



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Maestría en ingeniería de calidad y productividad

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DEL BIODIESEL A TRAVÉS DE MÉTODOS ÓPTICOS**

Opción de titulación

**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en ingeniería de calidad y productividad.

**Presenta:**

Ing. Miguel Caldas Abril

Dirigido por:

M.I Antonio Sierra Gutiérrez

Dr. Mario Enrique Rodríguez García.

M.I Antonio Sierra Gutiérrez

Presidente

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

Secretario

Dra. Aurora Femat Díaz

Vocal

Dra. Marcela Gaytán Martínez

Suplente

M.I Eric Leonardo Huerta Manzanilla

Suplente

Dr. Manuel Toledano Ayala

Director de la Facultad

Firma

Firma

Firma

Firma

Firma

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Junio de 2018



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Maestría en ingeniería de calidad y productividad

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA ESTIMACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DEL BIODIESEL A TRAVÉS DE MÉTODOS ÓPTICOS**

Opción de titulación

**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en ingeniería de calidad y productividad.

**Presenta:**

Ing. Miguel Caldas Abril

Dirigido por:

M.I Antonio Sierra Gutiérrez

Dr. Mario Enrique Rodríguez García.

M.I Antonio Sierra Gutiérrez

Presidente

\_\_\_\_\_ Firma

Dr. Mario Enrique Rodríguez García

Secretario

\_\_\_\_\_ Firma

Dra. Aurora Femat Díaz

Vocal

\_\_\_\_\_ Firma

Dra. Marcela Gaytán Martínez

Suplente

\_\_\_\_\_ Firma

M.I Eric Leonardo Huerta Manzanilla

Suplente

\_\_\_\_\_ Firma

\_\_\_\_\_  
Dr. Manuel Toledano Ayala

Director de la Facultad

\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Junio de 2018

## RESUMEN

Actualmente, los sistemas de medición se han vuelto indispensables en cuanto a la clasificación de productos de alta calidad en el sector de biocombustibles. La dependencia de normas que utilizan metodologías con fuentes de variación notorias, son un riesgo para la industria al rechazar productos que cumplen especificaciones de calidad. Este proyecto tiene como finalidad el determinar las fuentes de variación de la norma ASTM D 2500 y ASTM D 92-05, correspondientes a la medición del punto de nube, punto de congelación y punto de inflamación del biodiesel; y compararlas con una metodología automatizada para la determinación de estos parámetros a partir de métodos ópticos y métodos comerciales utilizados en la industria. Se observó que las fuentes de variación determinadas para las normas ASTM D-2500 y ASTM D-92 son significativas en comparación con la de los métodos ópticos y los métodos comerciales. Se destaca también que el sesgo evaluado no es significativo en las normas ASTM. Se asegura que los métodos ópticos utilizados para la medición de los parámetros son reproducibles, repetibles, pero con un sesgo individual de medición significativo, que repercute en que su comportamiento no sea uniforme en los rangos medidos, con un ajuste de pendiente del 80%. Comparando con los métodos ópticos, los métodos comerciales poseen fuentes de variación de magnitud similar con sesgo no significativo.

Palabras Clave: Biodiesel, sistema, medición, óptica, sesgo, variación.

## SUMMARY

Currently, measurement systems have become indispensable in terms of the classification of high-quality products in the biofuel sector. The reliance on standards that use methodologies with well-known sources of variation is a risk for the industry when rejecting products that meet quality specifications. The purpose of this project is to determine the sources of variation of ASTM D 2500 and ASTM D 92-05, corresponding to the measurement of cloud point, freezing point, and biodiesel flash point; and compare them with an automated methodology for the determination of these parameters from optical methods and commercial methods used in the industry. It was observed that the sources of variation determined for the ASTM D-2500 and ASTM D-92 standards are significant compared to that of optical methods and commercial methods. It is also noted that the bias evaluated is not significant in the ASTM standards. It is ensured that the optical methods used to measure the parameters are reproducible, repeatable, but with an individual bias of the significant measurement, which has an effect on their behavior not being uniform in the measured ranges, with a slope adjustment of 80 %. Compared with optical methods, commercial methods have sources of variation of similar magnitude with non-significant bias.

Keywords: Biodiesel, system, measurement, optics, bias, variation.

*Para mi familia, mis padres Patricia Abril Muñoz, Miguel Caldas González y mi novia Camila Puerto Guevara, mi guía durante toda mi vida, mi soporte y mis más grandes tesoros.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, por la ayuda del financiamiento de mis estudios, así como la oportunidad de participar en proyectos que me ayudaron a vivir mi tiempo de estudio. Agradezco al Centro de investigación y desarrollo Carso, el cual me abrió sus puertas para realizar la experimentación, uso de sus equipos y material para hacer este proyecto posible. Al centro de física aplicada y tecnología avanzada de la UNAM, por permitirme trabajar en sus instalaciones y desarrollar parte de la experimentación del proyecto. Agradezco a mi director, el maestro Antonio Sierra Gutiérrez y a mi co-director el doctor Mario Enrique Rodríguez García por su ayuda incondicional y guía para culminar esta etapa de maestría. Agradezco la ayuda del maestro en ciencias Cristian Felipe Ramírez, del ingeniero José Luis Ferreira, la licenciada Sandra Eugenia García y el estudiante Ahmed Moreno en su participación y colaboración de la etapa de planificación y ejecución de la metodología de este proyecto. A mis amigos y compañeros de maestría por su ayuda en los distintos momentos de apuro que pase durante el periodo de estudio y por su ayuda en los obstáculos durante estos dos años.

Por último, agradezco al coordinador de la maestría en ingeniería de calidad y productividad, el maestro en ingeniería Eric Huerta Manzanilla, a los maestros Javier García, Guillermo Hiyane, Agustín Martínez, Arturo Escoto, Luis Lucia y la Doctora Aurora Femat, por su apoyo durante la maestría, su guía en mi proceso de aprendizaje y su ayuda en momentos de dificultad.

## INDICE GENERAL

Resumen .....	iii
Summary .....	iv
Agradecimientos .....	vi
Índice de figuras .....	4
Índice de tablas.....	6
<b>1. Introducción.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1. Biodiesel.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.1. Evaluación de materia prima.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1.2. Reacción de transesterificación.....</b>	<b>11</b>
<b>1.2. Propiedades físico químicas.....</b>	<b>14</b>
<b>1.3. Calidad y normalización .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4. Mediciones de las propiedades térmicas.....</b>	<b>22</b>
<b>2. Objetivos. ....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Hipótesis. ....</b>	<b>26</b>
<b>2.2. Objetivo General.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3. Objetivos específicos .....</b>	<b>26</b>
<b>3. Metodología.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Definición del problema .....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Establecimiento de panorama experimental.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2.1. Tamaño de muestra .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2. Línea Base. ....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.3. Aseguramiento de buenas prácticas de laboratorio.....</b>	<b>30</b>

3.3.	Evaluación de materia prima .....	31
3.4.	Análisis de sistemas de medición.....	37
3.4.1.	Análisis de Punto de nube, punto de congelación y punto de inflamación por medio de las normas ASTM.....	37
3.4.2.	Análisis del punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación, por medio de la metodología propuesta. ....	47
3.4.3.	Análisis del punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación a partir de métodos comerciales. ....	56
4.	Análisis de resultados .....	63
4.1.	Evaluación de la materia prima .....	63
4.2.	Análisis de los sistemas de medición de la norma ASTM.....	63
4.3.	Análisis de sistema de medición por los métodos ópticos.....	70
4.4.	análisis de los sistemad de medición por métodos comerciales. ....	76
5.	Conclusiones.....	82
6.	Bibliografía .....	83
7.	Anexo 1.....	89
5.1.	Metodología para la medición del punto de nube y del punto de congelación por MODTS.....	89
5.1.1.	Introducción .....	89
5.1.2.	Alcance .....	89
5.1.3.	Definiciones.....	89
5.1.4.	Significancia de uso .....	90
5.1.5.	Resumen de método de medición.....	90
5.1.6.	Materiales y reactivos. ....	90
8.	Anexo 2.....	92
6.1.	Metodología del Sistema de detección de radiación (SDR).....	92
6.1.1.	Introducción.....	92
6.1.2.	Alcance .....	92

<b>6.1.3. Definiciones.....</b>	<b>92</b>
<b>6.1.4. Significancia de uso .....</b>	<b>93</b>
<b>6.1.5. Resumen de método de medición.....</b>	<b>93</b>
<b>6.1.6. Materiales y reactivos .....</b>	<b>93</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Proceso de producción de biodiesel.....	8
Figura 1-2 Reacción de transesterificación .....	11
Figura 1-3 Sistema de Medición por transmisión modulada por láser (jaramillo et. al, 2015). .....	24
Figura 3-1 Análisis Gage R&R para el punto de inflamación por norma ASTM D92-05. ....	44
Figura 3-2 Análisis Gage R&R para el punto nube por norma ASTM D2500 .....	45
Figura 3-3 Análisis Gage R&R para el punto de congelación por norma ASTM D2500 .....	46
Figura 3-4 Sistema de Medición por detección de radiación .....	50
Figura 3-5 Resultado gráfico de la medición del punto de inflamación por el sistema de detección de radiación. ....	52
Figura 3-6 Análisis Gage R&R para el punto de inflamación medido por el sistema de detección de radiación. ....	53
Figura 3-7 Análisis gage R&R para el punto de nube medido por el sistema de transmisión modulada por láser. ....	54
Figura 3-8 Análisis R&R del punto de congelación medido por medio de transmisión modulada por láser. ....	55
Figura 3-9 Análisis Gage R&R para el punto de inflamación medido por medio del método Comercial. ....	58
Figura 3-10 Análisis Gage R&R para el punto de nube medido a partir de métodos comerciales. ..	61
Figura 3-11 Análisis Gage R&R para el punto de congelación medido a partir de métodos comerciales. ....	62
Figura 4-1 Análisis de Linealidad y sesgo del punto de inflamación medido por la ASTM D-92. ..	67
Figura 4-2 Análisis de linealidad y sesgo del punto de nube medido por la ASTM D-2500. ....	68
Figura 4-3 Análisis de linealidad y sesgo para el punto de congelación medido por la ASTM D-2500. ....	69
Figura 4-4 Análisis de linealidad y sesgo para el sistema de detección de radiación. ....	72
Figura 4-5 Análisis de linealidad y sesgo para el punto de nube medido por el sistema de transmisión modulada por láser. ....	73
Figura 4-6 Análisis de linealidad y sesgo para el punto de congelación medido por el sistema de transmisión modulada por láser. ....	74

Figura 4-7 Resultados análisis de linealidad y sesgo para el punto de inflamación medido por métodos comerciales. ....	78
Figura 4-8 Resultados del análisis de linealidad y sesgo del punto de nube medido por métodos comerciales.....	79
Figura 4-9 Resultados del análisis de linealidad y sesgo del punto de congelación medido a partir de métodos comerciales .....	80

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1-1 Normativa ASTM para biodiesel (ASTM; and American Society for Testing Materials, 2008) .....	19
Tabla 3-1 Parámetros de evaluación de materia prima .....	31
Tabla 3-2 Contenido de ácidos grasos del biodiesel obtenido .....	34
Tabla 3-3 Pruebas de hipótesis para los parámetros de la materia prima.....	35
Tabla 3-4 Resultados pruebas de hipótesis para los parámetros de la materia prima .....	36
Tabla 3-5 Resultados análisis Gage R&R para los parámetros de evaluación de materia prima.....	37
Tabla 4-1 Contribución de variación para los parámetros térmicos de biodiesel.....	64
Tabla 4-2 Resultados prueba de linealidad y sesgo normas ASTM.....	66
Tabla 4-3 Resultados análisis Gage R&R para sistemas ópticos. ....	70
Tabla 4-4 Resultados del análisis de linealidad para métodos ópticos.....	71
Tabla 4-5 Resultados análisis Gage R&R para los métodos comerciales .....	76
Tabla 4-6 Resultados Análisis de linealidad y sesgo para los métodos comerciales. ....	77

## **1. INTRODUCCIÓN**

Desde el descubrimiento del motor diésel, las investigaciones sobre fuentes alternativas de combustibles han estado presentes a nivel mundial (Diesel, 1913) teniendo en cuenta también que los países, debido a cuestiones ambientales y económicas, desean independizarse de los combustibles fósiles (Knothe et al., 2005). Una de las fuentes alternativas estudiadas en el último siglo ha sido el biodiesel, un combustible proveniente de orígenes vegetales que es semejante, en términos fisicoquímicos, al petrodiesel. Actualmente, la proyección de uso del biodiesel en la unión europea y en el resto del mundo aumentará en un 85 % en el periodo 2014 a 2025 proyectado por la OEDC-FAO (OECD-FAO, 2015). Con esto, es de suma importancia que la producción de este biocombustible sea de calidad y cumpla con sus objetivos de uso. El biodiesel debe satisfacer las expectativas básicas especificadas por el mercado que lo hacen ser una alternativa de obtención de energía.

### **1.1. BIODIESEL**

El biodiesel es el nombre común para los alquilesteres que se forman por medio de una reacción de transesterificación. Es un biocombustible que actualmente se utiliza como reemplazo de los combustibles fósiles en su totalidad o de forma parcial. Éste comúnmente es empleado como aditivo en el gasóleo para disminuir las emisiones de gases invernadero en la combustión de los combustibles fósiles. Se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por volumen de biodiesel que se mezcla con el gasóleo: B100 en caso de sólo usar biodiesel; se comprende como B5, B15, B30 o B50, a las mezclas que poseen un porcentaje de biodiesel en la mezcla de 5 , 15 , 30 o 50 por ciento, respectivamente (Caldeira et al., 2016).

Algunas ventajas relevantes del biodiesel es la disminución de las principales emisiones de los vehículos, como lo son el monóxido de carbono y los hidrocarburos volátiles. También su producción supone una alternativa en la protección a los suelos usados para perforación, lo que evita los fenómenos de erosión y desertificación que causa la perforación de los mismos (Mandolesi de Araújo et al., 2013).

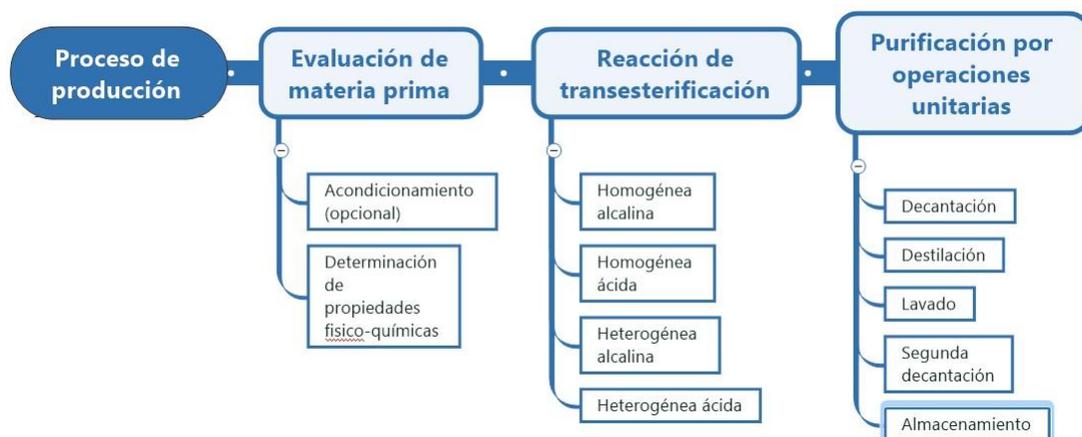


FIGURA 1-1 PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BODIESEL.

El proceso de producción se divide en tres procesos principales: la evaluación de la materia prima, la reacción de transesterificación y la purificación de los productos mediante operaciones unitarias. Estas etapas se explicarán de forma más detallada a lo largo de la sección 1.1. La Figura 1-1 muestra el mapa del proceso general de producción, el cual muestra los tres procesos principales en la producción del biocombustible y los subgrupos que conforman los mismos.

### 1.1.1. EVALUACIÓN DE MATERIA PRIMA

El biodiesel es un biocombustible obtenido por medio de aceites vegetales y animales, tales como aceite de oliva, aceite de canola, aceite de maíz, grasa de cerdo, grasa de res y grasa de pollo, entre otras.

El componente más representativo de los aceites vegetales y las grasas animales son los triglicéridos, compuestos conformados por tres ácidos grasos unidos por una cadena de glicerol. Estos representan el 95 al 99% de en peso de la sustancia. Dependiendo del origen de estos aceites o grasas, la composición de los triglicéridos es variada, ya que pueden contener uno, dos o tres tipos distintos de ácidos grasos (Ali and Tay, 2013). La composición de un aceite puede ser expresada en función de sus triglicéridos constituyentes y su perfil de ácidos grasos; la primera puede ser suficiente para conformar un estudio de la materia prima, puesto que pueden dar información detallada de su estructura e identificar, además de los ácidos grasos presentes, su forma de distribución en las tres posiciones

posibles (Selaimia et al., 2015). Sin embargo, es un proceso riguroso y demorado que puede ser simplificado al hallazgo de sus perfiles de ácidos grasos, proceso que permite una identificación más rápida y permite aproximar las propiedades de la materia prima de forma precisa.

Los aceites vegetales y animales han sido las materias primas más estudiadas a lo largo de los años, demostrando ser ideales para la producción de biodiesel. Investigaciones sobre los aceites de soya, palma y girasol han demostrado que los aceites clarificados cumplen su papel en la producción por ser aceites con bajo porcentaje de acidez (no mayor a 1 %) y con porcentajes bajos de humedad (0,04 %) (Ramos et al., 2009). Estos valores se han observado también en distintos tipos de aceites vegetales clarificados, y han demostrado ser apropiados para tener un biodiesel puro, sin embargo, las problemáticas de tener que utilizar materias primas para el uso alimenticio y hacer un proceso que económicamente son muy caras para poder producir el biocombustible, hace que la búsqueda de otras materias primas sean estudiadas (da Silva Guabiroba et al., 2017).

Investigaciones como la del Instituto de la Zona Árida Central de la India, han propuesto el potencial de producir biodiesel a partir de 75 especies de plantas no comestibles caracterizadas por poseer semillas o frutos con un rendimiento de aceite por encima del 30 % en peso. Algunos ejemplos son los aceites de higuera y el aceite de piñón (Silvestre, 2014). La mayor dificultad que presentan es la alta viscosidad de sus aceites, lo que repercute en el producto final, con valores de 266 mm<sup>2</sup>/s, el biodiesel es muy viscoso para pasar por el sistema de inyección, por lo que este se considera más como un lubricante biodegradable y duradero.

Al ver que los tipos de aceites vegetales y animales presentan una gran problemática tanto para la viabilidad de producción como para la calidad del producto final, las investigaciones optaron por ver sustancias que no generan un valor agregado y se consideran desechos. Aquí se presenta el aceite vegetal o animal usado en procesos de cocción o frituras como una alternativa innovadora, puesto que es un subproducto que se considera como el segundo en nivel de contaminante de recursos hídricos en el mundo, y se usa para procesos con bajo valor agregado. En la literatura existe gran cantidad de información para la producción de biodiesel a partir de aceite usado de cocina, la

mayoría de reportes se encuentran a partir del año 2005 (Maneerung et al., 2016). En general se reporta la importancia del grado de humedad y acidez en los aceites usados para la producción de biodiesel, con un valor mínimo del 0,06 % y 0,05 % respectivamente sin someterlo a ningún tipo de pretratamiento (Likoazar and Levec, 2014). Sin embargo, otros estudios han diferido en cuanto a los porcentajes de contenido de ácidos grasos libres y humedad, como el estudio de Maghami et al., 2015 donde afirman que valores en promedio de 5,07 % de contenido de ácidos grasos libres y 0,5 % de humedad pueden presentar una transesterificación con alto rendimiento en condiciones tradicionales de reacción. Otro ejemplo es el que muestra como recomendación un valor inferior al 2 % en peso de contenido de ácidos grasos para una transesterificación con catalizador alcali (Kawentar and Budiman, 2013).

Tanto la acidez como la humedad del aceite usado de cocina ha sido estudiada para su uso en la producción de biodiesel, sin embargo, investigadores han hecho énfasis en la evaluación de la oxidación del aceite por medio del índice de peróxidos y el estado de la cadena de ácidos grasos después de la exposición a los cambios termolíticos y oxidativos de la materia prima (Enweremadu and Mbarawa, 2009; Santori et al., 2012; Yunus et al., 2014). Se observa al final que los estados de la materia prima aptos para la producción de biodiesel, son su estado en cuanto a la acidez, la humedad, su oxidación y estado de cadenas de ácidos grasos. También, Santori et al., 2012 presenta que la presencia de contaminantes como aldehídos, alquenos, ácidos de cadena corta y demás componentes orgánicos producidos por los procesos de cocción presentan una limitación para el proceso de producción de biodiesel, por lo que se recomienda el realizar las pruebas de caracterización de aceite para evitar las consecuencias de tenerlos presentes.

### 1.1.2. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Esta reacción se produce a partir de un triglicérido en presencia de alcohol en un medio catalizado, es endotérmica y reversible, por lo cual se agrega un exceso de alcohol para favorecer la producción de los productos. El medio catalizado puede ser ácido, básico o enzimático (Issariyakul and Dalai, 2014). Tiene un subproducto que es la glicerina. La Figura 1-2 muestra la estequiometría de la reacción.

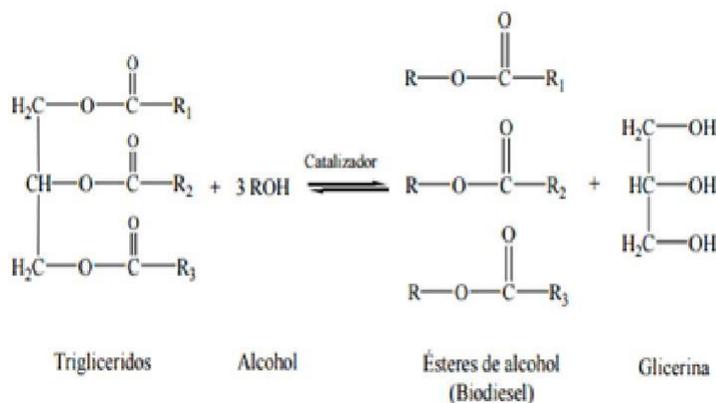


FIGURA 1-2 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

Esta reacción no se realiza de forma directa. Es una reacción en serie que pretende degradar el triglicérido a diglicérido, luego a monoglicérido y por último a glicerol como producto final. En el transcurso de la degradación, cada ácido graso que se separa forma el alquilester como producto final, como se muestra en las ecuaciones 1, 2, y 3 (Berchmans et al., 2013).



\*TG: triglicérido, DG: Diglicérido, MG: Monoglicérido, AE: alquilester, GL: Glicerina y A: Alcohol.

La reacción se puede clasificar dependiendo de la presentación del catalizador, que puede ser homogéneo o heterogéneo, y a la identidad química del catalizador, que puede ser ácida o alcalina. Dependiendo estos factores, las condiciones de reacción varían,

ya que al elegir alguna de estas combinaciones, varía el tipo de reactor, la relación molar, el tiempo de reacción, la existencia de agitación dentro del reactor y la temperatura de reacción entre otros. Cabe resaltar que los usos de las distintas formas de producción tienen un efecto directo con la calidad del producto, en torno a su pureza como alquilester y por supuesto al rendimiento volumétrico y de conversión en la reacción.

Existen una gran diversidad en las condiciones de operación utilizadas para la producción del biodiesel en cuanto a los valores de temperatura, relación alcohol: aceite y concentración de catalizador variando de 50 a 65°C, desde 3:1 hasta un 31:1 molar y de 0,1 % a 0,4 % p/p de catalizador cuando se utiliza metanol y KOH respectivamente (Kawentar and Budiman, 2013). Además, se han probado distintos métodos de producción, entre estos la producción ultrasónica (Maghami et al., 2015), reactores tubulares y catálisis enzimáticas, entre otros (Likozar et al., 2016). Revisiones realizadas en el año 2014 han encontrado estudios relacionados con la utilización del aceite usado de cocina (Sánchez Torres, 2015), como lo fue el de Costa et al., 2013 quienes hicieron una comparación en la producción de Biodiesel a partir de aceite de cocina usado obtenido a partir de aceites de girasol y soya, utilizando varios catalizadores básicos. Los rendimientos alcanzados fueron 92% para el aceite usado y de 97% para los otros aceites. Encontraron que el catalizador básico KOH es menos eficaz que el de sodio y que una concentración de 0.8% en peso de NaOH es la recomendada para la obtención de biodiesel con calidad requerida.

Otro estudio relevante en cuanto al rendimiento de producción de biodiesel a partir de aceite usado fue el de Hossain and Al-saif, 2010 donde exponen que el más alto rendimiento de Biodiesel (99.6 %) fue obtenido a partir de aceite de soya usado en condiciones de relación volumétrica de aceite/ metanol de 1:6, 1 % en peso de catalizador KOH, temperatura de reacción de 40°C y 320 rpm como velocidad de agitación. Demostraron también que el rendimiento a estas mismas condiciones es similar cuando se usa el aceite de soya virgen, pero se afecta considerablemente con el tipo de alcohol usado en la reacción (etanol y butanol).

Por otro lado, las investigaciones referentes al sector del biocombustible en América Latina han sido relevantes para el avance en el sector. Por ejemplo, en Colombia

con aceite limpio o sin usar en procesos para la obtención de frituras, tomó importancia académica a comienzos del siglo XXI, donde algunas universidades y centros de investigación identificaron la necesidad de desarrollar proyectos relacionados con la producción de un biocombustible (Acevedo et al., 2015) . En el año 2002 en Medellín, se desarrolló el primer módulo de este tema titulado “Utilización de combustibles alternativos en motores térmicos” en el cual se explicó el estado del arte del tópico en Europa donde la primera planta de Biodiesel se construyó en la ciudad de Aschach a der Donau en 1991 utilizando aceite de colza como materia prima (Benjumea Hernández et al., 2009). Para el año 2004, por iniciativa de varios entes gubernamentales se creó la mesa Nacional de Biodiesel, la cual se encargó de establecer aspectos técnicos, legales, comerciales y financieros para la producción y calidad de Biodiesel. En el año 2006 el instituto de normas técnicas y certificaciones, ICONTEC, ratificó la norma técnica colombiana NTC 5444 (Biodiesel Para Uso en Motores Diésel- Especificaciones), norma derivada de la ASTM D6751, y posteriormente en el año 2007 se instaló la primera planta de producción de biodiesel en el municipio de Codazzi (Cesar) utilizando aceite de palma como materia prima. Colombia en ese año se encontraba como quinto país productor de aceite de palma con 933 ton/año y para el año 2013 se encontraba en el 4 puesto con 1241 ton/año (Fedepalma, 2013) siendo actualmente la materia prima preferida por la industria para producción de grasas comestibles (aceites líquidos y margarinas), concentrados para animales, jabones, biodiesel, entre otros. Aunque las investigaciones muestran que el Biodiesel se puede obtener a partir de distintos tipos de aceite de vegetales (aceite de colza, girasol y soya) la industria prefiere el material con mayor disponibilidad. Desde el año 2010, en el caso de México se han hecho investigaciones sobre la producción de aceite a partir de aceite usado en regiones específicas del país, tomando muestras de distintos tipos de fuentes. Las investigaciones hasta el momento han arrojado resultados favorables con respecto a la conversión de aceite usado a Biodiesel, aproximadamente un 70 % de conversión a condiciones estándar (temperatura de 20°C y una relación molar de aceite-alcohol 1:6) (ASTM International United States, 2003).

También, investigaciones en el norte de México se han basado en la búsqueda de nuevos recursos de materia prima para la producción de biodiesel, y se afirma que la materia prima es el verdadera variable en la obtención del biocombustible, dado que

dependiendo de la obtención del aceite, las propiedades fisicoquímicas cambian (Sheinbaum-Pardo et al., 2013). Por lo tanto, las investigaciones consultadas, llevan a la conclusión de que el proceso de producción, las condiciones de la reacción de transesterificación son flexibles, es decir, el proceso se debe acomodar al estado de la materia prima, a su composición química y sobre todo a los parámetros más relevantes, mencionados anteriormente.

Por lo visto anteriormente, para la producción de biodiesel hay cuatro parámetros que deben estar dentro de límites especificados en torno a la materia prima: el porcentaje de acidez, el índice de yodo, el porcentaje de humedad e índice de peróxidos. El porcentaje de acidez especifica la cantidad de ácidos grasos libres que se pueden encontrar en la materia prima. El índice de Yodo determina la saturación del aceite por medio de la interacción de la cadena de ácidos grasos y el yodo, también se considera como un parámetro de oxidación. El porcentaje de humedad representa la cantidad de agua que puede estar presente en el aceite. El índice de peróxidos determina la oxidación del aceite. Teniendo los parámetros mencionados en control, se puede evitar que se presenten reacciones secundarias y envenenamientos que puedan afectar el producto final.

## **1.2. PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS**

Las propiedades de un material se componen en dos grupos principales que son las propiedades físicas y las propiedades químicas. Las propiedades físicas son aquellas que se pueden medir sin que se afecte la composición o la identidad de la sustancia. Algunos ejemplos de estas propiedades son la densidad, el punto de fusión, el punto de ebullición, entre otras. Por otra parte, las propiedades químicas son aquellas que se observan cuando una sustancia sufre un cambio químico, es decir, una transformación de su estructura interna, convirtiéndose en otras sustancias nuevas. Dichos cambios químicos, pueden ser reversibles o irreversibles, cuando éstos últimos ocurren en una sola dirección (como en la combustión de la madera). Para el caso de un biocombustible, las propiedades físicas y químicas no son muy desligadas una de la otra. Estas son muy influyentes en cuanto a su clasificación de combustible, por ejemplo, el biodiesel producido por grasas saturadas, presentan una densidad y viscosidad más baja que la de los producidos por aceites

insaturados, pero poseen un punto de fusión más alto y un punto de ebullición más alto que la mayoría de los biodiesel insaturados. Por lo tanto, se puede deducir que las variabilidades de las propiedades físicas del biodiesel dependen principalmente de las propiedades químicas del mismo. Agregando a lo anterior, las propiedades como su porcentaje de glicerol, cantidad de fósforos y acidez, entre otros, pueden afectar de forma positiva o negativa el proceso de combustión, lo cual también afecta de forma indirecta las propiedades físicas del combustible, por lo que generalmente se consideran un conjunto de propiedades denominado propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas en un biocombustible que se tienen en cuenta la mayoría de las veces cuando se habla de calidad son la composición química, el poder calorífico, la viscosidad, el punto de inflamación, el punto de congelación y el punto de nube (Perry et al., 1997). Cada una de estas propiedades se describe a continuación.

- *Composición:* se traduce como la identidad y estructura química del combustible. Se usa para identificar los parámetros estequiométricos de las reacciones de combustión, así como el comportamiento que puede presentar dentro del motor. La composición para un combustible depende de su origen. Para los combustibles fósiles que poseen una estructura química lineal, se espera que sea un líquido con viscosidad baja, con un poder de combustión alto por su fácil acceso a la cadena de carbonos y alta volatilidad. Para el caso de los biocombustibles, el poseer una cadena de carbonos que pueden ser lineales o isomerizadas y con un grupo éster en su extremo, hace que sus propiedades sean más fluctuantes, ya que depende del tipo de estructura, cantidad de carbonos, e cantidad de insaturaciones que posea.

- *Poder calorífico:* Este parámetro se refiere a la cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión. Éste expresa la energía que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente (o agente oxidante); se expresa como la energía que mantenía unidos a los átomos en las moléculas de combustible (o energía de enlace), menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias. Se representa por medio de unidades de Energía sobre unidades de masa, volumen y molares.

- *Viscosidad:* propiedad que influye en el comportamiento de los combustibles líquidos dentro del sistema de combustión. Se denomina a la viscosidad como

la capacidad de fluir. En el caso de los combustibles, la viscosidad debe estar dentro de un rango específico para poder generar un buen flujo dentro del motor, una buena inyección en las cámaras de combustión y evitar el taponamiento de tuberías y de las mismas cámaras de combustión.

- *Punto de inflamación*: es la temperatura mínima a la que un material desprende vapores que mezclados con el aire y en presencia de una fuente de ignición, se puede encender. Sin embargo, internamente en el fenómeno se encuentran dos puntos medibles durante la metodología empleada: el punto de inflamación, explicado anteriormente y el punto de ignición, el cual se presenta después de la inflamación, es decir, cuando ya se ha aplicado el calor de ignición. Si se consideran condiciones normales de presión (presión atmosférica normal de 101.3 kPa), esas condiciones se reducen a una temperatura mínima y una proporción determinada de vapor de combustible en el aire ambiente, que puede darse en una pequeña parte del mismo. Son importantes tanto la temperatura como la proporción de la mezcla. La temperatura puede ser relativamente baja, la mayoría de las veces inferior a las normales en el ambiente, pero a esa temperatura los combustibles líquidos empiezan a desprender vapores que, al mezclarse con el oxígeno del aire u otro comburente, pueden dar las condiciones, para que cualquier chispa que alcance la temperatura de ignición necesaria, inicie el fuego.

- *Punto de congelación*: Es la temperatura en la cual una sustancia en estado líquido pasa a encontrarse en estado sólido. En el caso de los combustibles, es una propiedad importante cuando los usos de estos se encuentran en climas extremos y al poseer un punto de congelación muy alto, puede causar problemas en la reacción de combustión, aumentar la humedad de la sustancia carburante y llevar a un daño severo en el motor. Esta propiedad generalmente se mide con la norma ASTM D:2500-12. Este punto se tiene como referencia para que, en el caso de estar en un clima muy extremo, poder ver si el motor necesitará de sistemas adicionales para poder conservar el combustible en su estado apto de uso.

- *Punto de nube*: Parámetro que indica el principio del cambio de fase líquido-sólido. Para los combustibles es muy importante dado que el punto de nube es el momento en el cual este inicia su cambio de fase de líquido a sólido. Al presentarse las primeras dendritas de combustible sólido, pueden generar más daños que el mismo combustible

sólido, dado que permite el flujo del mismo por el motor haciendo que pueda funcionar y de un momento a otro se detenga por taponamiento parcial de inyección o hacer que se traben los pistones por no producir ningún tipo de combustión en la cámara del mismo proceso.

Existen investigaciones que evaluaron el estado del biodiesel en razón a su almacenamiento y vida de anaquel han demostrado que existe una modificación por oxidación del biodiesel después de su mes de producción, sin embargo, las propiedades fisicoquímicas como lo son la densidad, poder calorífico, viscosidad y su composición química no se ven afectadas de manera significativa hasta su cuarto mes de almacenamiento (Tennison K. and Anand, 2016). Es importante aclarar, que la estabilidad del biodiesel se ve afectada principalmente por la oxidación de las cadenas de ácidos grasos, las cuales, dependiendo si poseen enlaces dobles, ramificaciones o posibles carbonos libres, puedan hacer que esta reacción se produzca más rápido (Christensen and McCormick, 2014). Por lo cual, las condiciones de almacenamiento óptimas para un biodiesel que no es de uso instantáneo o a corto plazo (1-3 semanas) se recomienda tenerlo fuera de la luz, con poco aire dentro del contenedor (no al vacío) y a una temperatura de 20°C.

Las propiedades fisicoquímicas del biodiesel están directamente relacionadas a la identidad química de su materia prima, como ya se ha dicho anteriormente. Se puede decir que las propiedades físicas, como lo pueden ser sus propiedades térmicas, son identificadas por medio de las estructuras e identidades de los ácidos grasos que componen el aceite (Kumar and Sharma, 2016). Por lo cual, la evaluación del estado de la materia prima es una forma de predecir el resultado. Es importante recalcar que, aunque el fin es el mismo, las diferencias entre un combustible obtenido de fuentes fósiles, como lo es la gasolina, en comparación con combustibles de origen vegetal o animal, como es el biodiesel, es evidente. Su principal diferencia es la estructura química y, por supuesto, el método para que se presente la reacción de combustión entre ellos. Por lo tanto, algunas metodologías de hallazgos de las propiedades fisicoquímicas de los combustibles y biocombustibles son parecidas, pero con sus debidas modificaciones.

### **1.3. CALIDAD Y NORMALIZACIÓN**

La calidad del biodiesel, depende del estado y la composición de la materia prima, así como la buena práctica de manufactura en cada uno de los procesos. Sin embargo, los parámetros de producción como la temperatura, el tiempo de reacción, la velocidad de agitación, los tiempos de decantación, el tipo de catalizador y el porcentaje de catalizador, entre otros, así como las características de la materia prima mencionadas en la sección 1.1, pueden cambiar su composición, pureza y rendimiento lo que consecuentemente afectará la calidad del producto final (Talebian-Kiakalaieh et al., 2013). De acuerdo con Issariyakul and Dalai (2014), la producción de biodiesel no se puede considerar un término genérico dado que el proceso de producción debe ser adaptado dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de la materia prima. Esto es debido a que las condiciones de operación como lo son tiempo de reacción, presión, temperatura, relación molar, tipo de reactor, entre otros, se deben calcular con base en la materia prima. Por lo tanto, como una solución rápida al problema, la American Society of Testing Materials implementó los parámetros mínimos y máximos que debe cumplir un biocombustible a base de fuentes vegetales o animales para considerarse de calidad.

Estos parámetros de calidad se analizan por medio de las Normas ASTM que rigen al Diesel como combustible. La Norma ASTM D6751 comprende la especificación de los límites de los parámetros de calidad del biodiésel enfocados a las mismas características del Diesel convencional, es decir, el biodiesel debe cumplir con sus propios parámetros de calidad los cuales hacen que este tenga un buen desempeño entorno a su fin último que es el de realizar una buena combustión, generar un poder calorífico eficiente (se comprende como producción máxima de energía por menor masa, mol o litros usado en el proceso) y que prolongue la vida útil de la maquinaria en donde se utiliza. Para un combustible de origen vegetal y animal, los rangos de estos parámetros se observan en la Tabla 1-1.

**TABLA 1-1 NORMATIVA ASTM PARA BIODIESEL (ASTM; AND AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2008)**

<b>Nombre de la Prueba</b>	<b>Norma</b>	<b>Especificación</b>
Punto de inflamación (capsula cerrada)	ASTM D92-05	Mínimo 93°C
Control de alcohol: se controla con el punto de inflamación	ASTM D92-05	Mínimo 130°C
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	Máximo 0.05 % (v/v)
Viscosidad cinemática a 40°C	ATSM D 445	Mínimo 1,9 mm <sup>2</sup> /s Máximo 6,0mm <sup>2</sup> /s
Contenido de ceniza sulfatada	ASTM D 874	Máximo 0.02 (%/p)
Contenido de azufre	ASTM D5453	Máximo 15 ppm (S15) Máximo 500ppm (S500)
Número de cetano	ASTM D613	Mínimo 47 (adimensional)
Corrosión Lámina de cobre.	ASTM D 130	Máximo número 3
Punto de nube	ASTMD 2500	-
Acidez	ASTM D 644	0.05 mg KOH/g Biodiesel
Contenido de glicerol libre	ASTMD6584	Máximo 0.02 (%/p)
Contenido de glicerol total	ASTM D6584	Máximo 0.24 (% /p)
Contenido de fósforo	ASTM D4951	Máximo 0.001 (%/p)

Cada parámetro establecido por la norma ASTM D6751 posee una metodología exclusiva para su obtención. Al cumplir con las especificaciones expuestas, el biodiesel puede considerarse de calidad y puede ser vendido sin ningún problema.

Su calidad está asociada generalmente a sus propiedades térmicas y de combustión, dado que estas propiedades son las que se tienen de referencia para saber si la hacer combustión pueden generar la cantidad suficiente de energía para hacer funcionar un motor y ver que su rendimiento en términos de energía contra cantidad (masa, volumen o moles de combustible). Estas metodologías son procedimientos que cuentan con equipos y materiales que pueden conseguirse o ser reproducidos en cualquier parte del mundo, sin embargo, esto puede causar problemáticas a lo largo de su medición en términos de fuentes de variación.

Especialmente para los parámetros térmicos de interés las normas poseen características especiales que valen la pena recalcar. A continuación, se explica más detalle las normas asociadas al punto de inflamación, al punto de nube y al punto de congelación del biodiesel.

- **Punto de inflamación ASTM D92-05** (ASTM International United States, 2007): Este método describe la determinación del punto de inflamación y el punto de fuego de productos a base de petróleo o biocombustibles, por medio de un equipo de copa abierta conocido como copa de Cleveland. El método es aplicable para todo tipo de solución que posea un punto de inflamación arriba de los 79°C y por debajo de los 400°C. La importancia de este método es el conocer como es el comportamiento térmico de las soluciones a una exposición de una flama para poder usarlo como regulador de seguridad, comprobante de reactivos inflamables en una mezcla y de forma adyacente su capacidad de combustión. En resumen, se introducen aproximadamente 70 ml de muestra de ensayo en un recipiente de ensayo. La temperatura del recipiente se incrementa rápidamente por medio de un mechero y luego se controla la flama para que genere un aumento de temperatura más lento de manera constante a medida que se aproxima el punto de inflamación. Se pasa una llama en intervalos especificados a través de la copa. El punto de inflamación es la temperatura más baja del líquido a la que la aplicación de la llama de prueba hace que los vapores de la muestra de ensayo se inflamen. Para determinar el punto de fuego, la prueba se continúa hasta que la aplicación de la llama de prueba hace que la probeta se encienda y sostenga la combustión durante un mínimo de 5 segundos. Antes de realizar la prueba, siempre se debe verificar el funcionamiento de todos los elementos que

comprenden el equipo. Hay que tener en cuenta las especificaciones de la norma según sus anexos y, sobre todo, hay que comprobar la certificación de los elementos de medición.

- **Punto de nube y punto de congelación ASTM D 2500** (ASTM International United States, 2005): Este método es usado únicamente para productos derivados del petróleo y combustibles vegetales. Esta norma no aborda cuestiones asociadas a la seguridad relacionadas con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer prácticas apropiadas de seguridad y salud, así como determinar la aplicabilidad de las limitaciones regulativas antes de su uso. Su proceso de medición consiste en llevar la muestra a ensayar a una temperatura por lo menos de  $14^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de enturbiamiento esperado. Se debe verificar que la muestra este totalmente seca mediante un método tal como la filtración a través de papel seco sin pelusa hasta que el aceite esté perfectamente claro, pero se debe hacer esta filtración a una temperatura de por lo menos  $14^{\circ}\text{C}$  por encima del punto de turbidez aproximado. Posteriormente, se debe verter la muestra en un recipiente rotulado exclusivamente para esta prueba hasta la marca de nivel. Se cierra el frasco de ensayo firmemente con un corcho ahuecado que lleva el termómetro del sistema. Cabe resaltar que se debe agregar el termómetro si el punto de turbidez esperado está por encima de  $36^{\circ}\text{C}$ , a esto se le llama método de nube alta, también en caso de que el punto de nube esperado está por debajo de  $36^{\circ}\text{C}$ , se debe usar un termómetro de espuma, a esto se le conoce como el método de nube baja. Al identificar el método a utilizar, se ajusta la posición del corcho y el termómetro para que el corcho quede firme. El termómetro y el frasco son coaxiales, y el bulbo del termómetro descansa sobre el fondo del frasco sin tocar ninguna pared ni el fondo del recipiente, debe estar suspendido en el líquido. Cabe resaltar que antes de ingresar la muestra al sistema de enfriamiento el disco, la junta y el interior de la camisa de enfriado deben estar limpios y secos antes de instalar el sistema de medición. Se coloca el disco en la parte inferior de la chaqueta, luego el disco y la chaqueta deberán haber sido colocados en el medio refrigerante durante un mínimo de 10 minutos antes de insertar el frasco de ensayo. Se permite el uso de una cubierta de camisa mientras se enfría la camisa vacía. Luego, se coloca la junta alrededor del frasco de prueba, a 25 mm de la parte inferior. Se inserta el tarro de prueba en la camisa. Nunca se coloca un frasco directamente en el medio refrigerante. Se debe mantener la temperatura del baño de

enfriamiento a 1.5°C. Se debe medir aproximadamente en cada lectura del termómetro en un múltiplo de 1°C, se retira el frasco de prueba de la chaqueta rápidamente, pero sin alterar el espécimen, inspeccione la nube y vuelva a colocarlo en la camisa. Esta operación completa no requerirá más de 3 seg. Si el aceite no muestra una nube cuando se ha enfriado a 9°C, se transfiere el frasco de prueba a una camisa en un segundo baño mantenido a una temperatura de -18°C.

Las normas para cada uno de los parámetros térmicos que se evaluaron en este proyecto poseen un sistema de medición y un proceso que se detallará en la sección 3.4.1 del documento. Por estas normas, aunque actualmente ultimo son la solución para poder determinar si un biocombustible es de calidad o no, poseen elementos tanto en su metodología como en su sistema de medición que puede afectar considerablemente el resultado final de la muestra.

#### **1.4. MEDICIONES DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS**

Aunque para estimar las propiedades térmicas se tiene como referencia las metodologías de la norma ASTM, no son las únicas. Liu et al.(2016) realizó una evaluación de la descomposición de un biodiesel a partir del DSC (Differential Scanning Calorimetry), para obtener la temperatura de cristalización de 5 muestras de distintas viscosidades. Esta técnica consiste en la exposición de una muestra a una curva de calentamiento o enfriamiento para evaluar el fenómeno de degradación de la misma, ya sea por medio de una curva ascendente o descendente de temperatura; se puede estimar el poder calorífico de un compuesto por medio de esta técnica (Silva Rodrigues et al., 2017).

Otra técnica muy utilizada para la evaluación de propiedades térmicas es el análisis termogravimétrico, el cual consiste en la exposición de una muestra a una fuente de calor, con el fin de evaluar la pérdida de peso, fenómenos caloríficos, reacciones de combustión, entre otros, durante la exposición constante o gradual de energía calorífica. Silva et al., 2016 realizaron un estudio sobre el comportamiento del biodiesel en torno a su degradación térmica, en el cual, el uso de un TGA (Termogravimétrica Análisis) para evaluar la influencia del calor sobre sus propiedades químicas y determinar sus propiedades a partir de técnicas fototérmicas; este estudio fue destacado para el análisis del fenómeno de degradación. El estudio de la degradación del biocombustible es también asociado al

comportamiento in vivo en una cámara de combustión (Maghami et al., 2015). Otras investigaciones han utilizado el TGA para la evaluar el comportamiento del biocombustible en mezclas con Diesel fósil y evaluado sus diferencias en términos de degradación Térmica y combustión (Ávila and Sodré, 2012). Esta última ha sido usada a lo largo de la comunidad científica como las principales técnicas de caracterización térmica no solo para los combustibles (o también en el caso de la presente tesis a los biocombustibles) sino también para cualquier tipo de material al que se quiera observar su perfil térmico.

Guimarães et al. (2012) utilizó la técnica de fotopiroelectr lisis (sus siglas en inglés PPE) para identificar las propiedades fisicoquímicas del biodiesel y algunas mezclas con Diesel. Este método consiste en la producción de ondas térmicas a partir de una corriente eléctrica, con el fin de inducir cambios en la superficie de polarización entre los electrodos transductores piro eléctricos, y así fomentar la absorción de radiación por medio de un diferencial de temperatura a una frecuencia dada entre la superficie y la muestra.

Jaramillo-Ochoa et al. (2015) desarrolló un método novedoso de análisis de cualquier tipo de muestra enfocada a biodiesel, encontrando sus propiedades térmicas en relación con la transmitancia de un láser modulado. Con ello, el fenómeno de solidificación de la muestra se relaciona directamente con la transmitancia de la muestra. Como se observa en la Figura 1-3, la muestra debe estar entre dos intercambiadores de calor (placas) donde se puede controlar de forma lineal el decrecimiento de la temperatura a medida que transcurre el tiempo, mientras que desde el tiempo 0 una onda armónica de láser atraviesa la muestra. A medida de que la temperatura baja, el objetivo del láser es identificar perturbaciones a nivel molecular en el líquido hasta que empiece a identificar las primeras dendritas, donde se arroja la primera temperatura (punto de nube) hasta que la muestra este totalmente congelada (punto de congelación) (Jaramillo-Ochoa et al., 2015).

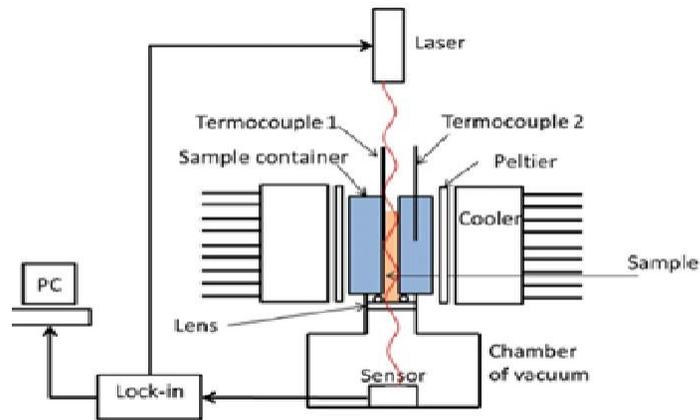


FIGURA 1-3 SISTEMA DE MEDICIÓN POR TRANSMISIÓN MODULADA POR LÁSER (JARAMILLO ET. AL, 2015).

Existen actualmente equipos que puedan estimar las propiedades térmicas no solo de este biocombustible, sino de cualquier tipo de material o sustancia que pueda presentar dichas propiedades. Sin embargo, aunque estas propiedades pueden ser medidas de forma muy precisa, es considerado para las empresas como un gasto innecesario para solo un parámetro, lo cual, en la opinión del autor, es un error puesto que una medición errónea de estos parámetros puede causar pérdidas significativas en las ventas de los productos. Generalmente, este tipo de sistemas de medición poseen un índice de capacidad Cpk mayor al 1.33, y un número de categorías bastante alto cuando se les realizan los análisis Gage R&R, considerado que estos sistemas son automatizados, tienen un contacto mínimo con el operador y hacen que toda la contribución de la variabilidad del sistema dependa en su mayor parte por las muestras medidas, lo que hacen de ellos un sistema de medición confiable y certero.

Aunque los métodos descritos anteriormente son una forma precisa de medición, debido a que se involucran con el fenómeno térmico a nivel molecular, así como métodos ópticos para identificar los cambios fisicoquímicos a nivel macro molecular, no son aceptados como una medición por los consumidores por la falta de una certificación de calidad oficial de la medición del parámetro. Por lo cual, los métodos de la norma ASTM siguen vigentes y son utilizados como base de certificación de calidad para los productores del combustible, adquiriendo con ellos altas fuentes de variación que pueden perjudicar el dictamen final de alta o baja calidad en la producción del biodiesel.

Ejemplo de esto es la evidencia propuesta por Jaramillo et. al (2015), la cual presenta una prueba de su sistema de medición por medio de la comparación de la estimación del punto de nube y el punto de congelación de tres biodiésels a partir de la norma ASTM D 2500 y el sistema de transmisión óptico modulado (o en sus siglas en ingles MODTS). Donde se observan diferencias que no parecen ser relevantes, sin embargo, en estas se percató de la posibilidad de presentar un error de calificación entrono a decidir si un biodiesel es de calidad o no. Cabe resaltar que las propiedades térmicas evaluadas por cada uno de los sistemas mencionados anteriormente son parámetros que presentan una gran relevancia a la hora de clasificar este producto final, puesto que los puntos de inflamación permiten ver a grandes rasgos el poder de combustión del biodiesel, así como los puntos de nube y congelación el compatronato de éste en el motor en climas de extremo frío. Por lo cual, el análisis de las posibles causas de que las metodologías usadas por las normas ASTM no sean lo suficientemente sensibles para diferencias las partes medidas es de interés para el presente proyecto.

## **2. OBJETIVOS.**

### **2.1. HIPÓTESIS.**

Es posible establecer los rangos de las fuentes de variación asociados al punto de inflamación, punto de congelación y punto de nube del biodiesel por medio de la comparación de una metodología de un sistema de medición por transmisión modulada por láser, un sistema de detección de radiación, métodos de medición comerciales y la metodología de las normas ASTM.

### **2.2. OBJETIVO GENERAL.**

Establecer los rangos de las fuentes de variación asociados a la medición del punto de inflamación, del punto de congelación y del punto de nube del biodiesel a través del uso de una metodología por un equipo de transmisión modulada por láser y un equipo de detección de radiación, comparando con la metodología de las normas ASTM y métodos comerciales.

### **2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Evaluar el contenido de humedad, el porcentaje de acidez, el índice de yodo e índice de peróxidos de la materia prima (aceite usado de cocina) como control primario del producto final.
- Desarrollar una metodología para el uso de un sistema de transmisión modulada por láser y un sistema de detección de radiación para determinar el punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación del biodiesel.
- Estimar las fuentes de variación del proceso de medición entre la metodología de la norma ASTM, la metodología desarrollada en el proyecto y por métodos comerciales por medio de herramientas y modelos estadísticos.
- Comparar los resultados de las mediciones de la metodología de la norma ASTM, la metodología desarrollada en el proyecto y por métodos comerciales por medio de herramientas y modelos estadísticos.

### **3. METODOLOGÍA**

Para el cumplimiento de los objetivos del presente proyecto, la metodología se divide en tres partes: la evaluación de la materia prima, el análisis de los sistemas de medición y la presentación de la nueva metodología. Para la evaluación de la materia prima, se exponen las distintas pruebas fisicoquímicas realizadas a la misma, con el fin de verificar su calidad. En la medición de los parámetros de interés, se compara la medición de tres propiedades térmicas por medio de la norma ASTM y la metodología propuesta. Al finalizar este capítulo se realiza un planteamiento detallado de la metodología propuesta.

#### **3.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA**

La demanda de las fuentes de energías alternativas en la actualidad es mucho más grande que hace 70 años. Los grandes índices de contaminación y las predicciones sobre el agotamiento del petróleo, son los detonantes para que las fuentes alternativas de energía sean tomadas a consideración. El biodiesel es considerado como una de las opciones preferentes a nivel mundial como un medio de reemplazo de los combustibles fósiles. Actualmente, el biodiesel se utiliza sobre mezclas en los petrodiesel para disminuir sus emisiones de smog y CO<sub>2</sub>. El uso de este biocombustible se ha vuelto más popular ya que la OEFC presentó un crecimiento del 80 % en su consumo en el informe del año 2016, por lo que la certificación de un producto de calidad es primordial para los sectores consumidores de este biocombustible.

Por medio de investigaciones hechas en los últimos años se pudo implementar una forma general de producción de biodiesel, la cual se reduce en la reacción de transesterificación, decantación de los productos, lavado de producto final, una segunda decantación, deposición de subproductos y recirculación de reactantes, para terminar con el almacenamiento del biocombustible (Enweremadu and Mbarawa, 2009; Talebian-Kiakalaieh et al., 2013; Kumar and Sharma, 2016) Sin embargo, dependiendo del poder adquisitivo de los implementadores de este proceso pueden refinar el proceso a su preferencia. Por lo anterior, Issariyakul and Dalai, 2014 expresa que el término biodiesel no se puede volver genérico por las distintas variabilidades que poseen el proceso y la materia prima, según las condiciones de la región en que se obtenga. El uso de una norma, como lo es la norma ASTM D6751, hace que independientemente del proceso que se tenga, deba

cumplir con especificaciones mínimas de calidad, en donde se encuentran las propiedades térmicas, propiedades que son clasificadas como relevante entorno a la calidad de un combustible.

Las propiedades térmicas del biodiesel que se presentan comúnmente como un indicador de calidad son las asociadas a su comportamiento dentro del motor y las asociadas a su poder de combustión, como lo son el poder calorífico, el punto de inflamación, el punto de nube y el punto de congelación. Las normas usadas para estas propiedades poseen un método de medición y equipos poseen fuentes de variación que afectan directamente el resultado de la medida. Jaramillo-Ochoa et al, al evaluar estos parámetros fisicoquímicos que dan información sobre el potencial de combustión y el comportamiento térmico del biodiesel, denotan que éstos están ligados de forma directa al desarrollo de la metodología de las normas ASTM, es decir, como se mide, donde se mide, con qué se mide y quién lo mide; lo cual indica que el resultado tenga un error experimental, error que depende principalmente del buen seguimiento de la norma.

Por lo descrito anteriormente, este proyecto tiene como finalidad el estimar las fuentes de variación de las normas ASTM asociadas al punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación de biodiesel y realizar una comparación se encuentre una diferencia significativa dentro de los sistemas de medición. También se desarrolla una propuesta de un sistema de medición más práctico para el punto de inflamación, el punto de nube y el punto de congelación del biodiesel por medio de un sistema de detección de radiación y un sistema óptico de transmisión modulada por láser, respectivamente.

### **3.2. ESTABLECIMIENTO DE PANORAMA EXPERIMENTAL**

Esta sección se enfoca a describir el panorama inicial de la experimentación, donde se describirá todo lo referente al tamaño de la muestra evaluada, la línea base del proyecto y lo referente al aseguramiento de buenas prácticas de laboratorio.

### **3.2.1. TAMAÑO DE MUESTRA**

Para la selección del tamaño de muestra y análisis se escogieron 12 lotes independientes de producción. Estos doce lotes representan el compendio de las tres cuartas partes de producción anual, esto debido a que el nivel de demanda de biodiesel es muy específico, y es una producción a nivel intermedio piloto-industrial, con capacidad máxima volumétrica de producción de 4000 Litros semanales. El tipo de producción se estableció como un proceso tradicional de transesterificación de aceite, con parámetros de reacción de 67°C de temperatura, reactor al vacío, con velocidad de agitación constante y metóxido previamente preparado en exceso para la disponibilidad de la reacción. Las operaciones unitarias utilizadas son la decantación, destilación, lavado y una segunda decantación para poder obtener el producto final con la mayor pureza posible.

Cabe resaltar que las condiciones de operación de la planta son muy flexibles en cuanto a cómo puede llegar la materia prima, lo que hace que el proceso se considere como una constante que no influye de manera crucial en la calidad del producto final. Sin embargo, la confirmación de esta afirmación se sustentó por medio de la verificación del control de los parámetros de la materia prima, los cuales al estar en control aseguran que el producto que salga del proceso de producción sea de calidad. Estos resultados se presentan en la sección 3.4.

### **3.2.2. LÍNEA BASE.**

Con el fin de asegurar que las mediciones hechas en un producto de calidad, se estableció como línea base el siguiente escenario:

- El cumplimiento control de los parámetros medidos en la sección 3.4 para asegurar que la materia prima es apta para la producción de biodiesel, así como el aseguramiento del proceso de producción, debido a su relación química con el producto final, es decir, las propiedades del producto final dependen de la estructura y composición química de la materia prima. El proceso de producción se adapta de forma tal que el producto solo depende de la materia prima en torno a su calidad.

- El garantizar que los usos de todas las otras materias primas sean de pureza mayor al 95%, por medio de un certificado de calidad por parte del proveedor, para evitar

cualquier tipo de reacción secundaria o efecto secundario en el rendimiento y pureza del producto final.

### **3.2.3. ASEGURAMIENTO DE BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO.**

Ya que es primordial la seguridad en el entorno de trabajo y el buen tratamiento de residuos químicos inorgánicos y orgánicos, la deposición de los desechos utilizados en el proceso de análisis de materia prima y producción de biodiesel, se clasificaron por medio de la norma NOM-052-SEMARNAT-2005 y con ello se realizaron sus respectivos almacenamientos y tratamientos. Teniendo en cuenta la misma, los reactivos en los que se tienen que realizar una disposición especial, son el cloroformo utilizado en el índice de yodo y en el índice de peróxidos y el metanol. Sin embargo, al utilizar estos en las pruebas se convierten en soluciones neutras que pueden ser tratadas como desechos inorgánicos (para el cloroformo) y desechos orgánicos (para el metanol) comunes. Estos dos reactivos son de sumo peligro en torno a la salud, por lo que se debe tener en cuenta la hoja técnica de cada uno de ellos, para evitar cualquier tipo de riesgo. Cabe resaltar que es el deber del experimentador el verificar que estas soluciones sean completamente neutras al momento de desecharlas, por lo que, al momento de entregarlas a las compañías correspondientes, los recolectores rotulan los recipientes para poder ser llevados a un laboratorio de validación de desechos. Este tipo de pruebas solo se hacen con convenios en industria, el cual aplica para el Centro de investigación y desarrollo Carso y el centro de física aplicada y tecnología avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por otra parte, la seguridad de los involucrados en la experimentación del presente proyecto, se controla y monitorea a partir del sistema de seguridad del Centro de Investigación y desarrollo Carso; implementado como un sistema en base a las OSHAS 18001, debido a que las primeras partes de la experimentación se harán en una planta piloto y en laboratorios industriales, así como la recolección del producto final y su medición de parámetros térmicos a partir de la norma ASTM. Ahora bien, también se tiene en cuenta para los laboratorios del Centro de Física aplicada y tecnología avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, la NOM-031-STPS-2011 referente a la construcción y las condiciones de seguridad y salud en el área de trabajo. Teniendo en

cuenta las recomendaciones anteriores se aseguran las buenas prácticas de experimentación en los dos espacios de trabajo.

### 3.3. EVALUACIÓN DE MATERIA PRIMA

La evaluación de la materia prima se llevó a cabo en el Centro de Investigación y desarrollo del grupo Carso (CIDECA). Los parámetros evaluados fueron el porcentaje de acidez, el porcentaje de humedad, el índice de yodo y el índice de peróxidos; también, con la finalidad de conocer los ácidos grasos primordiales de la materia prima, se realizó una caracterización de alquilesteres por medio de una cromatografía de gases. La Tabla 3-1 muestra los procedimientos utilizados para la evaluación de cada uno de los parámetros en la materia prima. En la primera columna se muestra el parámetro, en la segunda columna el método de la medición empleada y en la tercera columna la unidad.

TABLA 3-1 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN DE MATERIA PRIMA

Parámetro	Método	Unidad
Porcentaje de acidez	ISO 660	mg KOH/g aceite
Porcentaje de humedad	NMX-F-211-2012	%(v/v)
índice de yodo	NMX-F-152-S-2012	Adimensional
índice de peróxidos	NMX-F-154-2012	miles. peróxido/Kg muestra

- El porcentaje de acidez (método de la ISO 660) (International Standard Organization, 2010), consiste en el análisis de la cantidad de ácidos grasos libres presentes en la muestra por medio de una titulación con KOH en presencia de un indicador en la muestra. El procedimiento comienza con la pesa de 7 g de muestra en una balanza analítica. Posteriormente la muestra es disuelta en 250 mL de una solución de tolueno e isopropanol en volumen 1:1 en frío. Luego de esto se debe preparar una bureta con KOH 0.1N para el proceso de titulación. Al estar preparada la bureta con la solución titulante, se le agrega 1 mL de fenolftaleína a la solución muestra y se titula hasta el primer viraje de color morado. El objetivo de la prueba es asegurar que no se presenten reacciones secundarias en la reacción y que el resto de las materias primas involucradas estén disponibles para la reacción principal. Se calcula con la ecuación 3.1:

$$\%acidez = \frac{V \times c \times M}{10 \times m} \quad (3.1)$$

\*Donde V es el volumen usado de KOH, c la concentración de la solución usada, M el peso molecular del ácido graso usado como referencia y m el peso de la muestra.

- El porcentaje de humedad (método de la NMX-F-211-2012) (Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles., 2012), ayuda a identificar el porcentaje de agua que se puede encontrar en la muestra. Para ello se toma una bandeja de aluminio y se pesan 10 g de la muestra a medir. Luego de esto se inserta en una termobalanza para exponer la muestra a una temperatura de 93°C por un tiempo de 40 minutos, al final del proceso, la termobalanza indicará la masa inicial y la masa final de la muestra con una incertidumbre de 0.01. La razón de conocer el porcentaje de humedad es puesto que el aceite es una sustancia higroscópica, puede haber la posibilidad que tenga agua, lo que causaría el consumo excesivo de catalizador y la producción de jabones. Este parámetro se calcula con la ecuación 3.2:

$$\%humedad = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m} \quad (3.2)$$

\*Donde m1 es el peso del recipiente con la muestra, m2 es el peso del recipiente después del proceso de secado con la muestra y m es el peso del recipiente antes del comienzo de la prueba sin la muestra de análisis.

- El índice de yodo (método de la NMX-F-152-S-2012) (Dirección general de Normas-Departamento de Normalización nacional Mexicano, 2012), predice la insaturación (presencia de dobles enlaces) en la cadena de ácidos grasos la muestra, la cual ayuda a poder identificar si el biodiesel resultante puede ser más viscoso o más denso, dependiendo de su grado de insaturación. El proceso comienza en pesar alrededor de 4 gotas de aceite (0.1 g de grasa) en frasco con tapón de vidrio (se acostumbra a pesar 0.5 g de grasa; 0.25 g de aceite y de 0,1 a 0,2 g de aceite con un alto poder absorbente). Luego se debe disolver en 10 ml de cloroformo. Se añaden con pipeta volumétrica de 10 ml de la solución Hans (o Wijs) y dejar reposar exactamente 30 minutos en la oscuridad agitando ocasionalmente (el exceso de yodo debe ser mayor o igual al 60 % de la cantidad añadida). Posteriormente se agregan 5 ml de solución de KI al 15 %, agitar vigorosamente y añadir 100 ml de agua recién hervida y enfriada, lavando cualquier cantidad de yodo libre de la tapa. 4. Titular el

yodo con tiosulfato 0,1 N añadiéndolo gradualmente, con agitación constante, hasta que el color amarillo de la solución casi desaparezca. Luego se agrega 1 ml del indicador se debe continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca completamente. Hacia el fin de la titulación, tapar el Erlenmeyer y agitar vigorosamente de manera que todo el yodo remanente en la capa de cloroformo pase a la capa de yoduro de potasio. Correr un blanco con la muestra. Este parámetro se calcula con la ecuación 3.3:

$$IY = \frac{(V_B - V_M) \times N \times 12,67}{m} \quad (3.3)$$

\*Donde  $V_B$  es el volumen de tiosulfato de sodio usado en la solución blanco o testigo,  $V_M$  es el volumen de tiosulfato de sodio utilizado en la solución que contiene la muestra de aceite,  $N$  es la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio usada y  $m$  es el peso de la muestra de aceite.

- El índice de peróxidos (método de la NMX-F-154-2012) (Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles, 2012), establece el nivel de oxidación del aceite, es decir, mide en qué estado se encuentra el aceite después de haberse sometido a un proceso de oxidación. El proceso comienza pesando 5.00 g de la grasa (o aceite) en un Erlenmeyer de 250 mL de tapa de vidrio. Luego se debe añadir 30 mL de una solución HOAC- $\text{CHCl}_3$  previamente preparada y agitar para disolver. Se debe añadir 0.5 ml de la solución saturada de KI, y luego agitar vigorosamente y dejar reposar en la oscuridad durante 2 minutos. Se debe añadir unos 30 ml de agua posterior a la espera. Ulteriormente, se debe titular inmediatamente el yodo liberado con tiosulfato 0,1 N; agitando vigorosamente hasta que el color amarillo casi desaparezca. Por último, se debe agregar alrededor 0.5 ml de solución de almidón al 1 % y continuar titulado (al final de la titulación agitar vigorosamente para extraer todo el yodo de la capa de cloroformo) hasta que el color azul desaparezca. Si se gasta una cantidad menor de 0,5 ml de tiosulfato, repetir la determinación con tiosulfato 0,01 N. Se debe correr un blanco conjuntamente con la muestra (debe ser igual o menor a 0,5 ml de tiosulfato 0,01 N). Restar al resultado obtenido al de la muestra. El propósito de esta prueba es que al ser la materia prima usada para el proyecto aceite usado de cocina, esta prueba es fundamental para establecer una línea base. Este parámetro se calcula con la ecuación 3.4:

$$IP = \frac{(V-V_1) \times N \times 1000}{M} \quad (3.4)$$

\*Donde  $V$  es el volumen utilizado de indicador en la muestra,  $V_1$  es el volumen de indicador utilizado en el blanco o testigo,  $N$  es la normalidad de la solución indicador utilizada en la prueba y  $M$  es el peso de la muestra utilizada.

Una vez evaluados cada uno de los parámetros, se prosiguió a encontrar el contenido de ácidos grasos por medio del análisis de cromatografía de gases sometiendo aceite a esterificación para su medición (David and Vickers, 2005). Esto se hizo con el fin de establecer la identidad química del aceite usado de cocina utilizado para la producción de biodiesel, y así poder también asociar las características del mismo con los ácidos grasos más relevantes. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System, con una columna HP 88 100 m x 0.25 mm ID, 0.2  $\mu$ m afín a FAMES. Las condiciones de análisis fueron: Sistema de inyección Split, con un detector FID a 280°C, con una temperatura de inyección de 250°C, con una relación de Split de 1/50. El gas inerte que sirvió como vehículo fue Helio con una velocidad de flujo de 2 mL/min. La rampa de temperatura se programó de la siguiente manera: 175°C por 10 minutos, luego un aumento de 3°C/minuto hasta 220°C sosteniendo por 5 minutos. Esta metodología de detección de FAMES se realizó para un patrón y para una muestra del biodiesel producido, para poder así identificar los picos que representan a los FAMES más relevantes del biodiesel. El resultado se puede observar en la Tabla 3-2.

TABLA 3-2 CONTENIDO DE ÁCIDOS GRASOS DEL BIODIESEL OBTENIDO

Ácido graso	Presencia (%)
Linoleico	55,65
Oléico	26,65
Esteárico	5,12
Linolénico	2,03
Palmítico	2,06

Se puede observar de antemano y comparando con el perfil producido por Hoekman et al. (2012), que el perfil a tener en cuenta para el análisis de los sistemas de medición es similar al del biodiesel obtenido de aceite de soya. Como punto principal de análisis, se procedió a realizar una prueba de hipótesis para cada uno de los parámetros y probar que independientemente de los resultados de cada lote, el resultado de la media de cada lote es significativamente menor o significativamente mayor a los valores límites establecidos según corresponda en cada caso. Los parámetros para las pruebas de hipótesis fueron expuestos a una prueba t de Student en donde se presentaron las hipótesis tomando como objetivo sus rangos límites de calidad estipulados por cada una de las normas de los mismos, como se muestra en la Tabla 3-3.

TABLA 3-3 PRUEBAS DE HIPÓTESIS PARA LOS PARÁMETROS DE LA MATERIA PRIMA

<b>Parámetro</b>	<b>Hipótesis nula</b>	<b>Hipótesis alterna</b>
Porcentaje de acidez	$H_0: \mu_{\text{expo}} \geq 2.05 \%$	$H_{\text{alt}}: \mu_{\text{exp}} < 2.05 \%$
Porcentaje de humedad	$H_0: \mu_{\text{exp}} \geq 0.5 \%$	$H_{\text{alt}}: \mu_{\text{exp}} < 0.5 \%$
Índice de yodo	$H_0: \mu_{\text{exp}} \leq 80$	$H_{\text{alt}}: \mu_{\text{exp}} > 80$
Índice de peróxidos	$H_0: \mu_{\text{exp}} \geq 8.5$	$H_{\text{alt}}: \mu_{\text{exp}} < 8.5$

A continuación, se presenta los resultados de las pruebas de hipótesis de los cuatro parámetros. Cada uno de ellos fue sometido a pruebas de hipótesis independientes, las cuales consistieron en observar si su media era diferente al objetivo. Como se puede observar en la Tabla 3-3, cada uno de los parámetros está sometido a un objetivo distinto, estos son los límites que deben cumplir para ser aptos en la hora de ser elegidos como materia prima aceptable en la producción de biodiesel. En tal caso de no cumplirlos, estas materias primas no pueden ser usadas para el proyecto, así que se debe tener en cuenta el reemplazo de estos lotes para un nuevo análisis.

TABLA 3-4 RESULTADOS PRUEBAS DE HIPÓTESIS PARA LOS PARÁMETROS DE LA MATERIA PRIMA

Parámetro	Media	Desv.Est	P	Conclusión
Porcentaje de acidez	1.7169	0,4037	0,001	Se rechaza H <sub>0</sub> por p < 0.05
Porcentaje de humedad	0.002783	0.001237	0.001	Se rechaza H <sub>0</sub> por p < 0.05
índice de yodo	80.765	1.2627	0.001	Se rechaza H <sub>0</sub> por p < 0.05
índice de peróxidos	8.041	0.733	0.001	Se rechaza H <sub>0</sub> por p < 0.05

En la Tabla 3-4, se presentan los resultados de la prueba de hipótesis de los cuatro parámetros evaluados para la materia prima, en donde se indican los valores de media, desviación estándar de las muestras y el resultado final de la prueba t de Student. Con estos valores se estableció si la hipótesis nula planteada es aceptada o rechazada.

Al mismo tiempo, se realizó un análisis gage R&R como prueba de validación de los sistemas de medición utilizados para los cuatro parámetros de la materia prima. Esto se realizó con el fin de verificar que mi sistema de medición es capaz de distinguir entre partes diferentes y distinguir la variabilidad del dispositivo de medición, la variabilidad del sistema de medición causada por los operadores y por último corroborar que el sistema de medición posee una variabilidad menor a las partes medidas. Al final esta prueba dará la pauta de asegurar que las metodologías utilizadas son certeras y las mediciones hechas son confiables.

A continuación, se presentan el resumen del análisis gage R&R hecho a los sistemas de medición utilizados para los cuatro parámetros, en la Tabla 3-5 se destacan los resultados de variación en cuanto a repetibilidad, reproducibilidad y el número de categorías distintas del sistema de medición.

TABLA 3-5 RESULTADOS ANÁLISIS GAGE R&R PARA LOS PARÁMETROS DE EVALUACIÓN DE MATERIA PRIMA.

<b>Factor de variación</b>	<b>%Acidez</b>	<b>% Humedad</b>	<b>Índice de Yodo</b>	<b>Índice de peróxidos</b>
Repetibilidad	6.09	1.03	5.87	5.07
Reproducibilidad	0	0	0	0
Total, de variación	6.09	1.03	5.87	5.07
Número de categorías	5	13	5	6

Como se puede observar en la Tabla 3-5, el número de categorías para los cuatro parámetros es mayor a 4, lo que indica que el sistema de medición es capaz de clasificar las muestras en más de 4 niveles de criterio. A su vez, se puede deducir a partir del porcentaje de variación aportado por la repetibilidad de la metodología y el sistema de medición, su reproducibilidad y su total de variación que la mayor parte de ésta se encuentra en la parte medida y no en el mismo. Por lo cual, se asegura que todo lo que se mida a partir de los 4 sistemas para los parámetros de la materia prima son confiables.

### **3.4. ANÁLISIS DE SISTEMAS DE MEDICIÓN**

Esta sección está dedicada a la explicación de las pruebas hechas al biodiesel producido a partir de aceite usado de cocina, el cual fue estudiado en la sección 3.2. Se enfoca principalmente en la medición del punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación a partir de la metodología de la norma ASTM y la metodología propuesta.

#### **3.4.1. ANÁLISIS DE PUNTO DE NUBE, PUNTO DE CONGELACIÓN Y PUNTO DE INFLAMACIÓN POR MEDIO DE LAS NORMAS ASTM.**

En este punto, se realizó la medición de los parámetros de las tres variables de estudio por medio de las normas ASTM. El objetivo de este punto es obtener información sobre la metodología de las normas con el biodiesel recogido.

La norma ASTM D92-05, como ya se explicó en la sección 1.3, es una prueba que consiste en someter a la muestra a calentamiento constante para hacer que este empiece su cambio de fase de líquido a gas y así en la presencia de un agente llamado, el vapor reaccione con el calor y genere una ignición. Para ello la prueba contiene los siguientes materiales:

- Copa Cleveland de 70mL con dimensiones 32.5 mm de alta con diámetro 100 mm externo y 70 mm de diámetro interno.
- Plato de calentamiento de 159 mm de diámetro total con un agujero de diámetro de 70.5mm para la copa. Debe estar compuesta de aluminio o cobre y un aislador térmico que concentre el calor en la copa y trate de evitar la mayor pérdida de calor posible.
- Fuente de calor, la cual puede ser una resistencia, chaqueta térmica o una flama. Se recomienda la resistencia o la chaqueta térmica ya que es más fácil controlar la temperatura con esta que con la flama.
- Termómetro que cumpla con las condiciones de la norma ASTM NO. 11C de 200°C con resolución de 1°C.
- Plataforma especial para ASTM D92-05, la cual está compuesta con cuatro componentes: La plataforma de calentamiento, la pinza para el termómetro, el agarre del aplacador de flama como fuente de ignición y la pinza para el suministro de gas de la fuente de ignición.
- La fuente de ignición, la cual se sitúa a 1.6 mm de distancia de la boca de la copa de Cleveland. Tiene que ser capaz de hacer un movimiento de 180°C y ser suministrada de gas propano.
- Suministro de energía para el calentamiento, ya sea corriente o a través de un tanque individual de gas propano para la flama de calentamiento.
- Solventes para la limpieza de la copa una vez terminada la medición. Se debe limpiar con solventes como Tolueno, acetona, etanol, éter de petróleo, entre otros. Se debe tener mucho cuidado a la hora de limpiar no se encuentre ninguna flama cerca, puesto que estos solventes son altamente inflamables.

- Muestra totalmente pura, es decir, la muestra de biocombustible debe haber cumplido con todas las etapas de purificación del proceso de producción y cumplir con los estatutos mínimos de humedad permitidos para el biodiesel.
- Placa de aluminio para poder controlar la flama de la muestra una vez se presente.

Ya con los materiales listos, se procede el montaje del equipo de medición como se muestra en los estatutos de la norma [4]. Se debe verificar que todos los componentes de los equipos individualmente funcionen de forma correcta y estén posicionados de la misma forma, ya que esto, sobre todo con la forma de calentamiento y el termómetro, puede afectar significativamente a la respuesta del sistema de medición. El proceso empieza de la siguiente manera:

1. Se debe medir 70 mL de la muestra para cada prueba que se quiera hacer en la copa de Cleveland, la cual debe estar validada en torno a sus dimensiones y volumen.
2. Se debe posicionar la copa con la muestra dentro del sistema de calentamiento escogido, verificando que la copa esté debidamente asegurada y sin ninguna precipitación demuestra por los lados de la misma. En caso de presentarse un exceso de muestra en las orillas de la copa, retirar con una pipeta Pasteur y limpiar con un paño de seda lo más que se pueda, ya que la presencia de muestra fuera de la copa puede producir una ignición errónea por el contacto de la flama con las paredes de la copa.
3. La temperatura inicial del equipo debe exceder aproximadamente los 56°C por debajo del punto de inflamación esperado.
4. Se debe confirmar que no haya ningún tipo de burbuja de aire contenida en la muestra y verificar que toda la muestra se encuentre homogénea, es decir, no se deben presentar fases, residuos sólidos o contaminantes de ningún tipo.

5. Aplicar calor inicialmente a una velocidad tal que la temperatura inicial del dispositivo de medición haga que la temperatura aumente de 5 a 17°C/min. Cuando la muestra se encuentre en una temperatura de 56°C se debe bajar la rampa de temperatura de 5 a 6°C/min.
6. Al llegar a 56°C se debe pasar la fuente de ignición de un lado al otro de la flama cada 2°C. El contacto de la flama y el vapor emitido por la muestra no debe superar los 2 segundos.
7. Al estar a 28°C por debajo del punto de inflamación esperado, se debe tener mucho cuidado con las perturbaciones que pueda generar la fase gaseosa de la muestra. Se espera que para esta temperatura se pueda evidenciar un chispeo como el choque de metal sobre piedra.
8. Al estar a 10°C del punto de inflamación esperado, se debe aumentar el contacto de la fuente de ignición con el vapor de la muestra a 1 segundo hasta que se presente la ignición.
9. El punto de inflamación será la temperatura en la que la flama se presente. Al pasar esto, inmediatamente tomar la medida y tapar con la placa de aluminio la boca de la copa para ahogar la flama y evitar accidentes.

Ahora bien, para el punto de nube y el punto de congelación, se siguió la metodología de la norma ASTM D 2500, explicada en la sección 1.3. Tiene como objetivo el enfriar la muestra a una velocidad especificada y examinar periódicamente su cambio de fase. La temperatura a la que se observa primero una nube, también denominadas dendritas, en la parte inferior del recipiente de ensayo se registra como el punto de enturbiamiento o punto de nube, al observar que la muestra se encuentra totalmente sólida, esta medición se registra como punto de congelación. Los materiales a usar en esta prueba se detallan a continuación:

- Baño de enfriamiento, el cual debe mantener la temperatura de 10, -12,-26 y 57°C con un soporte firme para mantener la envoltura vertical. Las temperaturas requeridas del baño pueden mantenerse por refrigeración si están disponibles, de lo contrario se deben usar mezclas para cada una de las temperaturas ya mencionadas. Estas mezclas pueden ser de hielo y agua (para 10°C), cristales de

hielo triturado y cloruro de sodio (para 12°C), cristales de hielo triturado y cloruro de calcio (para 26°C) y una mezcla de acetona, alcohol metílico o etílico o nafta de petróleo enfriada en un vaso de precipitados metálico cubierto con una mezcla de hielo y sal a -12°C, luego con suficiente dióxido de carbono sólido (para -57°C).

- Recipiente de la muestra de cristal transparente, cilíndrico, de fondo plano con diámetro exterior de 33.2 a 34.8 mm y altura de 115 y 125 mm. El diámetro interior del tarro puede oscilar entre 30 y 32.4 mm dentro de la restricción de que el espesor de pared no sea mayor de 1,6 ms.
- Termómetros con los rangos desde -38 a +50°C y que se ajustan a los requisitos de la especificación E1 de la presente norma o Especificaciones para estándares de Termómetros IP. Uno de ellos estará en la muestra y otro en el baño de enfriamiento.
- Corchos, para ajustar el frasco de prueba, perforado en la parte central para los termómetros.
- Chaqueta de metal o vidrio, cilíndrica, de fondo plano, de aproximadamente 115 mm de profundidad, con un diámetro interior de 44,2 a 45,8 mm. Se ser flexible por posibles vibraciones excesivas y firme en una posición vertical en el baño de refrigeración de manera que no más de 25 mm sobresalgan del medio refrigerante.
- Muestra totalmente pura, es decir, la muestra de biocombustible debe haber cumplido con todas las etapas de purificación del proceso de producción y cumplir con los estatutos mínimos de humedad permitidos para el biodiesel.

Generalmente para un biocombustible, el tipo de baño a utilizar es de una temperatura de 12°C. por lo cual se utiliza como reactivo de enfriamiento la mezcla de hielo con cloruro de calcio. El proceso de medición de estos parámetros se describe a continuación.

1. Verificar que la muestra no tenga ningún tipo de contaminante y se encuentre totalmente homogénea.

2. Se debe verificar que la muestra no contenga humedad, por lo que esta se somete a una filtración para retirar cualquier tipo de humedad presente en la muestra.
3. Se debe llenar el tubo de muestreo hasta la marca que se encuentra en el mismo.
4. Cerrar el frasco de prueba firmemente con el corcho que lleva el termómetro de prueba. Utilice el método de la nube alta y el termómetro con menos resolución si el punto de enturbiamiento esperado está por encima de  $36^{\circ}\text{C}$  y el método de la nube baja y el termómetro con mejor resolución si el punto de enturbiamiento esperado es inferior a  $36^{\circ}\text{C}$ . Ajustar la posición del corcho y del termómetro para que el corcho encaje bien. El termómetro y el frasco son coaxiales y el bulbo del termómetro debe descansar sobre el fondo del frasco sin tocarlo.
5. Llenar el baño de enfriamiento según el sistema conveniente para la medición del punto de nube esperado. Se debe dejar 10 minutos sin la muestra para poder homogeneizar la temperatura en todo el sistema. Luego de esto, verificarla temperatura con un termómetro y dejarlo para monitorear la temperatura del baño.
6. Insertar la copa que contiene la muestra cuando la temperatura del baño este aproximadamente en  $0^{\circ}\text{C}$  con una desviación estándar de 1.5.
7. En cada lectura del termómetro de prueba, el cual debe tener una resolución de  $1^{\circ}\text{C}$ , se debe retirar el frasco de prueba de la chaqueta rápidamente, pero sin alterar el espécimen, inspeccionando la nube, y volver a insertar en la chaqueta. Esta operación completa no requerirá más de 3 segundos. Si la muestra no presenta una nube cuando se ha enfriado a  $9^{\circ}\text{C}$ , transfiera el frasco de ensayo a una camisa en un segundo baño mantenido a una temperatura de  $-18^{\circ}\text{C}$ .
8. Al hacer el cambio, se debe realizar la inspección más frecuentemente al llegar a una temperatura de  $-1^{\circ}\text{C}$ .
9. Reportar el punto de nube, a  $1^{\circ}\text{C}$  más cercano que se presente en el termómetro, se debe observar cualquier tipo de sólido o dendrita en el fondo de la jarra de prueba, lo que se confirma mediante enfriamiento continuo.

10. Seguir enfriando hasta que la muestra este completamente sólida y reportar esta última temperatura como el punto de congelación.

Al terminar, se obtuvieron los primeros resultados para la etapa de comparación. Estas mediciones se hicieron a 12 lotes de producción con sus respectivas réplicas, con el fin de asegurar la repetibilidad de la medición. Dependiendo del tipo de muestra se deben tener precauciones adicionales. En el caso del biodiesel, la muestra una vez medida debe ser tapada con la placa de aluminio mientras se inicia el proceso de calentamiento. Posteriormente, se realizaron tres mediciones más por medio de tres operadores para poder implementar un análisis de gage R&R y verificar las fuentes de variación que poseen las metodologías.

La Figura 3-1 presenta el análisis hecho a las mediciones del punto de inflamación del biodiesel por medio de la norma ASTM D92-05. Donde se presentan seis gráficos conjuntos los cuales corresponden de orden izquierda a derecha, descendiendo: los componentes de variación las mediciones del punto de inflamación representadas por las partes medidas, en gráfico de rangos de las partes medida por operador, la variación de las mediciones por operador representadas en un diagrama de caja, el gráfico de control X bar de las partes representando a los operadores, y por último la representación de los promedios de las partes medidas por los dos operadores. Los gráficos muestran las condiciones del sistema de medición en torno a las partes medidas, el equipo de medición y los operadores participantes en las mediciones de los parámetros.

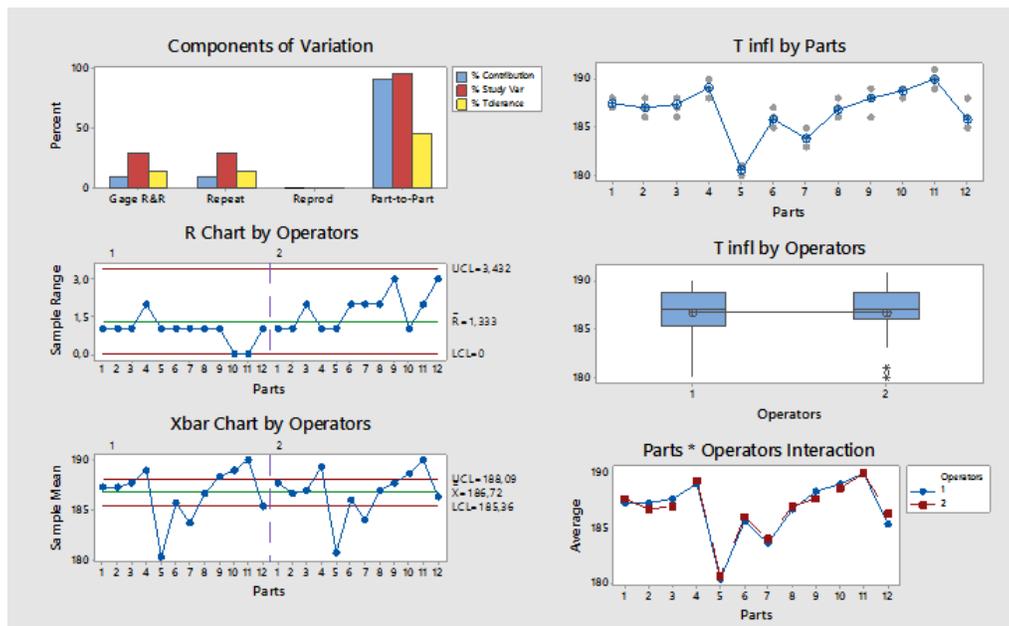


FIGURA 3-1 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN POR NORMA ASTM D92-05.

En la Figura 3-1 se presenta el análisis Gage R&R utilizado para las mediciones del punto de nube del biodiesel, donde se presentan seis gráficos conjuntos los cuales corresponden de orden izquierda a derecha, descendiendo: los componentes de variación las mediciones del punto de inflamación representadas por las partes medidas, el gráfico de rangos de las partes medidas por operador, la variación de las mediciones por operador representadas en un diagrama de caja, el gráfico de control X bar de las partes representando a los operadores, y por último la representación de los promedios de las partes medidas por los dos operadores. En general, se presentan la interacción de las partes medias, el equipo y metodología de medición, así como el efecto de los operadores en el sistema de medición.

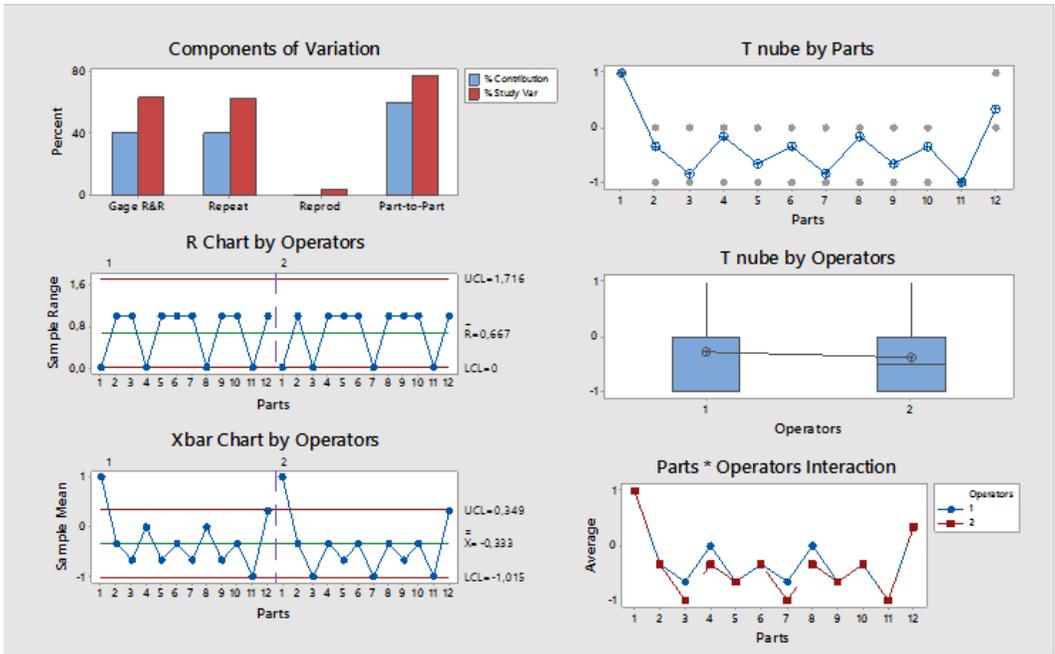


FIGURA 3-2 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO NUBE POR NORMA ASTMD2500

En la

Figura 3-2 se presenta el análisis Gage R&R hecho para las mediciones del punto de congelación del biodiesel por la norma ASTM D 2500, donde se presentan seis gráficos conjuntos los cuales corresponden de orden izquierda a derecha, descendiendo: los componentes de variación las mediciones del punto de congelación representadas por las partes medidas, el gráfico de rangos de las partes medidas por operador, la variación de las mediciones por operador representadas en un diagrama de caja, el grafico de control X bar de las partes representando a los operadores, y por último la representación de los promedios de las partes medidas por los dos operadores.

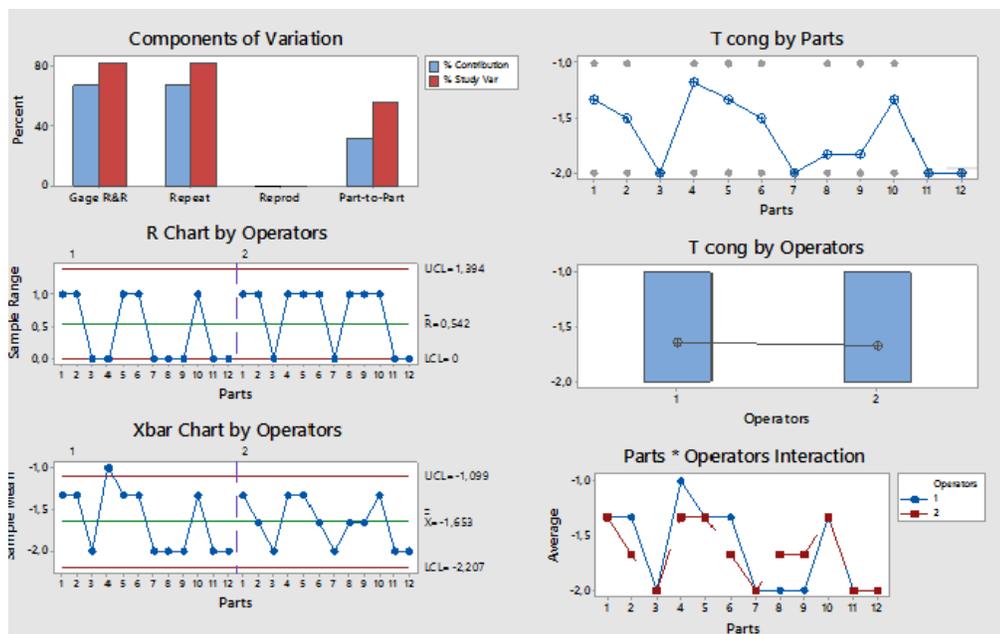


FIGURA 3-3 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE CONGELACIÓN POR NORMA ASTM D2500

Posteriormente, se realizó un análisis de linealidad de la norma ASTM, esto con el fin de determinar si el sistema de medición está realizando las mediciones con exactitud. El estudio evalúa la linealidad (qué tan exactas son las mediciones en todo el rango esperado de mediciones) y el sesgo (qué tanto se parecen las mediciones a un valor de referencia). Para este análisis se deben tener mínimo tres valores de referencia para verificar su linealidad y uno para su sesgo. Por lo cual para esta prueba se optó por verificar el biodiesel

obtenido de otro tipo de materia prima que no fuese aceite usado de cocina, como lo es el biodiesel obtenido de aceite de ricino (Sanchez-Medina and Huertas-Greco, 2012), canola y girasol (Ramos et al., 2009), de los cuales se tienen los valores de referencia en la literatura. El fin último es obtener más información sobre las fuentes de variación del sistema de medición.

### **3.4.2. ANÁLISIS DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN, PUNTO DE NUBE Y PUNTO DE CONGELACIÓN, POR MEDIO DE LA METODOLOGÍA PROPUESTA.**

Luego de obtener las muestras de biodiesel, se procedió a realizar la medición del punto de congelación y punto de nube por medio de transmisión modulada por láser. Esta metodología tiene el mismo objetivo que la norma ASTM D 2500, sin embargo, el hallazgo de esta medición cambia en torno a que se presentan fenómenos ópticos automatizados para la detección de las primeras dendritas. Los materiales que se requieren son:

- Recipiente de vidrio de 6 mm de diámetro y 40 mm de largo, para contener la muestra a evaluar.
- Chaqueta de aislamiento para aislar a la cámara del recipiente del calor externo y que este no interfiera en el enfriamiento de la muestra.
- Sistema de refrigeración, que se compone de dos celdas peltier automatizadas que disminuyen la temperatura en un rango constante de tiempo.
- Láser modulado, el cual tiene el objetivo de traspasar la muestra durante el proceso. Este es considerado una fuente óptica (Crystalaser IRCL-100-1064, EE.UU.) con 1064nm de longitud de onda y 50 mW de potencia. Posee un filtro óptico neutral de 50/50.
- Celda de Cuarzo, se encuentra en la parte inferior del equipo, y tiene la función de contener un sensor óptico y mediar cualquier tipo de longitud de onda que se pueda presentar.
  
- Termocuplas tipo k, que permitirán la medición de la temperatura interna de la muestra y la temperatura de la cámara de contención de la celda. Estas no deben tener una diferencia mayor a 1°C.

- Cámara de vacío la cual se sella con una ventana de cuarzo para eliminar cualquier problema relacionado con la absorción de gas y para evitar la condensación de agua en la parte superior del sensor.
- Sensor de silicio, cuyo objetivo es detectar la amplitud de la transmisión del láser e identificar cualquier cambio óptico que se presente.
- Sistema de captación de información, que estará registrando in vivo los fenómenos que ocurran en toda la práctica.

Algunas recomendaciones que se tuvieron en cuenta antes de empezar la medición fue la verificación del funcionamiento de todos los elementos del equipo, así como verificar su certificado de calibración. Ya siendo afirmativo todo lo anterior se procedió a empezar la medición como se muestra a continuación:

- Verificar que todos los componentes del equipo se encuentren bien conectados.
- Conectar el equipo al computador, el cual debe estar en buenas condiciones y debe tener el software del equipo.
- Abrir el Software e iniciar un nuevo archivo para obtener las mediciones.
- En la ventana de condiciones, se debe visualizar la medición de las dos temperaturas del equipo.
- Realizar una prueba de detección del sensor, prendiendo el láser con una longitud de onda de 1064 nm. Se debe presenciar una transmisión de 1.
- Una vez confirmado esto, se establece el rango de disminución de temperatura con una temperatura inicial y una temperatura final, y la longitud de onda requerida (establecida como 1064 nm).
- Verificar la presión en la cámara de vacío, la cual debe corresponder a un valor aproximado de 0 atm.
- con los parámetros establecidos en el software, se debe medir 1 mL de muestra, la cual debe ser totalmente pura, es decir, debe haber cumplido con todos los procesos de purificación, así como las condiciones de contenido de humedad y sin ningún material sólido.

- Agregar la celda a la cámara de refrigeración y colocar en posición vertical el láser modulado, este debe apuntar al centro de la celda y debe haber una distancia de 100 mm de la boca de la celda al lente del láser.
- Revisar que no se encuentren ningún tipo de contaminante en la muestra o en el cristal de cuarzo.
- Presionar start en la ventana de comandos y esperar hasta que la prueba termine.

El sistema de transmisión modulada por láser dio una respuesta al efecto físico de temperatura amplitud de la muestra, donde se observó como a medida que baja la temperatura la amplitud del láser decrece hasta que se vuelva cero por el choque de una fase sólida formada por el punto de congelación. Los puntos a destacar son principalmente cuando se ve el primer decrecimiento de la amplitud (considerado este el punto de nube por la formación de las primeras dendritas) y cuando la amplitud del láser llega hasta el mínimo (punto en el que la muestra es totalmente sólida y se presenta su punto de congelación).

Para el punto de inflamación, se implementó el procedimiento de la copa abierta, como se muestra en la Figura 3-4 . Sin embargo, este proceso se configuró para que sea medido por medio de un sistema de detección de radiación. En resumen, la cámara que alberga la muestra tiene dos termocuplas instaladas (una para la fase líquida y otra para la fase gaseosa), en donde se reportó por medio digital la temperatura de la muestra durante todo el experimento, esto con el fin de llevar un monitoreo más preciso. Luego de introducir la muestra en la copa de Cleveland modificada, esta se calentó de manera constante, evaluando la reacción de la muestra en la rampa de temperatura. Mientras la temperatura aumenta progresivamente, de manera constante se expondrá la fase gaseosa de la muestra a una flama para que cuando la concentración en la fase gaseosa se encuentre la mayoría de combustible esta permita la ignición de la muestra. Al hacer ignición, un detector de silicio colocado encima de la recámara, medirá la radiación al momento en que la muestra haga ignición y registrará el tiempo en que se presentó. Con el tiempo y el

registro de temperatura, se sabrá exactamente cuál fue la temperatura en la fase de ignición (punto de inflamación).

Los materiales utilizados para este método son: Una copa Cleveland de las mismas dimensiones que se presentan en la norma ASTM D92-05; una chaqueta de aislamiento, que disminuirá la pérdida de calor al ambiente; un sistema de calentamiento compuesto por dos resistencias de U ubicadas paralelamente; termocuplas ubicadas una en la fase líquida y otra ubicada en la fase gaseosa, esto con el fin de reportar las dos temperaturas una como el parámetro de interés y la otra como verificación de este; un motor acoplado a una fuente de ignición, cuyo trabajo será el realizar un movimiento de 180 grados sobre la muestra en un rango de tiempo determinado por el usuario; Una fibra óptica que estará a 10 mm de la boca de la copa para poder transmitir la luz captada a la caja negra del equipo; un detector de silicio cuyo objetivo será el captar la radiación producida por la llama y estará ubicado en una caja negra para impedir que otras radiaciones de luz interfieran en la medición; y por último un sistema de captación de información, que estará registrando in vivo los fenómenos que ocurran en toda la práctica.

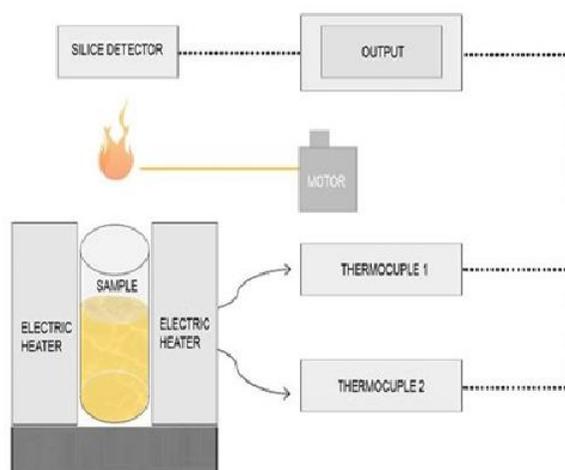


FIGURA 3-4 SISTEMA DE MEDICIÓN POR DETECCIÓN DE RADIACIÓN

El proceso de medición comienza con la adaptación de la muestra, según las condiciones pertinentes, es decir, debe ser lo más homogénea y pura posible. Luego de esto se debe verificar que todos los componentes del equipo estén debidamente conectados para poder empezar su verificación de actividad.

Se conecta el equipo al computador donde se encuentra su software, y se hace un test de los elementos de medición como lo son las termocuplas, el detector de silicio, el motor y el sistema de calentamiento, una vez verificado su estado, se deben ingresar las condiciones de operación para la medición, las cuales son la rampa de calentamiento con su temperatura inicial y temperatura final, el periodo de tiempo que debe estar en contacto la flama con el vapor producido por la muestra y la potencia requerida del proceso (que se estable como constante a 50 mW).

Una vez establecidos los parámetros de medición, se debe insertar la copa de Cleveland dentro del espacio de las dos resistencias y una vez adentro cubrir las resistencias con la chaqueta aisladora. Se presiona Start en la ventana de comandos y el equipo empezará a aumentar la temperatura en el rango establecido.

Una vez se llegue a los 56°C, el servo de la fuente de ignición empezará a funcionar y pasará de forma constante la flama sobre el vapor. Una vez la temperatura en la fase líquida este aproximadamente a 10°C del punto de inflamación esperado, la flama aumentara el periodo de contacto sobre la fase de vapor de la muestra hasta que se presente la ignición. Por último, la ignición hará que la fibra óptica transporte la señal de luz hasta la caja negra y el detector mostrará en el monitor un aumento de radiación, correspondiente al punto de inflamación de la muestra. Estos procedimientos se realizaron para 12 lotes de producción. Estas mediciones se efectuaron por dos operadores para poder implementar un estudio Gage R&R, con el fin de identificar las fuentes de variación asociadas a la metodología propuesta para los dos equipos. Por último, se realizó un análisis de linealidad y sesgo con la misma metodología explicada en la sección anterior, con el fin de asegurar la exactitud y precisión del sistema de medición utilizado.

El resultado gráfico obtenido por parte del sistema de detección se ve en la Figura 3-5, aquí se puede ver dos comportamientos: el primero de color negro es la detección de intensidad de luz que se observaba en el proceso de medición, y la de color rojo es el ascenso de temperatura de manera gradual a 0,25 °C por medio segundo. El punto importante de la gráfica es mostrar el momento de ignición que dio pauta a elegir la temperatura de inflamación. Este momento corresponde al primer pico de alta intensidad que se presenta, en ese momento, la muestra hizo ignición. Este valor es el que para los 12

lotes se solapan con la temperatura de ese momento y así se encontró el punto de inflamación.

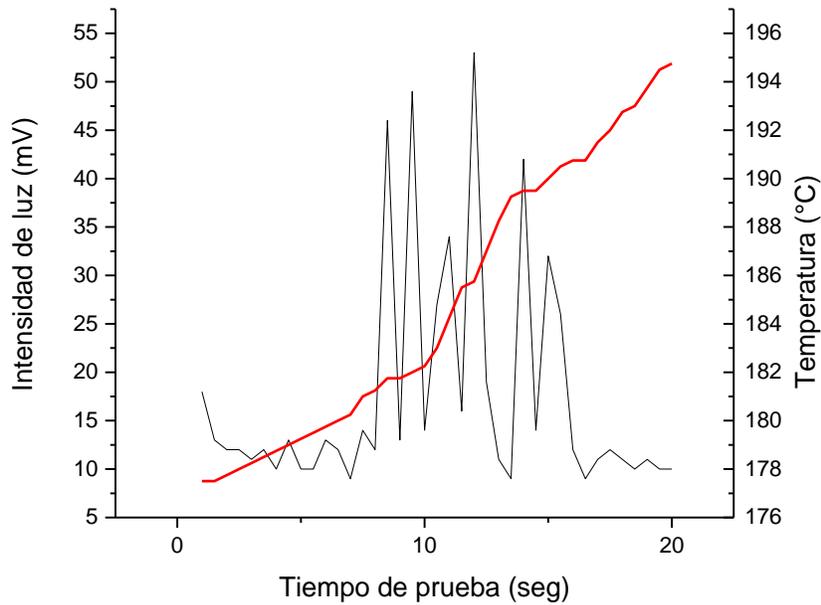


FIGURA 3-5 RESULTADO GRÁFICO DE LA MEDICIÓN DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN POR EL SISTEMA DE DETECCIÓN DE RADIACIÓN.

Así culmina la segunda etapa de la experimentación, en donde como punto final se acopló la información para ser analizada en el programa de estadística Minitab. A continuación, se encuentran los resultados de los análisis R&R de las metodologías. A continuación, se presentan los resultados del análisis gage R&R para el sistema de transmisión modulada por láser y el sistema de detección de radiación.

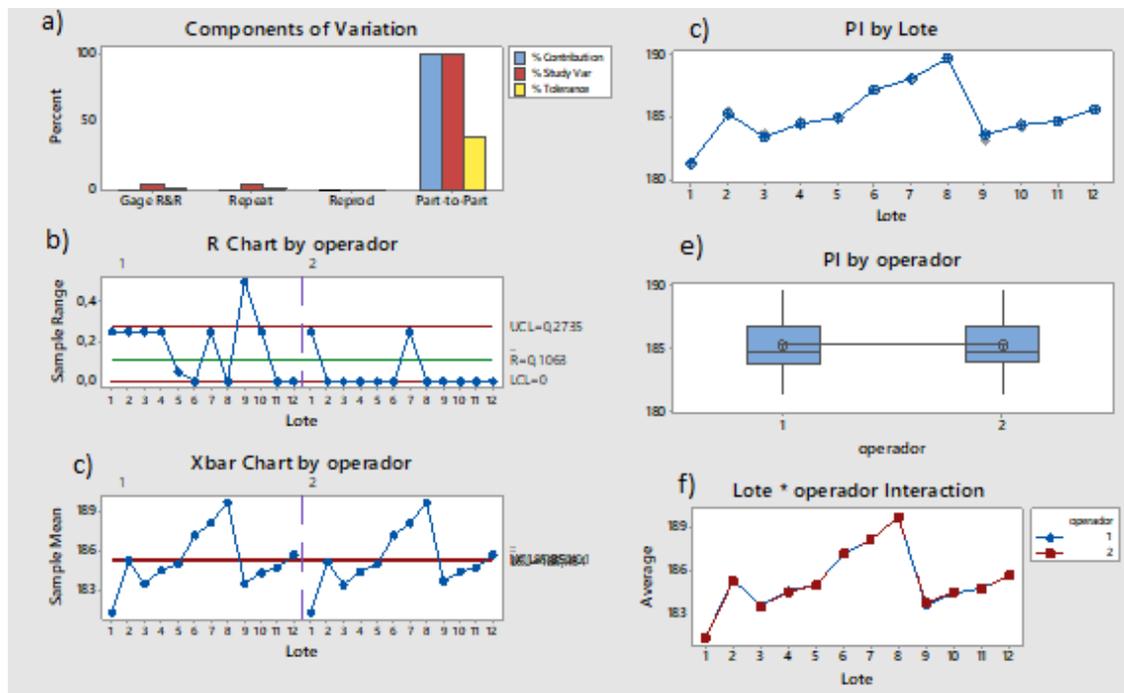


FIGURA 3-6 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN MEDIDO POR EL SISTEMA DE DETECCIÓN DE RADIACIÓN.

En la Figura 3-6 se encuentran los resultados del análisis Gage R&R para el punto de inflamación medido por medio de métodos ópticos. Un punto a similitud con el análisis de la norma, se puede observar que la contribución de variación para el punto de inflamación es reducida a la parte. Se puede deducir que tanto del diagrama de caja (gráfico e de la Figura 3-6) como la gráfica de interacción de lote y operador (gráfica f de la Figura 3-6), que su contribución por es mínima, lo cual implica que no hay variación por parte del operador. En el gráfico de control Xbar (gráfica c de la Figura 3-6), se observa un comportamiento similar de medición de los lotes entre los dos operadores, argumentando así la contribución por reproducibilidad en el estudio gage. Por último, se puede observar en el gráfico de control R (gráfica b de la Figura 3-6) el rango de variación de las muestras individuales, donde se destaca que el operador 1 posee puntos por fuera del rango calculado de variación, lo que puede que se vea reflejado en el análisis de sesgo que se mostrará en la sección 4.3.

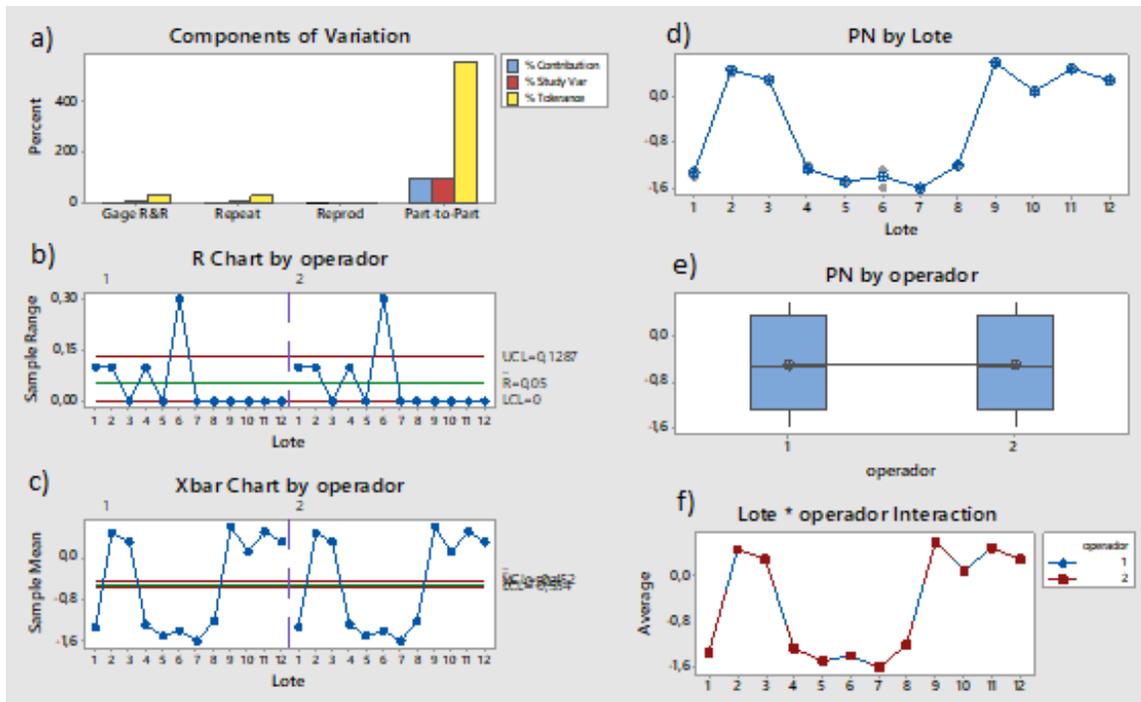


FIGURA 3-7 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE NUBE MEDIDO POR EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN MODULADO POR LÁSER.

Para la Figura 3-7, si existe una gran diferencia con respecto al análisis gage R&R de la norma D-2500, puesto que se observa que la contribución por variación de la parte medida que de la repetibilidad del estudio. También se puede observar que el sistema de medición posee un porcentaje de tolerancia alto, puesto que las mediciones se encuentran por debajo del límite máximo estipulado por la norma. Se puede observar en los casos del diagrama de caja (gráfica e), la interacción de lote/operador (gráfica f) y el diagrama Xbar (gráfica c) que la reproducibilidad en el sistema de medición es alta, lo que implica que la fuente de variación producida por el experimentador es nula. Se puede destacar también que la variación por partes individuales que se presenta en el diagrama R (gráfica b) de cada operador puede influir en el análisis de linealidad y sesgo que se verá en la sección 4.3.

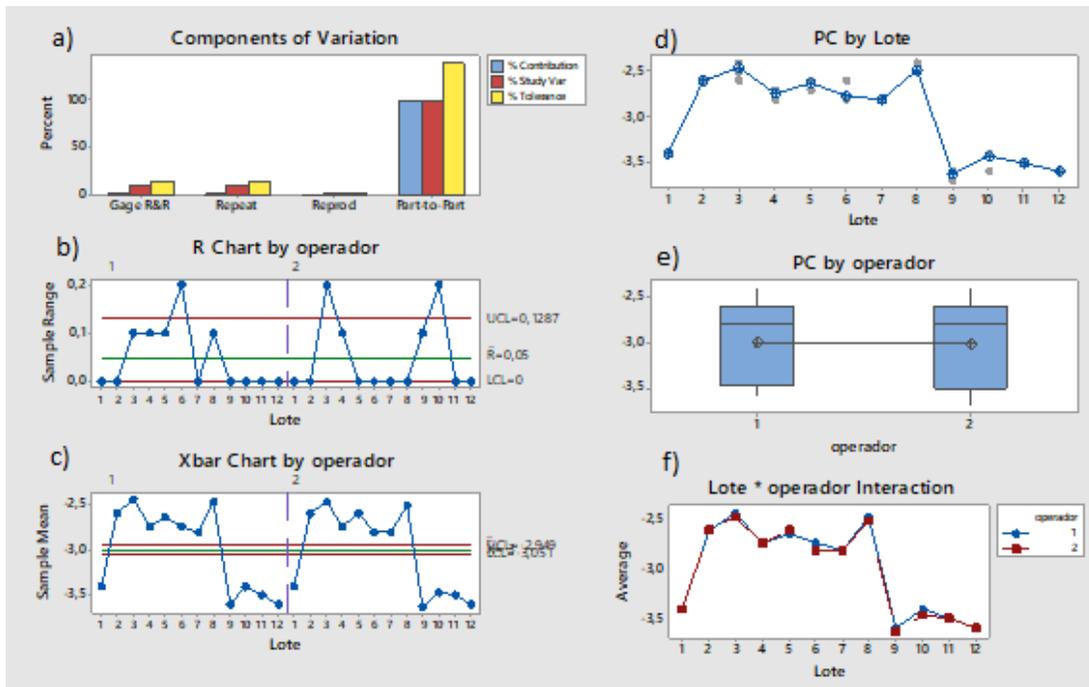


FIGURA 3-8 ANÁLISIS R&R DEL PUNTO DE CONGELACIÓN MEDIDO POR MEDIO DE TRANSMISIÓN MODULADA POR LÁSER.

Por último, en la Figura 3-8 se observa el análisis gage R&R para el punto de congelación medido por el sistema de transmisión modulada por láser. Se puede percibir comportamientos similares al del punto de nube descrito anteriormente, esto debido a que el sistema mide en una sola prueba los dos parámetros. Se evidencia una gran variación de la parte medida, dado que los puntos de congelación están dados por los ácidos grasos más pesados. Es decir, para el punto de nube no hubo mucha variación en cuanto a su detección debido a que siempre se formaba la primera dendrita por el ácido graso más corto (C:16), en cambio, al tener tres tipos de ácidos grasos con la misma cadena (C:18) pero con diferentes ramificación (C:18-0, C:18-1, C:18-2 y C:18-3) esto afecta que se observe una variación en la detección de amplitud del láser. Esto se puede ver reflejado en la gráfica de control R.

Con esto se puede dar una primera pauta de la diferencia en torno a las mediciones de los parámetros entre los medidos por los sistemas ópticos y los sistemas de

la norma, con una alta contribución de variación por parte del mismo sistema de medición para la norma y una baja contribución del mismo para los métodos ópticos.

### **3.4.3. ANÁLISIS DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN, PUNTO DE NUBE Y PUNTO DE CONGELACIÓN A PARTIR DE MÉTODOS COMERCIALES.**

Para esta sección, se realizó el análisis de sistema de medición por medio de las pruebas de Gage R&R, linealidad y sesgo a equipos generalmente utilizados en la industria petroquímica para la medición de los parámetros de interés. Para ello, el punto de inflamación se utilizó un equipo de copa cerrada Anton Paar Penskin-Marterns PMA5, el cual es el equipo utilizado esencialmente como método de validación para la medición del punto de inflamación de los combustibles y biocombustibles, este equipo tiene la ventaja de que basa su medición a partir de los lineamientos de la norma ASTM D93. Este equipo consta de los siguientes componentes:

- Copa Cleveland con compartimiento de cierre, para asegurar que la muestra se encuentre dentro de un sistema cerrado.
- Tapa de sellado, la cual está compuesta por una compuerta que abre y cierra según un tiempo determinado por el método a utilizar. Esta tapa también posee las ranuras para el sistema de agitación, sistema de detección, anclaje al equipo y sellador de la copa de Cleveland.
- Sistema de agitación, el cual permitirá repartir de forma uniforme la energía suministrada en la muestra y homogeneizar la temperatura en la misma de forma más precisa.
- Sensor de temperatura certificado por la empresa, el cual será el medio de detección del punto de inflamación.
- Resistencia que tiene como fin el actuar de iniciador de chispa para producir la flama en la muestra.
- Sensor de presión para obtener una medida de seguridad dentro del sistema donde se encuentre la muestra.

- Anillo de seguridad, el cual consta de un sistema de apagado de flama con espuma, parecido a los extintores, para poder apagar la muestra en caso de que se genere una combusto no controlada afuera del sistema cerrado.
- Monitor y programa de funcionamiento, el cual permite ver en vivo el valor tomado por el equipo a medida que la temperatura aumenta.

El proceso de medición para este equipó consto de los pasos que se muestran a continuación:

- Añadir 70 mL de la muestra en la copa de Cleveland, volumen indicado por una marquilla dentro de la copa, se debe asegurar que no haya sobrantes de muestra alrededor de la copa, es decir, que la muestra solo se encuentre dentro del recipiente, para evitar cualquier tipo de inflamación externa al sistema.
- Cerrar la copa con la tapa, la cual debe estar compuesta con su sistema de agitación asegurado y seco. Asegurar de que la tapa selle completamente bien el sistema, este sellamiento será exitoso al sonar un clic entre la tapa y el recipiente.
- Posteriormente, insertar el detector de temperatura en su espacio determinado, asegurando también su sellamiento en la tapa.
- Luego, insertar la copa con la tapa dentro del equipo, para poder conectar el sistema de detección y agitación al mismo.
- Una vez puesto todo el sistema, se debe escoger el método de medición determinado para la muestra, en este caso, se optó por el método ASTM D-93 B, el cual tiene como función el subir la temperatura de 30 a 70 °C a una razón de 5°C por 30 segundos; al llegar a la temperatura de 70°C, se baja la razón de aumento de 5°C por 30 segundos a 3°C por minuto hasta su punto de inflamación. Este cambio se hace debido a que la muestra presenta su cambio de fase desde los 100 hasta los 210 °C, por lo cual, en este rango de tiempo se puede encontrar el punto de inflamación.

- Al escoger el método, se nombra la muestra, se pulsa OK en el tablero de comando y luego se autoriza el comienzo de la prueba. Al llegar a la segunda rampa de temperatura, el equipo presentará un cambio de colores de verde (inicio de rampa de temperatura), amarillo (cercanía al punto de inflamación) y rojo (punto de inflamación de la muestra) en su tablero de comando. Al llegar al último color, el equipo cerrará su compuerta para apagar la flama y terminar la prueba.

Esta prueba se hizo a los 12 lotes de producción obtenidos con 3 réplicas para el análisis Gage R&R, y para los biodiesel producidos con aceite de Ricino, canola y soya para el análisis de linealidad y sesgo del equipo.

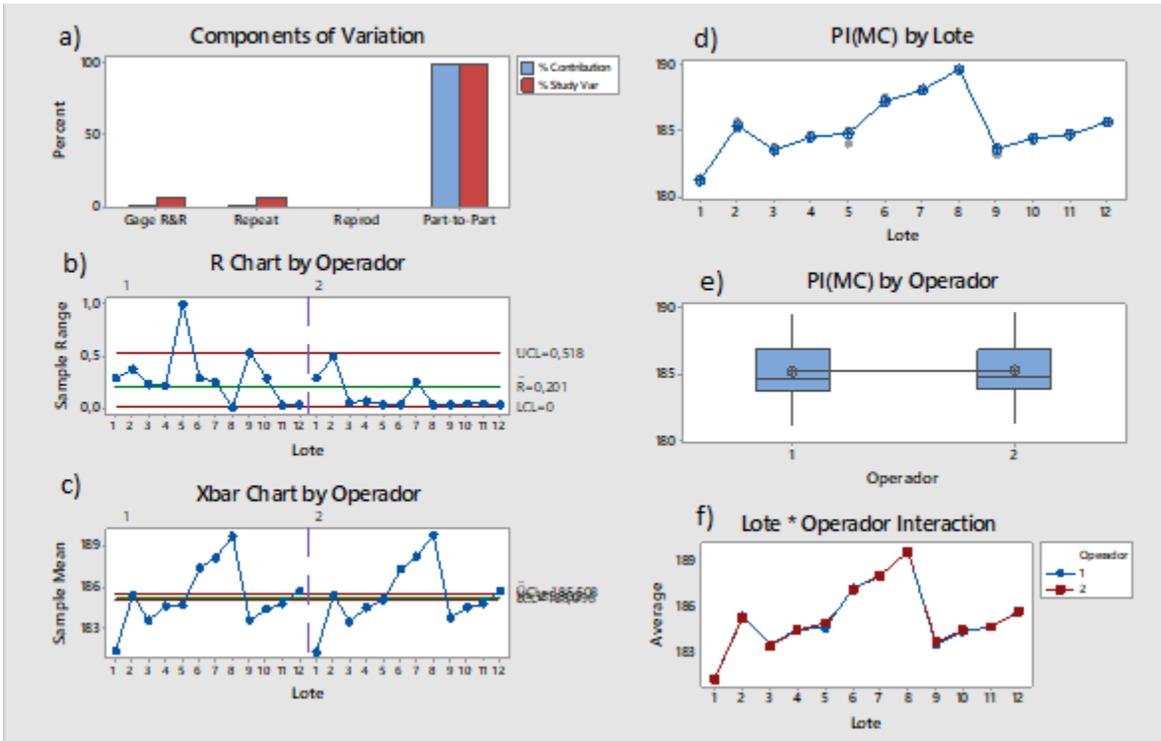


FIGURA 3-9 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN MEDIDO POR MEDIO DEL MÉTODO COMERCIAL.

En la Figura 3-9 se encuentra en análisis Gage R&R del equipo. Se puede resaltar que contribución a la variación se debe principalmente a la parte medida. En cuanto a la contribución de la variación por parte de la repetibilidad y la reproducibilidad del equipo

son mínimas. Esto también se puede comprobar por medio de los gráficos de bloque y  $\bar{X}$ , en donde se observa que las mediciones entre réplicas y operadores poseen un porcentaje de contribución de 0.57% y 0%, respectivamente. Por medio de este primer análisis, se puede deducir que el sistema es lo suficientemente robusto para hacer las mediciones con precisión y exactitud, y puede diferenciar las muestras en un total de 18 categorías.

Para el punto de nube y congelación se utilizó un Reómetro Anton Paar MCR 102, con un arreglo de platos paralelos. Este equipo es utilizado para el estudio del comportamiento de los fluidos con respecto a la fuerza de corte, esfuerzo y temperatura con respecto a su viscosidad. Este equipo es utilizado como método de validación en la industria petroquímica del comportamiento de la viscosidad de un combustible en temperaturas bajas, a temperatura ambiente y a temperaturas de trabajo de motor. El equipo posee los siguientes componentes para el arreglo de platos paralelos:

- Placa de calentamiento y enfriamiento, la cual utiliza un sistema electromagnético para su calentamiento o enfriamiento, el cual puede llegar de  $-20^{\circ}\text{C}$  a  $240^{\circ}\text{C}$ .
- Sensor de placa, el cual está compuesto por una placa rugosa capaz de captar el comportamiento de la muestra al variar cualquier tipo de las variables involucradas en un análisis reológico, como lo es su viscosidad, deformación, gelatinización y resistencia al corte.
- Interfaz propia del equipo, la que permite visualizar in vivo los cambios del sistema de medición, su variable de control, estado, etc.
- Programa de mando, en donde se realizan los métodos, se captan los resultados y se obtendrán las curvas de viscosidad con respecto a la variable independiente variada, la cual puede ser esfuerzo, fuerza de corte o temperatura.

Como se mencionó anteriormente, el equipo se trabajó en un arreglo de placas paralelas, el cual es un sistema que encasilla la muestra entre una placa de metal y un sensor plano y se somete a una fuerza determinada contra un cambio de temperatura o

viceversa. Sin embargo, el equipo también puede trabajar con arreglos como cilindros concéntricos, el cual utiliza 30 mL de muestra y lo somete a un sensor con agitación y con ello también realizar el análisis de la misma. Se optó por el arreglo de placas paralelas por su facilidad y rapidez en el cambio de temperatura, ya que el sistema electromagnético que utiliza para cambiar la temperatura no necesita de un condensador o un sistema de refrigeración alterno como lo necesita el sistema de cilindros concéntricos. El proceso de medición se realizó de la siguiente manera:

- Prender el equipo en el orden establecido por el manual, el cual es compresor, refrigeración y equipo de medición. Esperar a que se regule automáticamente.
- Prender el computador del equipo e ingresar al programa RheoPlus®. Posteriormente, elegir el método de medición deseado. En este caso se utilizó el método de análisis de viscosidad con variación de temperatura y fuerza de corte constante.
- Colocar el sensor deseado para el análisis. En este caso fue el sensor de platos concéntricos PPA-05®. Esperar a que el equipo lo identifique y verificar que no exista error de identificación, en caso de haberlo, revisar la conexión del sensor y el estado del mismo.
- Posteriormente, ingresar los valores iniciales de medición, los cuales son la temperatura de inicio (20°C), temperatura final (-18°C), distancia entre la placa y el sensor (1.0mm), fuerza de corte (50 1/s) y rampa de temperatura 0.69 °C por minuto.
- Antes de que el equipo condicione los parámetros, se debe insertar 0.5 mL de la muestra en la placa, asegurando que esta se encuentre en el centro de la misma para que genere el contacto con el sensor.
- Dar inicio al condicionamiento de variables iniciales. Se debe Verificar que cuando el sensor baje, esté en contacto con toda la muestra y no haya cavitaciones en el espacio que se genera dentro de la placa y el sensor. Todo este espacio debe estar lleno de muestra.

- Una vez verificado las variables de inicio, oprimir start en el programa y el equipo empezará el análisis. Una vez el equipo llegue a la temperatura final, este terminará la prueba.

Esta prueba se realizó para los doce lotes recolectados, para realizar el análisis Gage R&R del sistema de medición y para los biodiéseles obtenidos a partir de aceite de ricino, canola y soja para el análisis de linealidad y sesgo.

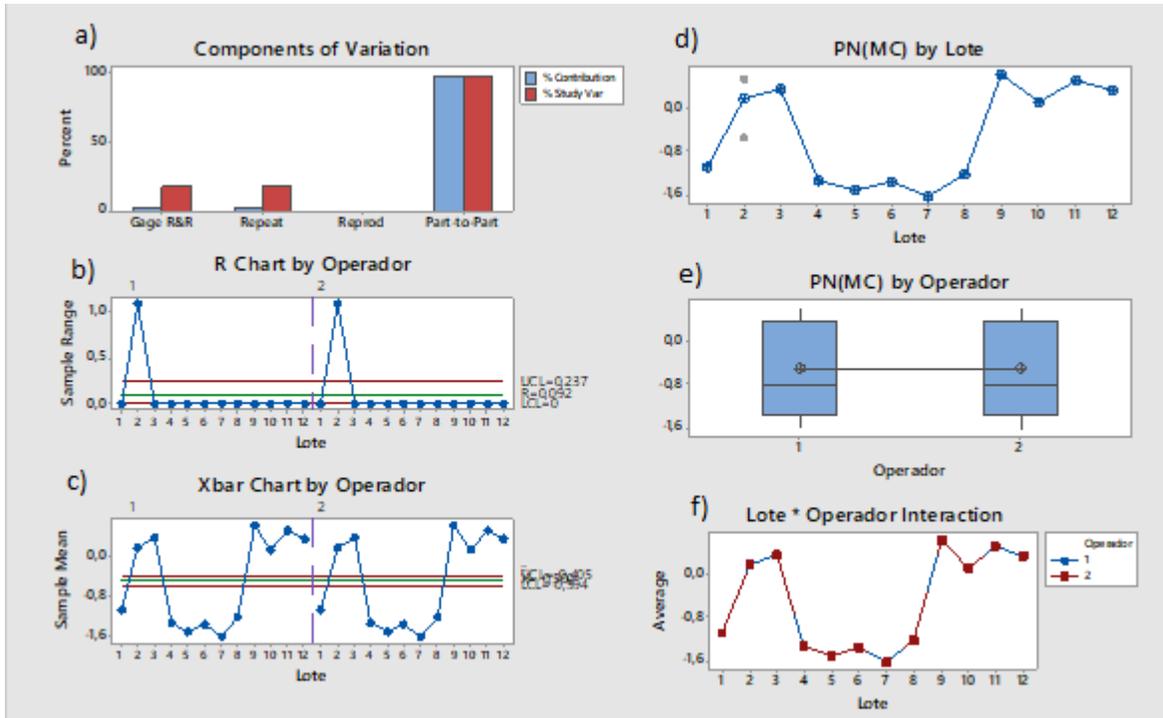


FIGURA 3-10 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE NUBE MEDIDO A PARTIR DE MÉTODOS COMERCIALES.

En la Figura 3-10 se puede observar el análisis Gage R&R para el punto de nube, donde se evidencia que la mayor contribución de variación se encuentra en las partes medidas, sin embargo, se observa que el porcentaje de variación en el estudio por parte de la repetibilidad y la reproducibilidad es de un 3.08% y 0% respectivamente, lo cual indica que las fuentes de variación del sistema de medición y el operador tiene una incidencia en el resultado de las mediciones, sin embargo, se considera que la mayoría de las fuentes de variación en el sistema es representada por las partes, más que la discriminación del sistema

de medición resultante del análisis es de 7 categorías, el porcentaje de variación en el estudio no representa una alarma en la precisión y exactitud del método de medición.

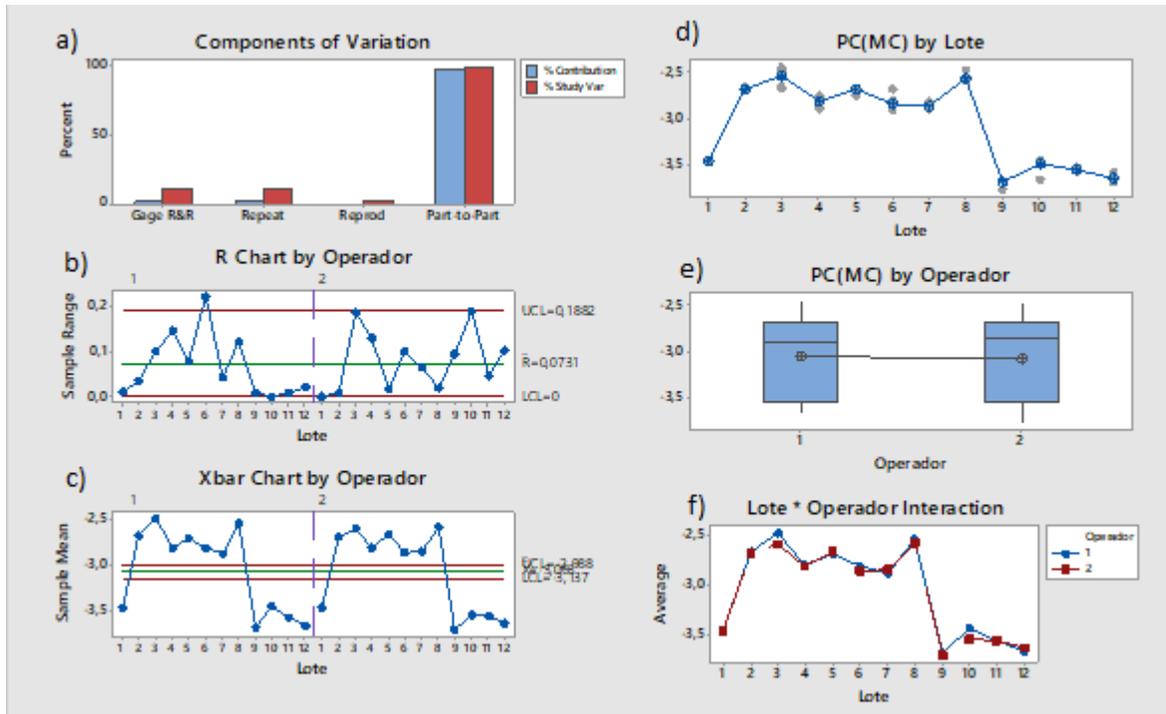


FIGURA 3-11 ANÁLISIS GAGE R&R PARA EL PUNTO DE CONGELACIÓN MEDIDO A PARTIR DE MÉTODOS COMERCIALES.

Por último, en la Figura 3-11 se puede observar el análisis Gage R&R para el punto de congelación, donde al ser el mismo método de medición utilizado para el punto de nube, se observa que la mayor parte de las fuentes de variación se encuentran en la parte medida, con una aportación por parte de la repetibilidad del 0.3%. Se puede deducir que el método de medición con una discriminación de 11 categorías y el porcentaje de contribución de variación bajo por parte de la repetibilidad y la reproducibilidad, es lo suficientemente preciso para los fines establecidos.

## **4. ANÁLISIS DE RESULTADOS**

### **4.1. EVALUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA**

El punto de esta sección se centralizará en la discusión de los resultados expuestos en la sección 3.3 del capítulo 3. Como se mencionó en esta, el análisis de Gage R&R se realizó para verificar la categoría de las normas mexicanas utilizadas para los cuatro parámetros. Como se observa en la tabla 3.4, se observa que el aporte a la variación del sistema en cuanto a repetibilidad y reproducibilidad en total es del 6.09, 1.03, 5.87 y 5.07 por ciento para el porcentaje de acidez, el porcentaje de humedad, el índice de yodo y el índice de peróxidos, respectivamente. Así mismo, para este mismo orden se presentan el número de categorías de cada parámetro es mayor a 4, lo que indica que los sistemas de medición implementados son aptos para diferencias en las mismas categorías ya especificadas. Esto implica que el sistema de medición utilizado es suficientemente capaz de diferenciar partes y posee precisión y exactitud para confiar en las mediciones hechas a la materia prima.

Seguido a la verificación del sistema de medición y efectuar el procedimiento de medición de los cuatro parámetros, se sometieron estos a una prueba t de Student contra los parámetros límites de cada uno. En la tabla 3.2 se presentan las hipótesis planteadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.3. En esta tabla se pueden observar la media, desviación estándar y su valor P de la prueba, en donde el valor p es cercano al 0, lo que indica que la hipótesis nula planteada debe ser rechazada y por consiguiente significa que los cuatro parámetros se encuentran dentro de los límites especificados de calidad, que hacen que la materia prima utilizada es apta para la producción de biodiesel y da certeza de que el producto producido con ella es de calidad.

### **4.2. ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN DE LA NORMA ASTM.**

Para esta sección, se exponen el análisis correspondiente a los sistemas de medición de la norma ASTM y las mediciones hechas por la metodología propuesta. Para ello se procedió a realizar las respectivas mediciones como se mostró en la sección 3.4.1 y en la sección 3.4.2. En resumen, ambas metodologías midieron 12 lotes de biodiesel y

estimar el punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación. Para cada uno de estos análisis se les hizo un estudio Gage R&R para poder encontrar las contribuciones de variación y estimar sus fuentes de variación. Como se muestra en la figura 3.4.1, el punto de inflamación muestra una alta variación en torno a lo que son las partes medidas, a su vez muestra una contribución de variación por parte de la repetibilidad del sistema de un 8.43 por ciento y por parte de la reproducibilidad del sistema de un cero por ciento. Se pueden observar los valores de contribución de variación en la Tabla 4-1 Contribución de variación para los parámetros térmicos de biodiesel.

**TABLA 4-1 CONTRIBUCIÓN DE VARIACIÓN PARA LOS PARÁMETROS TÉRMICOS DE BIODIESEL**

<b>Tipo de contribución</b>	<b>Punto de inflamación (°C)</b>	<b>Punto de nube (°C)</b>	<b>Punto de congelación (°C)</b>
<b>Repetibilidad (%contribución)</b>	<b>8,43</b>	<b>38,02</b>	<b>67,75</b>
<b>Reproducibilidad (%contribución)</b>	0,00	0,77	0
<b>Total, porcentaje de variación SM</b>	8,43	38,80	67,75
<b>Total, de variación de estudio</b>	15,9772	4,11781	2,92287
<b>Número de categoría</b>	4	1	1

Se puede observar en la Figura Figura 3-1, en las gráficas de control R y Xbar que las partes son muy diferentes debido a su naturaleza, sin embargo, no se muestra alguna diferencia notable entre las mediciones hechas entre los operadores, lo que se puede validar en el diagrama de caja que se encuentra en la figura. Por último, se puede observar que las variaciones entre medidas de los dos operadores son muy cercanas una con el otro, lo cual

hace deducir que el sistema de medición es apto para diferenciar las partes buenas y malas. Por último, esta anotación final se puede corroborar con el número de categoría obtenido que es de cuatro.

Por otra parte, el análisis gage que se muestra la Figura 3-3 presentan un escenario distinto. La contribución de variación en los dos análisis es debido a la repetibilidad del sistema de medición, denotando un valor de 38.02 para el punto de nube y un 67.75 por ciento para el punto de congelación. Ahora bien, evaluando la contribución de reproducibilidad de este sistema, se observan valores de 0.77 por ciento para el punto de nube y cero por ciento para el punto de congelación. Aunque también las partes presentan la contribución fina de estos en porcentajes de 61.98 por ciento y 32.25 por ciento, respectivamente, la contribución por parte de la repetibilidad del sistema es alarmante, puesto que indica que existe alguna problemática respecto a los equipos de medición utilizados y la metodología propuesta.

Según la literatura, este caso puede ocurrir por un mal uso de los equipos, el no tener una metodología clara y explícita en cuanto a cómo hacer la medición, algún tipo de falla en los equipos o simplemente que los equipos no se encuentren calibrados. Sin embargo, los equipos de medición utilizados para estas pruebas, los cuales son termómetros de mercurio, cuentan con un certificado de calibración vigente del año 2017 al 2018, por lo cual, el resultado de la alta contribución a la repetibilidad se debe al cómo se está midiendo, o también se puede deducir que el termómetro usado para esta prueba no posee la resolución necesaria para poder distinguir entre las partes medidas. Se debe caer en la cuenta que el termómetro utilizado es clasificado por la norma ASTM E1 como un tipo 11C, el cual esta habilitado para esta prueba con una resolución de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Las gráficas Xbar y R muestran que las partes están puntualmente divididas en dos temperaturas. Por parte del análisis entre operadores, vemos que ambos tienen una media de medición similar, así como la variación entre partes de cada operador son muy cercanas, sin embargo, se destacan lotes en los cuales las mediciones son diferentes. Por lo cual, esta primera prueba nos indica que existe una contribución por parte de la metodología de la norma ASTM y por consiguiente puede ser debido a cómo se está midiendo o a la resolución del equipo utilizado para medir la temperatura. En esta misma

tabla se puede observar el total de la variación del estudio, dato que ayuda a realizar un análisis de linealidad y sesgo teniendo en cuenta el análisis de Gage R&R.

El análisis de linealidad y sesgo se llevó a cabo como se mencionó en la sección 3.4.2. Ese análisis sirvió como punto de validación de la exactitud y precisión del sistema de medición de las normas. A continuación, se presentan los análisis de linealidad y sesgo de la norma ASTM D-92 y de la norma ASTM D-2500.

**TABLA 4-2 RESULTADOS PRUEBA DE LINEALIDAD Y SESGO NORMAS ASTM**

<b>Parámetro</b>	<b>P-value pendiente de linealidad</b>	<b>Porcentaje de ajuste de linealidad</b>	<b>Porcentaje de linealidad</b>
<b>Punto de inflamación</b>	0,861	0,1	0
<b>Punto de nube</b>	0,191	5	7,8
<b>Punto de congelación</b>	0,147	6,1	4,5

La Tabla 4-2 muestra en resumen los resultados de la prueba de linealidad y sesgo de las normas ASTM, en donde se observa que los tres parámetros el sesgo no es significativo en el sistema de medición por tener un p-value de la pendiente por arriba del 0,05. Por lo tanto, se observa que el sistema puede mantener un sesgo constante en el rango de medición evaluado. Se observa también que el ajuste concuerda con la significancia de la pendiente, en donde solo tiene un 0.1, 5 y 6.1 % de ajuste a las mediciones hechas. Y por último se tiene que los porcentajes de linealidad solo explican un 0, 7.8 y 4.5 % de la variación general del proceso de medición. Por lo tanto, al presentar un comportamiento constante del sesgo en el sistema de medición, éste es capaz de discriminar las muestras con exactitud. Se puede corroborar la información de la tabla con las gráficas de linealidad y sesgo de cada uno de los parámetros, que se presentan a continuación.

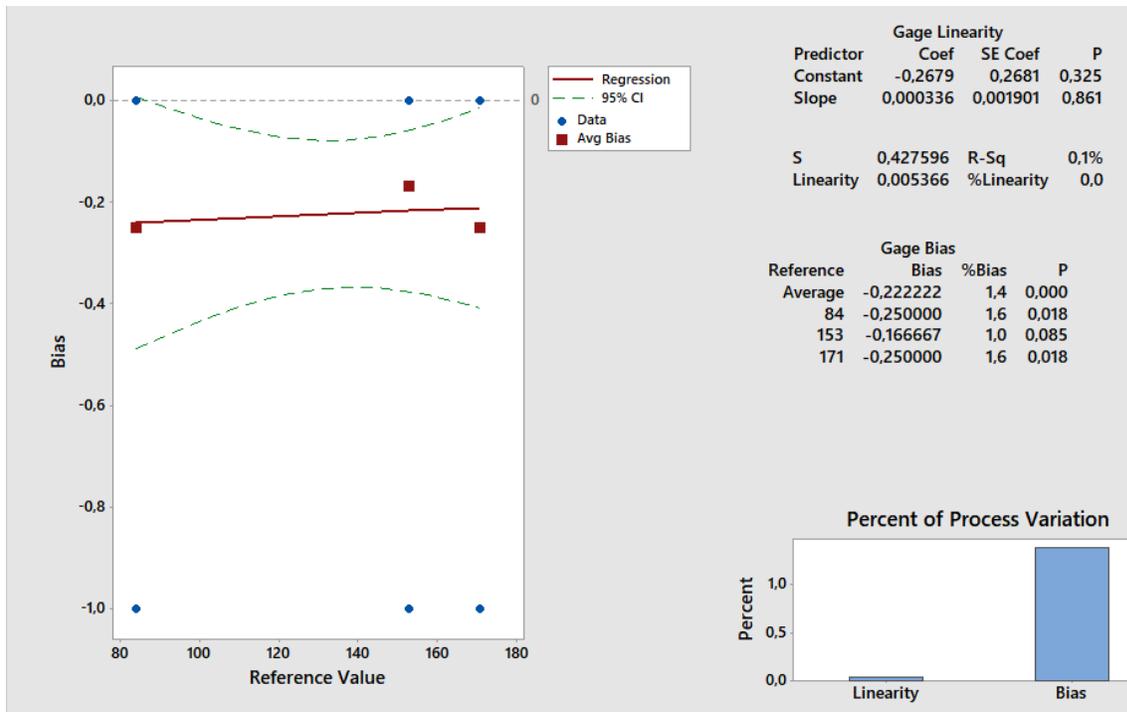


FIGURA 4-1 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO DEL PUNTO DE INFLAMACIÓN MEDIDO POR LA ASTM D-92.

En la Figura 4-1, se puede observar de forma más completa el análisis del sistema de medición con respecto al punto de inflamación de los biodiesel. Se puede agregar a lo dicho anteriormente que el comportamiento del modelo ajustado a las mediciones es constante, lo que explica la baja significancia de la pendiente, así como su porcentaje de linealidad. Se puede observar también que el sesgo individual de los tres rangos establecidos, solo el rango medio (153°C, correspondiente al biodiesel de aceite de canola) no presenta un sesgo significativo, al estar por arriba de un p-value del 0.05, sin embargo, es evidente que se presenta un sesgo en el sistema de medición tendiendo a los valores inferiores de la referencia, es decir, los valores medidos por el sistema de medición se encuentran por debajo del valor de referencia.

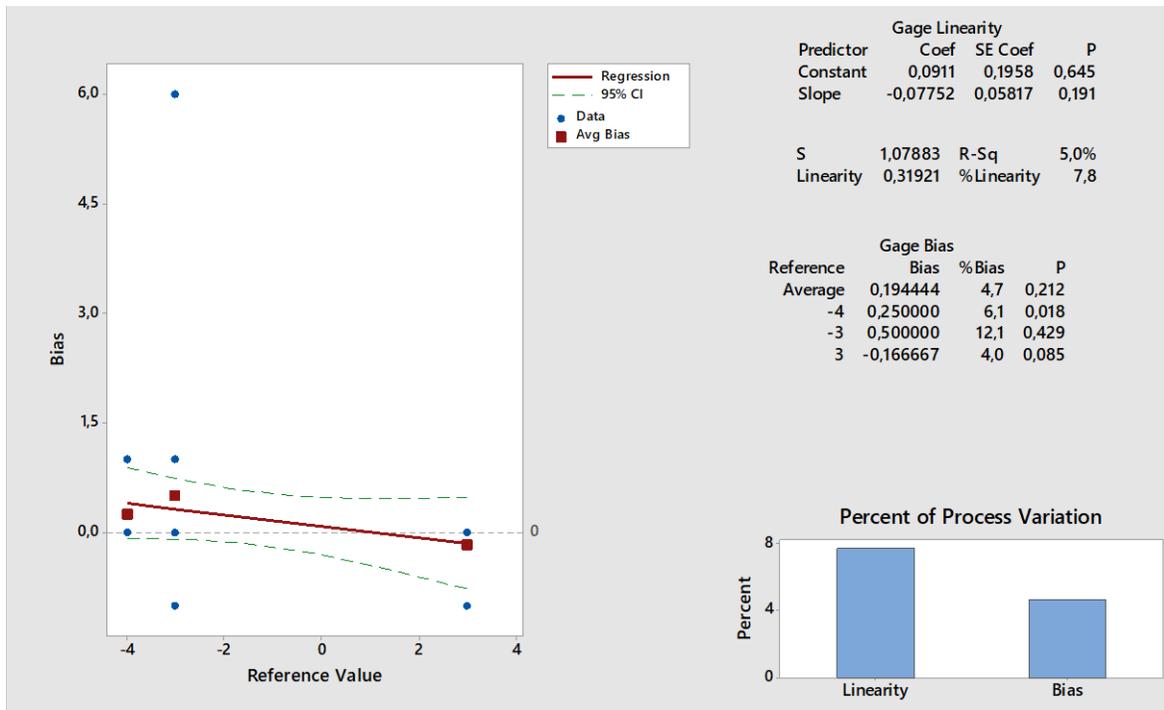


FIGURA 4-2 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO DEL PUNTO DE NUBE MEDIDO POR LA ASTM D-2500.

Para el punto de nube se puede resaltar que el sesgo promedio, así como los individuales de los rangos alto y medio, no son significativos y se encuentran en el lado bajo de la medición y en el lado alto de la medición, respectivamente. Se observa también que la gráfica tiende a formar una regresión descendente, mas no se ve representativa por el valor del p-value de la pendiente del modelo, así como su porcentaje de ajuste y comportamiento de sesgo en el rango de medición.

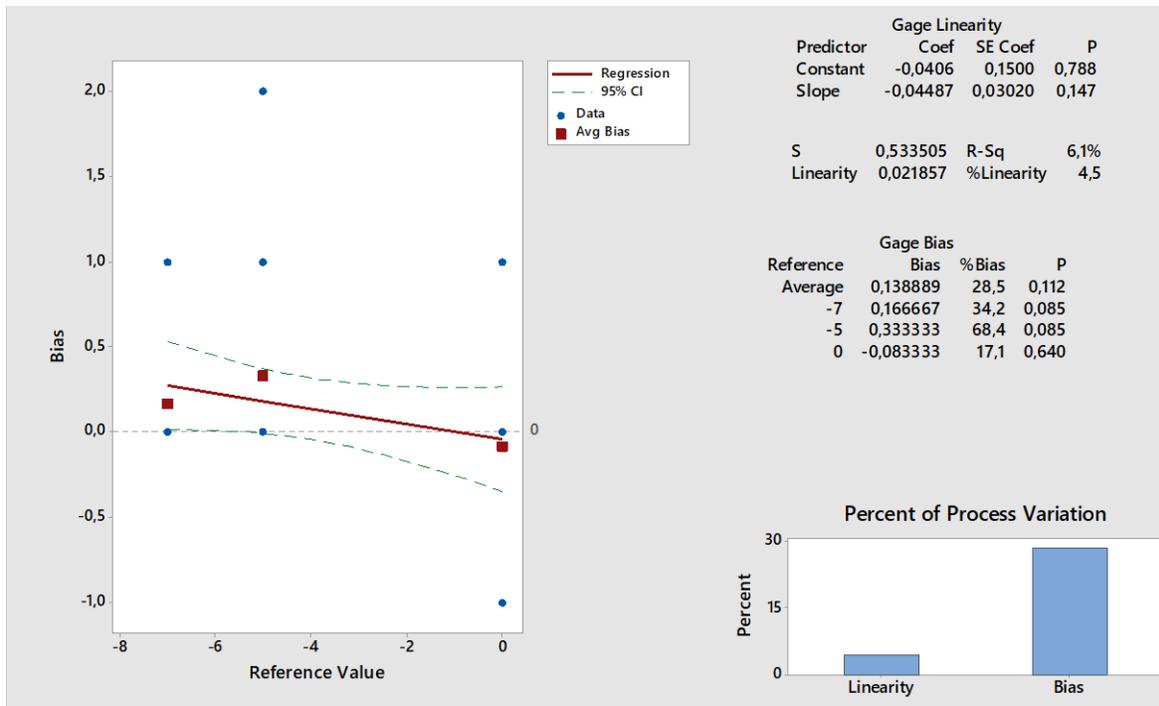


FIGURA 4-3 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA EL PUNTO DE CONGELACIÓN MEDIDO POR LA ASTM D-2500.

Por último, el punto de congelación presenta un porcentaje de variación del proceso por parte del sesgo alto (28.51%), lo cual indica que las mediciones se encuentran por arriba del valor de referencia. También, el porcentaje de variación del proceso por linealidad es muy bajo, lo que indica que el sistema de medición posee un sesgo constante entre los rangos de medición evaluados. Esto se corrobora con el p-value de la pendiente, el porcentaje de ajuste y el porcentaje de linealidad.

A partir de los análisis hechos al sistema de medición utilizado por las normas ASTM se ve que existe una falla en torno al sistema de medición con respecto a su exactitud y precisión. Esto puede indicar que la metodología y los elementos utilizados por el sistema de medición de las normas ASTM poseen una fuente de variación significativa, lo que implica que las mediciones hechas con estas pueden caer fácilmente en el error tipo II, es decir, aceptar algo que es falso.

#### 4.3. ANÁLISIS DE SISTEMA DE MEDICIÓN POR LOS MÉTODOS ÓPTICOS.

A continuación, se presentan los resultados del análisis de los sistemas de medición para el punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación determinados a partir de los métodos ópticos descritos en la sección 3.4.2. Los resultados obtenidos en el análisis se ven reflejado de forma resumida en la tabla

TABLA 4-3 RESULTADOS ANÁLISIS GAGE R&R PARA SISTEMAS ÓPTICOS.

<b>Tipo de contribución</b>	<b>Punto de inflamación (°C)</b>	<b>Punto de nube (°C)</b>	<b>Punto de congelación (°C)</b>
<b>Repetibilidad (%contribución)</b>	0,0992	0,002712	0,002288
<b>Reproducibilidad (%contribución)</b>	0	0	0,000075
<b>Variación por parte</b>	5,01559	0,870146	0,215982
<b>Total, de variación</b>	5,02551	0,872858	0,21834
<b>Total, de variación de estudio</b>	13,4506	3,60561	2,80365
<b>Número de categoría</b>	31	13	13

Se puede observar que el porcentaje de contribución por parte del sistema de medición para los métodos ópticos son mínimos en comparación con los de las normas ASTM, en especial con la norma ASTM D-2500. Los sistemas de medición automatizados presentan un número de categorías alto, lo que implica que estos sistemas pueden diferenciar entre 13 a 31 categorías de partes medidas, por lo tanto, el automatizar el

sistema de medición ayuda a aumentar la sensibilidad del mismo. Ahora bien, a partir de la variación de estudio ya obtenida, se procedió a realizar el análisis de linealidad y sesgo.

**TABLA 4-4 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LINEALIDAD PARA MÉTODOS ÓPTICOS**

<b>Parámetro</b>	<b>P-value pendiente de linealidad</b>	<b>Porcentaje de ajuste de linealidad</b>	<b>Porcentaje de linealidad</b>
<b>Punto de inflamación</b>	0	86,7	0,4
<b>Punto de nube</b>	0	87,5	4,4
<b>Punto de congelación</b>	0	80,2	10,1

Como se puede observar en la Tabla 4-4, los p-value de la pendiente del ajuste son significativas, por lo cual se ve que existe un comportamiento diferente del sesgo en el rango medido por el sistema, asegurando que posee un ajuste que supera el 80%. Lo anterior se ve reflejado en el análisis de sesgo individual, donde encontramos que al ser significativa la pendiente, se deben evaluar de forma individual los sesgos de los rangos de medición.

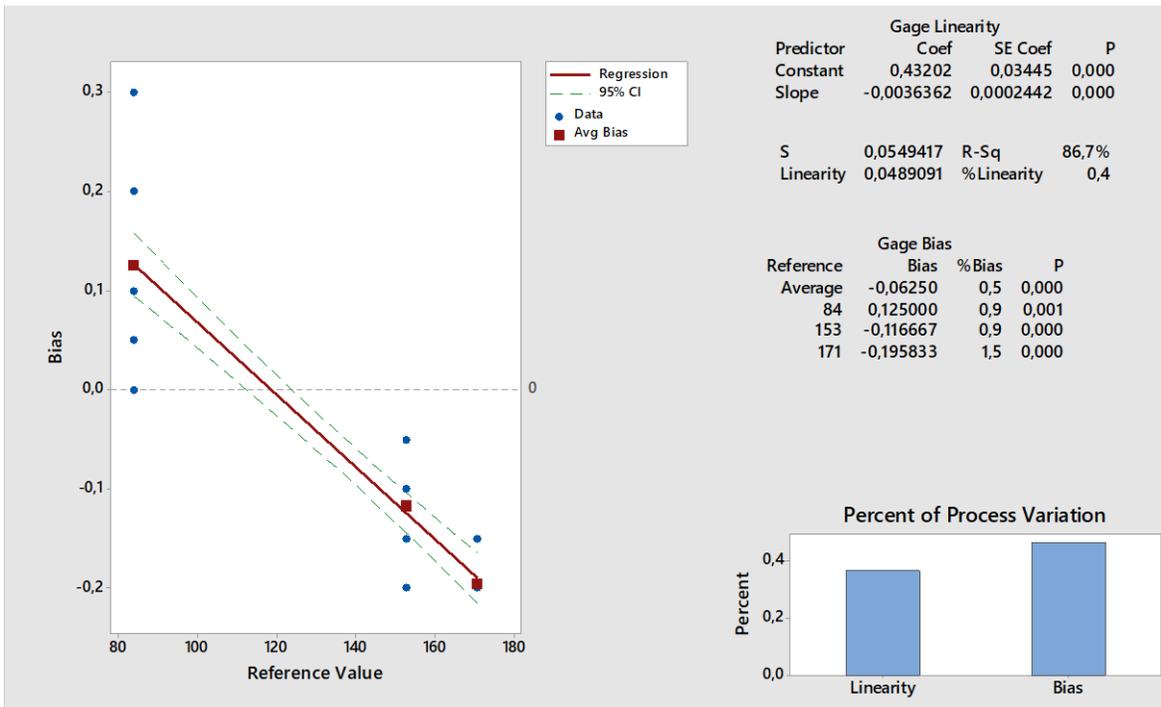


FIGURA 4-4 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA EL SISTEMA DE DETECCIÓN DE RADIACIÓN.

Para la figura 4-4, se puede observar en la gráfica un comportamiento no constante del sesgo en el rango de medición evaluado con el sistema. Se observa que el sesgo discrimina los puntos medidos por medio de la densidad del aceite; a medida que el aceite es menos denso, la temperatura de inflamación es mayor. Cabe recordar que el criterio para clasificar por densidad o peso los aceites escogidos para la prueba de linealidad, se retomó a las investigaciones de Hoekman et al., 2012, donde se especifican que a medida de tener más carbonos y más ramificaciones los ácidos grasos que componen al metil éster, se afecta directamente sus propiedades fisicoquímicas, para el caso de la densidad y viscosidad, a cuan más grande es la cadena y más ramificaciones tenga, más alto será su punto de inflamación. Se puede observar de forma individual el sesgo en los rangos bajo, medio y alto son significativos, por lo cual existe entre ellos una gran variación con respecto a la referencia, lo que hace que se presente una pendiente entre los rangos significativa. Esto se puede deber a la naturaleza de la instrumentación, ya que el rango de resolución tanto de la

captación de luz del detector como la medición del termopar es muy variante dependiendo de la configuración, la temperatura y la corriente de voltaje utilizados en los equipos.

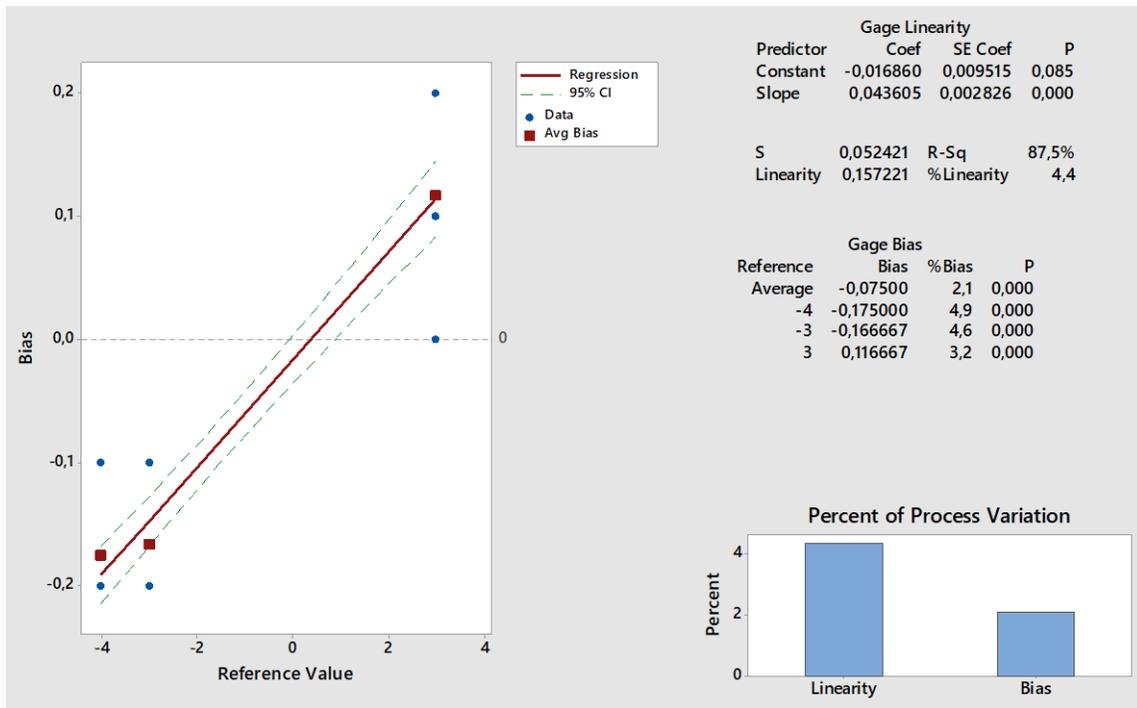


FIGURA 4-5 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA EL PUNTO DE NUBE MEDIDO POR EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN MODULADA POR LÁSER

En la Figura 4-5 se puede corroborar el análisis del sistema de transmisión modulada por láser en cuanto a la medición del punto de nube. Se observa que la pendiente de linealidad es significativa, por lo que implica un comportamiento no uniforme en el sesgo del rango medido, con un ajuste mayor al 80%. Sin embargo, se presenta el mismo fenómeno en el análisis de sesgo individual de los rangos, donde los niveles alto y bajo presentan significancia en la variación individual. Por lo tanto, esto puede verse afectado debido a los efectos de ruido que están involucrados en el sistema de medición.

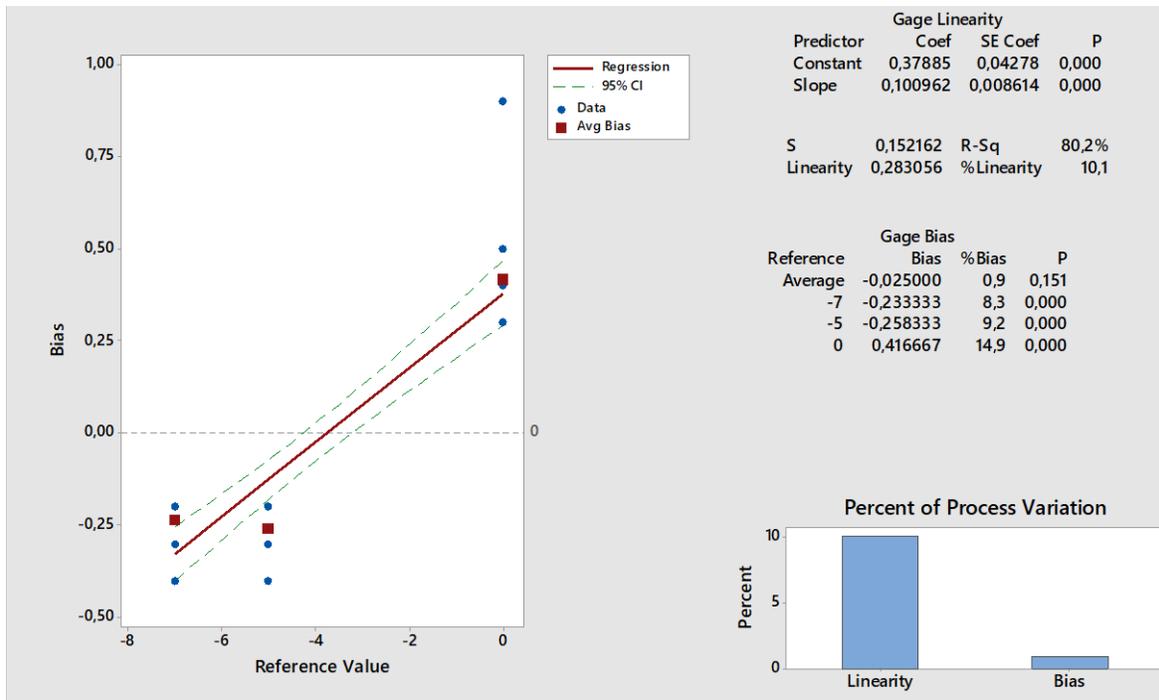


FIGURA 4-6 ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA EL PUNTO DE CONGELACIÓN MEDIDO POR EL SISTEMA DE TRANSMISIÓN MODULADA POR LÁSER.

Por último, el escenario anterior con el punto de nube refleja también en el punto de congelación, representado en la Figura 4-6. Se observa que nuevamente el sesgo es significativo en el nivel medio del rango de medición. Esto significa que las partes medidas de forma individual en este medio poseen una variación significativa que afecta el comportamiento del sesgo en el rango medido del proceso.

Con los análisis hechos en las dos metodologías se puede hacer un énfasis en que el análisis R&R de los sistemas con métodos ópticos son altamente reproducibles y repetibles, sin embargo, se debe tener muy en cuenta que el sesgo de estos es significativo y puede afectarla exactitud de la medición. Esta significancia puede ser debido a la configuración que posee el termopar tipo k y el sensor de silicio utilizados. Según lo reportado por el data Sheet del sensor utilizado en los equipos (OPT101) (Texas Instruments Inc., 2015), este posee un rango de detección desde el espectro ultravioleta (280 nm), hasta el infrarrojo (1100 nm), sin embargo, la intensidad de salida de voltaje es variante dependiendo del rango utilizado, se recomienda que para obtener la mejor intensidad de salida para el punto de inflamación, se debe manejar en el espectro visible, aproximadamente desde 470 nm hasta los 700 nm, en donde se presenta el espectro de la

luz visible de color azul, verde amarillo y rojo, colores representativos de las flamas de las sustancias inflamables. En cuanto al espectro infrarrojo, este sensor tiene su punto máximo de dentro de los rangos de longitud de onda con más intensidad de respuesta del sensor. Para el punto de nube y el punto de congelación, el efecto del sesgo y su comportamiento en el rango de medición evaluado se determinaron en este espectro. Por lo tanto, los fenómenos ópticos valorados se encuentran dentro de los rangos de detección con mayor intensidad de respuesta, de modo que la sensibilidad del sensor estaba en su punto máximo en cada metodología. Esto último hace pensar que el efecto del comportamiento del sesgo haya sido significativo por el arreglo instrumental del sensor, es decir, el arreglo instrumental por ser lazos de detección simples, aportaron alguna variación entorno al sesgo de las mediciones.

También, se debe considerar que los fenómenos ópticos presentes para el punto de inflamación y el punto de nube y congelación son lineal y exponencial, respectivamente, y cada uno de ellos posee un sistema de detección montado con señal directa, es decir, no posee ningún tipo de filtro de señal, lo que implica que los sensores captan todo tipo de ruido eléctrico o ruido de radiación de luz en todos sus espectros, esto puede afectar al movimiento del punto de detección de los parámetros. Aunque en el montaje de la metodología se tuvo en cuenta los posibles ruidos físicos del entorno, como por ejemplo la temperatura del sensor, la presión del sensor (en el caso del punto de nube y punto de congelación por la condensación de agua en el lente), y la luz ambiente, no fue suficiente para omitir el efecto del ruido en la instrumentación del sensor, lo que se ve reflejado en el análisis de linealidad y sesgo.

También, comparando con el análisis gage de los sistemas de medición, las partes evaluadas por su misma naturaleza, poseen una contribución de variación al sistema que impacta en el sesgo del mismo. No obstante, la significancia del comportamiento del sesgo y las bajas fuentes de variación que presentan los sistemas de medición automatizados son suficientes como para asegurar que la norma ASTM presenta una gran contribución de variación en cuanto a su repetibilidad y comportamiento del sesgo en el rango de medición.

#### 4.4. ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS DE MEDICIÓN POR MÉTODOS COMERCIALES.

A continuación, se presentan los resultados del análisis de los sistemas de medición para el punto de inflamación, punto de nube y punto de congelación determinados a partir de los métodos ópticos descritos en la sección 3.4.3, estos resultados están basados en el análisis Gage R&R hechos en esta sección.

TABLA 4-5 RESULTADOS ANÁLISIS GAGE R&R PARA LOS MÉTODOS COMERCIALES

<b>Tipo de contribución</b>	<b>Punto de inflamación (°C)</b>	<b>Punto de nube (°C)</b>	<b>Punto de congelación (°C)</b>
<b>Repetibilidad (%contribución)</b>	<b>0,169</b>	<b>0,026</b>	<b>0,0029</b>
<b>Reproducibilidad (%contribución)</b>	0,00	0,007	0,00012
<b>Total, porcentaje de variación SM</b>	2,2396	0,8339	0,2145
<b>Total, de variación de estudio</b>	13,475	5,5856	2,7789
<b>Número de categoría</b>	18	7	11

Se puede observar en la Tabla 4-5 que el porcentaje de contribución por parte del sistema de medición para los métodos comerciales son muy cercanos comparados con los de los sistemas ópticos. Se puede observar que tanto los métodos comerciales como los métodos ópticos poseen números de categoría altos, lo que hacen que estos sean los indicados para dar un veredicto en un análisis de propiedades térmicas. Se puede resaltar que el número de categoría en los sistemas de medición comerciales son diferentes a los métodos ópticos, en especial el del punto de inflamación. Esto puede deberse a que la metodología comercial posee un sistema sensorial a un nivel más macromolecular, es decir,

la metodología comercial mide un fenómeno térmico, el cual puede tener un lapso de tiempo de respuesta más alto por necesitar una cantidad de masa más grande en comparación con un fenómeno óptico. Este fenómeno también se puede evidenciar en el sistema de medición comercial del punto de nube y punto de congelación, ya que el cambio de viscosidad si necesita de una cantidad más alta de masa sólida para detectar la resistencia en contra de la fuerza de corte suministrada a la muestra, lo que hace que haya un delay no tan amplio que el fenómeno óptico, el cual tiene la capacidad de captar el fenómeno en una escala más pequeña.

Ahora bien, a partir de la variación de estudio ya obtenida, se procedió a realizar el análisis de linealidad y sesgo.

TABLA 4-6 RESULTADOS ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA LOS MÉTODOS COMERCIALES.

<b>Parámetro</b>	<b>P-value</b>	<b>Porcentaje de ajuste de linealidad</b>	<b>Porcentaje de linealidad</b>
<b>Punto de inflamación</b>	0,588	0,98	0,1
<b>Punto de nube</b>	0,402	2,1	1,0
<b>Punto de congelación</b>	0,922	0,0	0,2

En la tabla Tabla 4-6, se muestran los resultados del análisis de linealidad y sesgo para los métodos comerciales, donde se evidencia que en ninguno de los equipos utilizados para la medición existe significancia en el comportamiento del sesgo en el rango medido de los parámetros. Se resalta que el porcentaje de ajuste de linealidad y porcentaje de linealidad para los tres parámetros no es mayor al 2,1 %, lo que implica que los equipos son capaces de medir con exactitud. Ahora como parte complementaria, evaluaremos también

el sesgo en cada uno de los parámetros. A continuación, se presentan los resultados del análisis de sesgo en los métodos comerciales:

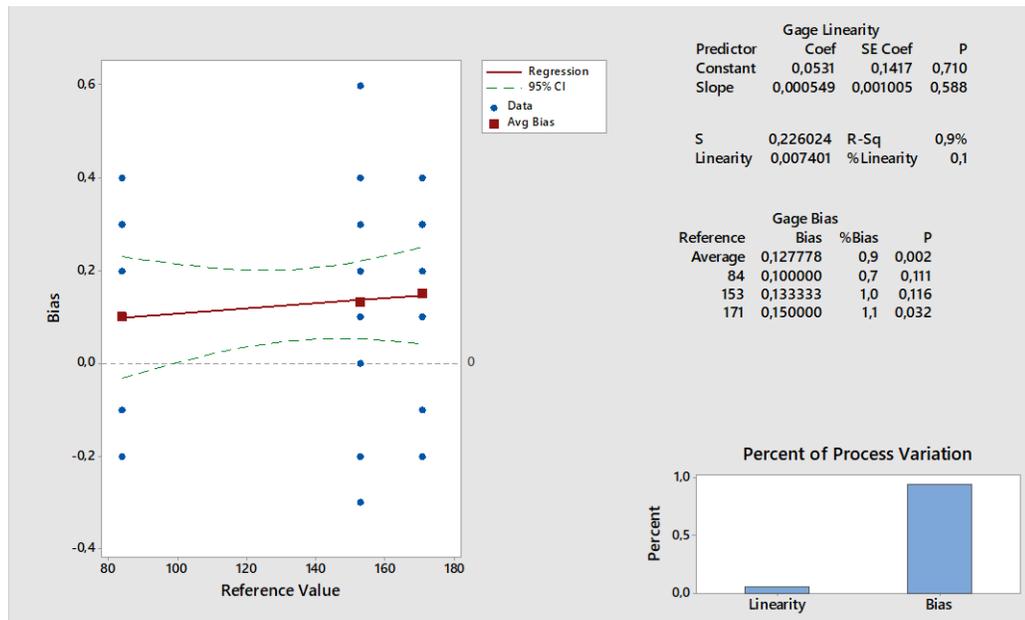


FIGURA 4-7 RESULTADOS ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO PARA EL PUNTO DE INFLAMACIÓN MEDIDO POR MÉTODOS COMERCIALES.

La Figura 4-7 presenta el análisis de linealidad y sesgo obtenido de la medición del punto de inflamación. Como se dijo anteriormente, el p-value de la pendiente del sesgo en sistema de medición no es significativa y su ajuste es muy bajo, por lo cual se presenta un comportamiento constante de sesgo en el rango medido. Observando el sesgo general del sistema de medición, se observa que su promedio se encuentra por arriba del valor de referencia, pero cercano al cero con un valor de 0.127. El porcentaje promedio del mismo es cercano a 0 con un valor del 0.9%. Concluyendo que el sesgo general en el rango medido permanece constante y no depende del valor de referencia. Cabe resaltar que la significancia del sesgo general indica que es significativa, esto debido al sesgo individual del rango más alto medido, el cual posee el valor de sesgo más alto al igual que si porcentaje de sesgo, sin embargo, al no tener una incidencia significativa en el comportamiento del sesgo en el rango medido, se considera como constante en todo el rango.

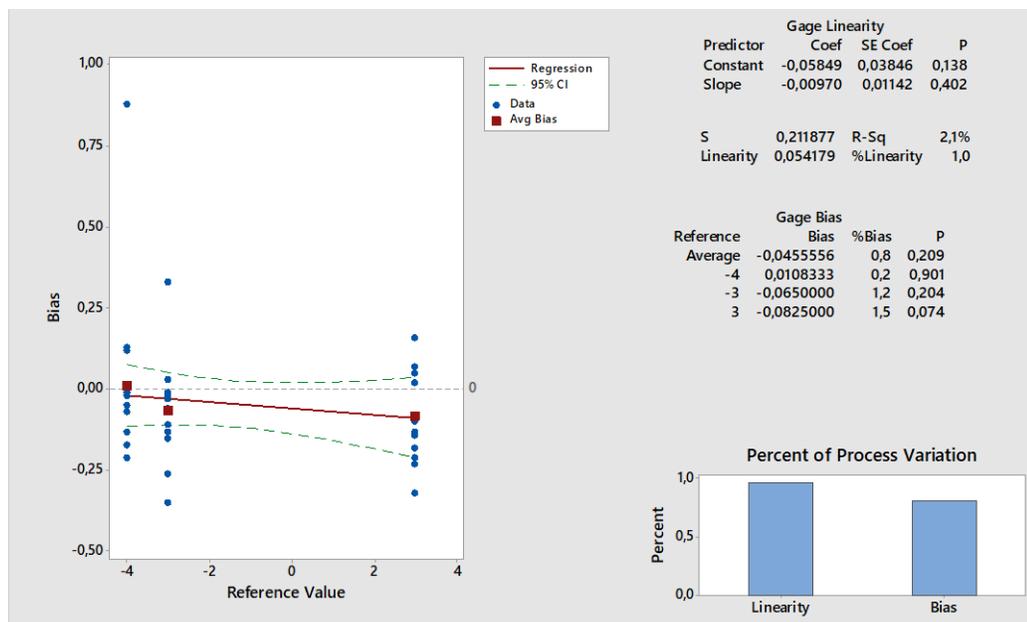


FIGURA 4-8 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO DEL PUNTO DE NUBE MEDIDO POR MÉTODOS COMERCIALES.

La Figura 4-8 presenta los resultados para el punto de nube medido por los métodos comerciales. En este escenario, el sesgo es constante en el rango medido. Se puede resaltar que el sesgo general de todo el sistema presenta un valor negativo lo que implica que el sistema está midiendo por debajo del valor real, sin embargo, su valor es de -0.045, muy cercano a 0, al igual que su porcentaje, el cual es de 0,8%. Por lo tanto, se considera que el sesgo no tiene incidencia significativa en el sistema de medición, lo que implica que el sistema de medición es exacto. Esto se puede corroborar por medio del análisis individual entre los rangos, los cuales presentan valores y porcentajes de sesgo muy cercanos a 0, y p-values no significativos.

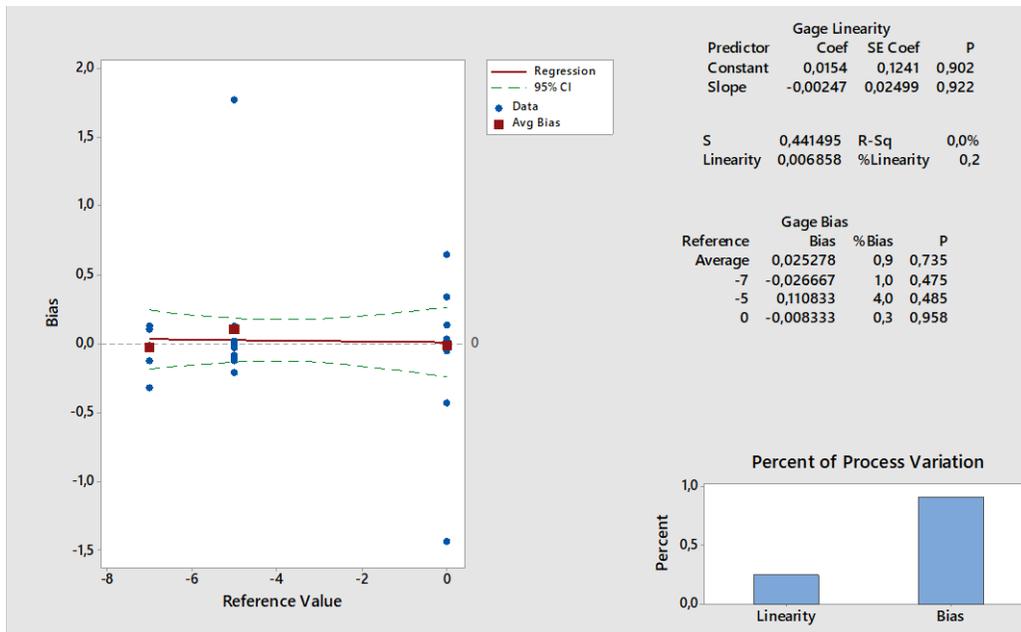


FIGURA 4-9 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LINEALIDAD Y SESGO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN MEDIDO A PARTIR DE MÉTODOS COMERCIALES

En la Figura 4-9 se puede observar el resultado del análisis de linealidad para el punto de congelación, el cual se puede observar la constancia del sesgo en el rango medido. El sesgo general, así como su porcentaje en el análisis son cercanos a 0 con valores de 0.025 y 0.9%, respectivamente. Lo anterior concluye que el proceso posee un sesgo muy pequeño entre los rangos medidos y esto incide en el comportamiento del mismo en el rango evaluado. Esto último se puede corroborar por medio de los valores de sesgo y porcentajes de sesgo individuales de cada rango medido. Se resalta también que los p-valores del sesgo general y los sesgos individuales son no significativos, lo que implica que el sistema de medición es exacto.

Ahora bien, comparando los sistemas de medición por medio de métodos ópticos y los métodos comerciales, ambos poseen fuentes de variación en torno a la repetibilidad y reproducibilidad bajos, lo que hace que ambos sean ideales para la determinación de parámetros, sin embargo, la diferencia crucial en tres ellos es en el comportamiento del sesgo a lo largo del rango evaluado. Los sistemas ópticos, como se dijo anteriormente, presentan un comportamiento no uniforme en el sesgo del sistema, lo que los hace perder exactitud. Sin embargo, la ventaja de estos sistemas es su rapidez. Mientras que los equipos

comerciales deben utilizar aproximadamente 40 minutos por muestra, los métodos ópticos reducen el tiempo de muestra a 17,5 minutos, lo que hace que se puedan realizar más pruebas en menos tiempo.

Por otra parte, la adquisición de los equipos comerciales necesita una inversión inicial grande para poder obtenerlos, más que los métodos ópticos son fáciles de reproducir a nivel instrumental y no se necesita de mucho dinero para poder adquirirlos. En promedio, los métodos comerciales utilizados pueden rondar en precios desde US\$87,500 a US\$102,000, esto sin contar con los aditivos necesarios para realizar la prueba, como lo son los sensores de placa y repuestos (Anton Para, 2018); al contrario de los métodos ópticos, ambos equipos no exceden de un valor total US\$ 3800 aproximadamente, los cuales incluyen: el valor del sensor de Silicio (US\$9.25), El láser modulado (US\$800), los sensores de temperatura (US\$131.57), Recipientes(US\$210.55), sistemas de calentamiento y refrigeración (US\$263.15), instrumentación y automatización (US\$240.75), y sus respectivos programas (US\$ 2,150, valor de licencia perpetua de Matlab®), lo que hace que estos sean los equipos adecuados para obtener los parámetros térmicos con igual confianza en repetibilidad y reproducibilidad de forma más económica.

## 5. CONCLUSIONES

- Se pudo observar que el análisis R&R y los análisis de linealidad y sesgo fueron herramientas contundentes para plantear el primer escenario de diferencias entre la norma ASTM, las metodologías propuestas y los métodos comerciales.

- Se acepta la hipótesis planteada en el presente proyecto, puesto fue posible identificar las fuentes de variación de las tres metodologías evaluadas y se concluye que las fuentes de variación en cuanto a la reproducibilidad, repetibilidad de la norma ASTM afectan de manera significativa los resultados en comparación con las fuentes de variación encontradas en los sistemas de medición de métodos ópticos y los métodos comerciales.

- Se debe tener en cuenta que por parte de reproducibilidad y repetibilidad los sistemas de medición por métodos ópticos poseen menos fuentes de variación que los de la norma ASTM y se comparan a las fuentes de variación de los métodos comerciales. Sin embargo, la significancia en el sesgo del rango evaluado en el sistema de medición por métodos ópticos y la significancia en el sesgo individual en el mismo puede atribuir dudas respecto a la exactitud del equipo. Por lo cual, se deben explorar métodos de mejora al sistema de medición por parte de la instrumentación y de control de los equipos.

- Se concluye que los métodos ópticos son una opción más económica para la medición de los parámetros térmicos del biodiesel, en comparación con los métodos comerciales. Puesto que poseen fuentes de variación de repetibilidad y reproducibilidad de magnitud similar a la de los métodos comerciales a un menor costo de adquisición.

- Se recomienda para la segunda etapa del proyecto, realizar un análisis de incertidumbre, con el fin de obtener información sobre el rango de confianza de los equipos, así como el complemento de sus fuentes de variación en el ámbito metrológico.

- El uso de un sistema automatizado que pueda determinar el comportamiento de una muestra a nivel molecular como lo hacen los métodos ópticos, asegura una resolución de medición más alta que la de los métodos convencionales de medición.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, J. C., J. A. Hernández, C. F. Valdés, and S. K. Khanal. 2015. Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia. *Bioresour. Technol.* 188:117–123. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.071>
- Ali, E. N., and C. I. Tay. 2013. Characterization of Biodiesel Produced from Palm Oil via Base Catalyzed Transesterification. *Procedia Eng.* 53:7–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.002>
- Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles. 2012. NMX-F-211-2012. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD Y MATERIA VOLÁTIL EN GRASAS VEGETALES Y ANIMALES. NMX 1:5–7.
- Asociación Nacional de Industriales de Aceites y Mantecas Comestibles, A. . C. de la I. de A. y G. 2012. NMX-F-154-2012 Determinación del Índice de peróxido para alimentos, aceites y grasas vegetales o animales. *Colpos.Mx*:3–6. Available from: <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-FF-038-2002.PDF>
- ASTM International United States. 2003. Standard Guide for Generation and Dissipation of Static Electricity in Petroleum. *ASTM Int.* 5:2–9.
- ASTM International United States. 2005. ASTM D2500-05: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. *ASTM Int.*
- ASTM International United States. 2007. Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. *Annu. B. ASTM Stand.* i:1–10.
- Ávila, R. N. de A., and J. R. Sodr . 2012. Physical-chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. *Ind. Crops Prod.* 38:54–57. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.007>
- Benjumea Hern andez, P. N., J. R. Agudelo Santamaría, and L. A. R os. 2009. Biodi esel:

Producción, Calidad y Caracterización. Primera Ed. (U. de Antioquia, editor.).  
Medellín.

Berchmans, H. J., K. Morishita, and T. Takarada. 2013. Kinetic study of hydroxide-catalyzed methanolysis of *Jatropha curcas*–waste food oil mixture for biodiesel production. *Fuel* 104:46–52. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236110000256>

Caldeira, C., J. Queirós, A. Noshadravan, and F. Freire. 2016. Incorporating uncertainty in the life cycle assessment of biodiesel from waste cooking oil addressing different collection systems. *Resour. Conserv. Recycl.* 112:83–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.005>

Christensen, E., and R. L. McCormick. 2014. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Process. Technol.* 128:339–348. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.045>

Costa, J. F., M. F. Almeida, M. C. M. Alvim-Ferraz, and J. M. Dias. 2013. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. *Energy Convers. Manag.* 74:17–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.032>

David, F., and A. K. Vickers. 2005. Column Selection for the Analysis of Fatty Acid Methyl Esters (Application for Food Analysis). :1–12. Available from: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-3760EN.pdf>

Diesel, R. 1913. *Die Entstehung des Dieselmotors*. Verlag von Jul. Springer 1.

Dirección genral de Normas-Departamento de Normalización nacional Mexicano. 2012. NMX-F-152-S-1981. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO POR EL MÉTODO DE WIJS. NMX 1:1–6.

Enweremadu, C. C., and M. M. Mbarawa. 2009. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13:2205–2224.

Fedepalma. 2013. Minianuario Estadístico 2013: Prioncipales cifras de agroindustria de la palma de aceite en Colombia. :55.

- Guimarães, A. O., F. A. L. MacHado, E. C. Da Silva, and A. M. Mansanares. 2012. Investigating thermal properties of biodiesel/diesel mixtures using photopyroelectric technique. *Thermochim. Acta* 527:125–130. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.016>
- Hoekman, S. K., A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, and M. Natarajan. 2012. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:143–169. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
- Hossain, A., and A. Al-saif. 2010. Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil Waste as Agricultural Bio-resource. *Aust. J. Crop Sci.* 4:538–542. Available from: <http://search.informit.com.au/documentSummary;dn=536630553850180;res=IELHSS>
- International Standard Organization. 2010. Animal and vegetable fats and oils - Determination of acid value and acidity (ISO 660:2009). *Int. Stand.* 3.
- Issariyakul, T., and A. K. Dalai. 2014. Biodiesel from vegetable oils. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 31:446–471. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84892688112&partnerID=tZOtx3y1>
- Jaramillo-Ochoa, L., C. F. Ramirez-Gutierrez, A. Sánchez-Moguel, A. Acosta-Osorio, and M. E. Rodriguez-Garcia. 2015. Development of modulated optical transmission system to determinate the cloud and freezing points in biofuels. *Rev. Sci. Instrum.* 86:14906. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/86/1/10.1063/1.4906546>
- Kawentar, W. A., and A. Budiman. 2013. Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil. *Energy Procedia* 32:190–199. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.025>
- Knothe, G., J. Van Gerpen, and J. Krahl. 2005. *The Biodiesel Handbook* Editors. First Edit. AOCS PRESS, Illinois.
- Kumar, M., and M. P. Sharma. 2016. Selection of potential oils for biodiesel production.

- Renew. Sustain. Energy Rev. 56:1129–1138. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>
- Likozar, B., and J. Levec. 2014. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Process. Technol.* 122:30–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.017>
- Likozar, B., A. Pohar, and J. Levec. 2016. Transesterification of oil to biodiesel in a continuous tubular reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition. *Fuel Process. Technol.* 142:326–336.
- Liu, J., Y. Shen, Y. Nan, and L. L. Tavlarides. 2016. Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. *Fuel* 178:23–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.033>
- Maghami, M., S. M. Sadrameli, and B. Ghobadian. 2015. Production of biodiesel from fishmeal plant waste oil using ultrasonic and conventional methods. *Appl. Therm. Eng.* 75:575–579. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431114008345>
- Mandolesi de Araújo, C. D., C. C. de Andrade, E. de Souza e Silva, and F. A. Dupas. 2013. Biodiesel production from used cooking oil: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27:445–452. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032113003912>
- Maneerung, T., S. Kawi, Y. Dai, and C. H. Wang. 2016. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Convers. Manag.* 123:487–497. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- OECD-FAO. 2015. *Agricultural Outlook 2015-2024*. OECD Publishing, Paris. Available from: <http://www.oecd->

ilibrary.org/docserver/download/5115021e.pdf?expires=1485965591&id=id&accname=guest&checksum=72F394D7DF49EB7986B56B0B0288C593

- Perry, R. H., D. W. Green, and J. O. Maloney. 1997. *Chemical Engineers' Handbook*. Seven edit. McGraw Hill, Kansas. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.5000534310%5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed019p449.2>
- Ramos, M. J., C. M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, and A. Perez. 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour. Technol.* 100:261–268.
- Sanchez-Medina, I. A., and K. Huertas-Greco. 2012. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE DE SEMILLAS DE *Ricinus communis*. (HIGUERILLA) MODIFICADAS GÉNÉTICAMENTE Y CULTIVADAS EN EL EJE CAFETERO. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Sánchez Torres, J. A. 2015. Determinación de la relación entre parámetros de proceso y rendimiento de obtención de biodiesel a partir de aceites de cocina usados, con base en meta-análisis. Universidad de la Sabana.
- Santori, G., G. Di Nicola, M. Moglie, and F. Polonara. 2012. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Appl. Energy* 92:109–132. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.031>
- Selaimia, R., A. Beghiel, and R. Oumeddour. 2015. The synthesis of biodiesel from vegetable oil. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 195:1633–1638. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.221>
- Sheinbaum-Pardo, C., A. Calderón-Irazoque, and M. Ramírez-Suárez. 2013. Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. *Biomass and Bioenergy* 56:230–238.
- Silva, W. C., M. P. P. Castro, V. H. Perez, F. A. Machado, L. Mota, and M. S. Sthel. 2016. Thermal degradation of ethanolic biodiesel: Physicochemical and thermal

- properties evaluation. *Energy* 114:1093–1099. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.052>
- da Silva Guabiroba, R. C., R. Meireles da Silva, and C. Aldara da Silva. 2017. Value chain analysis of waste cooking oil for biodiesel production : Study case of one oil collection company in Rio de Janeiro - Brazil. *J. Clean. Prod.* 142:3928–3937.
- Silva Rodrigues, J., C. Peixoto de Valle, P. de A. Gois Pinheiro Guerra, M. A. de Sousa Rios, J. de Queiroz Malveira, and N. M. P. . Ricardo. 2017. Study of kinetics and thermodynamic parameters of the degradation process of biodiesel produced from fish viscera oil. *Fuel Process. Technol.* 161:95–100. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.013>
- Silvestre, A. J. D. 2014. One-pot synthesis of biofoams from castor oil and cellulose microfibers for energy absorption impact materials. :1723–1733.
- Talebian-Kiakalaieh, A., N. A. S. Amin, and H. Mazaheri. 2013. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Energy* 104:683–710. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>
- Tennison K., J., and K. Anand. 2016. Effects of biodiesel composition on its long term storage stability. *Fuel* 177:190–196. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.007>
- Texas Instruments Inc. 2015. OPT101 Monolithic Photodiode and Single-Supply Transimpedance Amplifier - Data Sheet. Burr-Brown 101.
- Yunus, T. M., A. E. Atabani, I. Anjum, A. Badarudin, M. S. Khayoon, and S. Triwahyono. 2014. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 37:840–851. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>

## **7. ANEXO 1**

### **5.1. METODOLOGÍA PARA LA MEDICIÓN DEL PUNTO DE NUBE Y DEL PUNTO DE CONGELACIÓN POR MODTS**

#### **5.1.1. INTRODUCCIÓN**

Este método tiene como objetivo la medición del punto de nube y el punto de congelación de una sustancia por medio de un sistema óptico modulado por láser (siglas en inglés MOTDS). Este método utiliza la amplitud de un láser para identificar las dendritas formadas por el cambio de fase líquido-sólido a nivel macro molecular, por medio de la interacción del láser y un detector óptico de silicio. Tiene la ventaja de que utiliza celdas peltier para tener un control en la temperatura y puede disminuir está a un rango determinado por el usuario.

#### **5.1.2. ALCANCE**

Esta metodología puede utilizarse para cualquier tipo de material líquido que presente un punto de nube esperado hasta los  $-15^{\circ}\text{C}$ .

#### **5.1.3. DEFINICIONES**

- *Punto de nube:* Temperatura que determina el cambio de fase líquido a sólido en una sustancia.
- *Punto de congelación:* Temperatura en la que finaliza el cambio de fase y la sustancia se encuentra completamente en estado sólido.
- *Frecuencia modulada:* Técnica de modulación que permite transmitir información a través de una onda portadora variando su frecuencia. En aplicaciones analógicas, la frecuencia instantánea de la señal modulada es proporcional al valor instantáneo de la señal moduladora.
- *Detección óptica:* Se entiende en el contexto de la metodología como detección óptica al fenómeno en que el material es ópticamente transparente para una longitud de onda dada cuando su coeficiente de absorción es cero.

- *Transmisión:* Es la fracción de la radiación electromagnética incidente a una longitud de onda especificada que pasa a través de una muestra. Los cambios en transmitancia son el resultado de la interacción entre la materia y la luz y son dados por la ley de Lambert-Bert.

#### **5.1.4. SIGNIFICANCIA DE USO**

Para los productos petrolíferos y los combustibles de biodiesel, el punto de nube de un producto de petróleo es un índice de la temperatura más baja de su utilidad para ciertas aplicaciones.

#### **5.1.5. RESUMEN DE MÉTODO DE MEDICIÓN.**

La muestra debe estar entre dos intercambiadores de calor (placas) donde se controla de forma lineal el decrecimiento de la temperatura a medida que transcurre el tiempo. Por otra parte, desde el tiempo 0 una onda armónica de láser atraviesa la muestra. A medida que la temperatura baja, el objetivo del láser es identificar perturbaciones a nivel molecular en el líquido hasta que empiece a identificar las primeras dendritas, donde se arroja la primera temperatura (punto de nube) hasta que la muestra este totalmente congelada (punto de congelación).

#### **5.1.6. MATERIALES Y REACTIVOS.**

A continuación, se encuentran los materiales necesarios para empezar a usar la metodología de medición

- Recipiente de vidrio de 6 mm de diámetro y 40 mm de largo, para contener la muestra a evaluar.
- Chaqueta de aislamiento para la cámara del recipiente del calor externo y que éste no interfiera en el enfriamiento de la muestra.
- Sistema de refrigeración, que se compone de dos celdas peltier automatizadas que disminuyen la temperatura en un rango constante de tiempo.
- Láser modulado, el cual tiene el objetivo de traspasar la muestra durante el proceso. Este es considerado una fuente óptica (Crystalaser IRCL-100-1064, EE.UU.) con 1064nm de longitud de onda y 50 mW de potencia. Posee un filtro óptico neutral de 50/50.

- Celda de Cuarzo, se encuentra en la parte inferior del equipo, y tiene la función de contener un sensor óptico y mediar cualquier tipo de longitud de onda que se pueda presentar.
- Termocuplas, que permitirán la medición de la temperatura interna de la muestra y la temperatura de la cámara de contención de la celda. Estas no deben tener una diferencia mayor a 1°C.
- Cámara de vacío la cual se sella con una ventana de cuarzo para eliminar cualquier problema relacionado con la absorción de gas y para evitar la condensación de agua en la parte superior del sensor.
- Sensor de silicio, cuyo objetivo es detectar la amplitud de la transmisión del láser e identificar cualquier cambio óptico que se presente.
- Sistema de captación de información, que estará registrando in vivo los fenómenos que ocurran en toda la práctica.

## **8. ANEXO 2**

### **6.1. METODOLOGÍA DEL SISTEMA DE DETECCIÓN DE RADIACIÓN (SDR)**

#### **6.1.1. INTRODUCCIÓN**

Este método tiene como objetivo la medición del punto de inflamación de una sustancia por medio de un sistema de detección de radiación (siglas en ingles MOTDS). Este método aprovecha el cambio de luz que se produce a partir del fenómeno de combustión de la sustancia volátil en presencia de una flama, para poder detectar el punto de la temperatura específico de la ignición por medio de fluctuaciones de luz visible en el sistema de medición.

#### **6.1.2. ALCANCE**

Esta metodología puede utilizarse para cualquier tipo de material líquido que presente un punto de inflamación esperado mínimo de 45°C en adelante, hasta un máximo de 300°C.

#### **6.1.3. DEFINICIONES**

- *Punto de inflamación:* Temperatura que determina el punto de inicio de la reacción de combustión en la fase vapor de una sustancia.
- *Radiación de luz:* Parte del campo de las radiaciones conocido como espectro electromagnético, mientras que la expresión luz visible señala específicamente la radiación en el espectro visible. La luz, como todas las radiaciones electromagnéticas, está formada por partículas elementales desprovistas de masa denominadas fotones, cuyas propiedades de acuerdo con la dualidad onda partícula explican las características de su comportamiento físico.
- *Espectro visible:* Es la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. A la radiación electromagnética en este rango de longitudes de onda se le llama luz visible o simplemente luz. No hay límites exactos en el espectro visible: un típico ojo humano responderá a longitudes de onda de 390 a 750 nm, aunque algunas personas pueden ser capaces de percibir

longitudes de onda desde 380 hasta 780 nm. Para los fines de la metodología, el espectro de interés son los siguientes: rojo de 618 a 780 nm, anaranjado de 581 a 618 nm y amarillo de 570 a 581 nm.

- *Fibra óptica:* Filamento de material dieléctrico, como el vidrio o los polímeros acrílicos, capaz de conducir y transmitir impulsos luminosos de uno a otro de sus extremos; permite la transmisión de comunicaciones telefónicas, de televisión, etc. a gran velocidad y distancia, sin necesidad de utilizar señales eléctricas.

#### **6.1.4. SIGNIFICANCIA DE USO**

Para los productos petrolíferos y los combustibles de biodiesel, el punto de inflamación de un producto de petróleo es un índice de la temperatura en la que puede alcanzar su poder de ignición para poder mediar y garantizar un poder de combustión apto para los motores Diesel.

#### **6.1.5. RESUMEN DE MÉTODO DE MEDICIÓN.**

La muestra debe estar entre dos intercambiadores de calor (placas) donde se controla de forma lineal el crecimiento de la temperatura a medida que transcurre el tiempo. Por otra parte, desde el tiempo 0 el sistema está conectado por medio de una fibra óptica de cristal a un detector de silicio, lo suficientemente sensible para detectar el espectro de luz roja que presenta la flama, teniendo como punto cero la intensidad de la flama utilizada como fuente de ignición. Esta estará en contacto con la fase vapor de la muestra por un rango de tiempo determinado, hasta que se presente el fenómeno de combustión.

#### **6.1.6. MATERIALES Y REACTIVOS**

A continuación, se encuentran los materiales necesarios para empezar a usar en la metodología.

- Una copa Cleveland de las mismas dimensiones que se presentan en la norma ASTM D92-05.
- Chaqueta de aislamiento, que disminuirá la pérdida de calor al ambiente.
- Sistema de calentamiento compuesto por dos resistencias de espiral ubicada de tal forma que sirva de sustento de la copa de Cleveland.

- Termocupla tipo K ubicada en la fase líquida de la muestra, esto con el fin de reportar las dos temperaturas una como el parámetro de interés.
- un motor acoplado a una fuente de ignición, cuyo trabajo será el realizar un movimiento de 180 grados sobre la muestra en un rango de tiempo determinado por el usuario.
- Una fibra óptica de vidrio que estará a 70 mm de la boca de la copa para poder transmitir la luz captada a la caja negra del equipo.
- un detector de silicio cuyo objetivo será el captar la radiación producida por la llama y estará ubicado en una caja negra para impedir que otras radiaciones de luz interfieran en la medición.
- Sistema de captación de información, que estará registrando in vivo los fenómenos que ocurran en toda la práctica.