	
B10 A (MANN, 5 µm) rampa frío	Preparado con B100 A Comercial España	Rampa de frío	
B7 A (BOSCH, 5 µm), rampa frío	Preparado con B100 A Comercial España	Rampa de frío	
B100 A (MANN, 5 µm)	Preparado con B100 A Comercial España	Ambiente (25 °C)	--
B0 E (MANN, 5 µm)	Comercial España	Ambiente (25 °C)	--

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de combustibles y esterilglucósidos

En la Tabla 2 y Tabla 3 se presenta la caracterización de los combustibles empleados en las etapas experimentales del presente capítulo.

El combustible diésel convencional derivado del petróleo fue suministrado por la refinería de REPSOL ubicada en Puertollano. Las características más destacadas de este combustible son que no tiene oxígeno en su composición y que no presenta biodiésel. Por estas razones, este combustible es un diésel óptimo para poder realizar ensayos, mezclado con biodiésel. Las propiedades y la composición de este combustible se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades diésel B0 E.

Propiedades	Unidades	Valor	Método
Densidad a 15 °C	kg/m ³	842	EN ISO 3675, EN ISO 12185

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Viscosidad a 40 °C	mm ² / s	3,00	EN ISO 3104
PCS (V constante)	MJ/kg	45,77	--
PCI (P constante)	MJ/kg	42,93	--
Contenido en Agua	ppm	41,70	EN ISO 12973
POFF	°C	- 20,0	EN 116
Número de Cetano	-	52,65	EN ISO 5165
Lubricidad (WS1.4)	µm	371,45	---
Filtrabilidad FBT	Adimensional	1,09	ASTM D2068

En la **Tabla 3** se presentan la caracterización de los dos biodiésel comerciales empleados en las pruebas de filtrabilidad.

Tabla 3. Propiedades biodiésel B100 A y B100 B.

Parámetro	Unidad	B100 A	B100 B	Límite	Método
Contenido de éster	% m/m	> 99,0	98,5	≥ 96,5	EN 14103
Monoglicéridos	% m/m	< 0,24	< 0,10	≤ 0,70	EN 14105
Diglicéridos	% m/m	< 0,12	< 0,10	≤ 0,20	EN 14105
Triglicéridos	% m/m	< 0,10	< 0,10	≤ 0,20	EN 14105
Acidez	mg KOH/g	0,18	0,45	≤ 0,50	EN 14104
Humedad	mg/kg	246	75	≤ 500	EN ISO 12973
Metanol	% m/m	0,10	0,12	≤ 0,20	EN 14110
Glicerina Libre	% m/m	< 0,01	< 0,01	≤ 0,02	EN 14105 EN 14106
Densidad a 15°C	kg/m ³	875	874,4	860 – 900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² / s	4,539	4,51	3,5 - 5,0	EN ISO 3104
Numero de Cetano		51	51	≥ 51	EN ISO 5165
Azufre	mg/kg	< 3	< 5	≤ 10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Glicerina Total	% m/m	< 0,105	< 0,05	≤ 0,25	EN 14105
Corrosión		1A	Clase 1	Clase 1	EN ISO 2160
Cenizas sulfatadas	% m/m	< 0,005	< 0,01	≤ 0,02	ISO 3987
Iodo	g I ₂ /100 g	52	49,4	≤ 120	EN 14111 EN 14103
Ester Linolénico	% m/m	<1	0,15	≤ 12,0	EN 14103
Fosforo	mg/kg	< 4	< 4	≤ 4	EN 14107
Estabilidad a la oxidación	h	>8	>8	≥ 8	EN 14112
Na + K	mg/kg	< 2	< 5	≤ 5	EN 14108 EN 14109
Ca + Mg	mg/kg	< 2	< 5	≤ 5	EN 14538
Contaminación Total	mg/kg	23,6	7	≤ 24	EN 12662
Ester polinsaturado	% m/m	< 0,6	< 1	<1	EN 15779
POFF	°C	10	9		EN 116
Punto nube	°C	12	13		EN 23015
Punto de Inflamación	°C	>120	>120	≥ 120	EN 3679
Contenido de Esterilglucósidos	mg/kg	47	<7	NA	EN 16934
FBT	Adimensional	30	1,04	NA	ASTM D2068

CSFT	s	360	117	NA	ASTM D7501
------	---	-----	-----	----	------------

La descripción y resultados detallados de los esterilglucósidos se presentó en Capítulo 2.

Evaluación de parámetros de filtrabilidad de los combustibles empleados

En la Figura 6 y Figura 7 se presentan los resultados de las mediciones de parámetros de filtrabilidad CSFT y FBT de los combustibles empleados en el presente capítulo.

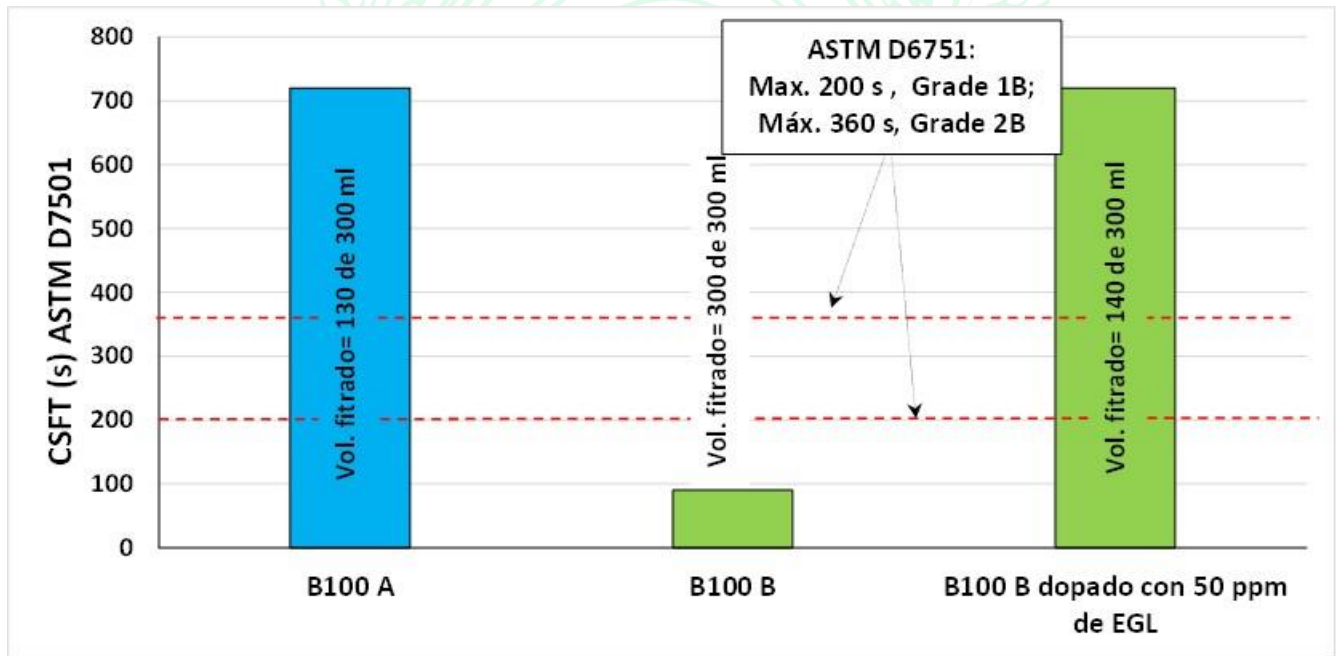


Figura 6. CSTF de biodiéselos empleados B100 A y B100 B.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

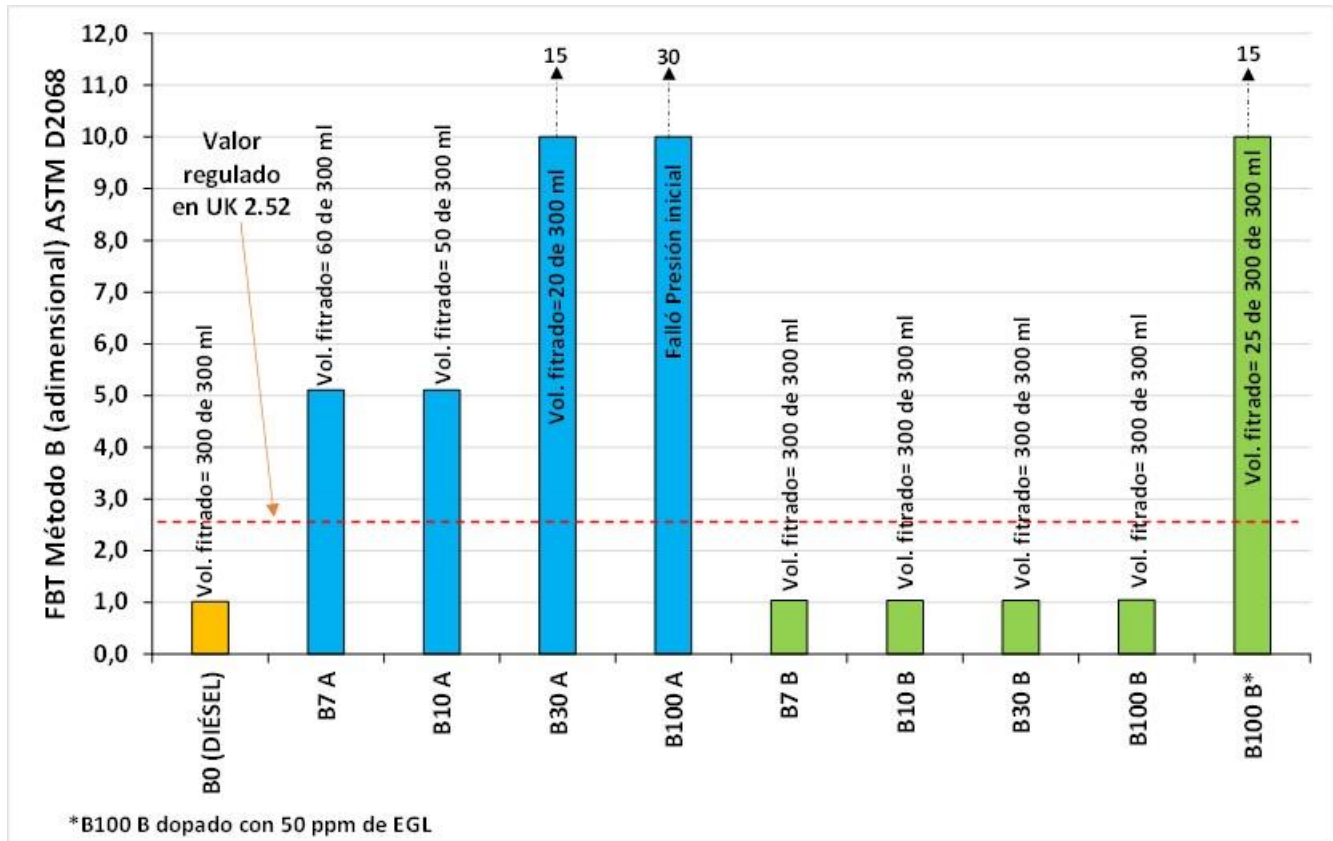


Figura 7. FBT de combustibles evaluados.

Los resultados indican que el B100 A presenta deficientes propiedades de filtrabilidad FBT y CSFT contrario al biodiésel B100 B. Lo anterior sugiere que las mezclas que se preparen con combustible diésel también presentará problemas de filtrabilidad del combustible cuando se emplee el biodiésel B100 A y lo contrario con el B100 B.

4.2. Evaluación de EGL en sistema de filtración

Empleamos una metodología de proceso semibach en el EFM, la cual consistió en cargar cada vez 50 litros de combustible regulando que del 100 % de combustible que pasaba por el filtro, el 95 % regresaba al tanque de combustible y el otro 5 % iba al tanque de retorno, lo cual suponía un consumo del 5% como buena aproximación. Para evitar que el sistema se quedara sin combustible (y la línea de succión se mantuviera sumergida) cuando faltaba aproximadamente el 20 % del volumen de combustible (de 10 l a 12 l) en el tanque de combustible, el ensayo se paraba para cargar nuevo combustible de la misma naturaleza que el anterior hasta 50 l; lo anterior puede simular una situación real, de un vehículo que carga nuevamente combustible cuando el tanque está agotado hasta el 20 %. Este funcionamiento en semibach supone un desplazamiento aproximado de 500 km (38 l a 40 l gastados), de acuerdo a los planteamientos anteriores [3].

Como ya se había dicho se definió realizar: i) dos ensayos con rampa de frío con el B10 A y el B7 A; ii) dos ensayos con el B10 A, con diferente filtro del mismo micraje para verificar desempeño; iii) Un ensayo con el B10 B; iv) un ensayo con B10 B (preparado con diésel B0 E y B100 B dopado con 50 ppm de EGL; y v) un ensayo con B0 E (diésel). Los resultados de estas evaluaciones se presentan en la Figura 8 y Figura 9.

En la Figura 8 se expresa la caída de presión en el filtro ocasionada por el combustible en función del recorrido en km, estimados de un vehículo (con filtro de 5 μ m). Mientras que en la figura Figura 9 esta caída de presión se presenta en función del tiempo que el vehículo emplea para evaluar posible taponamiento de filtros expresado como un cambio de presión.

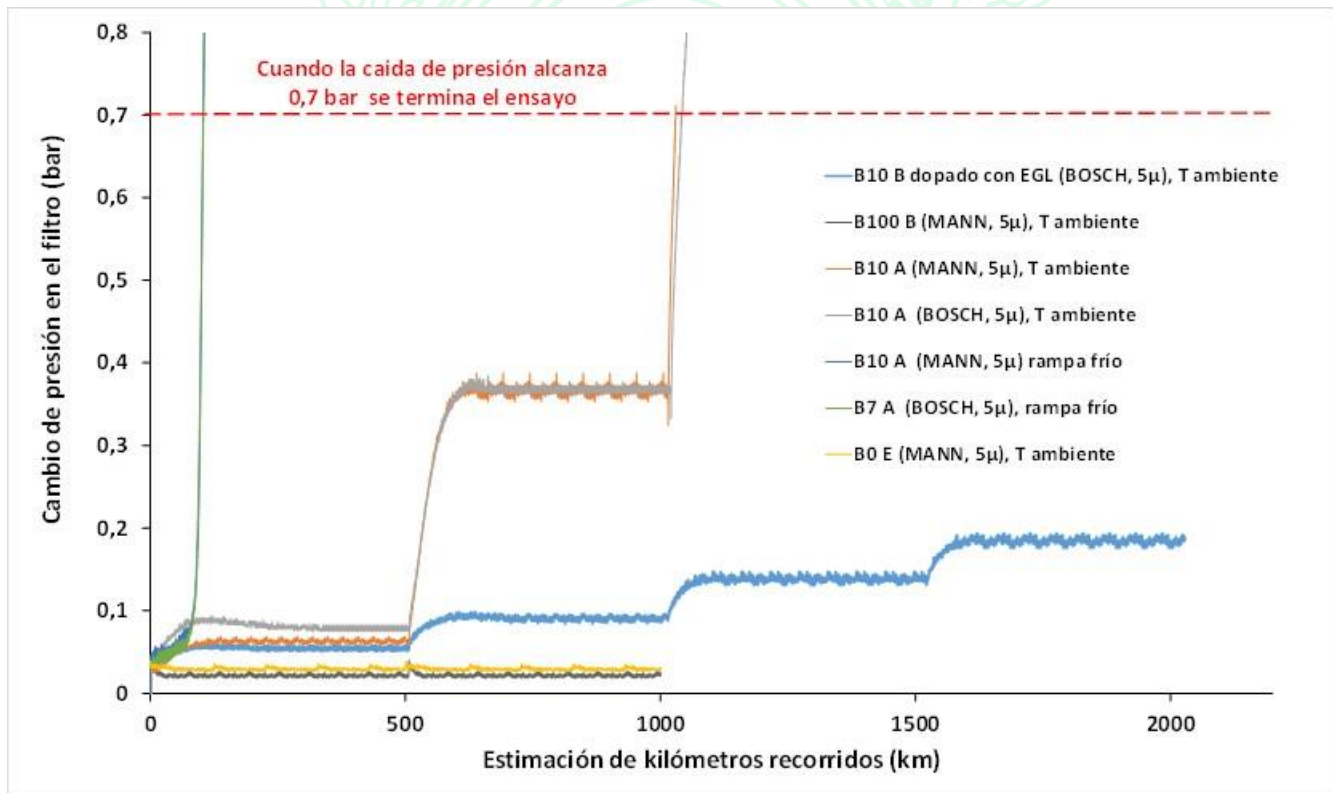


Figura 8. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a temperatura a 25 °C y rampa de frío vs la estimación de km recorridos con EFM.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

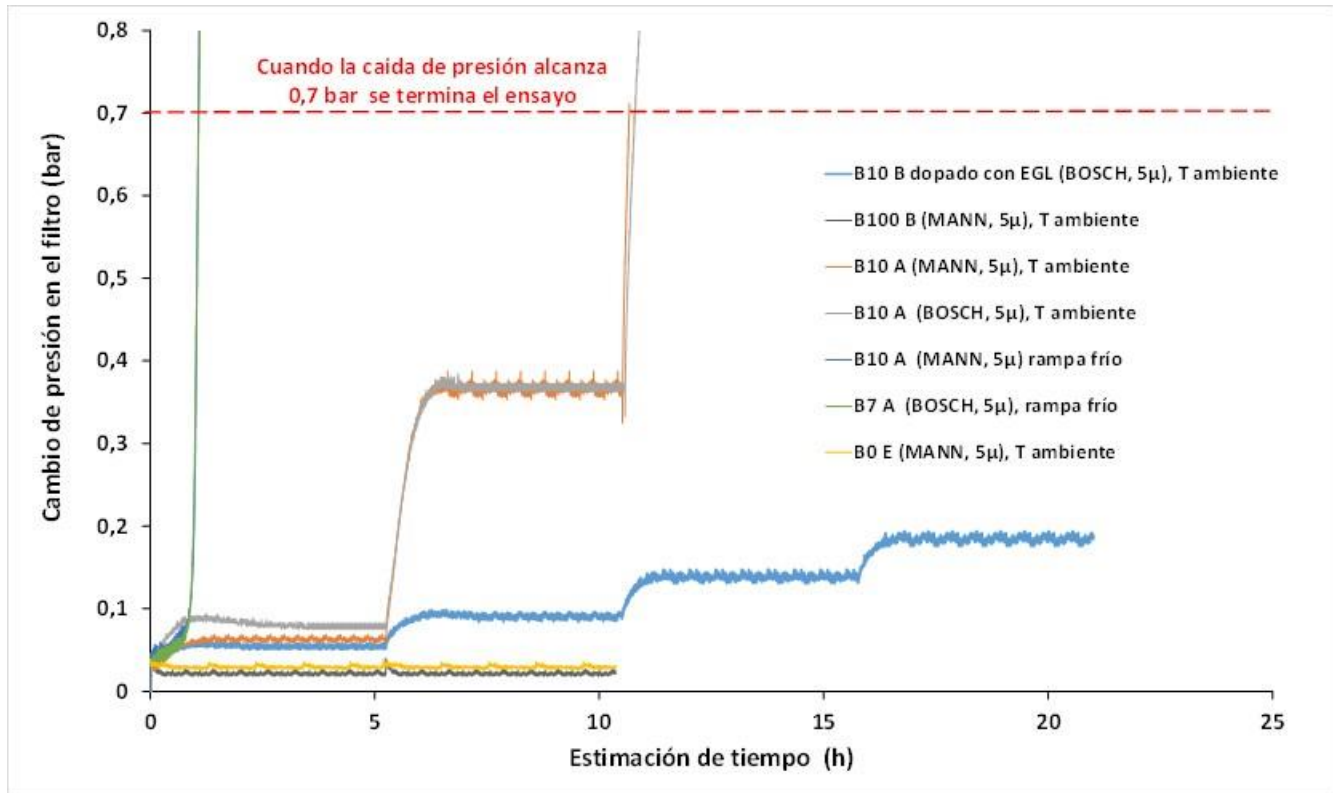


Figura 9. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a temperatura a 25 ° C y rampa de frío vs la estimación de tiempo de funcionamiento con EFM.

Los resultados de la caída de presión tan rápida en la rampa en frío (Figura 8 y Figura 9) sugieren que la mayor afectación de taponamiento prematuro, fue debida a los cristales formados de la fracción saturada del combustible y especialmente los procedentes de la fracción de biodiésel en la mezcla B10 A. No se logró hacer una corrida completa de 40 l puesto que el filtro falló (superó 0.7 bar). Los contaminantes que pudiera tener el combustible mezclado también pudieron tener algún efecto en este taponamiento prematuro, pero bajo las condiciones de ensayo en el EFM no es posible discriminar el efecto. Lo que si es cierto es que tanto el BOE como el B100 A cumplen con los parámetros de calidad de la normativa internacional y este es un cuestionamiento, tal como se presenta en el artículo publicado [6], en el sentido que los parámetros de calidad regulados no evitan este tipo de problemas. Se considera un taponamiento prematuro ya que en términos de tiempo y bajo las condiciones de frío el filtro se taponaría a tiempo menor a 1 h o un kilometraje recorrido estimado por el vehículo, menor a 120 km. Se deberá tener presente que en condiciones reales, esta condición podría ser diferente, puesto que el combustible que retorna al tanque probablemente llegará una temperatura mayor a la misma de entrada. Tal diferencia es difícil de establecer y podría ir desde un efecto despreciable hasta un efecto que efectivamente aumente un mayor tiempo de funcionalidad del filtro antes de generar un cambio de presión que ocasione taponamiento prematuro. Lo que sí es destacable es que la condición evaluada de temperatura en el retorno (sin calentamiento) es muy pertinente, pues es una condición extrema que siempre hay que considerar.

Los resultados de caída de presión de las muestras B10 A (con los dos filtros MANN y BOSCH) a temperatura ambiente presentaron un comportamiento de taponamiento también prematuro, puesto que bajo estas condiciones se obtendrían tiempos estimados menores a 12 h y kilometrajes recorridos estimados menores a 1200 km (Figura 8 y Figura 9). Se lograron hacer dos corridas completas de 40 l (aprox.) y luego al iniciar la tercera corrida el filtro falló (superó 0.7 bar). La razón fundamental del taponamiento prematuro estimado parece ser la mala filtrabilidad del B100 A (CSFT y FBT).

Se observa que la caída de presión en el filtro del B10 A dopado con 50 ppm de EGL, presenta una afectación importante en la medida en que avanza el tiempo, lo cual es esperado pues se considera una afectación que es acumulativa. De acuerdo al ensayo programado de combustible se lograron preparar 200 l de B10 A dopado con 50 ppm de EGL, tal como se observa en la Figura 8 y Figura 9, por lo que se lograron hacer 4 corridas. Se observa que cada corrida inicialmente presenta un aumento rápido en la caída de presión, y posteriormente se mantiene constante. Lo anterior es coherente puesto que el aumento rápido de la presión se presenta porque el contaminante (en este caso los EGL) se acumula en el filtro en las primeras fracciones de tiempo, luego el combustible retorna (95 % todo el tiempo) al tanque de combustible y ya tiene menos cantidad de contaminante, o la concentración de contaminante que tiene, no alcanza a taponar el filtro una vez vuelve a pasar por el filtro. Al no tener contaminante el combustible la caída de presión es constante como se observa en la Figura 8 y Figura 9.

Finalmente llevamos a cabo dos corridas con cada combustible B0E y el B100 B, los cuales no presentaban problemas de filtrabilidad. Lo anterior, se llevó a cabo buscando comparar los combustibles preparados con B100 A, que si presentó problemas de filtrabilidad. Los resultados indicaron que estos combustibles B0E y el B100 B, que no presentaron problemas de filtrabilidad, tampoco presentaron problemas en el cambio de presión en el EFM. Lo anterior puede tomarse como punto de referencia para estimar el recorrido en km recomendado por los fabricantes para realizar un cambio de filtro a los 20 mil kilómetros aproximadamente.

En tal sentido, se presenta en la Figura 10 (son los mismos datos de la Figura 8 pero a una escala mayor) un análisis estimativo y comparativo a una escala de 20.000 km (o 167 h) como un kilometraje recomendado de cambio de filtro por fabricantes de filtros. Tal análisis se realizó entre los combustibles con buenas y malas propiedades de filtrabilidad del presente capítulo de la tesis doctoral. El principal objeto estimativo y comparativo fue identificar y asociar el potencial impacto negativo en la filtrabilidad del biocombustible dopado con 50 ppm de EGL. Tal análisis se llevó a cabo como una necesidad de estimar el momento en el cual se puede taponar el filtro, puesto que las cantidades de combustible que se requerían para hacer el estudio completo eran demasiado altas y superaban la disponibilidad de los combustibles y contaminantes. La anterior estimación es intuitiva desde la experiencia lograda en el marco del presente trabajo. Para una mayor precisión será necesario realizar un estudio detallado que incluya modelos matemáticos que relacionen por ejemplo los rangos de tamaño promedio de las partículas de los esterilglucósidos, el micraje del filtro, la capacidad del filtro etc.

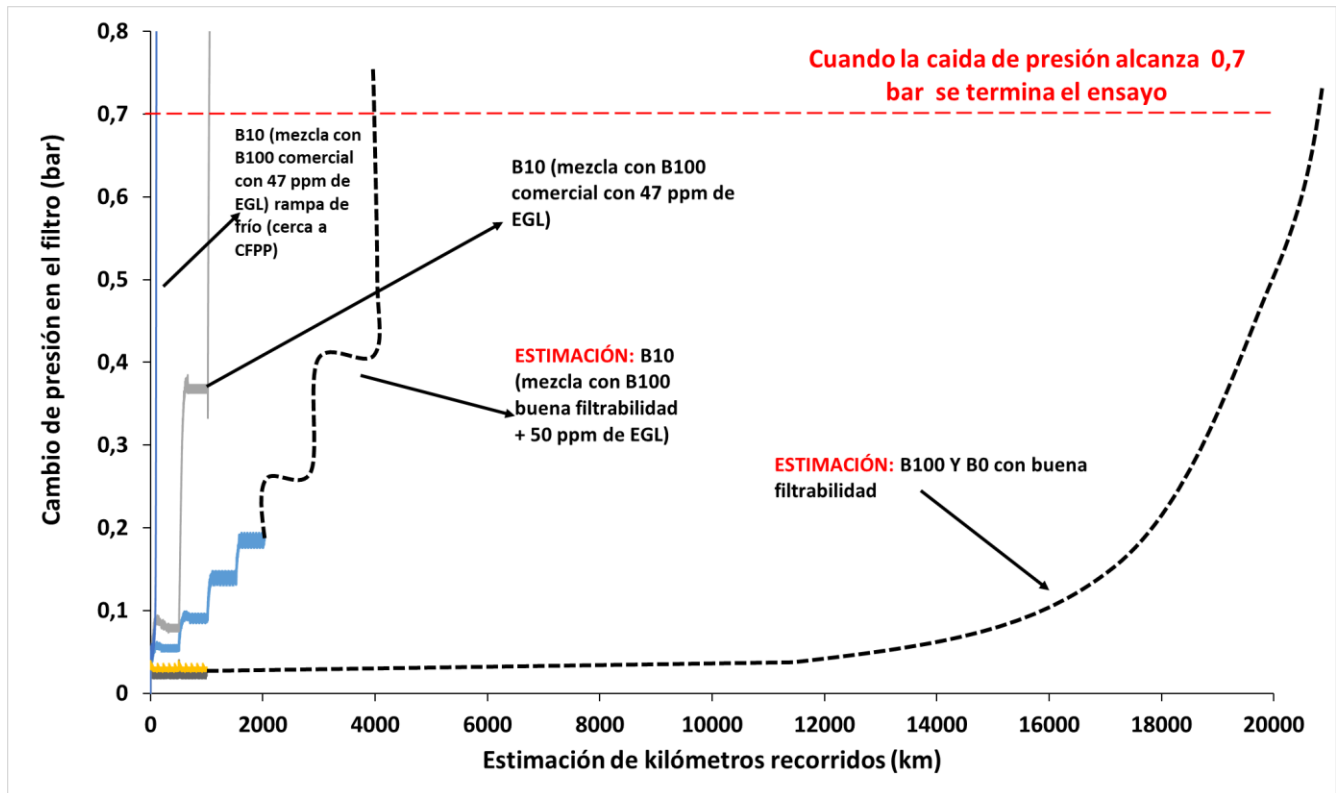


Figura 10. Evaluación de la caída de presión (en filtro de combustible) a T ambiente y rampa de frío vs la estimación de km recorridos con EFM.

Las estimaciones que presentamos en la Figura 10 indicaron que un biodiésel que tenga hasta 50 ppm de EGL podría ocasionar un taponamiento prematuro a temperatura ambiente en un vehículo liviano (con filtro de 5 μm) a menor a 4.000 km o 33 h de funcionamiento del vehículo (con filtro de 5 μm) con tal combustible contaminado con EGL. Los resultados anteriores pueden compararse con problemas reales de taponamiento de filtros. En Colombia, se ha reportado por el gremio del transporte que vehículos utilizando B10 como combustible presentan taponamiento de los filtro a los 5-8 mil km de recorrido, lo cual se atribuye a la presencia de EGL en el biodiésel a concentraciones incluso menores a los 50 ppm.

5. CONCLUSIONES

- Un vehículo liviano (con filtro de 5 μm), que emplee un B10 preparado con un biodiésel que tenga hasta 50 ppm de EGL, podría presentar taponamiento prematuro de su filtro a temperatura ambiente, y logrando recorrer una distancia de 4.000 km (o menos) o su equivalente de 33 h de funcionamiento aproximadamente. Tal kilometraje indica un valor menor al 50 % del valor de uso esperado por el filtro, que puede estar entre 20.000 y 30.000 km antes del cambio. Lo anterior y lo concluido en el capítulo 3 en cuanto a la formación y tamaño

de cristales a concentraciones de EGL menores a 50 ppm en el biodiésel, sugieren que un vehículo bajo las mismas condiciones (filtro de 5 μm) también presentará taponamiento prematuro. La experiencia del Grupo de trabajo de la presente tesis doctoral refiere casos reales menores a 5.000 y 8.000 km de recorrido de vehículos livianos (que usan B10 comercial) que han presentado taponamiento de filtros lo cual puede ser debido a la afectación de los EGL del biodiésel.

- Es necesario que la regulación futura del biodiésel pueda limitar el contenido de EGL y de esta manera evitar taponamiento de filtros en vehículos y equipos que emplean puro o en mezclas con diésel.
- Los resultados de la caída de presión tan rápida en la rampa en frío sugieren que la mayor afectación de taponamiento prematuro, fue debida a los cristales formados de la fracción saturada del combustible y especialmente los procedentes de la fracción de biodiésel en la mezcla B10 A.
- Es cuestionable que la actual regulación de los combustibles diésel y biodiésel no evitan problemas de taponamiento de filtros ni en frío ni a temperatura ambiente.
- La mala filtrabilidad del biodiésel afectará la filtrabilidad de la mezcla que se pueda hacer con diésel.
- Los diferentes agentes de la cadena de producción y comercialización de combustibles tipo diésel y que incluye la mezcla con biodiésel, tienen grandes retos en términos de garantizar un combustible que no presente problemas de filtrabilidad ocasionado por contaminantes como los EGL.
- De igual manera las entidades encargadas de regular y aquellas encargadas de generar las normas sobre la calidad del biodiésel y los combustibles diésel mezclados con biodiésel en términos de filtrabilidad, tienen también grandes retos en la actualidad

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] EC-CEN, "Engine tests with new types of biofuels and development of biofuel standards," 2019.
- [2] European Committee for Standardization, "CEN/TR 16884-Automotive fuels - Diesel fuel - Cold operability testing and fuel performance correlation," 2016.
- [3] Alejandro Asensio Calle, "Ensayos experimentales de filtrabilidad de mezclas diésel-biodiésel de soja-palma en diferentes proporciones," Universidad Castilla de la Mancha, 2016.
- [4] European Committee for Standardization, "CEN/TR 16982-Diesel blends and fuels-Cold filterability issues," 2016. .
- [5] Alberto Agudo García, "Estudio de filtrabilidad en frío y aditivación de biogasoúleos saturados," Universidad de Castilla-La Mancha, 2009.
- [6] J. Barba, M. Lapuerta, F. Cardoño, and J. J. Hernández, "Are Cold Filter Plugging Point and Cloud Point reliable enough to prevent cold-start operability problems in vehicles using biodiesel blends?," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.*, 2020.



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

CAPÍTULO 5

**ESTUDIO DE NUEVO PROCESO PARA MEJORAMIENTO DE
FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL**

TESIS DOCTORAL

**MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS
MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO**

Presentada por:

Fernando Cardeño López

Director:

Doctor, Luis Alberto Rios

Codirector:

Doctor, John Ramiro Agudelo Santamaría

Doctorado en Ingeniería Ambiental

Universidad de Antioquia

Medellín, Colombia

Febrero de 2021

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN.....	4
2. INTRODUCCIÓN	5
3. MATERIALES Y MÉTODOS:.....	9
4. MATRIZ EXPERIMENTAL:	9
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
5.1. Caracterización de Biodiésel destilado y diésel puro	11
5.2. Resultados de diseño experimental	13
5.2.1. Análisis cromatográfico CG-FID	13
5.2.2. Microscopía óptica	15
5.3. Evaluación de mejor muestra.....	21
B100D	21
6. CONCLUSIONES.....	22
7. BIBLIOGRAFÍA	23

CONTENIDO DE FIGURAS

Figura 1. Estrategias para la eliminación de esterilglucósidos y otros contaminantes para el mejoramiento de la filtrabilidad del B100	6
Figura 2. Estimación de reacción entre el EGL y un ácido orgánico.....	8
Figura 3. Estimación de reacción entre el MGS y un ácido orgánico.....	8
Figura 4. Resultados de reacciones de B100D con 140 ppm de EGL con AF y AA.	13
Figura 5. Resultados de reacciones de B100D al 0,4 % m/m de MGS con AF y AA.....	14
Figura 6. Muestra de B100D a 140 ppm de EGL.....	15
Figura 7. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/10 (EGL/AF) y 85 °C.....	15
Figura 8. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 85 °C.....	16
Figura 9. Producto de reacción con ácido fórmico, 1 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.....	16
Figura 10. Producto de reacción con ácido fórmico, 2 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.....	16
Figura 11. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.....	17
Figura 12. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/10 (EGL/AF) y 115 °C.....	17

Figura 13. Producto de reacción con ácido fórmico, 2 h, relación molar 1/2000 (EGL/AF) y 115 °C.....	17
Figura 14. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/2000 (EGL/AF) y 115 ° C.....	18
Figura 15. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 85 °C	18
Figura 16. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 115 °C.	18
Figura 17. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 115 °C.	19
Figura 18. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 85 °C.	19
Figura 19. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 85 °C.	19
Figura 20. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 115 °C.	20
Figura 21. Muestra de B100D a 0,4 % m/m después de reposo (1 semana) y con cristales visibles.....	20
Figura 22. Producto de reacción con AF 1,5 relación molar 1/5 (MGS/AF) y 115 °C.	21
Figura 23. Producto de reacción con AA 1,5 h relación molar 1/5 (MGS/AA) y 85 °C.	21

CONTENIDO DE TABLAS:

Tabla 1. Estrategias y procesos empleados para la reducción de contaminantes del biodiésel.	5
Tabla 2. Parámetros claves de calidad de biodiésel destilado	7
Tabla 3. Matriz experimental para el ácido fórmico y anhídrido acético con los EGL	9
Tabla 4. Matriz experimental para el ácido fórmico y anhídrido acético con los MGS	10
Tabla 5. Propiedades del B100D.	11
Tabla 6. Propiedades de los combustibles diésel.....	12
Tabla 7. Resultados de caracterización de las muestras seleccionadas.....	21

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

1. RESUMEN

Se estudió un nuevo proceso alternativo para solucionar los problemas de filtrabilidad del biodiésel y sus mezclas con diésel ocasionados por los EGL y los monoglicéridos saturados-MGS. Tal alternativa es en esencia un proceso químico planteado que buscó que los grupos hidroxilos primarios (y posiblemente los secundarios) de los EGL o los MGS reaccionarán con ácidos de alta reactividad como el ácido fórmico y el anhídrido acético y de esta manera producir nuevas sustancias químicas que fueran solubles en el biodiésel y mezclas biodiésel-diésel. Buscamos que las nuevas sustancias fueran en términos de solubilidad en el biodiésel, análogas al efecto de los EGA en el biodiésel. Tal proceso tomó como punto referencia las siguientes consideraciones: i) que los ácidos de cadena corta como el ácido fórmico reaccionan con o sin catalizador y bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, pueden esterificar grupos hidroxilo primarios y secundarios y formar grupos funcionales éster; ii) que el ácido fórmico y anhídrido acético bajo las condiciones de proceso no reaccionan con el biodiésel, por ejemplo con los dobles enlaces, ya que los índices de yodo hallados en ensayos previos antes y después de la reacción fueron similares; iii) que por analogía los esterilglucósidos acilados de los aceites vegetales son solubles en los aceites y en el biodiésel, por lo tanto, los esterilglucósidos acilados con ácidos como el fórmico y anhídrido acético también son solubles en el biodiésel; iv) que los esterilglucósidos libres del biodiésel proceden en su mayor proporción, de los EGA presentes en el aceite antes de la transesterificación; v) que las altas concentraciones de MGS en un biodiésel comercial proceden de procesos incompletos, no optimizados; vi) que los EGL y MGS en concentración relativamente bajas (20 ppm y 0,3 % respectivamente) forman partículas sólidas, los cuales causan problemas de filtrabilidad de los combustibles.

En tal sentido, se propuso una etapa experimental que incluyó diferentes condiciones de proceso para llevar a cabo las reacciones del ácido fórmico y anhídrido acético con los EGL y los MGS. Definimos preparar muestras de B100D con 140 ppm de EGL y muestras de B100D con 0,4 % m/m de MGS según la metodología planteada en la sección X del capítulo 3. La temperatura de reacción se fijó de acuerdo a los puntos de ebullición del AF y el anhídrido acético (AA) y otra temperatura por debajo de la temperatura del menor punto de ebullición. De acuerdo a etapa pre-experimental, se definió que las reacciones presentaran excesos molares del AF y el AA sobre los EGL y los MGS: i) para los EGL evaluamos relaciones molares AF ó AA/EGL entre 10/1 y 2000/1; ii) para los MGS evaluamos relaciones molares AF ó AA/MGS de 5/1. También definimos tiempos de reacción menores a 4 h. Las conclusiones más importantes nos indicaron que: i) los procesos seleccionados y que usan ácido fórmico y anhídrido acético para acetilar sustancias como los EGL y los MGS presentes en el biodiésel son una alternativa técnica; ii) En los procesos de producción de biodiésel, las alternativas aquí presentadas son considerados novedosas de acuerdo a la literatura científica reportada hasta la fecha; iii) Es necesario evaluar a otras escalas el funcionamiento, la metodología aquí planteada.

2. INTRODUCCIÓN

Los estudios de filtrabilidad en biodiésel y mezclas diésel-biodiésel, que aun cumpliendo los requerimientos normativos de calidad actuales, han reportado que los problemas acumulativos y de taponamiento en los filtros son causados de manera general por dos tipos de componentes; la fracción saturada del combustible y los contaminantes disueltos y no disueltos de cualquiera de tales combustibles [1]. En el primer caso, la fracción saturada del combustible puede lograr un efecto negativo en el taponamiento de filtros cercanos al punto CFPP por la formación de cristales y aglomerados, lo cual puede llegar a ser un problema más acelerado que el efecto ocasionado individualmente por contaminantes que pueda tener el combustible. Sobre este problema incide además, el amplio rango de medición que es permitido por la precisión de métodos para evaluar el CFPP a la hora de aplicar y analizar los límites definidos en la regulación. En el segundo caso, los contaminantes que puedan estar en el combustible afectan su filtrabilidad del combustible tanto en frío como a temperatura ambiente. Entre los componentes contaminantes procedentes del biodiésel que se ha demostrado afectan la filtrabilidad de los combustibles puros o en mezclas, están los EGL. Aunque, otros componentes también pueden afectar tales como MGS, jabones polímeros, aditivos, otros glicéridos saturados, agua, microorganismos, componentes residuales de proceso de purificación del biodiésel y componentes generados en la oxidación de FAMES [1].

Sin embargo, es esperado que abajo del punto de nube (CP) la interacción entre la fracción saturada del combustible puro o en mezcla y dichos contaminantes, afectará en mayor grado la filtrabilidad del combustible de acuerdo a causales tales como la concentración de contaminantes, el tamaño y forma de los cristales que se forman, al diseño del sistema de combustible del vehículo [2], el micraje del filtro de combustible y a las interacciones que puedan tener los cristales formados de la fracción saturada y los contaminantes solubles e insolubles del combustible. En combustibles puros y en mezclas que no cumplen con los actuales requerimientos normativos por la alta concentración de contaminantes, los análisis de los problemas de filtrabilidad pueden llegar a presentar resultados inciertos y no concluyentes.

De la literatura citada entre patentes y otras publicaciones se pueden identificar de manera general 5 tipos estrategias y procesos empleados para la reducción de contaminantes del biodiésel principalmente los esterilglucósidos. Las estrategias y procesos identificados hacen uso de: i) enzimas; ii) aditivos; iii) filtros; iv) materiales adsorbentes; v) procesos físicos (ver Tabla 1).

Tabla 1. Estrategias y procesos empleados para la reducción de contaminantes del biodiésel.

Estrategias y procesos	Periodo de publicación	Patentes	Otras publicaciones
Enzimas	Antes de 2015	[3] [4]	[5]–[7]
	2015-Actual	[8][9][10][11][12] [11]	[13]–[15]
Aditivos	Antes de 2015	[16][17]	[18]
	2015-Actual	[19], [20]	
Filtros	Antes de 2015	[21][22]	[23]

	2015-Actual	[24] [25]	[26]–[30]
Materiales filtrantes	Antes de 2015	[31][32][33][34][35][36][37][38][39]	[40], [41]
	2015-Actual	--	[42]–[49]
Separaciones físico-químicos	Antes de 2015	[50][51][52][53] [54]	[55]–[58]
	2015-Actual	[59][60][61]	

De acuerdo a la información presentada en la Figura 1, y teniendo presente que la información de las patentes comparada con las otras publicaciones, reflejan de mejor manera el interés del sector para solucionar los problemas técnicos y con posibilidad de ser implementada a nivel industrial, se podría concluir que antes de 2015 la literatura técnica y las empresas le apostaron a los procesos que incluían materiales filtrantes. Sin embargo, después de 2015 y hasta la fecha han sido los procesos enzimáticos los que han presentado un alto interés. En tal sentido, después de 2015 las tecnologías que emplean materiales filtrantes, en la literatura consultada no se observaron patentes publicadas lo cual sugiere un desinterés marcado de la industria del biodiésel en emplear este tipo de tecnologías con materiales filtrantes. En contraposición después del año 2015 hasta la fecha, si se observa una gran cantidad de otro tipo de publicaciones (no patentes) que han empleado materiales filtrantes buscando reducir en los esterilglucósidos y otros contaminantes en el biodiésel. En adición, el uso de procesos físicos, antes y después de 2015 y bajo el criterio de la relevancia de las patentes, se identifica que siguen siendo vigentes aunque en un menor grado que antes de 2015.

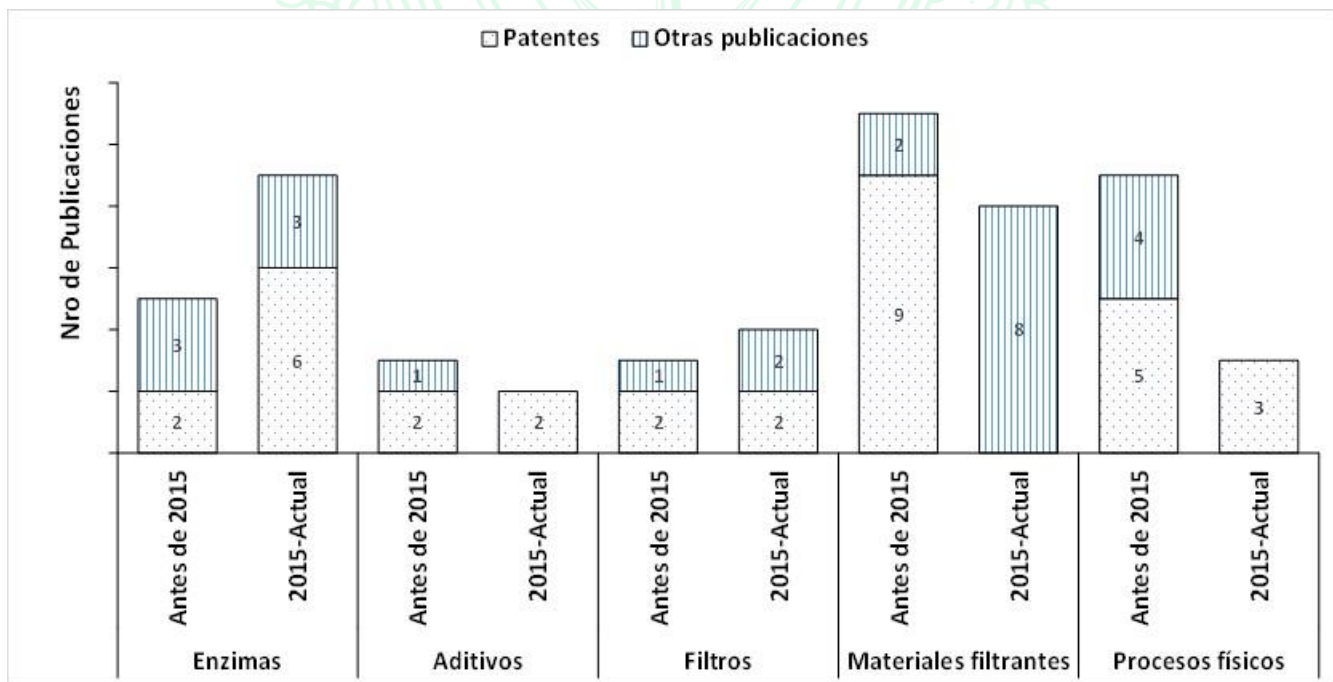


Figura 1. Estrategias para la eliminación de esterilglucósidos y otros contaminantes para el mejoramiento de la filtrabilidad del B100.

Un proceso exitoso en la producción de biodiésel a nivel industrial que emplea la destilación como estrategia para reducir los contaminantes del biodiésel, es La planta Argent (Escocia), la cual en 2005

inició su producción de biodiésel destilado a partir de desechos y residuos (sebo y aceite de cocina usado). En la cadena de comercialización, el biodiésel producido se mezcla con diésel y es distribuido a estaciones de servicio, además de ser utilizado en mezclas de alto contenido de biodiésel (B15 a B30) para flotas cautivas de autobuses en todo el Reino Unido. La planta Argent utiliza un proceso de producción por lotes que lo hace más controlable y adecuado para una amplia gama de materias primas. El proceso de producción tiene una instalación de pretratamiento que incluye procesos de tratamiento mecánico y químico para minimizar las impurezas insolubles, plásticos y agua en la materia prima. Después del proceso químico, el biodiésel se somete a pasos de lavado y destilación en dos etapas para eliminar los contaminantes residuales. El biodiésel así producido cumple con los parámetros de calidad establecidos en la norma EN 14214 y algunas de sus cualidades típicas clave se muestran en la Tabla 2 [62].

Tabla 2. Parámetros claves de calidad de biodiésel destilado

Parámetro	Rango
Monoglicéridos saturados % (m/m)	0,03 a 0,15
FBT	1,02 a 1,04
Contaminación total mg/kg	2 a 8
CFPP °C	5 a 12

Algunos reportes de la literatura [55] han indicado que el proceso de destilación para reducir el contenido de esterilglucósidos es más eficaz, comparado con los procesos que incluyen filtraciones en frío y a temperatura ambiente, procesos de tratamientos con adsorbentes y procesos de centrifugación. Estos últimos en general, lograron reducir el contenido de EGL desde aproximadamente 170 ppm hasta 20 ppm, mientras que con el proceso de destilación, los contenidos de esterilglucósidos no fueron detectados. Sin embargo, también es planteado en la literatura científica y técnica que el proceso de destilación es costoso y reduce la estabilidad del biodiésel por la eliminación de antioxidantes naturales.

En tal sentido, el nuevo proceso químico que hemos planteado en la presente tesis doctoral buscó que los grupos hidroxilos primarios (y posiblemente los secundarios) de los EGLs reaccionaran con ácidos de alta reactividad como el ácido fórmico y el anhídrido acético y de esta manera producir nuevas sustancias químicas que fueran solubles en el biodiésel y mezclas biodiésel-diésel. Tal proceso tomó como punto referencia las siguientes consideraciones:

- Que los ácidos de cadena corta como el ácido fórmico reaccionan con o sin catalizador y bajo ciertas condiciones de temperatura y presión, pueden esterificar grupos hidroxilo primarios y secundarios y formar grupos funcionales éster. Está reportado [63] que el ácido fórmico forma ésteres con alcoholes primarios, secundarios y terciarios. La alta acidez del ácido fórmico hace innecesario el uso de catalizadores de ácido mineral en esterificaciones simples. Los alcoholes primarios y secundarios se esterifican en ácido fórmico puro entre 15000 y 20000 veces más rápidamente que en ácido acético puro. Por su parte el anhídrido acético acetila los grupos hidroxilo libres sin catalizador[64]. En tal sentido, las reacciones con los EGL y MGS saturados pueden seguir los siguientes esquemas generales de reacción.

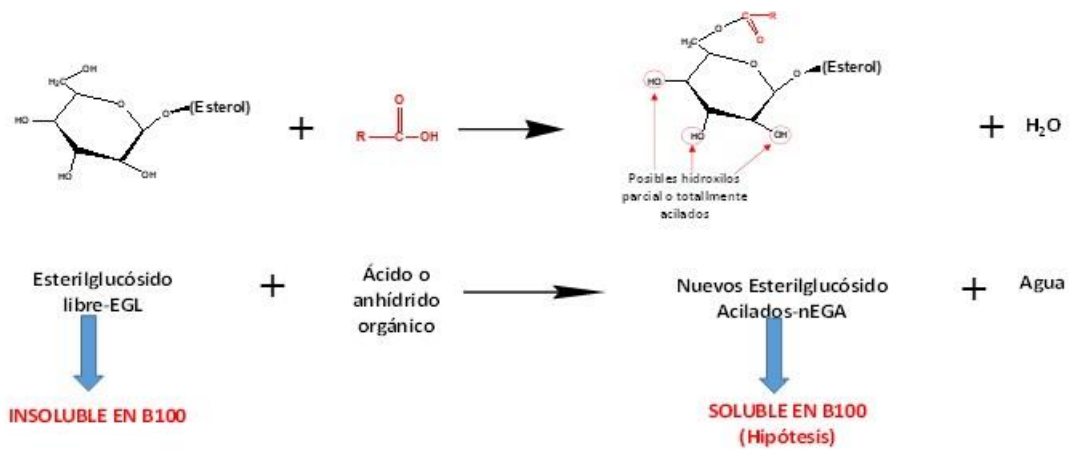


Figura 2. Estimación de reacción entre el EGL y un ácido orgánico.

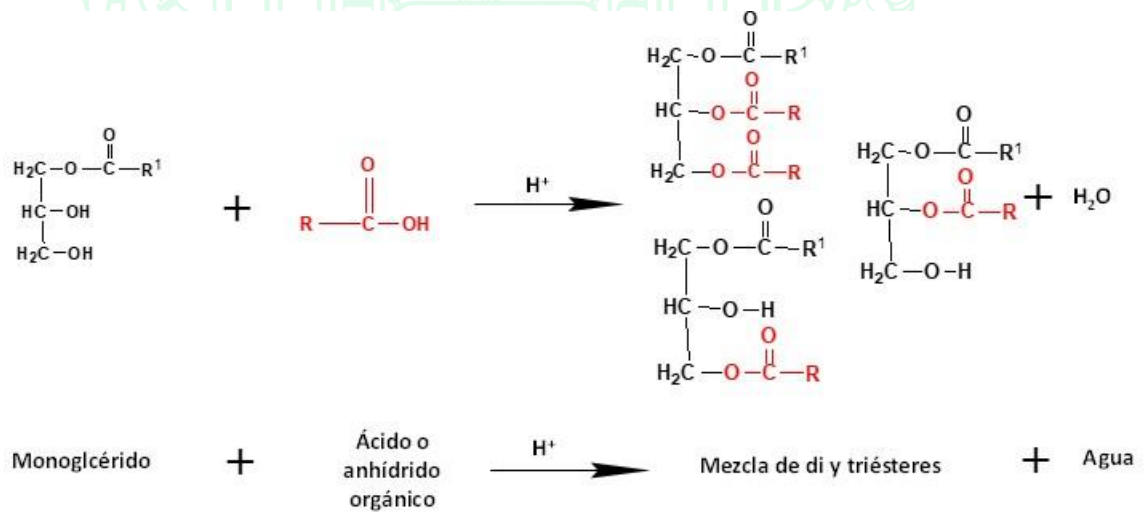


Figura 3. Estimación de reacción entre el MGS y un ácido orgánico.

- Que el ácido fórmico y anhídrido acético no reaccionan con el biodiésel, por ejemplo con los dobles enlaces ya que los índices de yodo hallados antes y después de la reacción fueron similares.
- Que por analogía los esterilglucósidos acilados de los aceites vegetales son solubles en los aceites y en el biodiésel, por lo tanto, los esterilglucósidos acilados con ácidos como el fórmico y anhídrido acético también son solubles en el biodiésel.
- Que los esterilglucósidos libres del biodiésel proceden en su mayor proporción, de los esterilglucósidos acilados presentes en el aceite antes de la transesterificación.

- Que los esterilglucósidos libres forman partículas sólidas a concentraciones bajas, los cuales causan problemas de filtrabilidad de los combustibles.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

- Esterilglucósidos, monoglicéridos saturados y biodiésel destilado fueron preparados como está definido en el capítulo 3 de la presente tesis doctoral.
- Ácido fórmico: MERK > 98 %.
- Anhídrido acético: MERK > 98,5 %.

4. MATRIZ EXPERIMENTAL

En la siguiente Tabla 3 y Tabla 4 se presentan las diferentes condiciones de proceso para llevar a cabo las reacciones del ácido fórmico y anhídrido acético con los EGL y los MGS. El B100D con las 140 ppm de EGL y las muestras de B100D con 0,4 % m/m de MGS se prepararon como se señaló en el capítulo 3. Las condiciones de reacción de temperatura fueron definidas como se señaló en la introducción. Se definió que las reacciones presentaran excesos molares del AF y el AA sobre los EGL y los MGS de acuerdo a etapa pre-experimental que permitió identificar los rangos presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. Matriz experimental para el ácido fórmico y anhídrido acético con los EGL.

Rótulo de muestras	Tiempo (h)	Análisis	Ácido	Biodiésel (ml)	Concentración EGL (ppm)	Relación molar EGL/Ácido	Temperatura (°C)
M1-A	1	CG-FID	Ácido fórmico, 20 μ l	50	140	1/10	85
M1-B	2	CG-FID					
M1-C	4	CG-FID, MOI					
M2-A	1	CG-FID	Ácido fórmico, 200 μ l	50	140	1/100	85
M2-B	2	CG-FID					
M2-C	4	CG-FID, MOI					
M3-A	1	CG-FID, MOI		50	140	1/100	115

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

M3-B	2	CG-FID, MOI	Ácido fórmico, 200 μ l				
M3-C	4	CG-FID, MOI					
M4-A	1	CG-FID,	Ácido fórmico, 20 μ l	50	140	1/10	115
M4-B	2	CG-FID,					
M4-C	4	CG-FID, MOI					
M5-A	2	CG-FID, MOI	Ácido fórmico, 4000 μ l	50	140	1/2000	115
M5-B	4	CG-FID, MOI					
M6-A	2	CG-FID,	Anhídrido acético, 500 μ l	50	140	1/100	85
M6-B	4	CG-FID, MOI					
M7-A	2	CG-FID, MOI	Anhídrido acético, 500 μ l	50	140	1/100	115
M7-B	4	CG-FID, MOI					
M8-A	2	CG-FID, MOI	Anhídrido acético, 4500 μ l	50	140	1/900	85
M8-B	4	CG-FID, MOI					
M9-A	2	CG-FID,	Anhídrido acético, 4500 μ l	50	140	1/900	115
M9-B	4	CG-FID, MOI					
CG-FID=Cromatografía Gaseosa con detector de ionización de llama MOI=Microscopia Óptica Inversa							

Tabla 4. Matriz experimental para el ácido fórmico y anhídrido acético con los MGS

Rótulo de muestras	Tiempo (h)	Análisis	Ácido	Biodiésel (ml)	Concentración MGS (%)	Relación molar MGS/Ácido	Temperatura (°C)
M17-A	1.5	CG-FID	Anhídrido acético, 1000 µl	50	0,4	1/5	115
M17-B	3	CG-FID					
M18-A	1.5	CG-FID, MOI	Ácido Fórmico , 500 µl	50	0,4	1/5	85
M18-B	3	CG-FID					
M19-A	1.5	CG-FID, MOI	Anhídrido acético, 1000 µl	50	0,4	1/5	85
M19-B	3	CG-FID					
M20-A	1.5	CG-FID	Ácido Fórmico , 500 µl	50	0,4	1/5	115
M21-B	3	CG-FID					

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización de Biodiésel destilado y diésel puro

En la Tabla 5 y Tabla 6 presentamos respectivamente los resultados de la caracterización realizada al B100D y al diésel petroquímico B0.

Tabla 5. Propiedades del B100D.

Parámetro	Método	DB100
Contenido de sodio (ppm)	EN 14108	<1,0
Contenido total de éster (% m/m)	EN 14103	98,9
Contenido de éster saturado (% m/m)	EN 14103	50,5
Acidez (mg KOH/g)	ASTM D 664	< 0,1
Contenido de agua (ppm)	ASTM E203	191
Valor de Yodo (g I ₂ /100 g)	EN 14111	51

MEJORAMIENTO DE LA FILTRABILIDAD DEL BIODIÉSEL Y SUS MEZCLAS CON DIÉSEL PETROQUÍMICO

Punto de inflamación (°C)	ASTM D93	280
Punto de nube (°C)	ASTM D2500	17
Punto de fluidez (°C)	ASTM D97	14
Contenido de monoglicéridos: Total/MGS (% m/m)	ASTM D 6584 y EN 14214	<0,02/<0,01
Contenido de EGL (mg/kg)	EN 16934	sin señal
Contaminación total (mg/kg)	EN 12662	<10,0
Estabilidad a la oxidación (h)	EN 14112	14
FBT (dimensionless)	ASTM D2068 (método B)	1,04
CSFT (s)	ASTM D7501	117

Tabla 6. Propiedades de los combustibles diésel.

Parámetro		Método	Diésel A
Azufre (ppm)		ASTM D 2622	28
Corrosión a lámina de cobre, 2 h to 100 °C (Clase)		ASTM D 130	1A
Destilación (°C)	90 % (v/v) recuperado a	ASTM D 86	354
	95 % (v/v) recuperado a		370
	PFE		388
Densidad a 15°C (kg/m ³)		ASTM D 4052	862
Punto de fluidez (°C)		ASTM D 97	-16
Punto de nube (°C)		ASTM D 2500	-1,0
CFPP (°C)		ASTM D6371	-6,0
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)		ASTM D 445	4,377
Contenido de FAME (% v/v)		EN 14078	0
FBT (Adimensional)		ASTM D2068	1,05

5.2. Resultados de diseño experimental

Los productos de reacción de la matriz experimental se analizaron cuantitativamente por cromatografía gaseosa con detector FID. También se empleó la técnica de microscopía óptica invertida (MOI) que permitió identificar la presencia de EGL a escalas debajo de 10 μm . El análisis de las muestras se realizó sin eliminar el exceso de AF o AA a fin de evitar la pérdida del material particulado. Se realizó un proceso de purificación, con el objeto de remover el ácido o anhídrido en exceso, a la muestra con la menor turbidez y contenido de EGL o MGS. En tal sentido se seleccionaría la mejor muestra (que no presentará turbidez y bajo contenido de EGL o MGS) con las de proceso bajo condiciones de reacción menos extremas y se le realizaría etapa de purificación para retirar todo el ácido o anhídrido en exceso.

5.2.1. Análisis cromatográfico CG-FID

Basados en técnicas cromatográficas [38], [39], se analizaron los productos de reacción de las muestras con EGL, utilizando un estándar de referencia (Matreya, 98 % m/m). Por su parte las muestras de productos de reacción con MGS se evaluaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 7890A) con detector FID, usando monopalmitato y monoestearato como estándares (> 99% m/m, Nu Check), tomando como referencia el método ASTM D6584 [32]. Los resultados se presentan en la Figura 4 y Figura 5. Antes de la reacción, las muestras estuvieron bajo reposo entre una y dos semanas.

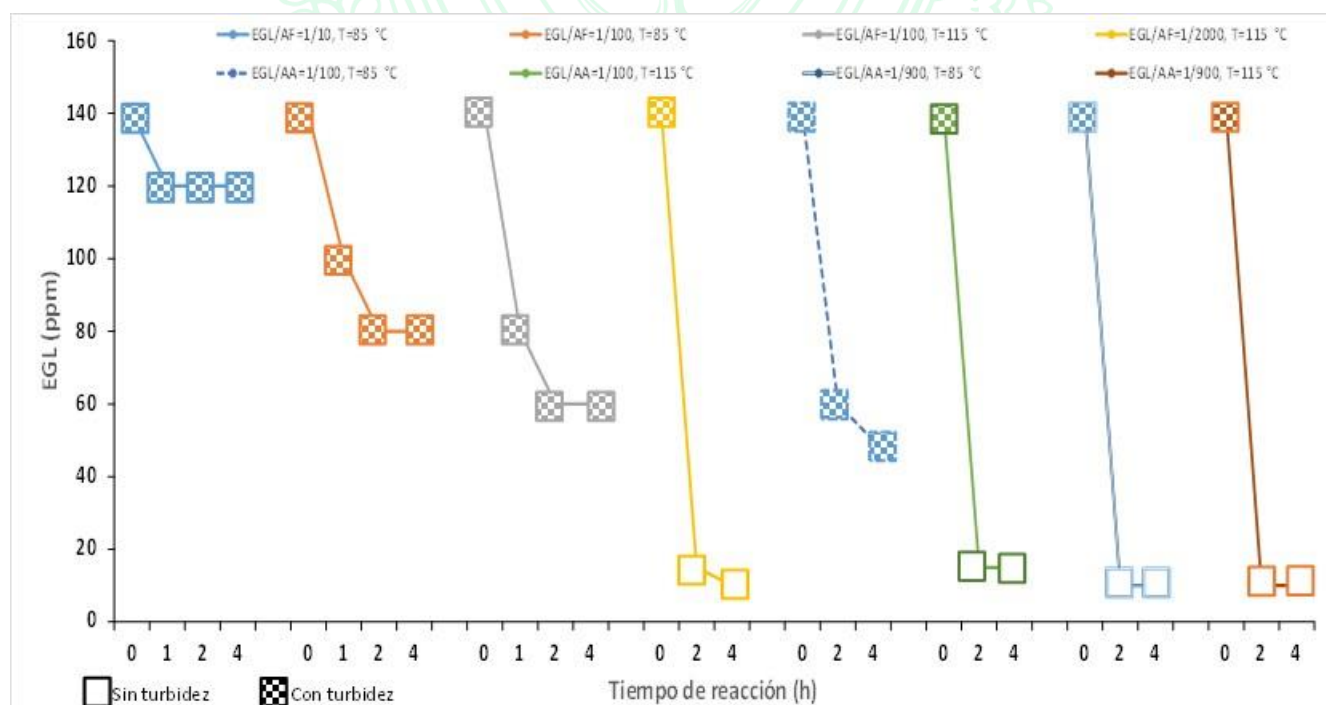


Figura 4. Resultados de reacciones de B100D con 140 ppm de EGL con AF y AA.

Los resultados presentados en la Figura 4 sugieren que las reacciones de acetilación de los EGL fue más efectiva a la temperatura de 115 °C que a 85 °C. Las reacciones con AA presentaron mayores

conversiones de EGL, comparado con el uso de AF a las mismas condiciones de temperatura y tiempo. Las relaciones molares AF/EGL o AA/EGL más altas presentaron mejores conversiones comparadas con las bajas relaciones molares. Con el AF una condición ideal de proceso con altas conversiones de EGL, para evitar problemas de filtrabilidad, implicaría la aplicación de una temperatura de 115 °C , 2 h y una relación molar del orden de 1/2000. Por su parte, Con el AA una condición ideal de proceso con altas conversiones de EGL, para evitar problemas de filtrabilidad, implicaría la aplicación de una temperatura de 85 °C , 2 h y una relación molar del orden de 1/100.

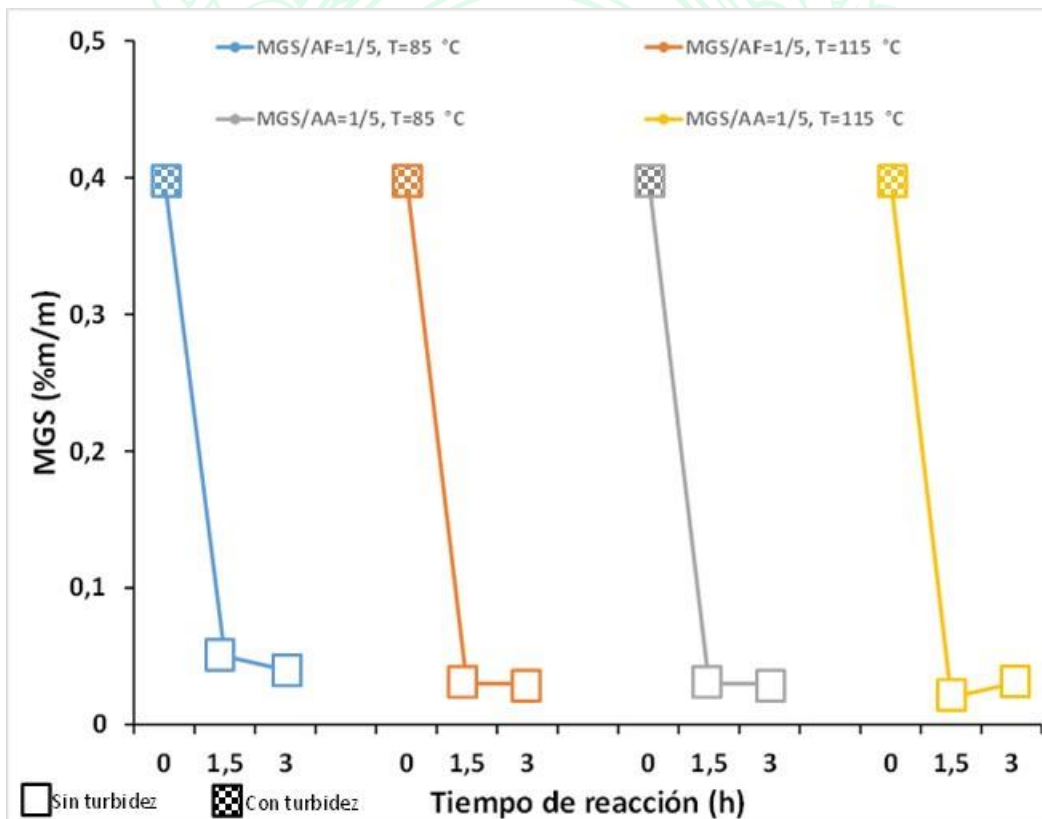


Figura 5. Resultados de reacciones de B100D al 0,4 % m/m de MGS con AF y AA.

Los resultados presentados en la Figura 5, sugieren que tanto con el AF con el AA, es suficiente una temperatura de 85 °C, un tiempo de 1,5 h y una relación molar de AF/MGS o AA/MGS de 1/5. Los resultados sugieren que esta reacción con el AF y AA puede ser optimizada a menores tiempos de reacción, menores relaciones molares y menores temperaturas. Se deberá tener presente que las condiciones de proceso evaluadas para evitar los problemas de filtrabilidad con los EGL son más extremas que las comparadas con los MGS.

5.2.2. Microscopia óptica

Se analizó la presencia de material particulado en algunas muestras a través de MOI. Se evaluaron los productos con 3 h de reacción. Sin embargo, en los casos en los que no se observó turbidez se analizaron las muestras obtenidas a menores tiempos de acetilación. En las muestras que se observó turbidez, definimos solo evaluar el último tiempo y en las muestras que no se observó turbidez, medimos todos los tiempos evaluados de cada una. En la Figura 6 presentamos la micrografía de la muestra inicial que presentaba 140 ppm. Los resultados del AF y AA con EGL las presentamos en de la Figura 7 a la Figura 20. Los resultados del AF y AA con MGS los presentamos en de la Figura 21 a la Figura 23.

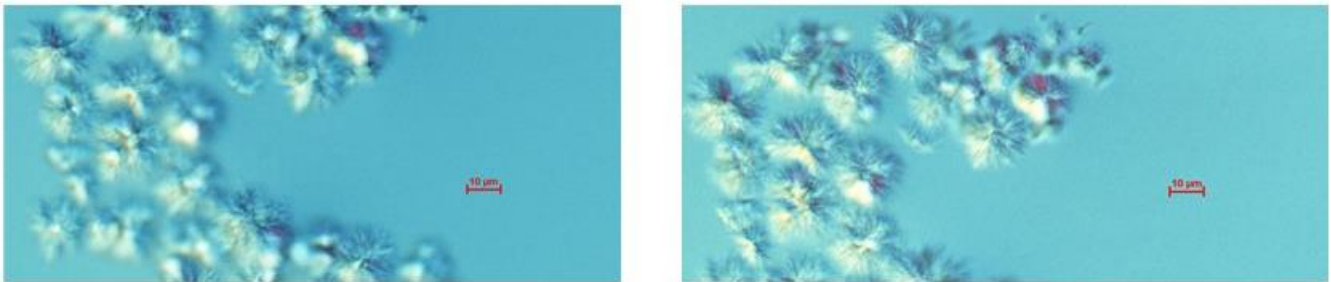


Figura 6. Muestra de B100D a 140 ppm de EGL.

Los resultados presentados en la Figura 6 indican en el microscopio (y visualmente en el producto) una alta cantidad de partículas aglomeradas que corresponden a los EGL. Se observa una gran diferencia a las muestras ya presentadas en el capítulo 2 que presentaban hasta 100 ppm de EGL. Con la escala señalada de 10 μm se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.

- **Resultados de reacción de acetilación de EGL con AF y AA**



Figura 7. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/10 (EGL/AF) y 85 °C.



Figura 8. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 85 °C.

Los resultados presentados en la Figura 7 y Figura 8 indicaron que a 4 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL, lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra. Se supone que las otras dos muestras a 1 h y 2 h también presentarían en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas y por lo tanto no se midieron. Con la escala señalada de 10 μm se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.



Figura 9. Producto de reacción con ácido fórmico, 1 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 9 indicaron que a 1 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL, lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra. Con la escala señalada de 10 μm se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.



Figura 10. Producto de reacción con ácido fórmico, 2 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 10 indicaron que a 2 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL (aunque se observan menos partículas que a 1 h), lo

cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra. Con la escala señalada de 10 μm se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.

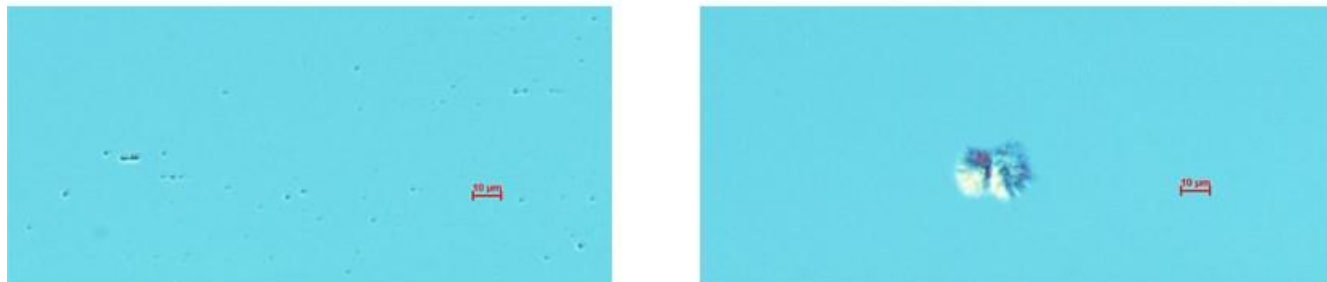


Figura 11. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AF) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 11 indicaron que a 4 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL (aunque se observan menos partículas que a 1h y a 2h), lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra. Con la escala señalada de 10 micras se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.

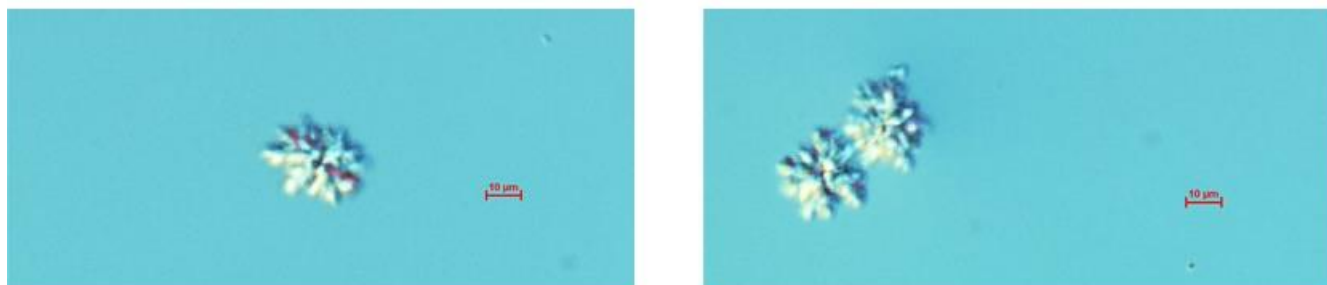


Figura 12. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/10 (EGL/AF) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 12 indicaron que a 4 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL. Sin embargo, se observan menos partículas que en la misma muestra con la misma relación molar 1/10 pero a 85 °C. Lo anterior es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra, puesto que se observa una alta concentración de EGL tal como se presenta en la Figura 4. Con la escala señalada de 10 micras se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.



Figura 13. Producto de reacción con ácido fórmico, 2 h, relación molar 1/2000 (EGL/AF) y 115 °C.

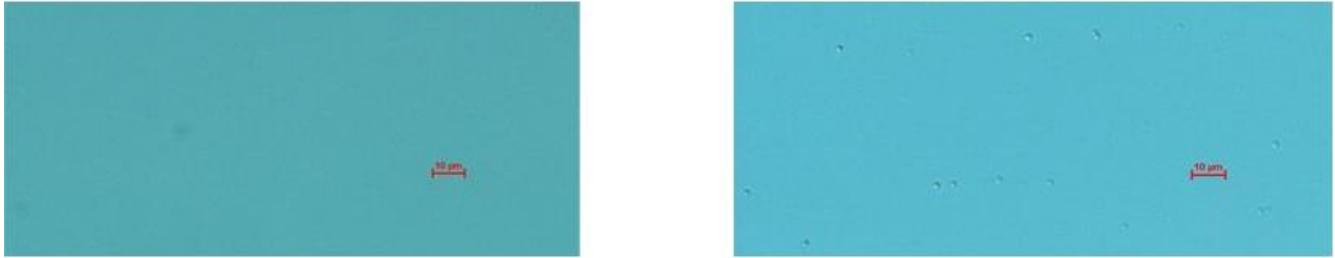


Figura 14. Producto de reacción con ácido fórmico, 4 h, relación molar 1/2000 (EGL/AF) y 115 ° C.

Los resultados presentados en la Figura 13 y Figura 14 indicaron que a 2 horas y por tanto a 4 h no se observaron en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL, lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a estas dos muestras. Sin embargo, las muestras aparentemente presentan una coloración más oscura que el B100D de partida, lo cual puede indicar alguna reacción colateral con la matriz éster del biodiésel, especialmente los dobles enlaces. Con la escala señalada de 10 micras se podría estimar que no se formaron cristales en partículas individuales o aglomerados.



Figura 15. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 85 ° C.

Los resultados presentados en la Figura 15 indicaron que a 4 h todavía se observaban en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL. Lo anterior es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a esta muestra. No se evaluó la muestra a 2 h, puesto que se consideró innecesario. Con la escala señalada de 10 µm se podría estimar los tamaños alcanzados por las partículas individuales o aglomerados.

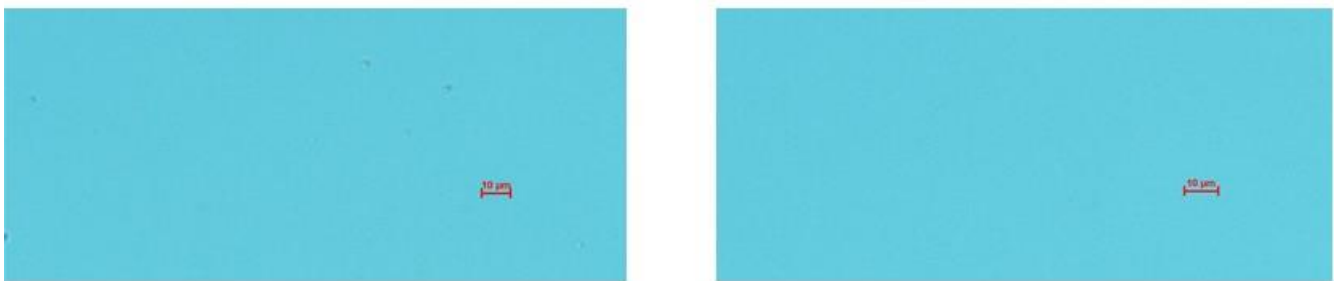


Figura 16. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 115 ° C.

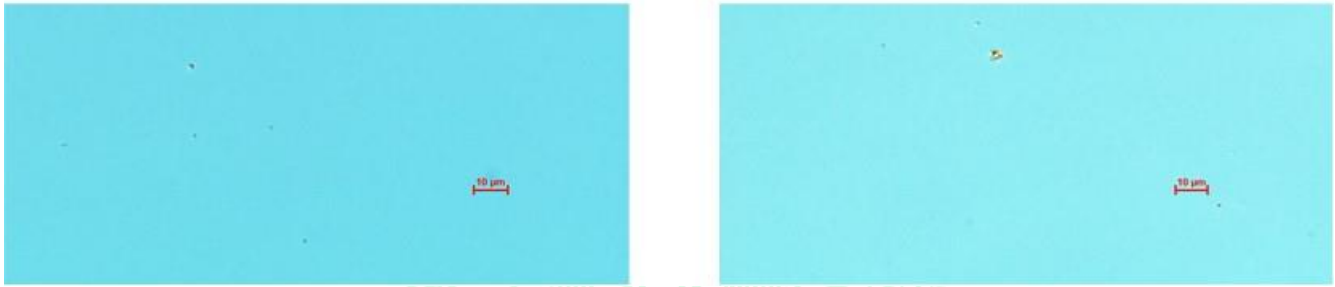


Figura 17. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 16 y Figura 17 indicaron que a 2 horas y por tanto a 4 h no se observaron en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL, lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a estas muestras. Las muestras presentaron una coloración similar al B100D de partida, lo cual es un buen punto de referencia comparado con los resultados presentados anteriormente en las figuras Figura 13 y Figura 14 con el AF. Con la escala señalada de 10 µm se podría estimar que no se formaron cristales en partículas individuales o aglomerados.

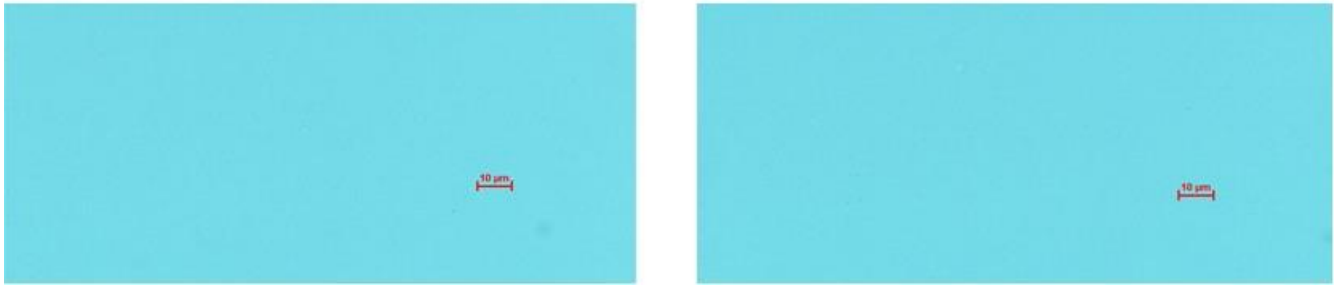


Figura 18. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 85 °C.



Figura 19. Producto de reacción con anhídrido acético, 4 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 85 °C.

Los resultados presentados en la Figura 18 y la Figura 19, son similares a lo hallado en la Figura 16 y la Figura 17. Sin embargo, parece una mejor condición de proceso los presentado en las la Figura 16 y Figura 17, puesto que se requiere una menor cantidad de AA, aunque a una mayor temperatura. Con la escala señalada de 10 µm se podría estimar que no se formaron cristales en partículas individuales o aglomerados.

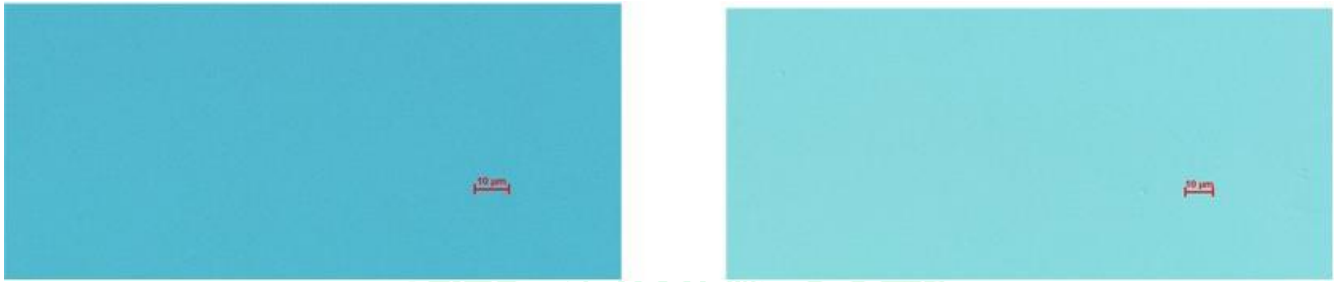


Figura 20. Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/900 (EGL/AA) y 115 °C.

Los resultados presentados en la Figura 20 indicaron que a 4 h no se observaron en el microscopio (y visualmente en el producto) partículas de EGL, lo cual es coherente con los resultados cromatográficos evaluados a estas muestras. Con la escala señalada de 10 μm se podría estimar que no se formaron cristales en partículas individuales o aglomerados.

- **Resultados de reacción de acetilación de MGS con AF y AA**

Presentamos en la Figura 21 una micrografía de una muestra de B100D al 0,4 % m/m de MGS para tomar como referencia en las muestras que se definieron en la matriz experimental de acetilación con los AF y AA.

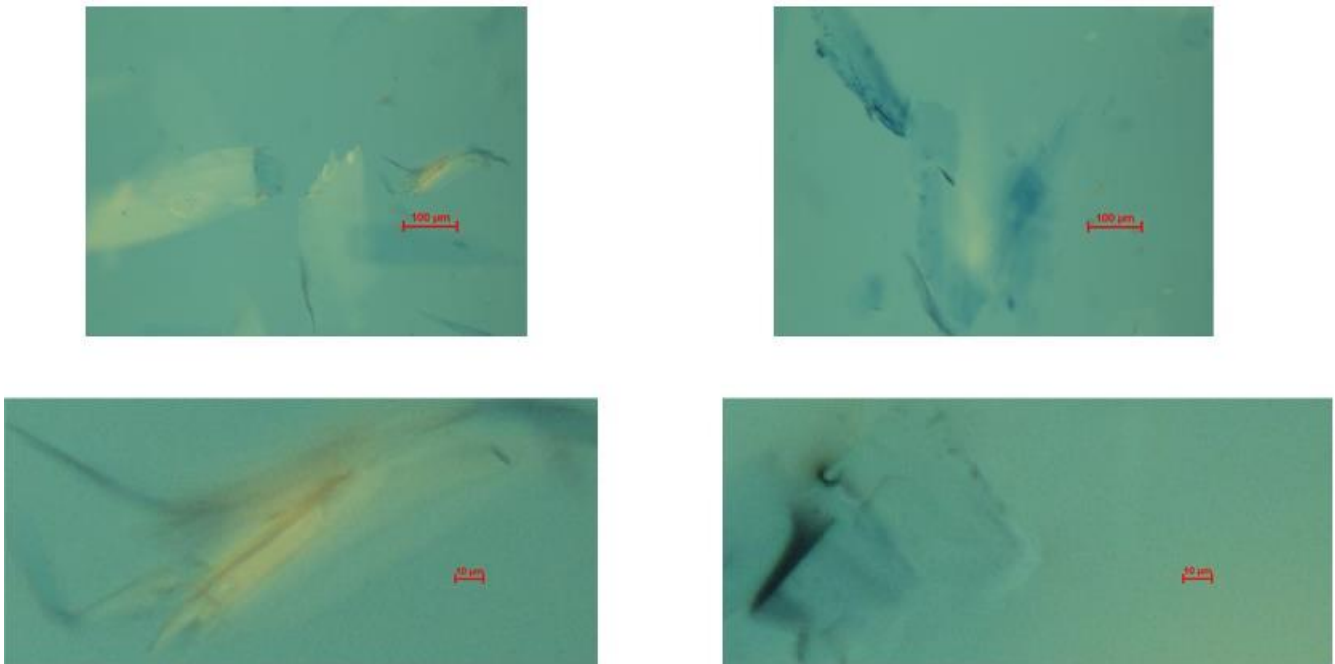


Figura 21. Muestra de B100D a 0,4 % m/m después de reposo (1 semana) y con cristales visibles.

Los resultados presentados en la Figura 21, indican la formación de unos cristales a temperatura ambiente, muy diferentes a los formados con los EGL. En el producto visualmente también se observaron partículas en forma de hojuelas.



Figura 22. Producto de reacción con AF 1,5 relación molar 1/5 (MGS/AF) y 115 °C.



Figura 23. Producto de reacción con AA 1,5 h relación molar 1/5 (MGS/AA) y 85 °C.

En general todas las muestras procesadas con MGS bajo las condiciones mínimas de proceso evaluadas se observó que la turbidez desapareció después de evaluar la apariencia de las muestras. Los resultados CG-FID indicaron que en este caso hubo en todos los casos altas conversiones de los MGS, lo cual es coherente con lo observado visualmente. Por lo tanto, solo se presentan dos muestras representativas de cada reacción con AF y AA (Figura 22 y Figura 23).

5.3. Evaluación de mejor muestra

De acuerdo a los resultados obtenidos, se definió que el mejor resultado para la acetilación de los EGL fue obtenido con AA a unas condiciones de proceso empleadas en el experimento 7-A: Producto de reacción con anhídrido acético, 2 h, relación molar 1/100 (EGL/AA) y 115 °C. Por otra parte, definimos que el mejor resultado para la acetilación de los MGS fue obtenido con AA a unas condiciones de proceso empleadas en el experimento 19-A: Producto de reacción con anhídrido acético, 1,5 h, relación molar 1/5 (MGS/AA) y 85 °C. Se preparó un lote de 1 l de cada muestra el cual fue purificado hasta eliminar el AA residual. A estas dos muestras se le midieron los siguientes parámetros de calidad (Tabla 7):

Tabla 7. Resultados de caracterización de las muestras seleccionadas.

Parámetro de calidad	B100D + 140 ppm EGL	B100D + 0.4 % MGS	B100D	Muestra 7-A	Muestra 19-A	B10 (preparado con 90% B0 + 10% de muestra 7-A)	B10 (preparado con 90% B0 + 10% de muestra 19-A)

Contenido de éster (% m/m)	>98,9	>98	>98,9	>98	>98	NA	NA
Estabilidad a la oxidación (h)	>13	14	14	>13	>13	NA	NA
Índice de yodo (g I ₂ /100 g)	50.5	51	51	50	50	NA	NA
CSFT (s)	720	280	117	120	115	114	116
FBT (adimensional)	30	30	1,04	1,04	1,05	1,04	1,04

Los resultados indicaron que técnicamente los procesos seleccionados solucionan los problemas de filtrabilidad de muestras con altos contenidos de EGL y MGS, lo cual se puede identificar claramente en los resultados presentados en la Tabla 7 de manera comparativa entre las muestras iniciales contaminadas con los EGL y los MGS y las muestras finales después de la reacción con el anhídrido acético.

6. CONCLUSIONES

- Los procesos seleccionados y que usan ácido fórmico y anhídrido acético para acetilar sustancias como los esterilglucósidos libres-EGL y los monoglicéridos saturados-MGS, desde el punto de vista técnico solucionan los problemas de filtrabilidad de muestras de biodiésel con altos contenidos de EGL y los MGS.
- Los procesos planteados en la presente investigación son considerados novedosos en el marco de la literatura científica reportada hasta la fecha.
- Técnicamente se pueden plantear escenarios de reacción tanto con el ácido fórmico y con el anhídrido acético, para acetilar grupos hidroxilos de contaminantes del biodiésel como los EGL y MGS.
- La acetilación de grupos hidroxilo de componentes como los EGL y los MGS que tienen alguna afectación en las propiedades de filtrabilidad del biodiésel, es técnicamente una alternativa para solucionar las malas propiedades de filtrabilidad del biodiésel ocasionadas por este tipo de componentes que pueden estar presentes en el biodiésel.
- Es necesario evaluar a otras escalas el funcionamiento, que complemente la metodología aquí planteada de acetilación de sustancias como los EGL y MGS y de esta manera tener más información que pueda ser objeto de estudios futuros de prefactibilidad y factibilidad económica de los procesos.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

1 8 0 3

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Cardeño, M. Lapuerta, L. Rios, and J. R. Agudelo, "Reconsideration of regulated contamination limits to improve filterability of biodiesel and blends with diesel fuels," *Renew. Energy*, 2020.
- [2] MNL1-8TH-EB, "Significance of Tests for Petroleum Products: 8th Edition." 2010.
- [3] A. Sohling, Ulrich, Ruf, Friedrich and Cordes, "US 2011/0099889 A1-Method for purifying biodiesel or biodiesel precursors," 2011.
- [4] J. and P. M. N. Brask, "US20120009659A1-Enzymatic removal of steryl glycosides in fatty acid alkyl esters," 2012.
- [5] A. Aguirre, S. Peiru, F. Eberhardt, L. Vetcher, R. Cabrera, and H. G. Menzella, "Enzymatic hydrolysis of steryl glucosides, major contaminants of vegetable oil-derived biodiesel," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2014.
- [6] A. Aguirre, M. F. Eberhardt, M. J. Braia, H. G. Menzella, and S. Peiru, "An enzymatic process for the removal of steryl glucosides, major contaminants of biodiesel," *Biocell*, 2014.
- [7] M. F. Eberhardt, A. Aguirre, M. J. Braia, S. Peirú, and H. G. Menzella, "Development of a fermentation process of EGase1, an enzyme able to improve biodiesel quality," *Biocell*, 2014.
- [8] Jorn Borch Soe, "US 9,321,801 B2-Method for reducing the amount of steryl glycoside in an oil or fat," 2016.
- [9] L. V. Hugo Menzella, Salvador Peiru, "AR 091994 A1-Metodo De Remocion De Esteril Glicosidos," 2015.
- [10] J. and P. M. N. Brask, "US 9,340,752 B2-Enzymatic removal of steryl glycosides in fatty acid alkyl esters," 2016.
- [11] L. and L. N. Munger, "US 9,957,453 B2- Enzymatic hydrolysis of acylated steryl glycosides and method for treating biofuel," 2016.
- [12] L. V. Hugo Menzella, Salvador Peiru, "US 10287521 B2-Enzymatic removal of steryl glycosides," 2019.
- [13] S. Peiru, A. Aguirre, F. Eberhardt, M. Braia, R. Cabrera, and H. G. Menzella, "An industrial scale process for the enzymatic removal of steryl glucosides from biodiesel," *Biotechnol. Biofuels*, 2015.
- [14] F. Eberhardt *et al.*, "Pilot-scale process development for low-cost production of a thermostable biodiesel refining enzyme in *Escherichia coli*," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, 2018.
- [15] F. Eberhardt, A. Aguirre, H. G. Menzella, and S. Peiru, "Strain engineering and process optimization for enhancing the production of a thermostable steryl glucosidase in *Escherichia coli*," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2017.
- [16] Y. I. Hiroshi Abe, "US2012041220A1-Method for producing Fatty Acid Alkyl Ester," 2012.

- [17] B. Hess, R. Cybert, M. Malitsky, F.-O. Maehling, R. Koschabek, and R. Sondjaja, "US 2011/0192076 A1-Composition having improved filterability," 2011.
- [18] A. S. Fersner and J. M. Galante-Fox, "Biodiesel Feedstock and Contaminant Contributions to Diesel Fuel Filter Blocking," *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, vol. 7, no. 3, pp. 2014-01-2723, Oct. 2014.
- [19] B. Hess, R. Cybert, M. A. Malitsky, F.-O. Mähling, R. Koschabek, and R. Sondjaja, "ES2575542T3-Una composición que tiene capacidad de filtración mejorada," 2016.
- [20] M.-A. Poirier and A. S. Lang, "US 9840678 B2-Methods of inhibiting precipitation of biodiesel fuel components," 2017.
- [21] J. Bzdek and J. Pellegrino, "US 2008/0092435 A1-Methods of purifying biodiesel fuels," 2008.
- [22] P. Lindquist, E. Andersson, and A. Pettersson, "WO2012099523A1-Method for purification of biodiesel using a self-cleaning filter," 2012.
- [23] M. J. Alves, S. M. Nascimento, I. G. Pereira, M. I. Martins, V. L. Cardoso, and M. Reis, "Biodiesel purification using microand ultrafiltration membranes," *Renew. Energy*, 2013.
- [24] P. D. Bloom and J. I. Lee, "WO2019032521A1-Processes of producing biodiesel and biodiesel produced therefrom," 2019.
- [25] J. A. V. Vieira, V. L. Ximenes, C. L. Quintani, M. D. F. Portilho, and R. R. Rangel, "EP3305877A1-Process for purifying biodiesel," 2018.
- [26] I. M. Atadashi, "Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies," *Alexandria Engineering Journal*. 2015.
- [27] M. H. M. Reis and V. L. Cardoso, "Biodiesel production and purification using membrane technology," in *Membrane Technologies for Biorefining*, 2016.
- [28] M. C. S. Gomes, P. A. Arroyo, and N. C. Pereira, "Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration," *J. Memb. Sci.*, 2015.
- [29] A. Y. Tremblay and A. Montpetit, "The in-process removal of sterol glycosides by ultrafiltration in biodiesel production," *Biofuel Res. J.*, 2017.
- [30] Andrea Lorena Hernández, "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," 2016.
- [31] Leif Solheim; Inmok Lee; Scott Broomer; Liza Pfalzgraf, "MX2008008246A-Procesos para producir biodiesel y biodiesel producidos a partir de estos," 2008.
- [32] B. Bertram, C. Abrams, and B. S. Cooke, "US 7635398 B2-Purification of biodiesel with adsorbent materials," 2009.
- [33] J. R. Munson, B. S. Cooke, and B. L. Bertram, "US 8097049 B2-Biodiesel Purification By A Continuous Regenerable Adsorbent Process," 2012.
- [34] E. Seidel, R. Boensch, N. Palauschek, and H. Saft, "US 8871961 B2-Process for production of

biodiesel,” 2014.

- [35] I. Lee, J. Mayfield, L. Pfalzgraf, L. Solheim, and S. Bloomer, “US20070151146A1-Processes of Producing Biodiesel and Biodiesel Produced Therefrom,” 2007.
- [36] R. M. Banavali, R. T. Hanlon, A. K. Schultz, and J. A. Trejo, “US20090156847A1-Method for purification of oils for biodiesel processes,” 2009.
- [37] U. Sohling, F. Ruf, J. A. O. Niembro, R. Condemarin, and J. Bello, “US20100132251A1-Method for purification of biodiesel,” 2010.
- [38] U. Sohling, F. Ruf, J. A. O. Niembro, R. C. Vargas, and J. Bello, “US20110154723A1-Process for removing steryl glycosides from biodiesel,” 2011.
- [39] E. Seidel, R. BÖNSCH, N. Palauschek, and H. Saft, “WO2011144192A1-Process for production of biodiesel,” 2011.
- [40] D. Na-Ranong, P. Kitchaiya, and R. Yuangsawad, “Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel by adsorption on an acid treated resin,” in *CHISA 2012 - 20th International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2012 - 15th Conference PRES*, 2012.
- [41] D. Na-Ranong, H. Thaikhan, P. Laungthaleongpong, and S. Khambung, “Comparing efficiencies of selected ion exchange resins in removing steryl glucosides in biodiesel,” in *21st International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2014 and 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2014*, 2014.
- [42] V. Plata, Ó. Rojas, and P. Gauthier-Maradei, “Improvement of palm oil biodiesel filterability by treatment with reactivated spent bleaching earths,” *Fuel*, 2020.
- [43] A. R. A. Arrieta, C. A. B. Mendoza, and O. E. C. Núñez, “Effect of the filtration with bleaching earths on several quality parameters of the biodiesel obtained from African Palm Oil,” *CTyF - Ciencia, Tecnol. y Futur.*, 2017.
- [44] O. Garcia, “Assessment of spent bleaching earth employment in the improvement of palm oil biodiesel filterability,” 2018.
- [45] L. Widdyaningsih *et al.*, “Feasibility study of nanocrystalline cellulose as adsorbent of steryl glucosides from palm-based biodiesel,” *Renew. Energy*, 2020.
- [46] V. Plata, D. Haagenson, A. Daldelen, D. Wiesenborn, and V. Kafarov, “Improvement of palm oil biodiesel filterability by adsorption methods,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015.
- [47] D. Na-Ranong, P. Laungthaleongpong, and S. Khambung, “Removal of steryl glucosides in palm oil based biodiesel using magnesium silicate and bleaching earth,” *Fuel*, 2015.
- [48] P. Saeong, M. Saisriyoot, A. Thanapimmetha, and P. Srinophakun, “The response surface optimization of steryl glucosides removal in palm biodiesel using silica adsorption,” *Fuel*, vol. 191, pp. 1–9, 2017.
- [49] R. Yuangsawad, S. Khambung, P. Laungthaleongpong, and D. Na-Ranong, “Removal of Steryl

Glucosides in Biodiesel Using Diatomaceous Earth as Adsorbent,” 2017.

- [50] K. Marc, S. Francesco, and Z. Nadezhda, “GB2466493A-Process for the production and treatment of biodiesel with improved cold soak test results,” 2010.
- [51] F. Eckhard Seidel, N. Rudolf Bönsch, and B. V. Ute Raab-Brill, “US 8580987 B2- Method For Reprocessing Biodiesel Sludge,” 2013.
- [52] O. Kozyuk, P. Reimers, and P. A. Reinking, “US 8709109 B2-Process for improved biodiesel fuel,” 2014.
- [53] R. B. E. S. H. Saft, “US 2011252697A1-Method and system for producing biodiesel,” 2011.
- [54] M. K. S. L. R. M. Connatser, “US 2011/0308933 A1-METHOD FOR REMOVING PRECIPITATES IN A BOFUEL,” 2011.
- [55] H. Tang, R. De Guzman, S. Salley, and K. Simon, “Comparing process efficiency in reducing steryl glucosides in biodiesel,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 87, no. 3, pp. 337–345, 2010.
- [56] D. Na-Ranong and P. Kitchaiya, “Precipitation above cloud point in palm oil based biodiesel during production and storage,” *Fuel*, 2014.
- [57] C. Echim, J. Maes, and W. De Greyt, “Improvement of cold filter plugging point of biodiesel from alternative feedstocks,” *Fuel*, vol. 93, pp. 642–648, 2012.
- [58] V. Plata *et al.*, “Fractionation and characterization of insolubles formed in palm oil biodiesel,” in *Chemical Engineering Transactions*, 2013.
- [59] M. F. Danzer *et al.*, “US9109170B2-Biodiesel cold filtration process,” 2015.
- [60] D. R. ; D. Sellick, “US 2018 / 0283333 A1-CATALYTIC DECOMPOSITION OF STEROL GLYCOSIDES IN A DIESEL FUEL FILTER,” 2018.
- [61] G. Mendow and C. A. Querini, “WO2016098025A1-PROCESS FOR THE PURIFICATION OF BIODIESEL,” 2016.
- [62] European Committee for Standardization, “CEN/TR 16982-Diesel blends and fuels-Cold filterability issues,” 2016. .
- [63] E. AL JUKKA HIETALA, “Formic Acid,” *ULMANN, ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY*. 2016.
- [64] F. S. Wagner, “Acetic Anhydride,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000.
- [65] J. Otera and J. Nishikido, “Reaction of Alcohols with Carboxylic Acids and their Derivatives,” in *Esterification*, 2010, pp. 3–157.
- [66] P. C. Mazo and L. A. Rios, “Esterification and transesterification assisted by microwave of crude palm oil. Heterogeneous catalysis,” *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 343–349, 2010.