



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
FACULTAD DE INGENIERÍA

Tesis para acceder al título de Doctora
en Ciencias de la Ingeniería

**PURIFICACIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO
TECNOLOGÍAS INNOVADORAS DE SEPARACIÓN**

Ing. Natalia Evelin Rodriguez.

Directora: Cecilia L. Pagliero

Co-Directora: Miriam A. Martinello

Río Cuarto, 9 de abril de 2018.

PURIFICACIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO
TECNOLOGÍAS INNOVADORAS DE SEPARACIÓN

por
Natalia E. Rodriguez

Directora: Cecilia L. Pagliero.

Co-Directora: Miriam A. Martinello

Aprobado por:

Dr. Claudio Ceballos.

Dra. Guadalupe García.

Dr. Fernando Moyano

Directora: Cecilia L. Pagliero.

Co-Directora: Miriam A. Martinello

Dr. Ing. David De Yong
Secretario de Posgrado de la Facultad de Ingeniería

Gabriela Maldonado
Secretaria de Posgrado de la UNRC

A mi familia.

Agradecimientos

Índice General	vi
<hr/>	
Índice de tablas	x
Índice de figuras	xii
Simbología	xix
Resumen	xxii
Abstract	xxiv
CAPÍTULO I: Introducción	1
<hr/>	
1.1. La energía y los biocombustibles	3
1.2. Biodiesel	4
1.2.1. Producción de biodiesel en el mundo	5
1.2.2. Aspectos ambientales del uso de biodiesel	6
1.2.3. Proceso de obtención de biodiesel	8
1.2.4. Etanol vs. Metanol	12
1.2.5. Características y composición del biodiesel	15
1.2.6. Métodos de purificación de biodiesel	18
1.2.6.1. Lavado con agua	19
1.2.6.2. Lavado en seco	20
1.2.6.3. Comparación de los métodos de purificación	20
1.3. Tecnologías innovadoras de purificación	22
1.3.1. Procesos de separación mediante destilación molecular	22
1.3.1.1. Equipamiento	26
1.3.1.2. Ventajas de la destilación molecular	30
1.3.1.3. Aplicaciones	31
1.3.1.4. Antecedentes e investigaciones previas de la destilación molecular: Purificación de biodiesel	34
1.3.2. Procesos de separación con membranas	36
1.3.2.1. Ventajas de la tecnología de membranas	40
1.3.2.2. Procesos de separación con membranas impulsados por presión	40
1.3.2.3. Aplicaciones	43
1.3.2.4. Antecedentes e investigaciones previas de la tecnología de membranas en soluciones no acuosas: Purificación de biodiesel	44

1.3.3. Proceso alternativo de purificación de biodiesel: destilación molecular y membranas	48
1.4. Objetivos	49
1.5. Estructura de la tesis	49
1.6. Referencias	52
CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular	65
<hr/>	
2.1. Introducción	67
2.2. Materiales y métodos	67
2.2.1. Síntesis y caracterización de biodiesel	67
2.2.1. Experiencias de destilación molecular	70
2.3. Análisis estadístico	75
2.3.1. Modelo estadístico para el ANOVA	76
2.3.2. Supuestos del ANOVA – Modelos estadísticos disponibles	78
2.3.2.1. Incumplimiento de los supuestos de independencia y homogeneidad de varianzas	81
2.3.2.2. Incumplimiento del supuesto de normalidad	82
2.3.2.3. Criterios de Bondad de Ajuste	82
3.3.3. Comparaciones múltiples	83
2.4. Resultados y discusión	84
2.4.1. Primer estudio: Análisis del efecto de la temperatura del evaporador	84
2.4.1.1 Conclusión del primer estudio	89
2.4.2. Segundo estudio: Análisis del efecto de la velocidad del rotor	89
2.4.2.1. Conclusión del segundo estudio	93
2.4.3. Tercer estudio: Análisis del efecto de TE y V mediante un factorial	94
2.4.3.1. Conclusión del tercer estudio	128
2.4.4. Análisis de la segunda etapa de destilación para separar mono, di y triglicéridos	129
2.4.4.1. Conclusión de la segunda etapa de destilación	129
2.4.5. Conclusiones	130
2.5. Referencias	132
CAPÍTULO III: Simulación de la destilación molecular de biodiesel	134
<hr/>	

3.1. Introducción	136
3.2. Antecedentes del modelado de la destilación molecular	139
3.2. Modelado de la destilación molecular	142
3.2.1. Límites y objetivos del modelo	144
3.2.2. Postulados e hipótesis del modelo	144
3.2.3. Ecuaciones del modelo matemático	145
3.3. Simulación de la destilación molecular de biodiesel	151
3.3.1 Material a destilar	152
3.3.2. Propiedades fisicoquímicas	153
3.3.3. Número de colisiones intermoleculares (n)	155
3.3.4. Camino libre medio de las moléculas evaporadas	155
3.3.5. Propiedades de la mezcla	156
3.3.6. Número de nodos	158
3.3.7. Resultados de la simulación de la destilación molecular de biodiesel	159
3.3.8. Análisis de la influencia de condiciones operativas en el modelo	168
3.3.9. Comparación de datos experimentales con datos de la simulación	169
3.5. Referencias	171
3.4. Conclusiones	170

CAPÍTULO IV: Purificación de biodiesel mediante tecnología de membranas 175

4.1. Introducción	177
4.2. Procesos con membranas	180
4.2.1. Clasificación de membranas según su naturaleza	180
4.2.2. Clasificación de membranas poliméricas según su morfología	181
4.2.3. Procesos de separación con membranas impulsados por presión	184
4.2.4. Métodos de síntesis y caracterización de membranas poliméricas	186
4.2.5. Teoría del flujo permeado	193
4.3. Purificación de biodiesel crudo utilizando membranas de ultrafiltración resistentes a solventes orgánicos y álcalis	198
4.3.1. Materiales y métodos	198
4.3.1.1. Síntesis y caracterización de biodiesel	198
4.3.1.2. Membranas	199
4.3.2. Experiencias de ultrafiltración	201

4.3.3. Resultados y Discusión	203
4.3.4. Análisis estadístico	210
4.3.5. Conclusión	216
4.4. Purificación de biodiesel con tecnología de membranas sin necesidad la etapa de decantación	217
4.4.1. Materiales y métodos	217
4.4.1.1. Preparación de mezclas sintéticas de biodiesel	217
4.4.1.2. Membrana	218
4.4.2. Experiencias de UF	219
4.4.3. Resultados y discusión	220
4.4.4. Conclusión	228
CAPÍTULO V: Conclusiones y metas futuras	234
<hr/>	
5.1. Conclusiones	235
5.2. Metas futuras	243
5.3. Difusión de resultados	244
5.3.1. Publicaciones en revistas	244
5.3.2. Publicaciones en congresos nacionales e internacionales	244
Anexos	246
<hr/>	
ANEXO A: Norma internacional ASTM, D 6584 – 00 y análisis estadísticos del capítulo II.	246
ANEXO B: Cálculo de propiedades de la mezcla para la simulación de la destilación molecular de biodiesel.	311
ANEXO C-I: Resultados de las experiencias de permeación de biodiesel crudo.	317
ANEXO C-II: Análisis estadísticos de las experiencias de permeación de biodiesel crudo.	324
ANEXO C-III: Resultados de las experiencias de permeación de mezclas sintéticas.	336

Índice de tablas

Tabla I-1. Reducción de la emisión de gases y partículas contaminantes mediante el uso de biodiesel en reemplazo del diesel de petróleo.	7
Tabla I-2. Especificaciones y métodos de prueba de las normas ASTM D6751 and EN 14214.	16
Tabla I-3. Composiciones típicas de la fase éster y la fase glicerol obtenidas de la transesterificación con aceite de colza y etanol a diferentes condiciones de reacción.	18
Tabla I-4. Comparación de métodos de purificación de biodiesel.	20
Tabla I-5: Comparación de diferentes evaporadores.	25
Tabla I-6. Aplicaciones de la destilación molecular.	32
Tabla I-7. Clasificación de los procesos impulsados por presión.	41
Tabla I-8. Aplicaciones de los procesos con membranas impulsados por presión.	43
Tabla II-1. Supuestos de los modelos estadísticos.	79
Tabla II-2. Primer estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variable independiente: temperatura del evaporador.	84
Tabla II-3. Segundo estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variable independiente: velocidad del rotor.	90
Tabla II-4. Tercer estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variables independientes: temperatura del evaporador y velocidad del rotor.	94
Tabla II-5. Masas y concentraciones de destilado y residuo de la segunda etapa de destilación.	129
Tabla III-1. Temperatura de ebullición y composición de los componentes presentes en la alimentación.	153
Tabla III-2. Valores del recorrido libre medio de las moléculas de GL y FAEE.	156
Tabla III-3. Influencia de la temperatura de alimentación en las variables R/F y %p/p GL en R.	169
Tabla III-3. Influencia del caudal en las variables R/F y %p/p de GL.	169
Tabla III-4. Influencia del caudal en las variables R/F y %p/p GL.	169
Tabla IV-1. Composiciones de las soluciones de moldeado.	200
Tabla IV-2. Parámetros de la membrana y permeabilidades (T = 30 °C).	206
Tabla IV-3. Soluciones de PEG: peso molecular y porcentaje de retención (T = 30 °C).	208
Tabla IV-4. Flujos de permeación de biodiesel en estado estacionario y factores de	

retención de GL y GT.	218
Tabla IV-5. Mezclas sintéticas usadas en los ensayos de permeación.	225
Tabla IV-6. Retención de jabones y agua para los ensayos realizados con B1.	226
Tabla IV-7. Valores de J^* para B1 con diferentes cantidades de A_{ag} . $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ bar}$.	226
Tabla A-1. Soluciones stock.	248
Tabla A-2. Soluciones estándar.	248
Tabla A-3. a) Función de calibración de glicerol libre.	250
Tabla A-3. b) Función de calibración de monoglicéridos.	250
Tabla A-3. c) Función de calibración de diglicéridos.	250
Tabla A-3. d) Función de calibración de triglicéridos.	250
Tabla A-4. Condiciones de operación.	251
Tabla A-5. Tiempos de retención relativos aproximados.	252
Tabla A-6: Resultados del estudio 1.	254
Tabla A-7: Resultados del estudio 2.	264
Tabla A-8: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: Masa de residuo.	275
Tabla A-9: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de GL en el residuo.	279
Tabla A-10: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de MG en el residuo.	283
Tabla A-11: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de DG en el residuo.	287
Tabla A-12: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable dependiente concentración de TG en el residuo.	291
Tabla A-13: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de GL en el destilado.	295
Tabla A-14: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de MG en el destilado.	299
Tabla A-15: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de DG en el destilado.	303
Tabla A-16: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de TG en el destilado.	307

Tabla B-1. Factores de asociación.	315
Tabla C-I-1. Soluciones de PEG: peso molecular y porcentaje de retención (T = 30 °C).	319
Tabla C-II-1. Resultados de las experiencias de permeación para las membranas PSf-23-7 y PVDF-20-5.	326
Tabla C-II-2. Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: J*. Membrana PVDF-20-5.	328
Tabla C-II-3. Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: J*. Membrana PSf-23-7.	332

Índice de figuras

Figura I-1: Fuentes de energía primaria en Argentina. No incluye importaciones. Año 2014.	3
Figura I-2. Evolución de la producción mundial de biodiesel.	6
Figura I-3. Etapas de la reacción de transesterificación.	8
Figura I-4. Reacción global de transesterificación.	8
Figura I-5. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de biodiesel con catalizador alcalino.	10
Figura I-6. Reacciones secundarias de saponificación.	11
Figura I-7. Cambios en la concentración de metil esteres durante la reacción de transesterificación. Temperatura = 65 °C, relación molar metanol:aceite de girasol = 6, 1 %p/p de catalizador.	12
Figura I-8: Esquema de un destilador molecular centrífugo. Vista lateral.	27
Figura I-9. Esquema de un destilador molecular de película descendente agitado. Vista lateral.	28
Figura I-10. Destilador molecular de película descendente agitado. Corte transversal.	28
Figura I-11. Destilador molecular escala laboratorio.	29
Figura I-12. Destilador molecular escala piloto.	29
Figura I-13. Destilador molecular escala industrial.	30
Figura I-14. Principio básico de separación por membranas.	37
Figura I-15. Procesos impulsados por presión según el tamaño físico de las especies	

a separar.	41
Figura I-16. Diagramas esquemáticos de los modos de operación extremo cerrado y flujo cruzado.	42
Figura I-17. Efectos sobre el flujo de permeado y la altura de la capa de torta de los modos: a) operación extremo cerrado y b) flujo cruzado.	43
Figura II-1. Equipo para disolución del catalizador en alcohol.	68
Figura II-2. Reactor agitado de reflujo con control de temperatura.	68
Figura II-3. Ampolla de decantación, fracción superior: biodiesel, fracción inferior: glicerol.	69
Figura II-4. Esquema de producción de biodiesel.	70
Figura II-5. Destilador molecular KDL4 con sus equipos auxiliares.	71
Figura II-6: Compuestos a separar con sus temperaturas de ebullición y forma propuesta de separación.	72
Figura II-7: Esquema del proceso de purificación con destilación molecular propuesto.	72
Figura II-8: Patrón típico que indica falta de homogeneidad en las varianzas.	81
Figura II-9: Gráficos de caja y bigote de las variables masa de residuo.	86
Figura II-10: Gráficos de caja y bigote de las variables masa de destilado.	86
Figura II-11: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de GL en el residuo.	87
Figura II-12: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el residuo.	88
Figura II-13: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.	88
Figura II-14: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.	89
Figura II-15: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.	91
Figura II-16: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.	91
Figura II-17: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el residuo.	92
Figura II-18: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el residuo.	92
Figura II-19: Gráfico de caja y bigote de la variable DG en el residuo.	93
Figura II-20: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.	93

Figura II-21: Gráficos exploratorios para el ANOVA clásico (según el MLG).	101
Figura II-22: Gráficos exploratorios para el ANOVA con el modelo MLM, con la función VarIdent como función de varianzas para el factor T.	104
Figura II-23: Gráficos exploratorios para el Modelo 1. Variable independiente: DG_R.	108
Figura II-24: Gráficos exploratorios para el Modelo 2. Variable independiente: DG_R	111
Figura II-25: Gráficos exploratorios para el Modelo 3. Variable independiente: DG_R	114
Figura II-26: Gráficos exploratorios para el Modelo 1. Variable dependiente: TG_R.	118
Figura II-27: Gráficos exploratorios para el Modelo 2. Variable dependiente: TG_R	121
Figura III-1. Esquema del procedimiento de construcción y resolución de un modelo matemático (de naturaleza iterativa).	138
Figura III-2. Estructura de modelado.	139
Figura III-3. Zonas dentro del equipo de destilación molecular.	143
Figura III-4. Perfil de temperaturas en el destilador molecular.	143
Figura III-5. Balance de masa en un volumen de control en la película del evaporador.	147
Figura III-6. a) Perfil de velocidad y forma de la película en el evaporador b) Esquema de discretización en la película definida mediante el método de diferencia finita.	152
Figura III-7. Temperatura superficial en función de z, $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	160
Figura III-8. Velocidad de evaporación en función de z, $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	161
Figura III-9. Concentración molar de GL en la superficie de la película en función de z, $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	162
Figura III-10. Espesor de la película en función de z, $T_A = 333^\circ\text{K}$, $Q = 1 \text{ ml/min}$ y $T_E = 70, 100 \text{ y } 150^\circ\text{C}$.	163
Figura III-11. Temperatura en función de la coordenada axial, z, paramétrica en r, $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	164
Figura III-12. Velocidad de la película en función de la coordenada axial, z, paramétricas en r $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	165

Figura III-13. Velocidad de la película en función de la coordenada radial, r , $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	166
Figura III-14. Velocidad superficial de la película en función de la coordenada axial, z , $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	167
Figura III-15. Concentración másica de GL en función de la coordenada axial, z , $T_A = 333^\circ\text{K}$, $T_E = 343^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.	168
Figura IV-1. Dibujo esquemático de una membrana a) densa (no porosa) b) porosa.	182
Figura IV-2. Configuraciones de membranas porosas simétricas y asimétricas.	183
Figura IV-3. Esquema de una membrana compuesta.	184
Figura IV-4. Anglómetro Micromeritics modelo 1501.	192
Figura IV-5. Ejemplo de membrana hidrofílica y gota de agua.	192
Figura IV-6. Ejemplo de membrana hidrofóbica y gota de agua.	193
Figura IV-7. Representación esquemática del flujo de permeado de solvente como una función de la diferencia de presión aplicada Δp .	194
Figura IV-8. Representación esquemática del fenómeno polarización por concentración y ensuciamiento de la superficie de la membrana.	196
Figura VI-9. Factores que afectan el flujo de permeado de soluciones: a) adsorción; b) bloqueo de poros; c) polarización por concentración; d) capa de gel.	196
Figura IV-10. Influencia de los parámetros operacionales sobre el flujo de permeado mostrando la región controlada por la presión y la controlada por la transferencia de masa.	197
Figura IV-11. Comportamiento del flujo con el tiempo de operación.	198
Figura IV-12. Esquema del equipo de filtración de extremo cerrado.	202
Figura IV-13: Micrografías SEM de la membrana PSf-23-7: a) superficie, b) sección transversal.	205
Figura IV-14: Micrografías SEM de la membrana PVDF-20-5: a) superficie, b) sección transversal.	205
Figura IV-15. Flujo de permeado de biodiesel vs. tiempo de operación ($T = 30^\circ\text{C}$, $\Delta p = 5 \text{ bar}$ y 0,5% de agua)	207
Figura IV-16. Permeabilidad hidráulica de etanol.	221
Figura IV-17. Micrografías SEM de (a) Sección transversal y (b) superficie de la membrana.	221
Figura IV-18. Distribución de tamaño de poro de la membrana (a) limpia (b) usada.	222

Figura IV-19. FT-IR de la membrana PVDF17-C20.	222
Figura IV-20. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1 a 4, 6 y 8 bar y $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.	224
Figura IV-21. Efecto de la presión en estado estacionario sobre el flujo de permeado para B1 ($T = 50$ y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$).	224
Figura IV-22. Muestras de la alimentación y el permeado a 8 bar, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.	225
Figura IV-23. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1. $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8$ bar.	226
Figura IV-24. Flujo de permeado en estado estacionario para las cuatro muestras sintéticas a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\Delta p = 8$ bar.	227
Figura A-1: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.	255
Figura A-2: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.	256
Figura A-3: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de GL en el residuo.	257
Figura A-4: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el residuo.	258
Figura A-5: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.	259
Figura A-6: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.	260
Figura A-7: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el destilado.	261
Figura A-8: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el destilado.	262
Figura A-9: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el destilado.	263
FiguraA-10: Gráfico de caja y bigote de la variable TG en el destilado.	264
Figura A-11: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.	265
Figura A-12: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.	266
Figura A-13: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el residuo.	267
Figura A-14: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el residuo.	268
Figura A-15: Gráfico de caja y bigote de la variable DG en el residuo.	269
Figura A-16: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.	270
Figura A-17: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el destilado.	271

Figura A-18: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el destilado.	272
Figura A-19: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el destilado.	273
Figura A-20: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el destilado.	274
Figura A-21. Gráfico de probabilidad normal. Variable: Masa de residuo.	276
Figura A-22. Gráfico de dispersión. Variable: Masa de residuo.	277
Figura A-23. Gráfico de dispersión. Variable: Masa de residuo.	278
Figura A-24. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de GL en el residuo.	280
Figura A-25. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el residuo.	281
Figura A-26. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el residuo.	282
Figura A-27. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de MG en el residuo.	284
Figura A-28. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el residuo.	285
Figura A-29. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el residuo.	286
Figura A-30. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de DG en el residuo.	288
Figura A-31. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el residuo.	289
Figura A-32. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el residuo.	290
Figura A-33. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de TG en el residuo.	292
Figura A-34. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el residuo.	293
Figura A-35. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el residuo.	294
Figura A-36. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de GL en el destilado.	296
Figura A-37. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el destilado.	297
Figura A-38. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el destilado.	298
Figura A-39. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de MG en el destilado.	300
Figura A-40. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el destilado.	301
Figura A-41. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el destilado.	302

Figura A-42. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de DG en el destilado.	304
Figura A-43. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el destilado.	305
Figura A-44. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el destilado.	306
Figura A-45. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de TG en el destilado.	308
Figura A-46. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el destilado.	309
Figura A-47. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el destilado.	310
Figura C-I-1. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,2\% A_{ag}$).	319
Figura C-I-2. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).	320
Figura C-I-3. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,2\% A_{ag}$).	320
Figura C-I-4. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).	321
Figura C-I-5. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0\% A_{ag}$).	322
Figura C-I-6. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,2\% A_{ag}$).	322
Figura C-I-7. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).	323
Figura C-II-1. Gráfico de probabilidad normal. Variable: J^* . Membrana PVDF-20-5.	329
Figura C-II-2. Gráfico de dispersión. Variable: J^* . Membrana PVDF-20-5.	330
Figura C-II-3. Gráfico de dispersión. Independencia de los residuos. Variable: J^* . Membrana PVDF-20-5.	331
Figura C-II-4. Gráfico de probabilidad normal. Variable: J^* . Membrana PSf-23-7.	333
Figura C-II-5. Gráfico de dispersión. Variable: J^* . Membrana PSf-23-7.	334
Figura C-II-6. Gráfico de dispersión. Independencia de los residuos. Variable: J^* . Membrana PSf-23-7.	335
Figura C-III-1. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1 a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 4, 6$ y 8 bar .	340
Figura C-III-2. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para	

B1 a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ bar}$ y $\%A_{ag} = 0, 5, 10\text{ y }20\%$. 340

Figura C-III-3. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para las cuatro mezclas sintéticas. 341

Simbología

Símbolos

R_i	Factor de retención de una membrana	
α_i	Factor de separación de una membrana	
$C_{P,i}$	Concentración del componente i en la corriente de permeado	%p/p
$C_{R,i}$	Concentración del componente i en la corriente de retenido	%p/p
R_c	Resistencia de la torta	
R_m	Resistencia de la membrana	
J	Flujo de permeado a través de la membrana	$\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$
%R	Coefficiente de retención	
m_i^j	Masa del componente i en la corriente j	g
V_i	Velocidad de la película en la dirección i	m/s
T_w	Temperatura de la pared del evaporador	$^{\circ}\text{C}$
ρ	Densidad	kg/m^3
μ	Viscosidad	Cp
r	Coordenada radial	
z	Coordenada axial	
R	Radio del evaporador	m
L	Largo del evaporador	m
δ	Espesor de la película del evaporador	m
g	Aceleración de la gravedad	m/s^2
F_m	Flujo másico en el evaporador	kg/s
N_i	Flujo molar del componente i	
C_i	Concentración del componente i	
k_i	Velocidad de evaporación en vacío	kg/s
P_{vi}	Presión de vapor del componente i	
T^s	Temperatura superficial de la película en el evaporador	$^{\circ}\text{C}$
D_{AB}	Difusividad	m^2/s

PM	Peso molecular	g/mol
C _p	Capacidad calorífica	J/mol °K
ΔH _v	Entalpía molar de vaporización	kJ/mol
λ	Conductividad térmica	W/(m °K)
β	Recorrido libre medio de las moléculas	m
Q	Caudal volumétrico de alimentación	ml/min
Δp	Presión de transmembrana	bar
Δt	Intervalo de tiempo	min
θ	Ángulo de contacto	°
L _{h,i}	Permeabilidad hidráulica del componente i	L/(m ² h bar)
d _p	Diámetro de poro	
T	Temperatura	°C
P	Presión	bar
%A _{ag}	Porcentaje de agua agregada	%

Siglas

FAME	Esteres metílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Methyl Ester)
FAEE	Esteres etílicos de ácidos grasos (Fatty Acid Eethyl Ester)
BD	Biodiesel
GEI	Gases de efecto invernadero
FFA	Ácidos grasos libres (Free Fatty Acids)
MF	Microfiltración
UF	Ultrafiltración
NF	Nanofiltración
OI	Ósmosis inversa
ANOVA	Análisis de varianza (Analysis of Variance)
GL	Glicerol libre
MG	Monoglicéridos
DG	Diglicéridos
TG	Triglicéridos
D	Corriente de destilado
R	Corriente de residuo
TE	Temperatura del evaporador

TA	Temperatura de alimentación
V	Velocidad de agitación
R/F	Masa de residuo sobre masa de alimentación
MLG	Modelo Lineal General
MLM	Modelos Lineales Mixtos
MLGeneralizado	Modelos Lineales Generalizados
MLGM	Modelos Lineales Generalizados Mixtos
AIC	Criterio de información de Akaike
BIC	Criterio de Schwarz o criterio Bayesiano de Información
REML	Método de máxima verosimilitud restringida
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
R	Rechazo
SRNF	Membranas de nanofiltración resistentes a solventes
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
PSf	Polisulfona
MC	Metilcellosolve
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEG	Polietilenglicol
DMF	Dimetilformamida
MWCO	Corte de peso molecular de una membrana o cut-off
SEM	Microscopia electrónica por barrido
LLDP	Porosimetría de desplazamiento líquido-líquido
FRR	Factor de recuperación de flujo
S	Jabones

Resumen

La reacción de transesterificación es la forma tradicional para la obtención industrial de biodiesel. Esta reacción utiliza aceites vegetales, un alcohol de cadena corta, típicamente metanol, y es catalizada por medio de una base fuerte comúnmente hidróxido de sodio. Los productos principales de la reacción son biodiesel y glicerol. El proceso de purificación convencional (decantación, lavado y secado) tiene desventajas tales como los altos costos. La etapa de lavado implica la generación de aguas residuales que deben ser tratadas antes de su descarga, aumentando los costos de producción. El presente estudio tiene como objetivo analizar alternativas tecnológicas sustentables como la destilación molecular y la separación con membranas para la purificación de biodiesel, las cuales generan un bajo impacto ambiental con una mínima producción de efluentes y sin el agregado de sustancias químicas. Con este fin se desarrollan tres alternativas al proceso convencional de purificación de biodiesel:

- Purificación de biodiesel libre de etanol mediante dos etapas de destilación molecular. En la primera se separa el componente más liviano, glicerol libre, y en la segunda se separan los componentes más pesados, mono, di y triglicéridos. El biodiesel empleado en las experiencias se obtuvo en el laboratorio por medio de la transesterificación alcalina de aceite de soja semirrefinado y etanol catalizado con hidróxido de sodio. Las experiencias se realizaron en un destilador molecular de película descendiente agitada KDL4 de UIC GmbH (Alemania). Se estudió el efecto de la temperatura de evaporación y la velocidad de agitación en las masas y concentraciones de glicerol libre, mono, di y triglicéridos en las corrientes de residuo y destilado.
- Purificación de biodiesel crudo mediante el uso de membranas poliméricas de UF resistentes a disolventes y álcalis. Se usaron dos membranas poliméricas preparadas a partir de polifluoruro de vinilideno y polisulfona como materiales principales. Las membranas sintetizadas se utilizaron para reducir el contenido de glicerol. Las mismas fueron caracterizadas mediante mediciones de permeabilidad de agua y etanol, corte de peso molecular, ángulo de contacto y micrografías SEM. Todas las experiencias de permeación de biodiesel se llevaron a cabo en una celda de extremo cerrado con agitación magnética bajo distintas condiciones operacionales. La permeoselectividad de las membranas se evaluó mediante determinación de flujo y rechazo.

- Purificación de mezclas sintéticas que simulan los productos finales de la reacción para la producción de biodiesel mediante tecnologías de membranas. Se utilizó una membrana compuesta de ultrafiltración de polifluoruro de vinilideno y carbón sulfonado. Los ensayos de permeación se llevaron a cabo en una celda de extremo cerrado. Se realizó la caracterización de la membrana mediante micrografías SEM, desplazamiento líquido-líquido, FTIR, permeabilidad de etanol. Se analizó la influencia de dos variables operacionales en las experiencias de permeación de las mezclas. El rendimiento de la membrana se evaluó mediante el flujo y la composición de la alimentación y los permeados.

Además se adecuó un programa que implementa computacionalmente el modelado fenomenológico de la destilación molecular para su uso en la simulación de la primera etapa de destilación molecular de biodiesel. Se realizó un análisis de los perfiles, tanto axiales como radiales, de temperatura, concentración, espesor de película y velocidad. Se realizó una comparación de los datos experimentales con la simulación a fin de validar el modelo.

Los resultados de este trabajo de investigación indican que las tecnologías de destilación molecular y membranas son prometedoras para la purificación de biodiésel.

Abstract

The transesterification reaction is the traditional way to produce industrial biodiesel. This reaction use vegetal oils, a short chain alcohol typically methanol and is catalyzed by strong base usually sodium hydroxide. The main products of the reaction are biodiesel and glycerol. The conventional purification process (decanting, washed, and drying) have disadvantages like the high cost. The washing step involve the generation of wastewater that to be treated before of the discharge increasing the production costs. The objective of the present study is to analyzed sustainable technologies as molecular distillation and membrane separation for biodiesel purification. These technologies generate a low ambient impact with a minimum effluents production and without add chemical substances. With this objective are developed three alternatives to conventional process of biodiesel purification:

- Purification ethanol free biodiesel using two steps of molecular distillation. In the first step the lighter component is separated (glycerol free) and in the second step the heavier components are removed (mono, di and triglycerides). The biodiesel was obtained in the laboratory by means of the alkaline transesterification of semi-refined soybean oil and ethanol with sodium hydroxide as catalyst. The assays were carried on in a molecular distiller KDL4 de UIC GmbH (Germany). The effect of evaporation temperature and agitation speed on mass and concentrations of glycerol free, mono, di and triglycerides in the residue and distillate were studied.
- Purification crude biodiesel with ultrafiltration polymeric membranes resistant to solvents and alkalis. Two polymeric membranes prepared with vinylidene polyfluoride and polysulfone as principal material were used. The synthesized membranes were employed to reduce the free glycerol content. The membranes were characterized by means of permeability measurements, molecular weight cut off, contact angle and SEM micrographs. All permeation assays were carried out in a closed end cell with magnetic stir with different operational conditions. The permeoselectivity of the membranes was evaluated by means of flux and rejection.
- Purification of synthetic mixtures that simulate the final product of biodiesel production reaction by mean of membrane technology. It was used an ultrafiltration composite membrane of vinylidene polyfluoride and sulfonated coal. The permeation assays were carried out in a closed end cell. The membrane was characterized by SEM

micrographs, liquid-liquid displacement, FTIR spectrum and ethanol permeability. It was analyzed the influence of the two operational variables in the permeation assays. The membrane performance was evaluated by means of the fluxes and the feed and permeate compositions.

Also a program that implements computationally the phenomenological modeling of the molecular distillation was adapted to model the first step of biodiesel molecular distillation. It was made an analysis of profile axial and radial of the temperature, concentration, film thickness and speed. A comparison of experimental dates with the simulated dates was realized to valid the model.

The results of this investigation work indicate that the technologies of molecular distillation and membranes are promising in the biodiesel purification.

CAPÍTULO I: Introducción.

CAPÍTULO I: Introducción

1.1. La energía y los biocombustibles

La energía se ha convertido en un importante problema mundial debido al agotamiento de los combustibles fósiles y al creciente interés por mejorar las condiciones ambientales ya que su uso como fuente de energía tiene un impacto ambiental negativo. La demanda de energía está creciendo día a día debido al rápido incremento de la población y la urbanización. Debido a que los principales recursos energéticos convencionales tales como carbón, petróleo y gas natural están próximos a extinguirse, la biomasa puede ser considerada como una de las promesas en opciones de energías renovables amigables con el ambiente. El término biocombustible se refiere a combustibles que son producidos predominantemente a partir de biomasa. Diferentes combustibles pueden generarse a partir de biomasa incluyendo combustibles líquidos como bioetanol, biodiesel y gaseosos como biogás, entre otros [1]. Algunos de estos combustibles se encuentran en producción comercial o pre-comercial, mientras que otros están en fase de investigación y desarrollo.

La matriz Argentina de energía primaria de 2014 se observa en la Figura I-1, la misma muestra el consumo de energía (para todos los usos) desagregada por cada fuente energética. Puede observarse la alta dependencia a los combustibles fósiles.

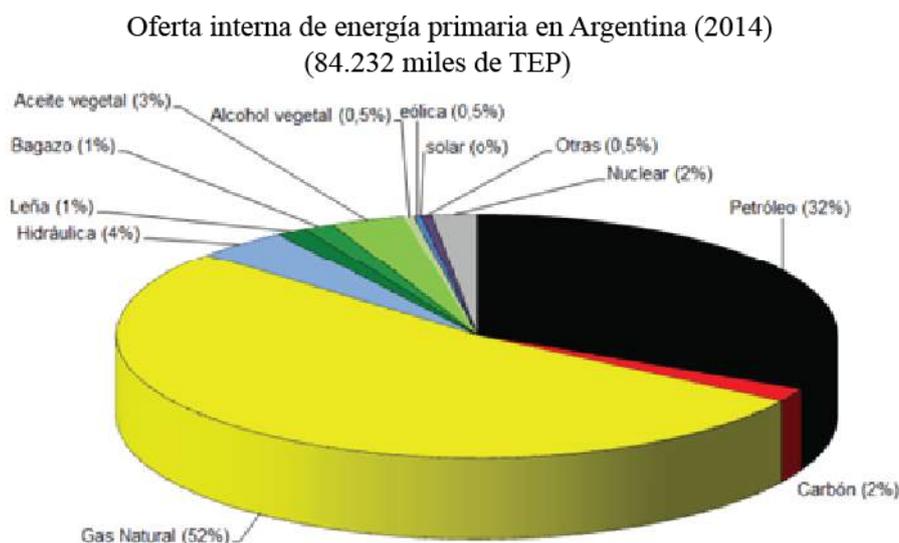


Figura I-1: Fuentes de energía primaria en Argentina. No incluye importaciones. Año 2014 [2].

El cambio en contra del calentamiento global requiere la generación de políticas industriales que se focalicen en la reducción de los gases de efecto invernadero y en el consumo de combustibles no renovables y hagan hincapié en el empleo de energías renovables. Desde comienzos del siglo XXI, un gran número de países han desarrollado políticas que regulan y promueven la industria de biocombustibles [3]. Por ejemplo, Brasil, EEUU y la UE han promovido la producción de biodiesel y de bioetanol para reducir el consumo de combustibles fósiles. En este sentido en Argentina la ley 26.093 (2006) establece un régimen de regulación y promoción para la producción y uso sustentable de biocombustibles (biodiesel, bioetanol y biogás).

El principal desafío para el uso de los biocombustibles es mejorar la eficiencia del proceso de producción, especialmente en lo que concierne a una producción limpia y de bajo costo. En la actualidad, los procesos separativos convencionales utilizados en la obtención de los biocombustibles representan el 60 – 80% del coste total del proceso.

1.2. Biodiesel

El biodiesel (BD) es un combustible renovable que se utiliza en motores de combustión interna mezclado con diésel de petróleo o puro. Se simboliza como B5, B10, B20, B50 o B100 según el porcentaje en volumen de biodiesel que esté presente en la mezcla. Se trata de un biocombustible con potencial para sustituir al diésel de petróleo. El biodiesel también se define como ésteres metílicos o etílicos (según el alcohol empleado en su producción) de ácidos grasos (FAME o FAEE por sus siglas en inglés), y se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales.

La principal ventaja del biodiesel es que proviene de una fuente renovable, la biomasa, pero además posee otras importantes ventajas que se pueden clasificar en cuatro [4-6]:

- Técnicas: facilidad de uso, seguridad debido al alto punto de inflamación y propiedades de lubricidad favorables;
- Ambientales: renovable, biodegradable, menor toxicidad, posee bajas emisiones de material particulado, monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos, mitiga los gases de efecto invernadero (GEI);
- Social, económico y político: incrementa la seguridad energética nacional, el equilibrio comercial y el desarrollo de las regiones rurales;
- Relativas a la salud humana: reducción de los gases de escape nocivos.

A pesar de sus numerosas ventajas el biodiesel también posee algunas desventajas, uno de los mayores inconvenientes hoy en día es que su costo todavía no lo hace competitivo frente al diésel convencional. El 70% del costo del biodiesel proviene de la materia prima por lo cual el precio varía según la elección de la materia prima a emplear. Otra desventaja es el hecho de que una de las materias primas es aceite comestible por lo cual el proceso debe ser optimizado, por ejemplo, estudiando alternativas de aceites no comestibles o aceites comestibles usados [7, 8]. Respecto a las propiedades técnicas, el biodiesel tiene poder calorífico ligeramente menor (12% menor en peso u 8% en volumen para B100), lo que representa una ligera pérdida de potencia y un consumo ligeramente mayor. En condiciones similares de utilización con 1L de biodiesel se recorren 9,5 km, mientras que con 1 L de diésel fósil se recorren 9,9 km [9]. Otra desventaja es que tiene menor estabilidad a la oxidación, siendo esto importante a la hora del almacenamiento, y tiene peores propiedades en frío, que lo hace incompatible a temperaturas muy bajas. Estas dos últimas desventajas se pueden corregir con algún aditivo.

Las ventajas superan a los inconvenientes y es por eso que el biodiesel ha sido considerado como una alternativa para la sustitución parcial, y en un futuro hasta total, de biodiesel fósil [10, 11].

1.2.1. Producción de biodiesel en el mundo

La producción mundial de biodiesel ha crecido rápidamente desde la última década. La producción anual fue de 2,4 billones de litros en el año 2004, de 26,3 billones de litros en 2013 y 29,7 billones de litros en 2014 [12], hubo un incremento de 11% desde fines del 2009 hasta el 2014 y de un 13% durante el año 2014 [12]. La producción brasileña se expandió en este año, y también lo hicieron algunos productores en América Latina, como Argentina y Colombia. Argentina aumentó un 28% su producción en respuesta a los incentivos nacionales, y se ubicó en el quinto lugar a nivel mundial para la producción de biocombustibles en 2014 [12]. Los cinco países que lideraron la producción este año fueron: Estados Unidos en primer lugar con un 16% de la producción mundial, Brasil y Alemania ambos con un 11%, Indonesia con un 10% y Argentina en el quinto puesto con un 9,7% [12].

Según el informe OECD-FAO Agricultura 2016-2025 (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico/Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la

Alimentación) [13], se espera un incremento en la producción de biodiesel de 31 billones de litros en 2015 a 41,4 billones de litros para el 2025.

La producción global de biodiésel se basa principalmente en aceites vegetales, especialmente de semillas de colza (Europa) y soja (Estados Unidos, Brasil, Argentina), con pequeñas cantidades de palma (Indonesia) y otras fuentes como la jatrofa y el coco. La producción de biodiésel también incluye subproductos industriales tales como aceites de cocina usados (la principal materia prima en China) y grasa animal [5, 12].

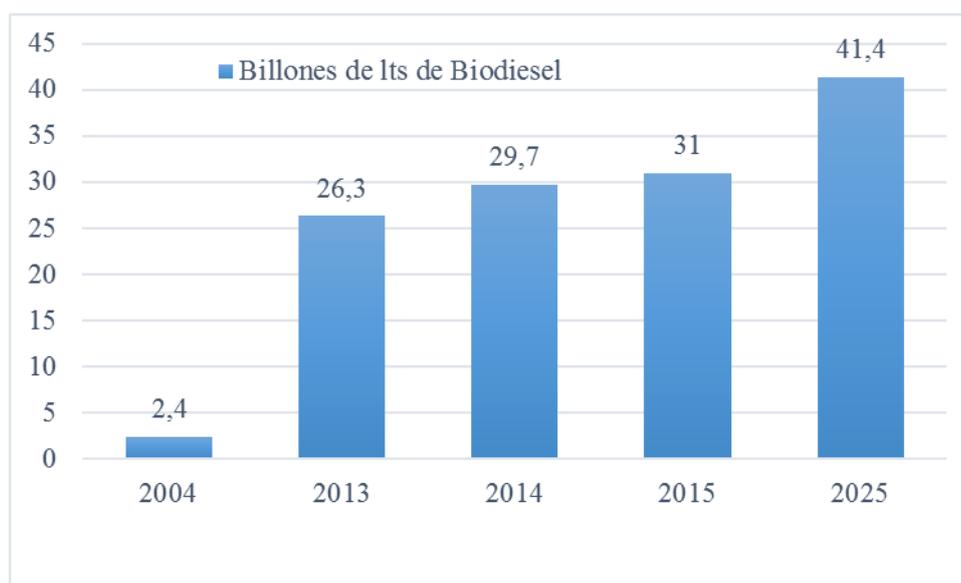


Figura I-2. Evolución de la producción mundial de biodiesel [14, 15].

La producción argentina de biodiesel ha crecido desde los 0,7 MTn en el año 2008 hasta las 2,66 MTn en el año 2016 [16]. Nuestro país es el quinto productor mundial de este combustible y desde el año 2012 se convirtió en el primer exportador de biodiesel [14, 15]. En la Figura I-2 se observa la evolución de la producción mundial de biodiesel desde 2004 y proyectada hasta el 2025.

1.2.2. Aspectos ambientales del uso de biodiesel

Diferentes estudios han demostrado que el biodiésel reduce substancialmente la emisión de la mayoría de gases y partículas contaminantes de la atmósfera (ver tabla I-1). Al ser un combustible oxigenado, el biodiésel tiene una combustión más completa que el diésel, mejorando por eso la composición de las emisiones [17].

El biodiésel reduce las emisiones de partículas sólidas menores a 10 micrones (PM10), monóxido de carbono (CO) y óxidos de azufre (SO_x), peligrosos agentes contaminantes. Sheehan y col. [18], utilizando biodiesel de soja B100 en buses de transporte urbano, observaron que las emisiones a lo largo del ciclo de vida del biodiésel se reducían en 44%, 35% y 8% para PM10, CO y SO_x, respectivamente en comparación con el diésel fósil. Además, observaron que el empleo de biodiesel B100 reduce las emisiones netas de CO₂ en un 78,45% en comparación con el petróleo diésel. Para el B20, las emisiones de CO₂ de los autobuses urbanos caen un 15,66%. Finalmente, observaron que las emisiones de los tubos de escape son más bajas para los autobuses que funcionan con biodiesel siendo 68% menores para las partículas menores de 10 micras son 46% más bajas para las emisiones de CO₂, y nulas para el caso de las emisiones de SO_x.

Tabla I-1. Reducción de la emisión de gases y partículas contaminantes mediante el uso de biodiesel en reemplazo del diésel de petróleo [18, 19].

Agentes contaminantes de la atmosfera	Variación de las emisiones	
	Durante la combustión (%)	Total (%)
CO	-46	-35
CH ₄	0	-3
N ₂ O	0	-66
Hidrocarburos (sin incluir CH ₄)	-37	238
Hidrocarburos (no especificados)	0	-39
Hidrocarburos policíclicos aromáticos		-80
Hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrogenados		-90
Benceno	0	-96
Formaldehído	0	-96
PM10	-68	-45
Partículas no especificadas	0	-25
SO _x	-100	-8
NO _x	9	13
HCL	0	14
HF	0	-16

1.2.3. Proceso de obtención de biodiesel

El biodiesel se obtiene comúnmente mediante transesterificación, una reacción química entre un aceite vegetal o grasa animal (más del 95% de los aceites y grasas están formados por triglicéridos) y un alcohol para formar ésteres (biodiesel) y glicerol; se emplea además un catalizador para mejorar la velocidad y el rendimiento de la reacción. Debido a que la transesterificación es una reacción reversible se emplea normalmente un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos [20]. En la Figura I-3 se observan las tres etapas involucradas en la reacción con sus correspondientes constantes de equilibrio y en la Figura I-4 se observa la reacción global de transesterificación.

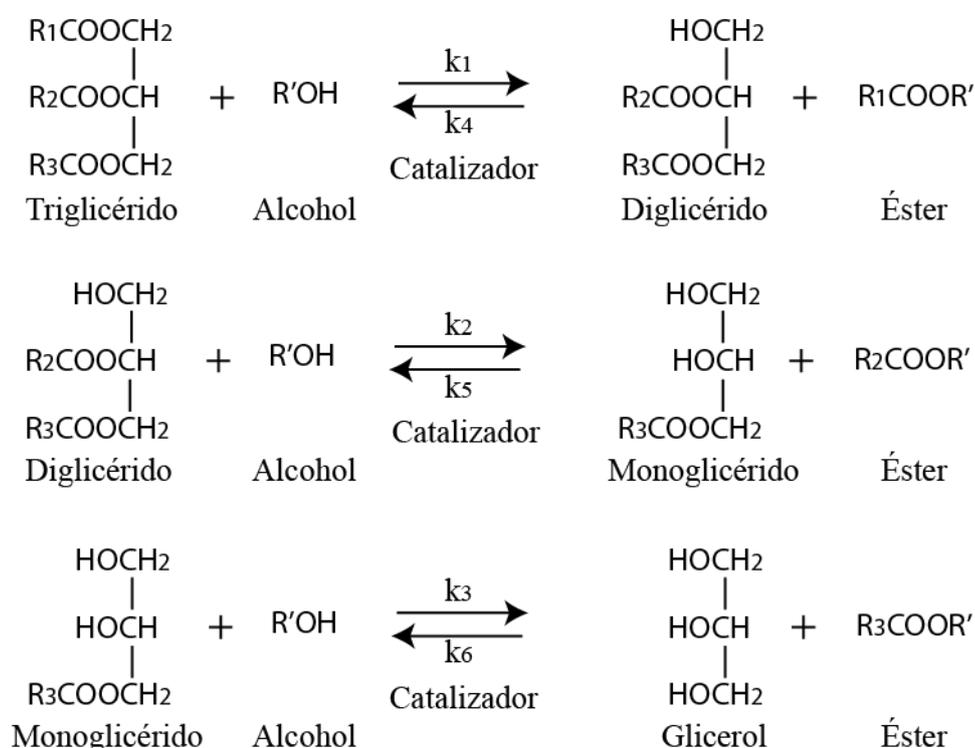


Figura I-3. Etapas de la reacción de transesterificación [11].

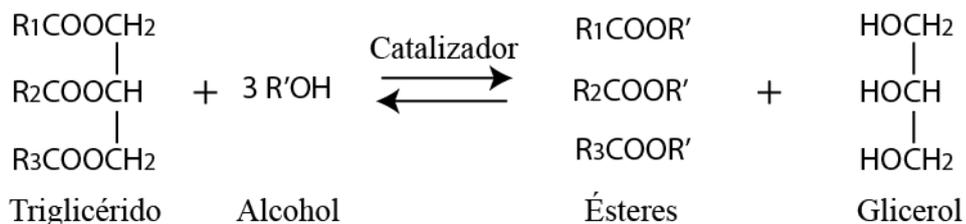


Figura I-4. Reacción global de transesterificación.

El proceso más frecuentemente usado en el mundo emplea triglicéridos provenientes de aceites vegetales (soja, canola, palma, etc.) y un alcohol de cadena corta, típicamente

metanol o etanol, y usa como catalizador una base fuerte como hidróxido o metilato de sodio (NaOH, CH₃ONa) [21]. Otros posibles catalizadores básicos son etilato de sodio (CH₃ONa), hidróxido, metilato o etilato de potasio (KOH, CH₃OK o CH₃OK). Si bien los catalizadores básicos homogéneos son los más usados [22-24] también pueden utilizarse catalizadores homogéneos ácidos como ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H₂SO₄) [25, 26], catalizadores heterogéneos [27-29] y enzimáticos [30, 31].

En el caso de usar hidróxidos como catalizador, el proceso inicia con la disolución del catalizador en el alcohol, para dar como resultado el correspondiente alcóxido más agua. A continuación, se muestran las reacciones de formación del alcóxido.



Hidróxido metanol metóxido agua



Hidróxido etanol etóxido agua

Luego se incorpora esta mezcla al aceite para dar lugar a la transesterificación. Una vez completa la reacción se obtienen dos fases, una rica en esteres metílicos o etílicos, según el alcohol que se haya empleado, y otra rica en glicerol [32]. Como se dijo anteriormente hoy en día, la mayor parte del biodiesel se produce mediante el proceso catalizado por álcali. La Figura I-5 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de biodiesel con catalizador alcalino.

La ventaja del empleo de alcóxidos en lugar de hidróxidos es que se minimiza la cantidad de agua presente durante la reacción ya que su presencia da lugar a reacciones secundarias indeseables que dificultan las etapas de separación de fases (glicerol y esteres) y purificación de biodiesel. Estos inconvenientes son mayores en caso de emplear etanol y se minimizan con metanol debido a la naturaleza química de cada alcohol. Por otro lado, la ventaja de usar hidróxidos es que son mucho más económicos.

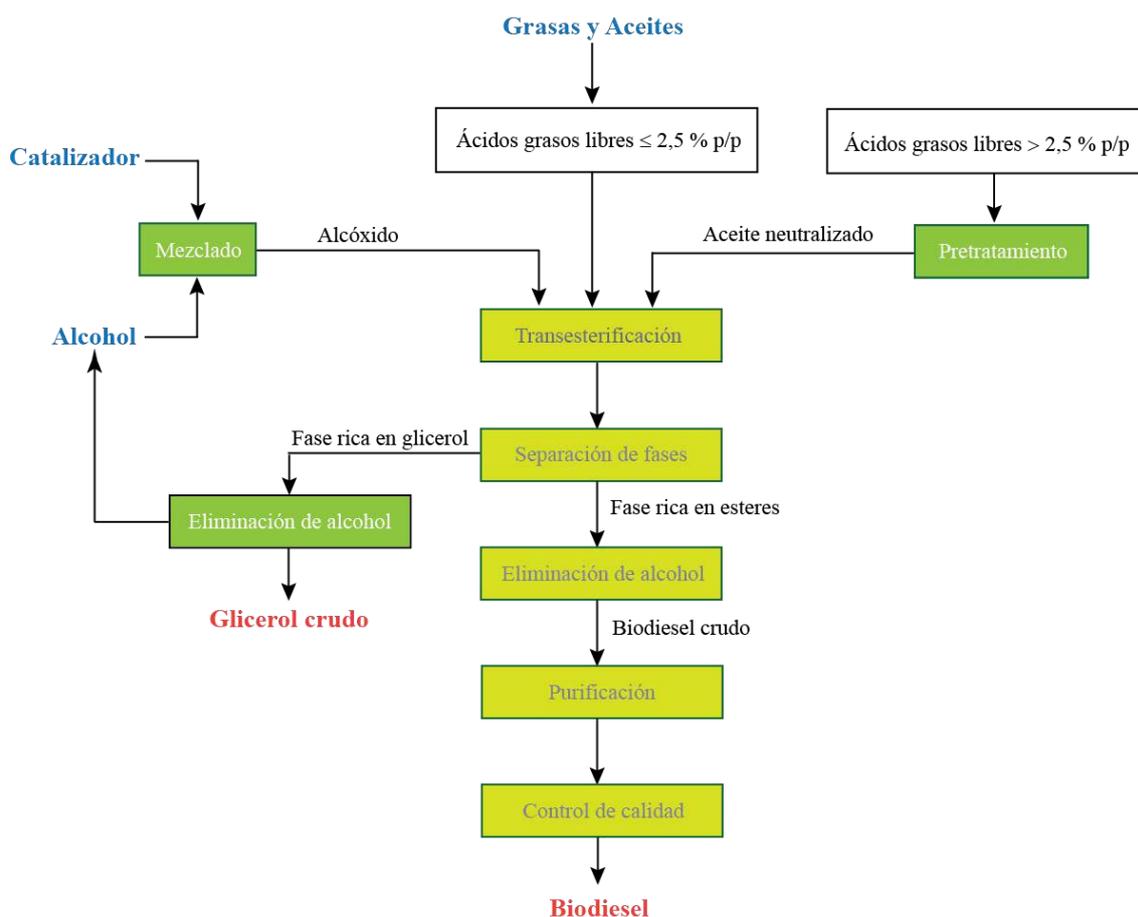


Figura I-5. Diagrama de flujo simplificado del proceso de producción de biodiesel con catalizador alcalino.

Las reacciones químicas secundarias que se producen durante la transesterificación son la formación de jabones mediante la saponificación de esteres y la saponificación de ácidos grasos libres (FFA por sus siglas en inglés Free Fatty Acids). En la Figura I-6 se observan dichas reacciones. La presencia de agua en el sistema favorece las reacciones de saponificación, lo cual conlleva a un mayor consumo de catalizador (se transforma el catalizador a una forma en la cual no es activo), pérdidas de rendimiento y a altas concentraciones de jabón en el producto que dificultan la separación de fases sobre todo cuando se usa etanol debido a la formación de emulsiones estables [5]. Los jabones de ácidos grasos tienden a solidificar a temperatura ambiente y una excesiva cantidad de jabones puede gelificar y formar una masa semi sólida que es muy difícil de recuperar, además la presencia de jabones en el sistema aumenta la solubilidad entre las fases lo que también dificulta la etapa de separación. El agua en el aceite o grasa a altas temperaturas puede hidrolizar los triglicéridos a diglicéridos y formar ácidos grasos libres que favorecen la formación de jabones. Una formación excesiva de jabones puede inhibir el

procesamiento posterior de biodiesel, incluyendo no solo la separación fases, sino que también el tradicional método de purificación mediante lavado con agua, por lo cual es de suma importancia controlar la calidad de las materias primas, siendo necesario que tengan mínimo contenido de agua y de ácidos grasos libres. La cantidad máxima de ácidos grasos libres aceptables en un sistema catalizado con álcalis está por debajo de 2,5% p/p de FFA. Si la materia prima de aceite o grasa tiene un contenido de FFA superior a 2,5% p/p, es necesario un paso de pretratamiento antes del proceso de transesterificación [33].

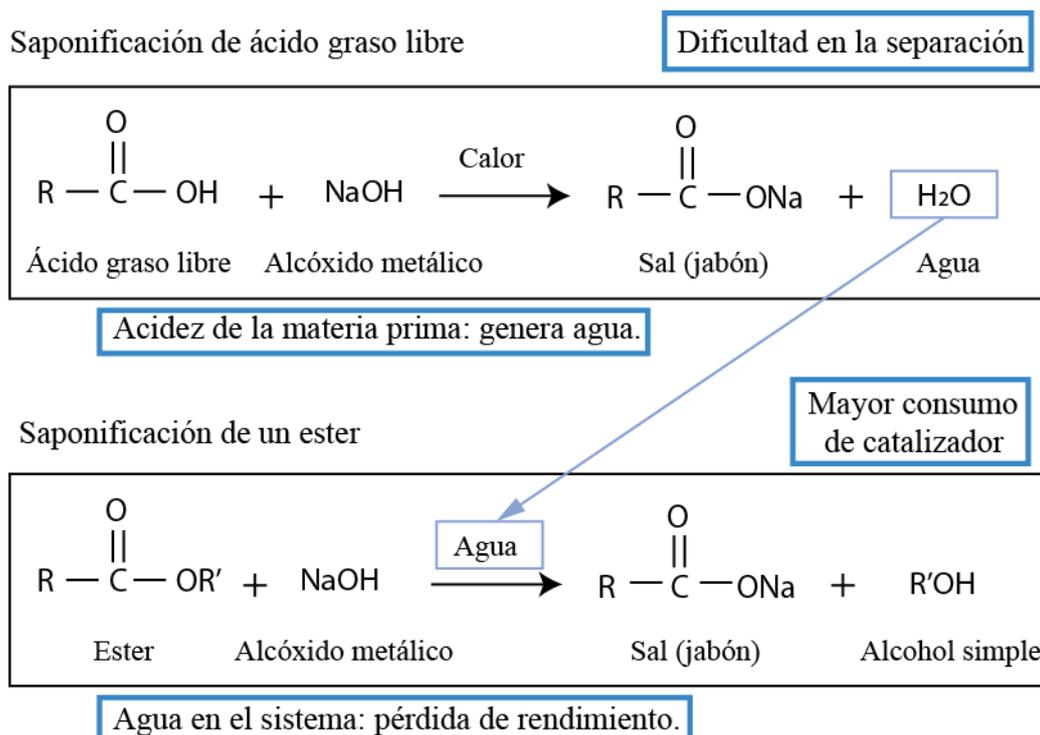


Figura I-6. Reacciones secundarias de saponificación.

Vicente y col. [22], realizaron una comparación de diferentes catalizadores básicos (metóxido de sodio, metóxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio) para metanolisis de aceite de girasol. Observaron que el rendimiento de biodiesel aumento de 86,71% a 99,33% usando metilato de sodio en lugar de hidróxido de sodio, y de 91,67% a 98,46% cuando usaron metilato de potasio en lugar de hidróxido de potasio. Los rendimientos en el caso del uso de metóxidos fueron mayores debido a que las pérdidas de rendimiento por la saponificación y la disolución de metil esteres en la fase glicerol fueron despreciables. Sin embargo, estos catalizadores son más caros y también más difíciles de manipular ya que son muy higroscópicos. Otra observación que hicieron es que la velocidad de reacción más rápida se produce cuando se usa hidróxido de sodio como

catalizador (Figura I-7), logrando una concentración cercana al 100% p/p de metil éster en la fase biodiesel en 30 minutos.

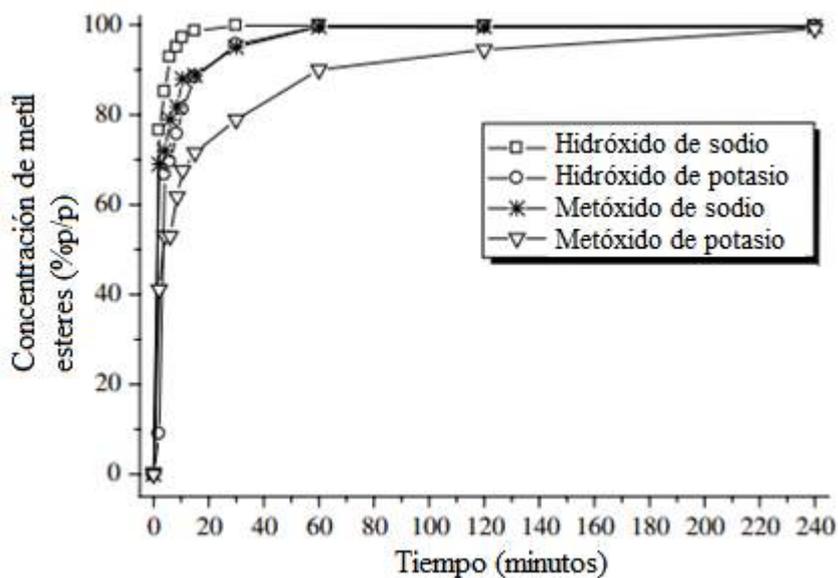


Figura I-7. Cambios en la concentración de ésteres metílicos durante la reacción de transesterificación. Temperatura = 65 °C, relación molar metanol:aceite de girasol = 6,1% p/p de catalizador [22].

1.2.4. Etanol vs. Metanol

Si bien el metanol es el alcohol mayormente empleado en la obtención de biodiesel debido a que promueve una eficiente separación de los subproductos de reacción y mayores conversiones finales de ésteres, el etanol es un buen candidato para sustituirlo, y tiene diversas ventajas. Una de las más importantes es que se trata de un combustible renovable y, en consecuencia, la sustentabilidad del biodiésel obtenido por transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con etanol es mejorada [34]. Esto debido a que en la actualidad el etanol se produce industrialmente a partir de una fuente renovable, la biomasa [35] y el metanol se produce a partir de fuentes no renovables y posee una alta toxicidad. Los ésteres etílicos tienen mayor índice de cetano y potencia de calefacción [36], tienen mejores propiedades en frío, tales como punto de enturbiamiento, punto de obstrucción del filtro en frío, o punto de fluidez [8]. Desde el punto de vista medioambiental, los ésteres etílicos conducen a reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono, partículas, y tiene una mejor biodegradabilidad, en comparación con los ésteres metílicos [4, 37]. Otra importante ventaja de los etil ésteres está relacionada con la

estequiometría de la reacción, si se define la productividad del proceso como masa de ésteres / masa de triglicéridos se obtiene una productividad máxima teórica de 105,2% (kg de biodiesel / kg de aceite) cuando se usa etanol y de 100,45% cuando se usa metanol [5]. Estas diferencias son debidas a las diferencias en el peso molecular de los alcoholes, y consecuentemente el mayor peso molecular de los ésteres alifáticos respecto de los ésteres metílicos.

A pesar de sus ventajas, también existen algunas desventajas del uso de etanol en la transesterificación alcalina de aceites vegetales que tienen que ver con las diferencias fisicoquímicas del sistema con etanol y con metanol. Por ejemplo, la miscibilidad mutua entre glicerol y ésteres es mayor en presencia de etanol, lo cual complica el proceso de separación de fases luego de la reacción. En el equilibrio líquido-líquido del sistema ternario alcohol – glicerol – éster la zona de miscibilidad parcial es considerablemente más pequeña en el caso del etanol [38] comparada con la del metanol [39, 40]. Dependiendo de la relación molar de etanol-aceite empleada puede que la separación de fases no ocurra por simple decantación, siendo necesario evaporar parte o todo el etanol de la mezcla para producir la separación de fases [41]. Otro problema es la formación de jabones en el sistema que conduce a la formación de emulsiones estables lo cual también dificulta la separación de fases. La presencia de agua en el medio de reacción proveniente de las materias primas favorece las reacciones de saponificación, incluso una pequeña cantidad de agua presente en el etanol produce emulsiones altamente estables debido al mayor contenido de jabones formados durante la reacción [42]. Con el uso de etanol y una relación molar 6:1 de etanol:aceite (la relación estequiométrica es 3:1) se generan 3,5 veces más jabones que usando metanol en la misma proporción, además, aumenta su concentración en la fase biodiesel. Lo mismo ocurre con el catalizador y el glicerol, sus concentraciones son mayores en la fase biodiesel cuando se usa etanol [5]. Esto puede evitarse usando un exceso aún mayor de etanol, con una relación molar de 12:1 el contenido de jabones en la fase biodiesel es comparable con el obtenido empleando metanol en la síntesis. La desventaja es que se requieren grandes cantidades de alcohol que luego debe ser recuperado, lo cual implica mayores gastos energéticos. Finalmente, a pesar de que el etanol conlleva a una mayor productividad teórica, en la práctica esto no se observa ya que se producen pérdidas debido a la alta cantidad de jabones formados.

Hay numerosos estudios respecto al uso de etanol en la producción de biodiesel por transesterificación. Soares y col. [43], estudiaron la etanólisis alcalina para la producción de biodiesel a partir de diferentes aceites vegetales y observaron que aunque no se ha utilizado ampliamente en procesos industriales, el empleo de etanol conduce a una buena conversión de los ácidos grasos de los aceites de soja y girasol en ésteres. Mendow y col. [44], estudiaron un proceso de dos etapas que consta de dos pasos de reacción con separación de glicerol y adición de etanol / catalizador en cada uno de ellos. De esta forma obtuvieron biodiesel con una conversión del 99% que cumple con los requisitos de las normas internacionales, utilizando 30 minutos de tiempo de residencia en cada etapa y un volumen de alcohol igual al utilizado en el caso del metanol. Por otro lado, Encinar y col. y Uthman and Abdulkareem [8, 45], estudiaron la producción de esteres etílicos a partir de aceite vegetal usado (empleado en frituras).

Encinar y col. [8], estudiaron la transesterificación del aceite de freír usado con etanol, en presencia de hidróxido de sodio como catalizador. El aceite vegetal usado fue tratado previamente con gel de sílice como adsorbente, los resultados obtenidos indican que el método de tratamiento empleado afecta positivamente respecto al contenido de ácidos grasos libres y al valor del índice de yodo del aceite. Obtuvieron un biodiesel con viscosidad, densidad, punto de inflamación, punto de fluidez, contenido de azufre, presión de vapor y calor de combustión que se compararon favorablemente con el diésel de petróleo.

Uthman and Abdulkareem [45] estudiaron la reacción de transesterificación del aceite de freír usado con etanol utilizando hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metóxido de sodio y metóxido de potasio como catalizadores. Caracterizaron los esteres etílicos para su uso como biodiesel en motores de encendido por compresión. El biodiesel de mejor calidad lo consiguieron empleando una relación molar de etanol-aceite de 12:1, hidróxido de potasio como catalizador (1%) y una temperatura de 78 °C. El biodiesel obtenido tiene valores de densidad, viscosidad, índice de cetano, residuo de carbono y poder calorífico cercanos a los del diésel. Por el contrario, tiene un punto de obstrucción del filtro en frío, punto nube y de fluidez más altos que el combustible diésel convencional. A pesar de que los puntos de inflamabilidad y de combustión son más altos cumplen con las normas para los ésteres etílicos derivados de aceites vegetales. En consecuencia, obtuvieron un producto final con características muy similares a un diésel.

1.2.5. Características y composición del biodiesel

Para ser utilizado como combustible comercial, el biodiesel crudo debe ser purificado con el fin de eliminar los subproductos y contaminantes, luego, debe ser analizado para garantizar que cumple con los estándares internacionales. Las normas ASTM D 6751 y EN 14214 [46, 47] son las más comúnmente utilizadas. Para garantizar un funcionamiento seguro en los motores diésel, los aspectos más importantes a tener en cuenta son la finalización de la reacción, la eliminación del glicerol libre, el catalizador residual y el alcohol, y la ausencia de ácidos grasos libres [33, 48]. Si la reacción de transesterificación no es completa quedan triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos en el producto final. Químicamente, cada uno de estos compuestos contiene una molécula de glicerol por lo cual sumados al glicerol libre dan el glicerol total contenido el biodiesel. Un producto con exceso de glicerol puede tapar los filtros de combustible y causar problemas de combustión en el motor diésel. Por lo tanto, la norma ASTM requiere que el glicerol total en el biodiesel como producto final sea menor a 0,24% p/p y la norma EN 14214 establece un límite máximo de 0,25% p/p. Ambas normas establecen un máximo de 0,02% p/p para el glicerol libre. Por otro lado, dado que el metanol residual, incluso tan pequeño como el 1%, puede reducir el punto de inflamación del biodiesel de 170°C a menos de 40°C, la norma EN 14214 limita la cantidad de alcohol a un nivel muy bajo (0,2% p/p). Finalmente, aunque un valor específico para el catalizador residual no se incluye en la norma ASTM, está limitado por la especificación de niveles de ceniza sulfatada, que pueden producir depósitos en el motor y altos niveles de desgaste por abrasión.

La tabla I-2 muestra los límites fijados y los correspondientes métodos empleados para el análisis de las propiedades establecidas por las normas ASTM D6751 y en 14214.

CAPÍTULO I: Introducción.

Tabla I-2. Especificaciones y métodos de prueba de las normas ASTM D6751 [47] and EN 14214 [46].

Propiedad	Unidad	Límites		Método de prueba	
		ASTM D6751	EN 14214	ASTM D6751	EN 14214
Punto de inflamabilidad	°C	130,0 min	101,0 min	D93	ISO CD3679e
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	1,9-6,0	3,5-5,0	D445	EN ISO 3104
Número de cetano	-	47 min	51 min	D613	EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% m/m	0,020 máx.	-	D874	ISO 3987
Corrosión en lámina de cobre	-	No. 3 máx.	Clase 1	D130	EN ISO 2160
Valor ácido	mmKOH/g	0,80 máx.	0,5 máx.	D664	Pr EN 14104
Glicerol libre	% m/m	0,020 máx.	-	D6584	Pr EN 14105m PR en 14106
Glicerol total	% m/m	0,240 máx.	0,250 máx.	D6584	Pr EN 14105m
Contenido en fósforo	% m/m	0,001 máx.	0,01 máx.	D4951	Pr EN 141101
Residuo de carbono					
ASTM D6751 (100 % de muestra)	% m/m	0,050 máx.	-	D4530	-
EN 14214 (10 % de fondo)		-	0,3 máx.	-	EN ISO 10370
Punto NUBE	°C	informar a cliente	-	D2500	-
Densidad a 15 °C	kg/m ³	-	860-900	-	EN SIO 3675 EN SIO 12185

CAPÍTULO I: Introducción.

Destilación T90 AET	°C	360 máx.	-	D1160	-
Azufre (grado S 15)	ppm	0,0015 máx.	-	D5453	-
Azufre (grado S 500)	ppm	0,05 máx.	-	D5453	-
Contenido de azufre	mg/kg	-	10 máx.	-	-
Agua y sedimento	% vol.	0,050 máx.	-	D2709	-
Contenido de agua	mg/kg	-	500 máx.	-	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24 máx.	-	EN 12662
Estabilidad a la oxidación a 110 °C	h	-	6 min	-	pr EN 14112
Índice de yodo	-	-	120 máx.	-	pr EN 14111
Metil éster linoleico	% m/m	-	12 máx.	-	pr EN 14103d
Metil ésteres poliinsaturados (≥ 4 dobles enlaces)	% m/m	-	1 máx.	-	pr EN 14103
Contenido de ésteres	% m/m	-	96,5 min.	-	pr EN 14103d
Contenido de metanol	% m/m	-	0,2 máx.	-	pr EN 141101
Contenido de monoglicéridos	% m/m	-	0,8 máx.	-	pr EN 14105m
Contenido de diglicéridos	% m/m	-	0,2 máx.	-	pr EN 14105m
Contenidos de triglicéridos	% m/m	-	0,2 máx.	-	pr EN 14105m
Metales alcalinos (Na + K)	mg/kg	-	5 máx.	-	pr EN 14108 pr EN 14109

1.2.6. Métodos de purificación de biodiesel

Una vez finalizada la reacción de transesterificación es necesaria una etapa de purificación del producto de reacción, con el fin de eliminar los principales contaminantes, a saber, glicerol, mono-, di-, triglicéridos, etanol, catalizador y jabones [20]. Como se dijo anteriormente, en primer lugar, se elimina por decantación la mayor parte del glicerol, la fase superior es rica en ésteres con una densidad de aproximadamente 880 kg/m^3 y la fase inferior más polar es rica en glicerol con una densidad de aproximadamente 1050 kg/m^3 , ambas fases contienen alcohol excedente de la reacción, lo que hace que sus densidades aumenten cuando es eliminado [49]. La separación de fases se comienza a observar a los 10 minutos y se completa luego de varias horas de sedimentación. En algunos casos, se puede usar una centrífuga para separar las fases [50]. Aunque la fase rica en glicerol tiende a contener un mayor porcentaje de contaminantes, una cantidad significativa de contaminantes también está presente en que la fase rica en esterres [51]. En la tabla I-3 se observa la composición típica de ambas fases cuando se usa etanol.

Tabla I-3. Composiciones típicas de la fase éster y la fase glicerol obtenidas de la transesterificación con aceite de colza y etanol a diferentes condiciones de reacción [52].

Componente	Fase éster	Fase Glicerol
Esteres etílicos % p/p	>97	28 – 64
Triglicéridos % p/p	0,010 – 0,449	0,001 – 0,143
Diglicéridos % p/p	0,23 – 0,96	0,14 – 0,82
Monoglicéridos % p/p	0,50 – 0,94	3,34 – 5,77
Glicerol % p/p	0,07 – 0,30	24 – 52

Luego de la separación por diferencia de densidades se elimina el alcohol de la fase rica en esterres, a la cual se llama biodiesel crudo (ver Figura I-5), mediante evaporación en vacío y posteriormente se realizan tratamientos de purificación para eliminar los contaminantes residuales. La literatura informa dos tipos principales de tratamiento: lavado con agua y lavado en seco [33, 53].

1.2.6.1. Lavado con agua

Dado que tanto el glicerol como el alcohol son altamente solubles en agua, el lavado con agua es muy efectivo para eliminar ambos contaminantes, además puede eliminar el catalizador y los jabones residuales [20, 22, 54]. Este es el método más ampliamente utilizado para purificar ésteres metílicos y etílicos, es decir biodiésel en general. Solo el lavado con agua ha logrado purificar el biodiesel directamente desde la separación de fases a los requerimientos que establece la norma. Pero este método tiene importantes desventajas: el costo y la disponibilidad del agua, la formación de emulsiones, el tratamiento de las aguas residuales que implica gasto energético y tiempo, y la etapa de secado necesaria para eliminar la humedad restante del producto final [55]. Hay que destacar que cualquier agua residual puede promover el crecimiento microbiano en el biodiesel, lo que lleva a la corrosión de los tanques de almacenamiento o motores, y provoca la formación de ácidos grasos libres que probablemente se polimericen [56].

Para el lavado se emplea agua destilada caliente o agua ablandada (ligeramente ácida) [57]. El agua suavizada elimina la contaminación con calcio y magnesio y neutraliza cualquier catalizador alcalino remanente. Al inicio del lavado la fase acuosa tiene un color blanco lechoso durante las sucesivas operaciones de lavado se vuelve cada vez más clara, la operación se repite hasta que se obtiene un pH neutro, momento en el cual la fase de acuosa se vuelve transparente, lo que significa que los contaminantes se han eliminado por completo. La intensidad de agitación durante el lavado tiene un efecto primordial en el rendimiento del biodiesel. Si es leve, se requieren de tres a cuatro operaciones de lavado y las pérdidas de biodiesel debidas a la formación de emulsiones son inferiores al 10%. Sin embargo, si la agitación es vigorosa, se requiere una sola operación de lavado, pero las pérdidas de biodiesel pueden alcanzar el 22% [58]. Posteriormente, se separan las fases (una acuosa y otra orgánica) mediante decantación o en algunos casos con la ayuda de una centrífuga [59] y la fase biodiesel es llevada a una etapa de secado en donde se eliminan los restos de agua que lo contaminan. Industrialmente el secado se hace mediante un equipo de evaporación flash. Existen otros métodos de secado que por el momento se usan solo a escala laboratorio como tamices moleculares, geles de sílice [50]. Este último método tiene muchas desventajas, incluido un mayor costo y tiempo de producción, contaminación del efluente líquido, pérdida de producto, etc.

1.2.6.2. Lavado en seco

El lavado en seco es un método alternativo a pequeña escala, y que no requiere agua. Se utilizan resinas de intercambio iónico o un polvo de silicato de magnesio para eliminar las impurezas. Estos dos métodos de lavado en seco pueden reducir el nivel de glicerol libre y alcohol y son razonablemente efectivos para eliminar los jabones [60, 61]. Una de las principales limitaciones de estos adsorbentes es su capacidad de adsorción. Es esencial haber eliminado la mayor parte del alcohol residual durante las etapas de purificación anteriores para evitar saturar los adsorbentes [62]. Tanto el proceso de intercambio iónico como el proceso con silicato de magnesio tienen la ventaja de no tener agua y, por lo tanto, eliminan muchos de los problemas descritos anteriormente. Aunque el proceso de silicato de magnesio tiene un mejor efecto en la eliminación de metanol que las resinas de iones, ninguno de los productos de este proceso cumple con los límites especificados en la Norma [46, 47, 55]. Además, es difícil reciclar un producto de este tipo que se muestra poco adaptado a los procesos de producción a gran escala [63], las resinas son muy costosas y los finos polvos de silicato de magnesio son difíciles de eliminar [55].

1.2.6.3. Comparación de los métodos de purificación

En la tabla I-4 se muestra una comparación de los tres métodos mencionados indicando ventajas y desventajas de cada uno [49, 53, 64].

Tabla I-4. Comparación de métodos de purificación de biodiesel.

Proceso de purificación	Ventajas	Desventajas
Lavado con agua	<ul style="list-style-type: none"> - Producto de alta calidad. - Operación simple. - Remoción de casi todas las impurezas, incluido glicerol, catalizador, metanol y jabones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Gran consumo de agua destilada. - Necesidad de tratamiento de agua de desecho. - Proceso con gran consumo de tiempo. - Gran consumo energético. - Pérdidas de producto. - Equipamiento d gran

CAPÍTULO I: Introducción.

		tamaño.
		- Posibilidad de formación de ácidos grasos y emulsiones.
		- Necesidad de una etapa de secado.
		- Corrosión en los equipos y tuberías.
		- Eliminación y reutilización de adsorbentes y resinas.
		- Dificultad en cumplir los estándares requeridos con algunos adsorbentes.
		- Necesidad de columnas o tanques y bombas.
		- La información respecto a la composición química de la resina es dificultosa.
		- Implica el uso de combustibles costosos.
Lavado seco con adsorbentes y resinas de intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Efectivo en la remoción de algunas impurezas. Por ejemplo: Magnesol puede remover glicerol libre y combinado, jabones y potasio. - Proceso que ahorra espacio y tiempo. - Bajo consumo de energía. - No consume agua. - No genera aguas de desecho. - Posible operación continua. 	

Si bien la literatura reporta principalmente estos tres métodos, el más ampliamente utilizado para la purificación de biodiesel a nivel industrial es el lavado con agua. La mayoría de las instalaciones grandes usan un sistema de purificación con dos etapas de lavado consecutivas. Durante la primera, se produce una neutralización por medio de un lavado ácido con ácido clorhídrico, fosfórico, sulfúrico o cítrico; en la segunda etapa, se usa agua neutra para eliminar el exceso de ácido. Los principales inconvenientes de este proceso son el alto consumo de agua y por ende la cantidad de efluentes generados, se generan aproximadamente de 0,5 a 10 litros de agua residual por litro de biodiesel tratado [49], la posible formación de emulsiones, la corrosión provocada por los ácidos en los equipos y las tuberías, la complejidad y el costo del proceso productivo, debido a que el agua de lavado debe ser eliminada por métodos separativos que implican altos costos operativos y de mantenimiento (ultracentrífugas), la necesidad de secado del biodiesel, el tratamiento de las aguas de desecho (efluentes con alta carga orgánica) [53, 65]. Esto

conlleva a un mayor costo, consumos apreciables de energía y tiempo, pérdida de producto y bajos rendimientos de biodiesel [33].

Finalmente, los residuos de agua, etanol y catalizador sugieren que los procedimientos actualmente usados para obtener biodiesel podrían mejorarse [43], es claro que el enfoque en la reducción del consumo de agua en el proceso es prioritario y obligatorio.

1.3. Tecnologías innovadoras de purificación

1.3.1. Procesos de separación mediante destilación molecular

Los procesos comúnmente usados en la industria en las etapas de purificación son: extracción líquido-líquido, cristalización, adsorción, extracción sólido-líquido y destilación. Una destilación común muchas veces no puede ser utilizada debido a inestabilidad térmica de los componentes y la necesidad del uso de temperaturas muy elevadas para su operación. Algunos productos sensibles al calor son: vitaminas A, E y K, numerosos compuestos farmacéuticos, como por ejemplo la ranitidina, diversos cosméticos, aceites de origen vegetal, filtros solares, aceites para alto vacío, productos derivados del petróleo, etc. [66]. Surge entonces la destilación molecular, proceso que utiliza alto vacío, lo que permite bajar la temperatura de operación.

La destilación molecular o destilación de paso corto (short path distillation) como también se conoce, se caracteriza por tener un pequeño tiempo de residencia, presentar una alta tasa de evaporación (20 - 40 g/m²) [67] y emplear baja presión (del orden de 10⁻³ a 10⁻⁴ mmHg) [66]. La destilación molecular es un caso particular de evaporación que ocurre a presiones extremadamente bajas, de este modo el efecto del vapor generado sobre el líquido prácticamente no tiene influencia sobre la tasa y el factor de evaporación. Para lograr esto, la superficie del evaporador y la superficie del condensador deben estar separadas entre sí una distancia del orden del recorrido libre medio de las moléculas evaporadas, es decir, las moléculas evaporadas alcanzan el condensador fácilmente, una vez que encontraron un camino relativamente desobstruido. La ausencia de moléculas de aire (alto vacío) también permite que las moléculas destiladas alcancen el condensador fácilmente, lo que disminuye el retorno de moléculas a la superficie del líquido presente en el evaporador. Por estos motivos es que la destilación molecular es considerada una operación de no equilibrio [68].

Este proceso puede ser mejor caracterizado mediante una comparación con dos tipos más convencionales de separación líquido-vapor:

➤ Destilación convencional: El vapor se forma generalmente en el seno del líquido en forma de burbujas cuya tasa de evaporación es proporcional al calor cedido por el hervidor. La presión total activa en el sistema es la presión de vapor termodinámica de la fase líquida. Podemos encontrar tres tipos de destilaciones convencionales:

- *Destilación simple.* Se usa para la separación de líquidos con punto de ebullición inferiores a 150 °C a presión atmosférica de impurezas no volátiles o de otros líquidos miscibles que presenten un punto de ebullición al menos 25° superior al primero de ellos. La evaporación ocurre en un recipiente calefaccionado donde se aloja el líquido a destilar, el vapor generado pasa a un refrigerante, conectado a continuación del recipiente evaporador, donde se condensa. El condensado se recolecta en un recipiente conectado a la salida del refrigerante.

- *Destilación fraccionada.* Se usa para separar componentes líquidos cuyos puntos de ebullición difieren en menos de 25 °C. Permite la realización de una serie de destilaciones sencillas en una sola operación continua, a cada uno de los componentes separados se les denomina fracciones. El equipo principal es una columna que puede rellenarse con cualquier tipo de sustancia inerte que posea gran superficie como, por ejemplo, anillos o hélices de vidrio, alambre, trozos de arcilla, o fragmentos de porcelana. La operación requiere equipos auxiliares tales como un tanque de almacenamiento del producto a destilar, hervidor y condensador. Al calentar la mezcla, se establece un equilibrio líquido vapor, el vapor se va enriqueciendo en el componente más volátil, conforme asciende por la columna, mientras que el líquido se va empobreciendo en este componente a medida que desciende por la columna.

- *Destilación en vacío.* El equipo es muy parecido al de los otros procesos de destilación con la salvedad de que el conjunto se conecta a un sistema de vacío. De este modo es posible destilar líquidos a temperaturas más bajas que en el caso anterior debido que la presión es menor que la atmosférica y por lo tanto es menor la temperatura de operación, con lo que se evita en muchos casos la descomposición térmica de los materiales que se manipulan.

- Evaporación: El vapor es generado en la superficie de un líquido cuya condición termodinámica se encuentra por debajo de su punto de burbuja a una tasa que es función de la temperatura en la superficie del líquido y de las condiciones del vapor encima de la superficie, tal como ocurre en la operación de humidificación, secado de sólidos, etc.
- Destilación molecular: La destilación molecular es una forma de evaporación en la que la tasa es gobernada sola mente por la tasa de moléculas que escapan de la superficie del líquido; esto difiere de los dos casos anteriores, por no existir, prácticamente, retorno de moléculas evaporadas a la fase líquida (no hay equilibrio líquido-vapor), y la temperatura y la tasa de evaporación son determinadas por la cantidad de calor suministrado al líquido (por medio de la superficie del evaporador) y no son influenciadas por las condiciones de vapor. Puede ocurrir a temperaturas mayores que la correspondiente al punto de burbuja de la presión de vapor. Por esta razón, una destilación molecular ocurre a una tasa de evaporación que es la mayor posible, siempre que el condensador opere eficientemente y esté a una distancia de la superficie de evaporación igual o mayor al recorrido libre medio de las moléculas evaporadas. La destilación molecular difiere de la destilación convencional porque ni el punto de burbuja ni la formación de burbuja son factores determinantes; y porque la evaporación es independiente de la fase vapor por el hecho de que ocurre cuando existe una diferencia de temperatura entre la superficie del evaporador y el condensador [69]. El uso de bajas presiones permite emplear temperaturas más suaves en la separación comparando con los procesos convencionales de destilación y evaporación, hecho que, en conjunto con el bajo tiempo de residencia que ofrece la operación, minimiza las pérdidas por descomposición térmica [66-68]. La descomposición térmica de un compuesto aumenta en forma exponencial con la temperatura y en forma lineal con el tiempo.

A continuación, se listan las principales características de la destilación molecular:

- Las presiones de operación son del orden de 10^{-3} mbar.
- La baja presión de trabajo permite que las temperaturas de evaporación sean menores a las temperaturas normales de evaporación.
- Las temperaturas de operación son de hasta 300 °C.
- Los tiempos de residencia son menores a un 1 minuto.
- La reducción del tiempo de residencia a altas temperaturas minimiza la carga de calor (se evita la descomposición térmica).

- Es una operación apta para compuestos termosensibles y/o altos puntos de ebullición.

Dado que la destilación molecular puede ser considerada como un caso particular de evaporación que ocurre a presiones extremadamente bajas, es pertinente la comparación con otros evaporadores que trabajan con distintos niveles de vacío. La tabla I-5 presenta para distintos tipos de evaporadores, su tiempo de residencia y el rango de presiones de trabajo.

Tabla I-5: Comparación de diferentes evaporadores.

Tipo de evaporador	Tiempo de residencia	Rango de presión
Evaporador de Película		
Descendente (Falling Film)	minutos	mbar
Evaporador de Película Delgada (Thin Film)	< 1 minuto	< 1 mbar
Destilador molecular o destilador de camino corto (Molecular distillator o Short-Path distillator).	< 1 minuto	< 0,001 mbar

La separación de los componentes de una mezcla en el destilador molecular ocurre básicamente en cuatro etapas [70]:

- Transporte de componentes evaporados desde la mezcla líquida hasta la superficie de la película.
- Evaporación desde la superficie de la película.
- Transporte de las moléculas evaporadas a través del espacio de destilación (distancia entre la superficie del evaporador y el condensador).
- Condensación de las moléculas evaporadas.

Para operar de forma eficiente, es necesario proveer al equipo de un sistema de renovación de la película superficial donde ocurre la evaporación. Hay tres maneras de hacer esta renovación: con flujo gravitacional en cascada (destilación molecular de película

descendente), con agitación vigorosa del líquido (destilación molecular de película descendente con raspadores deslizantes) y con esparcimiento mecánico, donde el destilado se esparce sobre la superficie de un disco o cono, empleando fuerza centrífuga [66].

Las moléculas más livianas se evaporan desde la película de líquido formada sobre el evaporador y condensan al chocar la superficie del condensador, estas moléculas forman la corriente de destilado, por otro lado, las moléculas más pesadas que no llegan a evaporarse forman la corriente de residuo. Las variables operativas del proceso de destilación molecular son: temperatura de alimentación, temperatura del evaporador, temperatura del condensador, presión de operación, caudal de alimentación y velocidad de agitación. Estudios previos muestran que los parámetros operacionales que tienen un mayor efecto sobre la eficiencia de separación son la temperatura de evaporación, el flujo de alimentación y la presión de trabajo [71, 72]. La temperatura de alimentación y la temperatura del condensador tienen poca influencia sobre la eficiencia de separación [73, 74]. Para una operación práctica, se debe usar el vacío más bajo para maximizar la eficiencia de separación [75].

1.3.1.1. Equipamiento

La destilación molecular es realizada básicamente por dos tipos de equipamientos: el destilador molecular centrífugo y el destilador molecular de película descendente o de película descendente agitada cuando posee agitadores en la superficie del evaporador. Ambos poseen básicamente un evaporador con instalaciones para calefacción y un condensador con instalaciones para enfriamiento (localizado cerca del evaporador), operando a presiones de 0,001 a 0,0001 mmHg. Los sistemas periféricos están constituidos por bombas dosificadoras y bombas succionadoras, responsables del flujo de material en el destilador, un sistema de calefacción para la alimentación y un sistema de generación de vacío con dos o más etapas. Generalmente el sistema de vacío se compone de una bomba mecánica y una difusora.

Destilador molecular centrífugo

En los destiladores moleculares centrífugos, la alimentación se hace en la superficie del evaporador que es un disco giratorio calentado, donde se forma una película líquida fina mediante la fuerza centrífuga. Los componentes de menor masa molar se evaporan y condensan en fracciones de segundos y salen en la corriente de destilado. Los compuestos

de mayor masa molar que no se evaporaron, permanecen en la superficie del evaporador y salen en la corriente de residuo [76]. El esquema del destilador molecular centrífugo se presenta en la Figura I-8.

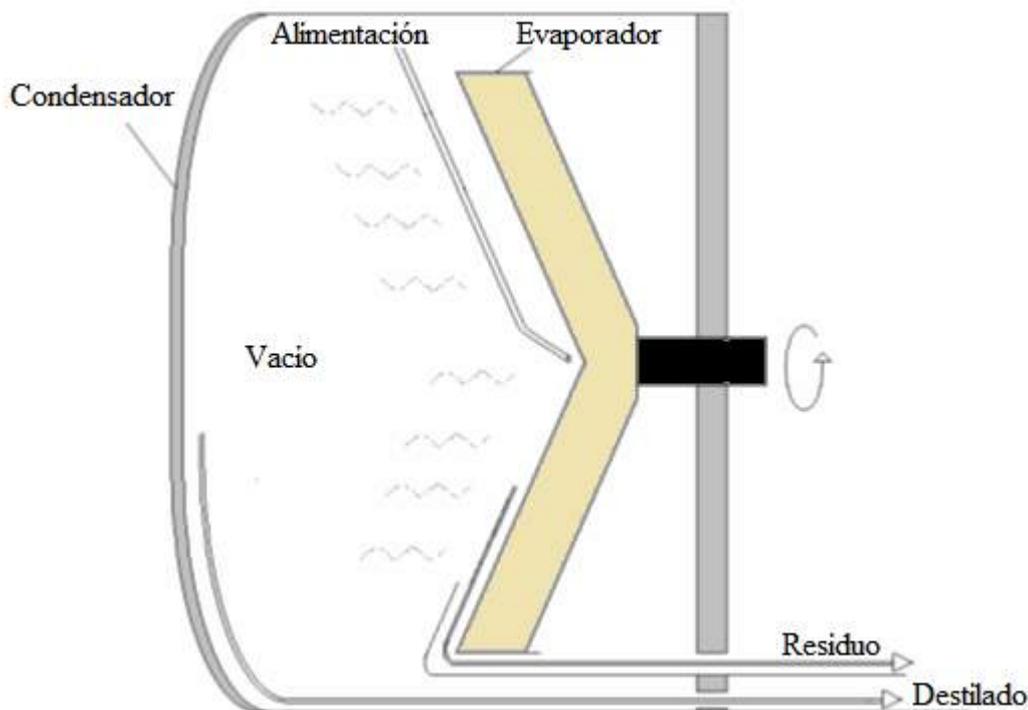


Figura I-8: Esquema de un destilador molecular centrífugo. Vista lateral.

Destilador molecular de película descendente

En un destilador molecular de película descendente con el mismo principio de separación, la alimentación se realiza en la parte superior del equipo y la muestra es esparcida por un disco giratorio y se escurre, por efecto de la gravedad, en la superficie del evaporador formando una película fina. El flujo en la película formada en la superficie del evaporador puede ser laminar, característico del destilador molecular de película descendente o turbulento, cuando en la superficie del evaporador se tienen agitadores, característico del destilador molecular de película descendente agitado (utilizado en este trabajo de tesis) [76]. La Figura I-9, muestra un esquema del destilador de película descendente agitado.

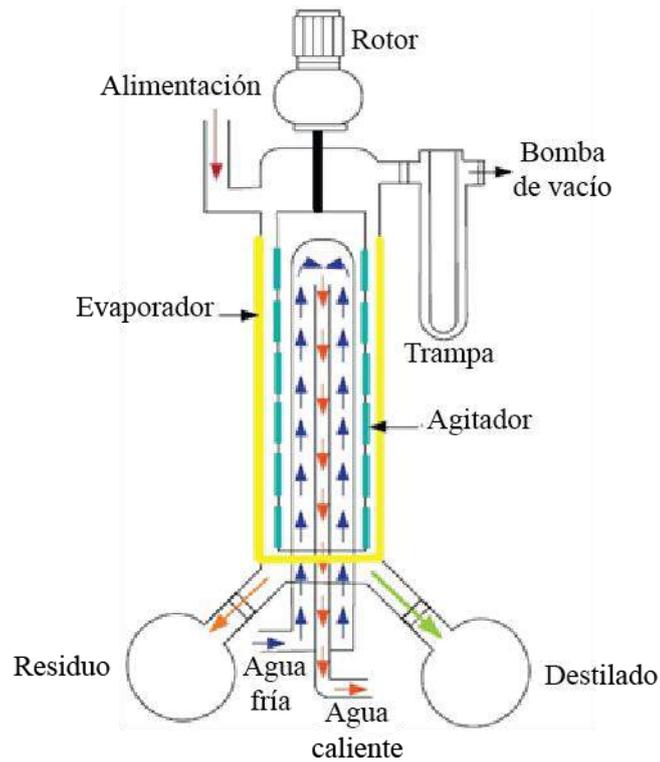


Figura I-9. Esquema de un destilador molecular de película descendente agitado. Vista lateral.

La agitación provee una distribución uniforme del producto sobre la superficie del evaporador, un mezclado permanente de la película y una mejora de la transferencia de calor desde la pared calefaccionada hacia la película. En la Figura I-10 se observa una corte transversal de un destilador molecular de película descendente agitada.

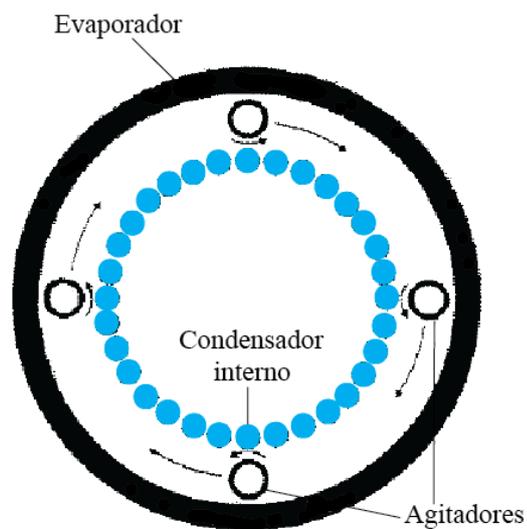


Figura I-10. Destilador molecular de película descendente agitado. Corte transversal.

[77].

En las Figuras I-11, I-12 y I-13 se muestran fotografías de equipos de destilación molecular a escala laboratorio, piloto e industrial respectivamente. Los equipos de laboratorio pueden manejar flujos desde los 100 g/h hasta 10 kg/h, los de planta piloto desde 3 - 9 kg/h hasta 80 kg/h y los industriales, con más de 100 m² de superficie de evaporación, manejan flujos de varias toneladas por hora.



Figura I-11. Destilador molecular escala laboratorio.



Figura I-12. Destilador molecular escala piloto.



Figura I-13. Destilador molecular escala industrial.

En el Departamento de Tecnología Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Río Cuarto se cuenta con un equipo de laboratorio KDL4 de UIC, que tiene una capacidad de procesamiento de hasta 3 kg/h y un equipo de planta piloto con una capacidad de procesamiento de 7 - 70 kg/h.

1.3.1.2. Ventajas de la destilación molecular

La destilación molecular es un proceso de separación con importantes ventajas, las cuales se detallan a continuación [78]:

- *Reducción significativa del riesgo térmico:* la baja presión y el tiempo de residencia de menos de un segundo protegen contra la descomposición térmica. El riesgo térmico se reduce por un factor de hasta 10,5. Por lo cual la destilación molecular es una herramienta de proceso segura para separar mezclas de compuestos sensibles al calor por ejemplo compuestos orgánicos o de silicio, la mayoría de los cuales no tolerará un calentamiento prolongado superior a 250 °C sin un excesivo cambio estructural o descomposición.
- *Mayor calidad del producto:* este proceso puede eliminar colores y olores objetables y reactivos en exceso, agregando valor al producto.
- *Subproductos valiosos:* los materiales eliminados del producto principal permanecen intactos. Estos materiales de desecho se convierten en productos potencialmente comercializables.
- *Bajo costo del proceso:* pueden procesarse volúmenes pequeños o grandes a bajo costo porque los destiladores moleculares son muy eficientes y de funcionamiento económico.

- *Aplicable a muchos productos:* existe una amplia variedad de aplicaciones para la destilación molecular.
- *Mayor eficiencia de fraccionamiento:* El material a destilar se extiende en forma de película sobre el evaporador que se enfrenta íntimamente a una gran superficie de condensación. El compuesto más ligero se evapora y se condensa en una fracción de segundo. El residuo más pesado que no se ha evaporado se desliza desde la superficie del evaporador hacia un colector de residuos y se descarga.
- *Pureza mejorada del destilado:* La pureza del destilado depende del grosor de la película. La presión controlada sobre la destilación y la distribución de la película sobre la superficie caliente del evaporador proporcionarán una película uniforme durante toda la destilación, y reducirá las variables del proceso a cambios predecibles causados únicamente por los cambios de temperatura realizados por el operador del destilador. La ausencia de moléculas de aire debido al alto vacío permite que la mayoría de las moléculas que se evaporan lleguen al condensador, con relativamente pocas moléculas que vuelven a la superficie líquida de la película en el evaporador. Los experimentos muestran que, en una amplia gama de materiales de diversos pesos moleculares, existe una relación entre el peso molecular y la temperatura de destilación del material. No hay una temperatura predecible a la cual ocurrirá la destilación; la condensación comienza siempre que se produce una diferencia de temperatura suficiente entre el evaporador y el condensador. Por lo tanto, existe un número infinito de conjuntos de condiciones de operación para cada material a destilar.

1.3.1.3. Aplicaciones

Los destiladores moleculares han tenido una amplia aceptación en los últimos cincuenta años en el procesamiento de miles de materiales. Algunas de las diversas industrias que utilizan destilación molecular incluyen las industrias cosmética, farmacéutica, aeroespacial, alimenticia, plástica, petroquímica, cera, papel y química. Algunas de las aplicaciones de la destilación molecular se detallan en la tabla I-6.

Tabla I-6. Aplicaciones de la destilación molecular [78, 79].

Área	Aplicación
Procesamiento de alimentos	Refinación de aceites comestibles (aceites desodorizados, decolorados y puros).
	Separación de productos valiosos como vitaminas, esteroides, ácidos grasos y antioxidantes a partir de aceites comestibles.
	Fraccionamiento de aceites esenciales (olores, colores y sabores se pueden separar sin peligro de hidrólisis, oxidación o descomposición del aire).
	Purificación de aditivos naturales o sintéticos como aromatizantes y derivados de azúcar, diferentes emulsionantes (monoglicéridos y diglicéridos), antioxidantes y también materiales fisiológicamente activos tales como derivados de ácidos grasos Ω -3 o vitaminas.
Industria cosmética	Recuperación de lanolina de la grasa de la lana, la cera blanda cruda obtenida del pelo de las ovejas.
	Concentración de aceite de jazmín.
	Concentración de fragancias.
Industria farmacéutica	Destilación de las vitaminas A y E.
	Destilación de las vitaminas naturales K-1 y K-2 para reemplazar a las K-3 y K-4 sintéticas.
	Purificación y separación de diversas drogas, incluidos los tranquilizantes.
Industria de pinturas y barnices	Destilación de compuestos de bajo peso molecular de aceites polimerizados tales como el ricino y la linaza para alterar las propiedades de secado y dureza.
Industria de polímeros	Destilación de monómeros, oligómeros y

CAPÍTULO I: Introducción.

	prepolímeros de resinas epoxi, acrilatos, poliuretanos, ceras PE y poliglicoléteres.
	Destilación de aceites esenciales
	Destilación de oleorresinas.
Aceites, grasas y derivados	Destilación de ácidos grasos libres.
	Destilación de cera natural.
	Destilación de alquitrán.
Producción de talloil (líquido oscuro, de olor característico, obtenido como subproducto en la fabricación de pasta de papel, a partir de coníferas)	Recuperar los ácidos grasos restantes en cantidades rentables para ser reutilizados en emulsionantes, agentes de flotación, plastificantes, desinfectantes, jabones y agentes de limpieza.
Producción de silicio	Eliminación de polímeros de bajo o alto peso molecular a partir de una mezcla de polímeros.
	Purificación de ceras microcristalinas y de alto punto de fusión.
Producción de cera	Purificación de parafina bruta.
	Purificación de la cera de abeja carnauba.
	Separación de isótopos.
	Separación de compuestos de alto peso molecular.
Investigación básica	Concentración de componentes para análisis cuantitativo o cualitativo.
	Purificación de ésteres de azúcar y poli-oxialquil glicol.
Producción de surfactantes	Purificación de ácidos grasos en bruto y derivados de la cera.
	Purificación de plastificantes como el dioctil ftalato y dioctil sebacato para eliminar el exceso de reactivos de esterificación, humedad de condensación, color objetable, olor y trazas de catalizador.
Industria plástica	
Producción de aceite mineral	Purificación de aceites lubricantes (comúnmente

se destilan de las fracciones C/35 - C/100 de fondos de petróleo).

Separación de resinas y betún.

1.3.1.4. Antecedentes e investigaciones previas de la destilación molecular: Purificación de biodiesel

La teoría y los métodos de la destilación molecular para separación y purificación de diversos materiales han sido investigados y reportados por muchos investigadores y datan desde el inicio del siglo XX [68, 80-82]. Entre 1920 y 1940 la técnica presentó una revolucionaria evolución, ya que materias primas consideradas "no destilables", como aceites naturales, grasas y ceras, pudieron ser destilados utilizando el proceso de destilación molecular [83].

La destilación molecular es una operación que se utiliza a nivel industrial en distintos lugares del mundo y en muchas aplicaciones[83-85], mientras que en Argentina la implementación industrial es relativamente reciente, siendo la pionera la aplicada para el proceso de obtención de tocoferoles a partir del subproducto de refinación de aceites destilado de desodorizador (A.O.M. S.A., parque industrial Pilar, Buenos Aires). El potencial de esta operación indica que su uso se extenderá a otras aplicaciones. La destilación molecular está siendo objeto de investigación en distintos lugares del mundo para numerosas aplicaciones [83-85]. Su inclusión en los procesos industriales puede aumentar considerablemente dado su potencial como técnica de separación que permite obtener productos de calidad y como proceso de bajo impacto ambiental.

Se han publicado numerosos trabajos relativos a la aplicación de esta técnica para la separación de mezclas de componentes térmicamente inestables y de baja volatilidad, tales como la recuperación de octacosanol a partir de aceite de arroz [86], la extracción de compuestos bioactivos a partir del subproducto principal de la desodorización de aceites vegetales [87-92], la concentración de monoglicéridos [93, 94], la purificación de diacilgliceroles obtenidos como producto de la hidrólisis enzimática de aceites [95, 96], la refinación de aceites [97-99] y la concentración de aceites esenciales [100-102].

Hay estudios preliminares acerca de la aplicación de la destilación molecular para la obtención de biodiesel a partir de borras de refinación [103] y para la purificación del

biodiesel y de la glicerol obtenidos en la reacción de transesterificación alcalina de aceites [85, 104, 105].

Martins y col. [90], realizaron un estudio para remover ácidos grasos libres y concentrar tocoferoles del destilado de desodorización del aceite de soja utilizando un destilador molecular de película descendente agitado. Estudiaron diferentes condiciones de operación (temperatura del evaporador y flujo de alimentación). Los resultados mostraron que fue posible obtener un producto con 6,4% de ácidos grasos libres y 18,3% de tocoferoles a partir de la materia prima inicial (con 57,8% de ácidos grasos libres y 8,97% de tocoferoles) con una temperatura del evaporador de 160 °C y flujo de alimentación de 1,3 kg/h.

Martinello y col. [98], estudiaron el proceso físico de refinación del aceite de semilla de uva utilizando destilación molecular. Realizaron la etapa de desacidificación del aceite mediante destilación molecular. Estudiaron el efecto de dos condiciones operativas en la etapa de destilación molecular: flujo de alimentación (0,5 – 1,5 ml/min) y temperatura de evaporación (200 - 220 °C), en relación con el contenido de ácidos grasos libres y la recuperación de tocoferoles en el aceite refinado. Pudieron obtener aceites refinados con un contenido de ácidos grasos libres suficientemente bajo (menos de 0,1%) y una alta recuperación de tocoferol (del orden de 100%).

Fregolente y col. [71], estudiaron las condiciones para concentrar diglicéridos en un destilador molecular centrífugo. La mezcla a destilar se obtiene a partir de una reacción de glicerólisis catalizada por lipasas de *Candida antarctica B*. El producto de reacción tiene una concentración de 25% de triglicéridos, el 46,6% de diglicéridos, el 21,7% de monoglicéridos. La mezcla también tiene 5,3% de ácidos grasos libres y el 1,2% de glicerol libre. Así, para concentrar diglicéridos, fue realizada una pre-destilación utilizando temperaturas del evaporador a 100 °C y 150 °C, a fin de, remover ácidos grasos libres y glicerol. Después de esa etapa, se emplearon temperaturas del evaporador entre 190 °C y 250 °C. Los diglicéridos concentrados fueron obtenidos en la corriente de residuo y las composiciones fueron: 29,83 de triglicéridos, 53,20% de diglicéridos, 15,64% de monoglicéridos y 1,33% de ácidos grasos libres.

Tovar y col. [106], emplearon la destilación molecular para aumentar la concentración de citral en el aceite esencial de limón. Lograron un aceite esencial de alta calidad debido a la

concentración de citral que aumentó de 19,82 mg_{citral}/mL (muestra inicial) a 40,96 mg_{citral}/mL (a 120°C y 4,5 ml/min), alcanzando una concentración del compuesto bioactivo (citral) en la corriente de destilado de 2,1 veces la concentración en la muestra original.

Shao y col. [103], proponen un método efectivo de pretratamiento mediante destilación molecular para separar los ácidos grasos libres y los ácidos grasos esterificados de las borras del aceite de colza para luego producir biodiesel mediante una reacción de esterificación de ácidos grasos libres catalizada por un catalizador ácido (ácido sulfúrico) con metanol. Obtuvieron un rendimiento de biodiesel de 96,45% cuando se usaron las condiciones óptimas de producción de biodiesel.

Garnica y col. [104], estudiaron la producción y purificación de biodiesel y glicerol a partir de desechos de fritura de aceites vegetales con etanol e hidróxido de sodio. El producto de reacción fue sometido a destilación para eliminar el alcohol luego a una etapa de lavado con agua acidificada para retirar trazas de catalizador, glicerol, alcohol y otras impurezas presentes en el biodiesel. Finalmente, el biodiesel se destila en un destilador molecular.

Perini y col. [107], evaluaron los patrones de destilación de los componentes del aceite esencial crudo de *Citrus sinensis* L. utilizando destilación molecular. Las pruebas realizadas mostraron que la separación de los compuestos ocurre con la salida de los terpenos más ligeros, seguidos por los terpenos más pesados y parte de las funciones oxigenadas. La concentración másica de limoneno se redujo del 96,68% al 52,81% en el residuo mientras que la concentración másica de Linalool aumento de 0,37% en el aceite crudo a 4,22% en el residuo.

1.3.2. Procesos de separación con membranas

Los procesos de separación con membranas están basados en la capacidad de estas membranas, de naturaleza química y física apropiada, para discriminar entre moléculas de distinto tamaño, forma geométrica y naturaleza química. Este tipo de procesos constituye una alternativa tecnológica importante para resolver problemas de separación, purificación y/o concentración de sustancias presentes en una mezcla la cual está siendo utilizada con frecuencia en países desarrollados y aún no explotada en toda su potencialidad en nuestro país. Existe una gran gama de oportunidades para extender el mercado de membranas para la separación de gases, solutos en solución, líquidos y vapores, sin embargo, los materiales

de membrana existentes, las estructuras de membrana y los procesos de formación son inadecuados para explotar completamente estas oportunidades.

Una membrana puede ser considerada como una barrera o película permeoselectiva entre dos medios fluidos, que permite la transferencia de determinados componentes de un medio al otro a través de ella y evita o restringe el paso de otros componentes [108]. El concepto de membranas es relativamente simple, aunque a menudo desconocido. Las membranas pueden ser descritas como filtros convencionales pero con una malla mucho más fina o con poros mucho más pequeños, para asegurar la separación de partículas diminutas, incluso moléculas [109].

La fuerza impulsora que permite el transporte de componentes a través de la membrana puede deberse a [110]:

- Un gradiente de concentración;
- Un gradiente de presión;
- Un gradiente de potencial químico.

En los procesos con membranas la corriente de alimentación es dividida en dos, la corriente retenida por la membrana denominada "Retenido" o concentrado y la corriente que atraviesa la membrana denominada "Permeado". Dependiendo del objetivo del proceso la corriente de producto puede ser el retenido o el permeado [111]. En la Figura I-14 se esquematiza el principio básico de la separación con membranas.

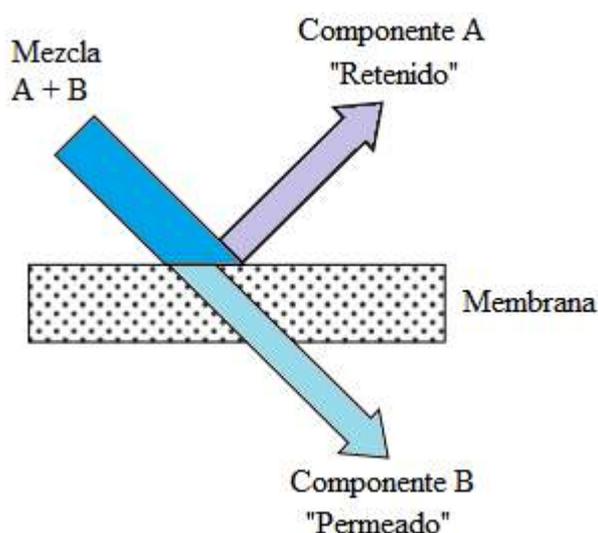


Figura I-14. Principio básico de separación por membranas.

Los procesos de separación con membranas pueden ser usados en un amplio rango de aplicaciones y ofrecen ventajas significativas respecto de los procesos convencionales. Una de ellas es que la separación se puede realizar a temperatura ambiente y, por lo tanto, es adecuada para productos sensibles al calor, resultando un producto de mejor calidad. Además, el costo de operación, mantenimiento y mano de obra es menor que en los procesos térmicos; se puede separar en forma continua o discontinua, y permite la combinación con otros procesos [112]. Ningún cambio químico, biológico o térmico del componente está involucrado en la mayoría de los procesos de membrana, por lo cual, la separación con membranas es particularmente atractiva para el procesamiento de alimentos, bebidas y bioproductos donde los productos procesados pueden ser sensibles a la temperatura (vs. destilación) y los solventes (vs. extracción) [109].

La eficiencia de una membrana se define a partir de dos propiedades fundamentales: *permeabilidad* y *selectividad*. La *permeabilidad* es el flujo de materia por unidad de fuerza impulsora, siendo el flujo el volumen de fluido que pasa a través de la membrana por unidad de área y tiempo. La *selectividad* determina la eficiencia separativa y puede ser expresada a través de dos parámetros: el factor de retención (R_i) o el factor de separación (α_i). El factor de retención de un componente R_i se define según la ecuación I-1.

$$R_i = 1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}} \quad (\text{I-1})$$

Donde $C_{P,i}$ y $C_{R,i}$ son la concentración del componente i en el permeado y en el retenido [109].

El factor de retención normalmente se expresa en forma porcentual y varía entre 100% cuando se produce una retención completa del soluto; este es el caso de una membrana semipermeable “ideal” y 0% cuando tanto el soluto como el solvente pasan libremente a través de la membrana. La selectividad de las membranas para mezclas de gases y mezclas de líquidos orgánicos es expresada usualmente en términos del factor de separación “ α ”. Cuando $\alpha > 1$ existe una separación del producto enriquecida en el permeado, mientras cuando $\alpha < 1$ existe una separación del producto enriquecida en el retenido. El factor de selectividad de un componente α_i se define según la ecuación 2.

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (\text{I-2})$$

Donde y_A , y_B son las concentraciones de los componentes A y B en el permeado, y x_A , x_B son las concentraciones de los componentes A y B en la alimentación [111].

Las membranas se pueden clasificar por:

1. Su naturaleza:

- Biológicas
- Sintéticas
 - Orgánicas (poliméricas o líquidas)
 - Inorgánicas (cerámicas o de metal)
 - Mixtas

2. Su morfología o estructura:

- Porosas
 - Simétricas
 - Asimétricas
- No porosas o densas
- Compuestas
 - Asimétricas compuestas
 - Multicomponentes

3. Aplicación:

- Separación de fase:
 - Gas-gas
 - Gas-líquido
 - Líquido-líquido, etc.

4. Mecanismo de acción de la membrana:

- Adsorción-difusión
- Intercambio iónico
- Osmótico
- Membranas inertes no selectivas

1.3.2.1. Ventajas de la tecnología de membranas

La tecnología de membranas es una tecnología emergente y debido a su característica multidisciplinaria puede ser usada en un gran número de procesos de separación. Los beneficios de la tecnología de membranas pueden ser resumidos en los siguientes puntos [109]:

- *La separación puede ser llevada a cabo continuamente,*
- *El consumo de energía es generalmente bajo,*
- *Los procesos con membranas pueden ser fácilmente combinados con otros procesos de separación (procesos híbridos)*
- *La separación puede llevarse a cabo en condiciones suaves,*
- *El escalado es sencillo,*
- *Las propiedades de las membranas son variables y pueden ser ajustadas,*
- *En el proceso no son requeridos aditivos.*

Por otro lado, la tecnología de membranas presenta los siguientes inconvenientes:

- *Ensuciamiento de la membrana / polarización por concentración,*
- *Bajo tiempo de vida de las membranas,*
- *Baja selectividad o flujo (dependiendo de la membrana y la aplicación),*

1.3.2.2. Procesos de separación con membranas impulsados por presión

En el caso de procesos de separación con membranas impulsados por presión, de acuerdo al tamaño físico de las especies a separar y al tamaño de poro de la membrana los procesos con membranas pueden clasificarse en: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), ósmosis inversa (OI) (tabla I-7). A medida que se reduce el tamaño de poro, la resistencia a la transferencia de materia se hace mayor, por lo que la presión aplicada debe aumentar (Figura I-15).

Tabla I-7. Clasificación de los procesos impulsados por presión.

Proceso	Tamaño de poro (nm)	Materiales retenidos	Materiales que pasan	Rango de presión (bar)
Microfiltración	> 1000	Partículas (bacterias, levaduras)	Agua, sales, macromoléculas	< 3
Ultrafiltración	1-100	Macromoléculas, coloides, soluto MW > 10.000	Agua, sales, azúcares	1- 10
Nanofiltración	1	Solutos MW > 500, iones di/multivalentes	Agua, azúcares, iones monovalentes	5 -20
Osmosis Inversa	No relev.	Todos los solutos disueltos y suspendidos (sales, azúcares)	Agua, solventes	15-80

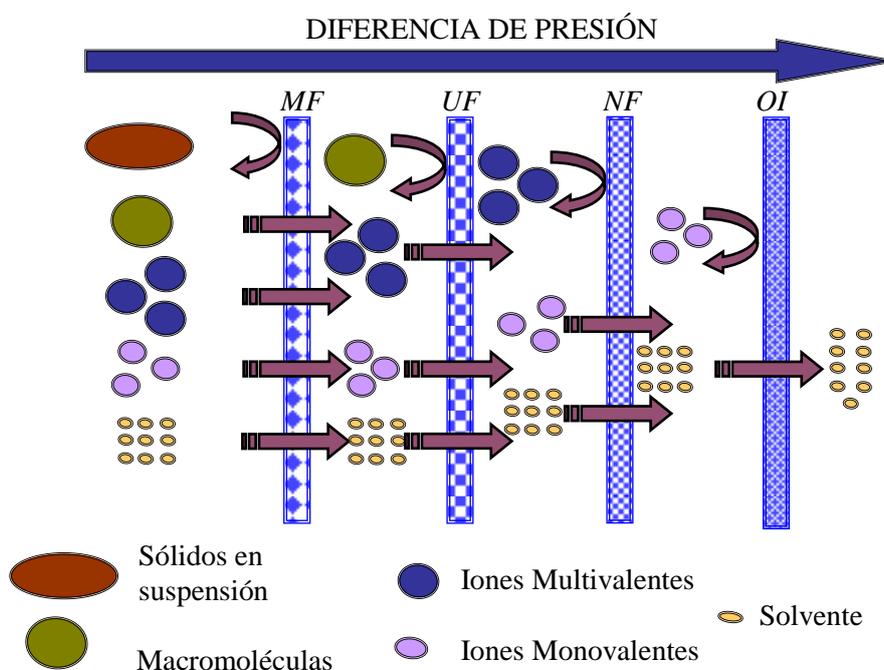


Figura I-15. Procesos impulsados por presión según el tamaño físico de las especies a separar [113].

Los procesos de membranas impulsadas por presión pueden ser operados de dos modos: operación de extremo cerrado o flujo cruzado (Figura I-15). En el modo de operación de extremo cerrado la corriente de alimentación se carga al módulo de membrana y en funcionamiento la misma fluye verticalmente hacia la superficie de la membrana, se tiene solo una corriente de salida, la de permeado. En el modo de flujo cruzado, la corriente de alimentación fluye tangencialmente a la superficie de la membrana, y hay dos corrientes que salen del módulo de membrana el flujo retenido y el flujo permeado [109].

En el modo extremo cerrado la acumulación de solutos en la superficie de la membrana forma una torta (o capa de gel) que produce la disminución del flujo de permeado (Figura I-17). Esta torta o ensuciamiento es disminuido con la ayuda de sistemas agitadores y baffles que producen turbulencia (mayores Reynolds). El flujo tangencial en el modo de flujo cruzado puede ayudar a disminuir las especies rechazadas acumuladas en la superficie de la membrana, debido a que la velocidad del flujo hace que las partículas que se depositan en la superficie de la membrana sean removidas, lo que evita la obstrucción rápida de los poros superficiales. De esta forma se limita la altura de la capa de torta y, por lo tanto, se mantiene mejor el flujo de permeado. Los diagramas esquemáticos de ambos módulos y sus efectos sobre el flujo de permeado y la altura y resistencia de la torta (R_c) se muestran en la Figura I-16, siendo R_m la resistencia de la membrana.

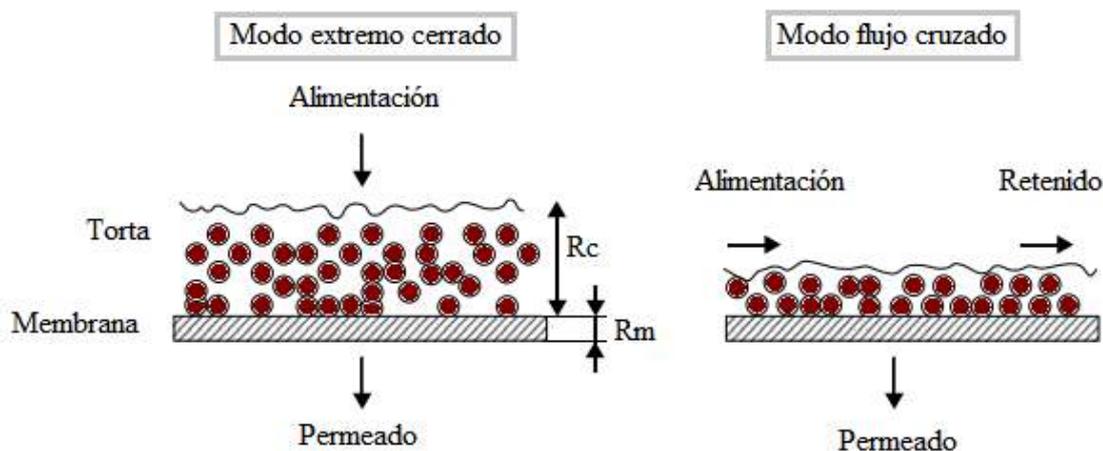


Figura I-16. Diagramas esquemáticos de los modos de operación extremo cerrado y flujo cruzado.

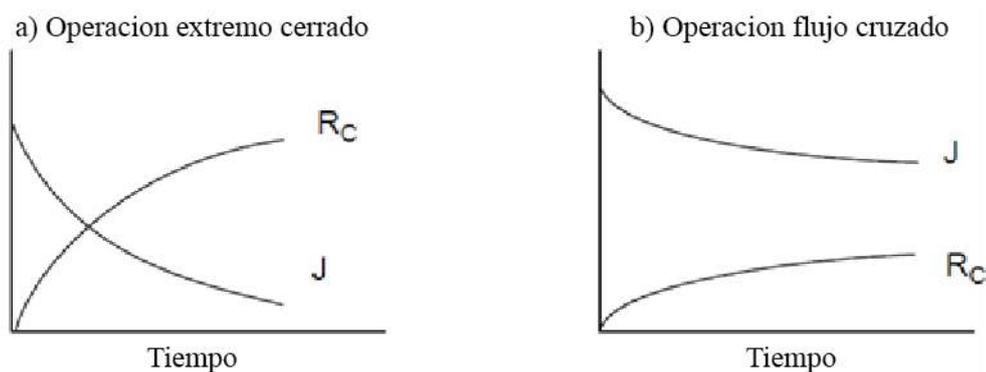


Figura I-17. Efectos sobre el flujo de permeado (J) y la altura de la capa de torta de los modos: a) operación extremo cerrado y b) flujo cruzado.

El flujo de permeado a través de la membrana es normalmente presentado como $L/(m^2h)$, el cuál es el volumen de permeado producido por unidad de área de la membrana por unidad de tiempo. Usualmente hay una especie, macropartícula o macromolécula, de interés y la retención se refiere solo a las especies de interés. A menudo el flujo de permeado es mucho menor que el flujo de retenido en un solo paso, por lo que el cambio de concentración en el retenido no es significativo.

1.3.2.3. Aplicaciones

Los procesos con membranas impulsados por presión tienen un amplio rango de aplicaciones, algunas de las cuales se detallan en la tabla I-8.

Tabla I-8. Aplicaciones de los procesos con membranas impulsados por presión [109].

Área	Aplicación
Tratamiento de aguas de desagües industriales y urbanos	Filtración de soluciones coloidales y turbidas
	Recuperación de lanolina del lavado de lana
	Recuperación de proteínas (industria quesera y de la carne)
	Recuperación de ácido láctico (industria quesera y de la carne)
	Tratamiento de efluentes (industria de papel y leña)
	Recuperación de azúcar (industria azucarera)

CAPÍTULO I: Introducción.

	Recuperación de agentes de aprestos sintéticos (industria textil)
	Recuperación de sulfuros, taninos vegetales y cromo (industria del tanino y cuero)
Producción de agua potable e industrial.	Agua ultra pura (industria electrónica).
	Agua estéril y ausencia de pirógenos.
	Desalinización de agua
	Remoción de virus y bacterias, etc. De aguas de proceso.
Separación y concentración en la industria química, alimenticia y farmacéutica.	Concentración de aminoácidos y alcaloides
	Concentración y purificación de enzimas, hormonas, etc.
	Desmineralización del suero quesero y soluciones farmacéuticas
	Deshidratación de productos alimenticios
	Filtración estéril y clarificación de vino, vinagre, mosto, etc.
	Concentración de leche y sus derivados,
	Clarificación y refinado de jugo de frutas
Concentración de proteínas	

1.3.2.4. Antecedentes e investigaciones previas de la tecnología de membranas en soluciones no acuosas: Purificación de biodiesel

Aunque las membranas son efectivas a escala laboratorio y piloto en diversas aplicaciones como el procesamiento de aceites y la industria farmacéutica, el ensuciamiento de la membrana y las interacciones polímero-solvente-soluto sigue siendo uno de los desafíos más importantes. Estos inconvenientes se pueden minimizar mediante la elección de materiales de membrana adecuados. Las membranas típicamente están hechas de materiales poliméricos (polisulfona, polietersulfona, polifluoruro de vinilideno, poliacrilonitrilo y acetato de celulosa) y cerámicos. Las membranas cerámicas son generalmente más costosas, pero tienen algunas ventajas tales como una distribución del

tamaño de poro estrecha y bien definida y altas estabilidades térmicas y químicas [114, 115].

La aplicación de la tecnología de separación con membranas en la purificación de biodiesel se estudió por primera vez en el año 2006, a partir de ese punto, se llevaron a cabo diversos estudios sobre esta aplicación. La membrana debe actuar como una barrera selectiva para las impurezas de biodiesel como glicerol, jabón, catalizadores y otros contaminantes. Se ha verificado que la tecnología de membranas puede reducir el consumo de agua durante la etapa de purificación de biodiesel, produciendo un impacto significativo en los costos del proceso. A pesar de esto, esta tecnología requiere de una gran inversión de capital inicial. Las membranas empleadas en la purificación de biodiesel son de MF, UF, y NF preparadas a partir de polímeros resistentes a solventes orgánicos o de materiales cerámicos.

Durante la última década la tecnología de membranas aplicada en la purificación de biodiesel ha recibido atención de la comunidad científica [116]. Las investigaciones en esta área se han focalizado en la producción de biodiesel mediante reactores de membranas para mejorar la conversión a ésteres [54, 117] y en el uso de membranas en el paso de purificación luego de la separación por decantación [118-121]. También hay algunos antecedentes sobre el empleo directo de MF y UF luego de la transesterificación, sin el paso previo de decantación [122, 123]. Algunos investigadores han estudiado mezclas sintéticas preparadas que simulan composiciones reales [124, 125].

Dubé y col. [65], desarrollaron un reactor de membrana de dos fases para producir biodiesel (FAME) a partir de aceite de canola y metanol. El reactor permitió la separación de los productos de reacción (FAME y glicerol en metanol) del suministro original de aceite de canola. Con el reactor de membrana de dos fases lograron retener el aceite de canola sin reaccionar del producto limitando así la presencia de triglicéridos y lípidos que no reaccionaron en el producto de reacción y desplazando el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos.

Wang y col. [118], desarrollaron un proceso de MF con membranas cerámicas para eliminar el jabón residual y el glicerol libre con el fin de reducir el gran consumo de agua necesaria en el proceso convencional de purificación mediante lavado. Este proceso mostro potencial para ser usado en el refinado de biodiesel. Con membranas cerámicas de $0,1\mu\text{m}$ lograron altos flujos y una buena calidad de permeado, siendo el contenido de glicerol en el

permeado de 0.0152 ± 0.0074 comparado con 0.0179 ± 0.0067 que obtuvieron con el proceso convencional de lavado con agua.

Gomes y col. [124], investigaron la eficiencia de MF con membranas cerámicas en la separación de biodiesel y glicerol. Emplearon membranas cerámicas tubulares con tres tamaños de poro (0,2; 0,4 y 0,8 μm) y usaron mezclas sintéticas para la alimentación (80% biodiesel, 10% glicerol, y 10% etanol anhidro). Los resultados experimentales mostraron que la presión transmembrana tiene una gran influencia en la microfiltración de biodiesel con una influencia positiva en el flujo del permeado pero una influencia negativa en la retención de glicerol. El contenido de etanol en la mezcla de alimentación influye en el contenido de glicerol en el permeado, a mayor contenido de etanol, mayor glicerol en el permeado. En las mejores condiciones lograron una retención de glicerol de 99,6% con un flujo de 78,4 kg/h m^2 .

Othman y col. [126], estudiaron el potencial de incorporar membranas poliméricas de nanofiltración resistentes a solventes orgánicos. Estudiaron ocho tipos de membranas poliméricas comerciales con el fin de separar los ésteres metílicos (biodiesel) del producto de la transesterificación (monoglicéridos, diglicéridos, glicerol libre, ésteres metílicos y metanol en exceso sin reaccionar). Se encontraron con que las membranas eran significativamente dañadas y el flujo aumentaba rápidamente durante la permeación. Realizaron una modificación en el pH de los productos de transesterificación (de 12,43 a 8,68) con lo cual observaron una mejora en el rendimiento de tres de las membranas estudiadas, de las cuales la membrana Solsep 030705 dio los resultados más prometedores ya que mostró la posibilidad de separar los ésteres metílicos del grupo metanol, aceite y glicéridos.

Saleh y col. [127], usaron la tecnología de membranas para remover el glicerol libre del biodiesel (FAME). Mediante ensayos de ultrafiltración con una membrana de poliacrilonitrilo estudiaron el efecto de componentes presentes en la reacción de transesterificación tales como agua, jabones y metanol sobre la separación final de glicerol. Observaron que la separación de glicerol libre incrementa con el incremento del contenido de agua en el biodiesel. Esto debido a que el agua aumenta el tamaño de la fase dispersa de glicerol en el biodiesel sin tratar. El sistema propuesto usa 2g de agua por litro de biodiesel tratado, en comparación con los 10 L de agua por litro de biodiesel tratado que usa el proceso convencional.

Saleh y col. [119], diseñaron y testearon un sistema de separación con membranas cerámicas de MF (0,05 μ m) y UF (0,2 μ m) para remover el glicerol del biodiesel crudo (FAME). Estudiaron el efecto de la temperatura. Lograron separar el glicerol del biodiesel crudo en todas las experiencias y llegaron al contenido de glicerol establecido en normas internacionales con la configuración de membrana cerámica de UF a 25 °C después de 3h.

Alves y col. [120], utilizaron membranas poliméricas de MF y UF con diferentes tamaños de poro para purificar el biodiesel en un sistema de membranas del tipo extremo cerrado. Pudieron reducir la cantidad de jabón detectado en el biodiesel crudo al nivel establecido por normas internacionales. Sin embargo, las membranas de MF propuestas no fueron eficaces para reducir el contenido de glicerol libre. Respecto a las membranas de UF analizadas, lograron cumplir con el límite de contenido de glicerol que establece la norma (menos de 0,02% p/p) solo con la membrana de UF de 10 kDa.

Gomes y col. [122], evaluaron la aplicación de MF y UF con membranas cerámicas para separar el biodiesel (FAEE) y el glicerol producidos por la transesterificación etílica del aceite de soja desgomado. Emplearon membranas tubulares de α -Al₂O₃ / TiO₂ con un tamaño medio de poro de 0,2; 0,1 y 0,05 mm y 20 kDa. Estudiaron el efecto de la presión y del agregado de agua acidificada a la mezcla de reacción (10%, 20% y 30%). Encontraron que con un 10% de agua acidificada agregada el permeado tenía un contenido de glicerol libre por debajo del 0,02%, valor máximo especificado por estándares internacionales para la comercialización.

Shi y col. [128], prepararon una membrana catalítica compuesta (CCM) a partir de una mezcla de polietersulfona sulfonada y polietersulfona como un catalizador heterogéneo para producir biodiesel en forma continua, a partir de la esterificación de ácido oleico con metanol. Los resultados mostraron que la estructura de la CCM tuvo un efecto significativo en la conversión de ácido oleico. La conversión de ácido oleico se mantuvo por encima del 98,0% durante 500 h de funcionamiento continuo. Los resultados mostraron que la estructura CCM tuvo un efecto significativo en la conversión de ácido.

Atadashi y col. [129], desarrollaron un sistema de separación con una membrana cerámica tubular de UF de 0,05 μ m para eliminar simultáneamente el jabón y el glicerol libre del biodiesel crudo. Evaluaron efectos de la presión, la temperatura y la velocidad de flujo en el sistema. Los mejores coeficientes de retención que obtuvieron (%R) para glicerol libre y

jabón fueron 97,5% y 96,6% respectivamente. Además, las propiedades físicas medidas fueron comparables a las obtenidas en los estándares ASTM D6751-03 y EN14214.

1.3.3. Proceso alternativo de purificación de biodiesel: destilación molecular y membranas

Como ya se ha discutido, en el proceso de purificación de biodiesel resulta necesario reducir los costos y consumos de energía, para ello deben mejorarse: i) la eliminación de glicerol, mono, di y triglicéridos residuales y el alcohol en exceso sin reaccionar, y ii) la eliminación del catalizador homogéneo. Ambos problemas podrían ser superados mediante el uso de membranas poliméricas de micro, ultra y nanofiltración (MF, UF, NF) resistentes a solventes orgánicos [116, 126, 127, 130] y/o la aplicación de membranas cerámicas [118, 119, 122, 129]. La aplicación de la tecnología de membranas permitiría una reducción del costo en el consumo energético y la eliminación de efluentes generados por el proceso convencional. El uso de equipos con altos costos de mantenimiento (centrífugas de lavado) sería reemplazado por estas tecnologías, simplificando el proceso de purificación, haciéndolo menos costoso y más amigable con el medio ambiente. Asimismo, la destilación molecular aparece como una tecnología innovadora y ventajosa, ya que permite llevar a cabo la separación física eficiente de los productos de reacción, evitando el uso de productos químicos y la generación de corrientes secundarias de difícil tratamiento [85, 103-105].

En este trabajo se analizará la aplicación de la destilación molecular y la tecnología de membranas en la purificación de biodiesel obtenido por transesterificación alcalina de aceite semirrefinado de soja con etanol. Se proponen tres procesos alternativos al convencional lavado con agua:

- I) Destilación molecular del biodiesel libre de etanol.
- II) Ultrafiltración del biodiesel crudo.
- III) Ultrafiltración de la mezcla producto de la transesterificación.

Con estas propuestas, se brindaría alternativas a las desventajas del proceso convencional (expuestos en 1.2.6.1. y 1.2.6.2.), en particular en lo que respecta a la reducción en el consumo de agua en el proceso y por ende la necesidad de tratamiento de las aguas de desecho, además de la reducción del consumo energético y la minimización de las pérdidas de producto.

1.4. Objetivos

El principal objetivo planteado en este trabajo de tesis, es el análisis y desarrollo de procesos alternativos sustentables para la purificación de biodiesel usando tecnologías innovadoras de separación, de bajo impacto ambiental con mínima producción de efluentes y sin agregado de sustancias químicas, tales como destilación molecular y membranas, con el fin de generar las condiciones adecuadas que permitan su utilización en procesos de interés industrial.

Los objetivos específicos son:

- 1) Aplicar la destilación molecular en la purificación de biodiesel libre de etanol. Evaluar la influencia de las condiciones operativas en la composición y cantidad de las fracciones obtenidas y en la eficiencia de separación.
- 2) Adecuar un programa, desarrollado anteriormente por el grupo de investigación, que implementa computacionalmente el modelado fenomenológico de la destilación molecular aplicada a mezclas de aceite esencial de limón, para su uso en la simulación de la primera etapa de destilación molecular de biodiesel.
- 3) Desarrollar una alternativa al proceso de lavado del biodiesel mediante el uso de membranas de ultrafiltración resistentes a disolventes y álcalis.
- 4) Aplicar la tecnología de membranas en la purificación de biodiesel obtenido a partir de mezclas sintéticas, simulando el producto de la reacción de transesterificación alcalina de aceites vegetales sin el paso de decantación.
- 5) Lograr la formación integral teórico-experimental en relación a la purificación de biodiesel con el empleo de membranas de ultrafiltración y destilación molecular.

1.5. Estructura de la tesis

En el proceso convencional de purificación de biodiesel la etapa de lavado es la más cuestionada, debido a que tiene algunos inconvenientes: el alto consumo de agua, ya que se generan aproximadamente 10 litros de agua residual por litro de biodiesel tratado, la posible formación de emulsiones, la complejidad y el costo del proceso productivo, debido a que el agua de lavado debe ser eliminada por métodos separativos que implican altos costos operativos y de mantenimiento (ultracentrífugas), la necesidad de secado del biodiesel, el tratamiento de las aguas de desecho (efluentes con alta carga orgánica) . Esto conlleva a un mayor costo, consumos apreciables de energía y tiempo, pérdida de producto

y bajos rendimientos de biodiesel. Los residuos de agua, etanol y catalizador sugieren que los procedimientos actualmente usados para obtener biodiesel podrían mejorarse, es caro que el enfoque en la reducción del consumo de agua en el proceso es prioritario y obligatorio.

El uso de las tecnologías de MEMBRANA y DESTILACIÓN MOLECULAR en la purificación de biodiesel puede aportar mejoras sustanciales en cuanto a la calidad del producto obtenido y al ahorro de energía en el proceso de producción y a la disminución del impacto ambiental. En este trabajo de investigación se emplean dichas tecnologías con el fin de obtener como producto biodiesel que cumpla con las especificaciones de glicerol establecidas por la norma.

Capítulo II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular

En este capítulo se realiza un estudio experimental de la purificación de biodiesel libre de etanol mediante dos etapas de destilación molecular, la primera para separar el componente más liviano, es decir el glicerol libre, y la segunda para eliminar los componentes más pesados, es decir mono, di y triglicéridos. Se estudia el efecto de la temperatura de evaporación y la velocidad de agitación en las masas y concentraciones de glicerol libre, mono, di y triglicéridos en las corrientes de residuo y destilado. Se realiza un análisis estadístico de los resultados mediante análisis exploratorios de datos, análisis de varianza (ANOVA) y análisis de comparaciones múltiples.

Capítulo III: Simulación del proceso de purificación de biodiesel mediante destilación molecular

En este capítulo se realiza la adaptación de un programa, desarrollado anteriormente por el grupo de investigación, que implementa computacionalmente el modelado fenomenológico de la destilación molecular aplicada a mezclas de aceite esencial de limón, para su uso en la simulación de la primera etapa de destilación molecular de biodiesel. Se determinan las propiedades fisicoquímicas de la muestra a destilar, se simula la destilación y se presenta un análisis de la variación de diferentes propiedades en la película de líquido que se forma en el evaporador con las coordenadas axial y radial, se analizan los resultados obtenidos. Se presenta una comparación de los datos experimentales con la simulación a fin de validar el modelo.

Capítulo IV: Purificación de biodiesel mediante el empleo de membranas poliméricas de ultrafiltración

En este capítulo se estudia la aplicación de la tecnología de membranas en la purificación de biodiesel crudo y en el tratamiento del producto de la reacción de transesterificación sin necesidad de la etapa de decantación. Se describen los métodos de preparación, caracterización estructural y funcional de las membranas a emplear. Se presenta la caracterización estructural y funcional de las mismas por microscopía electrónica de barrido (SEM), medidas de ángulo de contacto, corte de peso molecular (MWCO), y porosimetría de desplazamiento líquido-líquido. Se estudia el comportamiento de las membranas preparadas frente a etanol y las muestras a tratar. Se analiza el flujo de permeado frente a las variaciones de presión, temperatura y porcentaje de agua adicionada. Se realiza el análisis e interpretación de los resultados mediante la aplicación del modelo de Hagen - Poiseuille.

Capítulo V: Conclusiones y metas futuras

Se resumen las conclusiones y los principales logros obtenidos en la ejecución de esta tesis, como así también las sugerencias y propuestas de metas futuras.

1.6. Referencias

1. Demirbas, A., *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(8): p. 2106-2116.
2. Minería, M.d.E.y. *Balance Energético Nacional*. 2014; Available from: <http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>.
3. Ackrill, R. and A. Kay, *The growth of biofuels in the 21st century: policy drivers and market challenges*. 2014: Springer.
4. Boehman, A.L., *Biodiesel production and processing*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(10): p. 1057-1058.
5. Mendow, G., N.S. Veizaga, and C.A. Querini, *Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst*. Bioresour Technology, 2011. **102**(11): p. 6385-91.
6. Živković, S.B., et al., *Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. **79**: p. 222-247.
7. Chisti, Y., *Biodiesel from microalgae*. Biotechnol Adv, 2007. **25**(3): p. 294-306.
8. Encinar, J.M., J.F. González, and A. Rodríguez-Reinares, *Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(5): p. 513-522.
9. Retana, I. and J. Bonilla, *Transferencia tecnológica sobre las ventajas y desventajas de la utilización del biodiesel*. Trabajo final, Instituto Nacional de Aprendizaje: Núcleo Mecánica de Vehículos, San José, 2008.
10. Freedman, B., E. Pryde, and T. Mounts, *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1984. **61**(10): p. 1638-1643.
11. Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, *Transesterification kinetics of soybean oil I*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1986. **63**(10): p. 1375-1380.

12. Secretariat, R., *RENEWABLES 2015 - GLOBAL STATUS REPORT*. 2014, REN21: Paris.
13. OECD/FAO, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025*. OECD Publishing.
14. Chidiak, M., et al., *Informe Final Sostenibilidad de Biocombustibles e Indicadores GBEP: Un análisis de su relevancia y aplicabilidad en Argentina*. Buenos Aires, Centro de IDEAS, UNSAM, 2012.
15. Jorge A Hilbert, R.S., Martín López Amorós, *Produccion de biodiesel a partir de ac de soja: Contexto y Evolución Reciente*. 2012, Buenos Aires: Ediciones INTA - GESyC.
16. Minería, M.d.E.y. *Estadísticas de Biocombustibles*. 2017; Available from: <http://www.energia.gob.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=4008>.
17. Castro, P., J. Coello, and L. Castillo, *Opciones para la producción y uso del biodiesel en el Perú*. 2007: Soluciones Prácticas.
18. Sheehan, J., et al., *An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles*. 2000, National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).
19. Beer, T., et al., *Comparison of transport fuels*. FINAL REPORT (EV45A/2/F3C) to the Australian Greenhouse Office on the stage, 2001. **2**.
20. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*. Bioresource technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.
21. Yusuf, N.N.A.N., S.K. Kamarudin, and Z. Yaakub, *Overview on the current trends in biodiesel production*. Energy Conversion and Management, 2011. **52**(7): p. 2741-2751.
22. Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresour Technol, 2004. **92**(3): p. 297-305.
23. Reyero, I., et al., *Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel*. Fuel Processing Technology, 2015. **129**: p. 147-155.

24. Sánchez, B.S., et al., *Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions*. Fuel Processing Technology, 2015. **131**: p. 29-35.
25. Alegría, A., et al., *Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **160-161**: p. 743-756.
26. Lemoine, G. and R.W. Thompson, *A preliminary study of acid catalyzed transesterification of a Jatropha-like bio-oil*. Biomass and Bioenergy, 2014. **69**: p. 169-174.
27. Kouzu, M., et al., *Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production*. Fuel, 2008. **87**(12): p. 2798-2806.
28. Semwal, S., et al., *Biodiesel production using heterogeneous catalysts*. Bioresour Technol, 2011. **102**(3): p. 2151-61.
29. Degirmenbasi, N., et al., *Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles*. Fuel, 2015. **153**: p. 620-627.
30. Shao, P., et al., *Analysis of immobilized Candida rugosa lipase catalyzed preparation of biodiesel from rapeseed soapstock*. Food and Bioproducts Processing, 2008. **86**(4): p. 283-289.
31. Seong, P.J., et al., *Enzymatic coproduction of biodiesel and glycerol carbonate from soybean oil and dimethyl carbonate*. Enzyme Microb Technol, 2011. **48**(6-7): p. 505-9.
32. Machado, A.B., et al., *Liquid-liquid equilibria in ternary and quaternary systems present in biodiesel production from soybean oil at (298.2 and 333.2) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. **57**(5): p. 1417-1422.
33. Leung, D.Y.C., X. Wu, and M.K.H. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
34. Liew, W.H., M.H. Hassim, and D.K.S. Ng, *Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production*. Journal of Cleaner Production, 2014. **71**: p. 11-29.

35. Balat, M., H. Balat, and C. Öz, *Progress in bioethanol processing*. Progress in Energy and Combustion Science, 2008. **34**(5): p. 551-573.
36. Clark, S., et al., *Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1984. **61**(10): p. 1632-1638.
37. Makareviciene, V. and P. Janulis, *Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester*. Renewable Energy, 2003. **28**(15): p. 2395-2403.
38. Liu, X., et al., *Liquid–liquid equilibrium for systems of (fatty acid ethyl esters+ ethanol+ soybean oil and fatty acid ethyl esters+ ethanol+ glycerol)*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2008. **53**(2): p. 359-362.
39. Lee, M.-J., Y.-C. Lo, and H.-M. Lin, *Liquid–liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol*. Fluid Phase Equilibria, 2010. **299**(2): p. 180-190.
40. Mazutti, M.A., et al., *Thermophysical properties of biodiesel and related systems: (Liquid+liquid) equilibrium data for soybean biodiesel*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013. **58**: p. 83-94.
41. Bouaid, A., M. Martinez, and J. Aracil, *Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study*. Bioresour Technol, 2009. **100**(7): p. 2234-9.
42. Eze, V.C., A.P. Harvey, and A.N. Phan, *Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions*. Fuel, 2015. **140**: p. 724-730.
43. Soares, C.M., et al., *Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior*. Fuel, 2010. **89**(12): p. 3725-3729.
44. Mendow, G., et al., *Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol*. Bioresour Technology, 2011. **102**(22): p. 10407-13.
45. Uthman, H. and A. Abdulkareem, *The Production and Characterization of Ethyl Ester (Biodiesel) from Waste Vegetable Oil as Alternative to Petro Diesel*. Energy

- Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014. **36**(19): p. 2135-2141.
46. EN, *DIN EN 14214*. 2003.
47. *ASTM D6751-15ce1, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*. 2015, ASTM International: West Conshohocken, PA.
48. Demirbaş, A., *Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils*. Fuel, 1998. **77**(9-10): p. 1117-1120.
49. Atadashi, I.M., M.K. Aroua, and A.A. Aziz, *Biodiesel separation and purification: A review*. Renewable Energy, 2011. **36**(2): p. 437-443.
50. J. Van Gerpen, B.S., and R. Pruszko, *Biodiesel production technology*. 2004, National Renewable Energy Laboratory: 1617 Cole Boulevard, Golden, Colorado.
51. Joel Schumacher, M.S., *Small Scale. Biodiesel Production. An Overview*, in *Agricultural Marketing Policy Center*. 2007, Montana State University: Bozeman, MT 59717-2920
52. Cernoch, M., M. Hajek, and F. Skopal, *Ethanolysis of rapeseed oil - distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases*. Bioresour Technol, 2010. **101**(7): p. 2071-5.
53. Stojković, I.J., et al., *Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **32**: p. 1-15.
54. Cao, P., et al., *Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production*. Industrial & engineering chemistry research, 2007. **46**(1): p. 52-58.
55. Berrios, M. and R.L. Skelton, *Comparison of purification methods for biodiesel*. Chemical Engineering Journal, 2008. **144**(3): p. 459-465.
56. Knothe, G., *Analyzing biodiesel: standards and other methods*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006. **83**(10): p. 823-833.

57. Demirbaş, A. and H. Kara, *New options for conversion of vegetable oils to alternative fuels*. Energy Sources, Part A, 2006. **28**(7): p. 619-626.
58. Sinha, S., A.K. Agarwal, and S. Garg, *Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(5): p. 1248-1257.
59. Predojević, Z.J., *The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps*. Fuel, 2008. **87**(17-18): p. 3522-3528.
60. Domingos, A.K., et al., *Optimization of the ethanolysis of Raphanus sativus (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology*. Bioresour Technol, 2008. **99**(6): p. 1837-45.
61. Bertram, B., C. Abrams, and B.S. Cooke, *Purification of biodiesel with adsorbent materials*. 2009, Google Patents.
62. Brunschwig, C., W. Moussavou, and J. Blin, *Use of bioethanol for biodiesel production*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2): p. 283-301.
63. Kucek, K.T., et al., *Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. **84**(4): p. 385-392.
64. Atadashi, I.M., et al., *Refining technologies for the purification of crude biodiesel*. Applied Energy, 2011. **88**(12): p. 4239-4251.
65. Dube, M.A., A.Y. Tremblay, and J. Liu, *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresour Technol, 2007. **98**(3): p. 639-47.
66. Batistella, C. and M.W. Maciel, *Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film*. Computers & chemical engineering, 1996. **20**: p. S19-S24.
67. Martins, P.F., *Implantação das metodologias de caracterização e estudo da remoção de ácidos graxos livres dos destilados desodorizados de óleos vegetais por meio da destilação molecular*. 2005.

68. Hickman, K., *High-vacuum Short-path Distillation-A Review*. Chemical Reviews, 1944. **34**(1): p. 51-106.
69. Batistella, C.B., *Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo*, in *Facultad de Ingeniería Química*. 1996, UNICAMP: Campinas.
70. Zuñiga Liñan, L., et al., *Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15K+*. Chemical Engineering Research and Design, 2012. **90**(2): p. 243-258.
71. Fregolente, P.B., et al., *Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation*. Appl Biochem Biotechnol, 2010. **160**(7): p. 1879-87.
72. Yeoh, C.M., et al., *Molecular distillation and characterization of diacylglycerol-enriched palm olein*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014. **116**(12): p. 1654-1663.
73. Zhang, G., J. Liu, and Y. Liu, *Concentration of omega-3 polyunsaturated fatty acids from oil of Schizochytrium limacinum by molecular distillation: optimization of technological conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(10): p. 3918-3925.
74. Zhu, Q., et al., *A two-stage enzymatic process for synthesis of extremely pure high oleic glycerol monooleate*. Enzyme Microb Technol, 2011. **48**(2): p. 143-7.
75. Xu, X., et al., *Purification and deodorization of structured lipids by short path distillation*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2002. **104**(11): p. 745-755.
76. Fregolente, P.B.L., *Obtenção de monoacilglicerol de alta concentração através de glicerólise enzimática e destilação molecular*. 2010.
77. Martins, P.F., *IMPLANTAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DOS DESTILADOS DESODORIZADOS DE ÓLEOS VEGETAIS POR MEIO DA DESTILAÇÃO*

- MOLECULAR*, in *Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química*. 2005, Campinas - São Paulo: Campinas - São Paulo.
78. Equipment, M.V.M.D.S. *Industrial Advantages of Myers Stills*. 2017; Available from:<http://www.myers-vacuum.com/update15/vacuum-stills/industrial-advantages-of-myers-high-vacuum-stills/>.
79. GmbH, U., *Applications of UIC*. 2017.
80. Langmuir, I., *The vapor pressure of metallic tungsten*. *Physical review*, 1913. **2**(5): p. 329.
81. Rees, G., *Medium vacuum centrifugal molecular distillation in the isolation of high-boiling and heat-sensitive compounds—I. Siloxanes*. *Vacuum*, 1973. **23**(1): p. 5-8.
82. Rees, G., *Centrifugal molecular distillation—I: Fluid dynamics, heat transfer and surface evaporation*. *Chemical Engineering Science*, 1980. **35**(4): p. 837-840.
83. Rocha, E.R.L., *Valoração de frações pesadas de petróleo utilizando protótipo nacional de destilador molecular*. 2013.
84. Olmedo, R., V. Nepote, and N.R. Grosso, *Antioxidant activity of fractions from oregano essential oils obtained by molecular distillation*. *Food Chem*, 2014. **156**: p. 212-9.
85. N. E. Rodríguez, M.A.M., *Influencia de la velocidad de rotación en la destilación molecular de biodiesel*, in *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química - CAIQ2015*. 2015: Buenos Aires.
86. Chen, F., et al., *Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analyzed using response surface methodology*. *Journal of Food Engineering*, 2005. **70**(1): p. 47-53.
87. Martinello, M. and M. Pramparo, *Poder antioxidante de extractos de romero concentrados por destilación molecular*. *Información tecnológica*, 2005. **16**(5): p. 17-20.

88. Nagao, T., et al., *Improvement of a process for purification of tocopherols and sterols from soybean oil deodorizer distillate*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2005. **37**(1): p. 56-62.
89. Jiang, S.T., et al., *Molecular Distillation for recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapeseed Oil Deodoriser Distillate*. Biosystems Engineering, 2006. **93**(4): p. 383-391.
90. Martins, P.F., et al., *Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process*. Separation and Purification Technology, 2006. **48**(1): p. 78-84.
91. Posada, L.R., et al., *Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation*. Separation and Purification Technology, 2007. **57**(2): p. 220-229.
92. Shao, P., S.T. Jiang, and Y.J. Ying, *Optimization of Molecular Distillation for Recovery of Tocopherol from Rapeseed Oil Deodorizer Distillate Using Response Surface and Artificial Neural Network Models*. Food and Bioproducts Processing, 2007. **85**(2): p. 85-92.
93. Fregolente, L.V., et al., *Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 2007. **85**(11): p. 1524-1528.
94. Solaesa, A.G., et al., *Production and concentration of monoacylglycerols rich in omega-3 polyunsaturated fatty acids by enzymatic glycerolysis and molecular distillation*. Food Chem, 2016. **190**: p. 960-967.
95. Compton, D.L., et al., *Purification of 1,2-diacylglycerols from vegetable oils: Comparison of molecular distillation and liquid CO₂ extraction*. Industrial Crops and Products, 2008. **28**(2): p. 113-121.
96. Wang, Y., et al., *Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation*. Separation and Purification Technology, 2010. **75**(2): p. 114-120.

97. Cvangros, J., *Physical refining of edible oils*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995. **72**(10): p. 1193-1196.
98. Martinello, M., G. Hecker, and M.d. Carmen Pramparo, *Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology*. Journal of Food Engineering, 2007. **81**(1): p. 60-64.
99. Šimon, P. and J. Cvengroš, *Thermooxidative stability of vegetable oils refined by steam vacuum distillation and by molecular distillation*. European journal of lipid science and technology, 2010. **112**(11): p. 1236-1240.
100. Tovar, L.P., et al., *Factorial design applied to concentrate bioactive component of Cymbopogon citratus essential oil using short path distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(2): p. 239-244.
101. Martins, P.F., et al., *Short path evaporation for methyl chavicol enrichment from basil essential oil*. Separation and Purification Technology, 2012. **87**: p. 71-78.
102. Martinello, M.A., C.L. Pagliero, and C.A. Allevi, *Deterpenation of Orange Essential Oil by Molecular Distillation*. 2015.
103. Shao, P., et al., *Process optimisation for the production of biodiesel from rapeseed soapstock by a novel method of short path distillation*. Biosystems Engineering, 2009. **102**(3): p. 285-290.
104. Garnica, J.A.G., Nívea de Lima Da Silva, and M. R. Wolf Maciel, *Production and purification of biodiesel and glycerine, since vegetal oils and kinetic of vegetal oils transesterification reaction for wasted frying oil*. Chemical Engineering Transactions, 2009. **17**: p. 433-438.
105. Natalia E. Rodríguez, M.A.M. *Purificación de Biodiesel mediante destilación molecular a escala laboratorio*. in *II Congreso Argentino de Ingeniería - CADI 2014*. 2014. San Miguel de Tucumán.
106. Tovar, L.P., et al., *Short-Path-Distillation Process of Lemongrass Essential Oil: Physicochemical Characterization and Assessment Quality of the Distillate and the*

- Residue Products*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(13): p. 8185-8194.
107. Perini, J.F., et al., *Fractioning of orange (Citrus sinensis L.) essential oil using vacuum fractional distillation*. Separation Science and Technology, 2017. **52**(8): p. 1397-1403.
108. Santamaria, M.R., *Industria alimentaria. Tecnologías emergentes*. Vol. 164. 2005: Univ. Politèc. de Catalunya.
109. Cui, Z. and H. Muralidhara, *Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*. 2010: Elsevier.
110. Marchese, J., *Membranas. Procesos con membranas*. Serie manuales de estudio. 1995, San Luis, Argentina.: Editorial Universitaria San Luis de la Universidad Nacional de San Luis.
111. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Second edition ed. 1996, Dordrecht-Boston-Londres: Kluwer Academic Publishers.
112. Tres, M.V., et al., *Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes*. Journal of Membrane Science, 2009. **333**(1-2): p. 141-146.
113. Firman, L.R., *OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACION APLICADO A SEPARACIONES DE INTERES EN LA INDUSTRIA OLEAGINOSA*, in *Facultad de Ingeniería*. 2014, Universidad Nacional de Río Cuarto: Río Cuarto.
114. de Morais Coutinho, C., et al., *State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review*. Food Research International, 2009. **42**(5-6): p. 536-550.
115. Reis, M.H.M. and V.L. Cardoso, *Biodiesel production and purification using membrane technology*. 2016: p. 289-307.
116. Shuit, S.H., et al., *Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review*. Biotechnol Adv, 2012. **30**(6): p. 1364-80.

117. Cheng, L.-H., et al., *Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–FAME–MeOH*. Journal of Membrane Science, 2009. **330**(1-2): p. 156-165.
118. Wang, Y., et al., *Refining of biodiesel by ceramic membrane separation*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(3): p. 422-427.
119. Saleh, J., M.A. Dubé, and A.Y. Tremblay, *Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(7): p. 1305-1310.
120. Alves, M.J., et al., *Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes*. Renewable Energy, 2013. **58**: p. 15-20.
121. Torres, J.J., et al., *Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol*. Journal of Cleaner Production, 2017. **141**: p. 641-647.
122. Gomes, M.C.S., P.A. Arroyo, and N.C. Pereira, *Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology*. Journal of Membrane Science, 2013. **431**: p. 28-36.
123. Gomes, M.C.S., P.A. Arroyo, and N.C. Pereira, *Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration*. Journal of Membrane Science, 2015. **496**: p. 242-249.
124. Gomes, M.C.S., N.C. Pereira, and S.T.D.d. Barros, *Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **352**(1-2): p. 271-276.
125. Natalia Evelin Rodriguez; Juan José Torres, N.A.O., José Marchese, Cecilia Pagliero, *Application of a composite ultrafiltration membrane for biodiesel purification*. Materia, 2017.
126. Othman, R., et al., *Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production*. Journal of Membrane Science, 2010. **348**(1-2): p. 287-297.
127. Saleh, J., A.Y. Tremblay, and M.A. Dubé, *Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology*. Fuel, 2010. **89**(9): p. 2260-2266.

128. Shi, W., et al., *Continuous esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: experimental and kinetic studies*. *Bioresour Technol*, 2013. **129**: p. 100-7.
129. Atadashi, I.M., et al., *Crude biodiesel refining using membrane ultra-filtration process: An environmentally benign process*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015. **24**(4): p. 383-396.
130. Yusefi, M.G., A. Rahimpour, and H. Mehdipour, *Hydrophobic modification of PVDF membranes for biodiesel purification*. *Biofuels*, 2016. **7**(3): p. 263-270.

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

2.1. Introducción

En este capítulo se estudia la performance de la destilación molecular aplicada a la purificación de biodiesel libre de etanol (FAEE de laboratorio, obtenido a partir de aceite semirrefinado de soja y etanol). Para esto se aplican dos etapas de purificación, en la primera etapa el objetivo es separar el componente más liviano, es decir el glicerol libre, mientras que en la segunda etapa se requiere eliminar los componentes más pesados, es decir mono, di y triglicéridos. Se evalúa la influencia de dos condiciones operativas, temperatura de evaporador y velocidad del rotor, sobre la concentración de glicerol libre, mono, di y triglicéridos en las corrientes de destilado y residuo. Además, se realiza un análisis exploratorio de los datos, un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de comparaciones múltiples, con el fin de corroborar el nivel de significancia de los resultados obtenidos en forma experimental. Previo al análisis estadístico, se brindan los conceptos fundamentales para su interpretación.

2.2. Materiales y métodos

Para los ensayos de destilación se sintetizó biodiesel en el laboratorio mediante la transesterificación alcalina de aceite de soja semirrefinado con etanol. El producto de reacción se separó en dos fases por decantación, la fase superior, rica en FAEE, se sometió a una destilación con vacío para eliminar los restos de etanol. Posteriormente, se separó por decantación el glicerol que precipita debido a la eliminación de etanol, la fase resultante, rica en ésteres, se emplea en las experiencias de destilación.

2.2.1. Síntesis y caracterización de biodiesel

Materiales

El aceite de soja semirrefinado fue provisto por una industria aceitera de la región. El alcohol fue etanol anhidro al 99,5% de la marca Biopack. Como catalizador se empleó hidróxido de sodio en lentejas de Cicarelli. La medición de glicerol libre (GL), mono, di y triglicéridos (MG, DG y TG) se realizó por cromatografía gaseosa, según la Norma ASTM D 6584 – 00 para lo cual se utilizaron los siguientes materiales: n-Heptane grado reactivo como solvente, N-methyl-n-trimethylsilyltrifluoroacetamide (MSTFA) grado reactivo como derivatizante, Glicerina, 1 mono [cis-9-octadecenoyl]-rac-glycerol (monooleína),

1,3-Di [cis-octadecenoyl] glycerol (dioleína), y 1,2,3-Tri [cis-octadecenoyl] glycerol (trioleína), como compuestos de referencia, (S) – (-) – 1,2,4-Butanetriol como estándar interno 1, 1,2,3-Tridecanolyglycerol (tricaprina) como estándar interno 2, piridina grado reactivo como solvente en la preparación de los estándares de calibración y gases para el cromatógrafo: hidrógeno de alta pureza como gas carrier y aire e hidrógeno en el detector de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés).

Equipamiento

Para disolver el catalizador en el alcohol se utilizó un sistema compuesto por un erlenmeyer, una platina calefactora con agitación y un tubo refrigerante (Figura II-1). Para llevar a cabo la reacción de transesterificación se empleó un reactor agitado de reflujo con control de temperatura, compuesto por: una platina calefactora con agitación magnética y vaina termostática, un tubo refrigerante y un balón de dos bocas (en una boca se conecta el tubo refrigerante para evitar pérdidas de componentes volátiles y en la otra una vaina termostática para mantener la temperatura en el valor seteado) (Figura II-2).



Figura II-1. Equipo para disolución del catalizador en alcohol.



Figura II-2. Reactor agitado de reflujo con control de temperatura.

Para separar el producto de reacción en dos fases: biodiesel crudo (fase rica en FAEE) y glicerol, se empleó una ampolla de decantación (Figura II-3).



Figura II-3. Ampolla de decantación, fracción superior: biodiesel, fracción inferior: glicerol.

Para la extracción del excedente de alcohol en el biodiesel crudo se utilizó un equipo de evaporación rotativo o rotavapor. En la determinación de GL, MG, DG y TG por cromatografía gaseosa según la Norma ASTM D 6584 – 00 se utilizó un cromatógrafo gaseoso Perckin Elmer modelo Clarus 580 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna Agilent de 15x0,32x0,45 (L (mm) x DI (mm) x DE (mm)) con fase estacionaria Select Biodiesel Glycerides + RG, una balanza de precisión, viales para preparar la muestra, microjeringas de 50, 100 y 500 μL , micropipeta P1000, micro jeringa de 1 μl para la inyección (diámetro externo de la aguja 0,47mm para inyección on column), vasos de precipitado, jeringa de vidrio y probeta de 10ml.

Reacción

Se coloca el aceite en el balón y se calienta hasta la temperatura de reacción. Por otro lado, en un erlenmeyer se disuelve el hidróxido de sodio en etanol, que una vez disuelto se incorpora al balón con el aceite precalentado y comienza la reacción. Las condiciones de reacción se basaron en el análisis del trabajo de Mendow [1], siendo la temperatura de 55°C, el tiempo de reacción de 3 horas y las proporciones de reactivos y catalizador: 25% v/v de etanol (relación molar aceite-etanol 1:5), 1% p/p de hidróxido de sodio (referido al peso de aceite). Una vez terminada la reacción, la mezcla se coloca en una ampolla de decantación y se la deja reposar por 24 horas, finalmente se separa la fase inferior

(glicerol), de la superior (biodiesel crudo). Se realizaron varias síntesis empleando 250g de aceite cada una para obtener la cantidad de biodiesel necesario para el estudio del proceso de destilación molecular. Un esquema del proceso de síntesis de biodiesel se muestra en la Figura II-4.

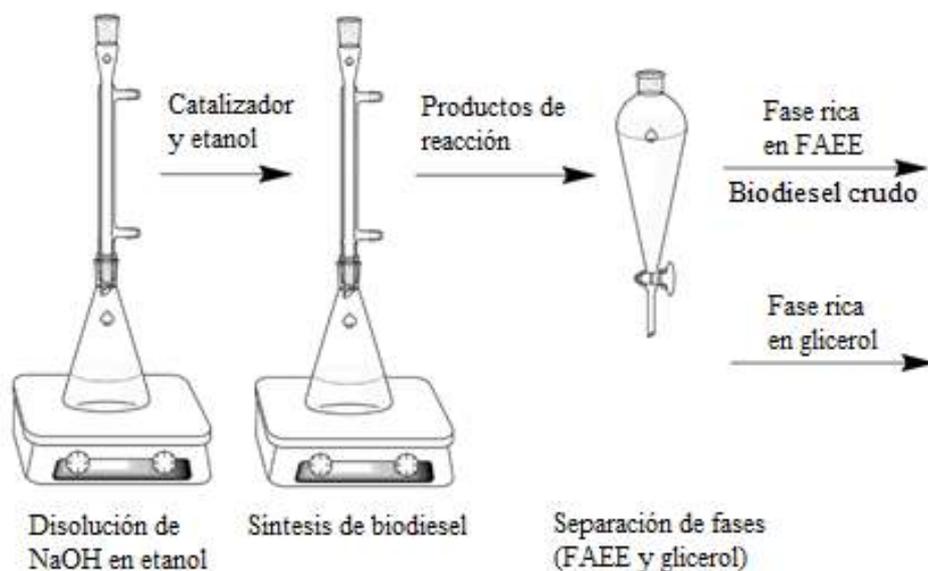


Figura II-4. Esquema de producción de biodiesel.

Caracterización de muestras

Para determinar el contenido de GL, MG, DG y TG en las corrientes de residuo, destilado y alimentación se empleó el método establecido por la Norma Internacional ASTM, D 6584 – 00. Dicho procedimiento se detalla en el Anexo A.

2.2.1. Experiencias de destilación molecular

Equipamiento

Para el desarrollo de las experiencias de destilación se empleó un destilador molecular de película descendente agitada KDL4 de UIC GmbH (Alemania) con una capacidad de procesamiento de hasta 3 kg/h. El mismo está compuesto por un evaporador externo de película descendente (área: 4 dm²) y un condensador interno (área: 2 dm²). Para la alimentación el equipo cuenta con un recipiente provisto de camisa calefactora y de una válvula manual para la regulación de caudal. La recolección del destilado y del residuo se realiza en balones de vidrio. El sistema de vacío se compone de una bomba mecánica y una bomba difusora, aunque para las experiencias desarrolladas en esta tesis sólo se utilizó la

bomba mecánica, teniendo en cuenta los niveles de vacío requeridos. En la Figura II-5 se muestra una fotografía del equipo completo (cuerpo principal del destilador más equipos auxiliares).



Figura II-5. Destilador molecular KDLA con sus equipos auxiliares.

Destilación de biodiesel

El biodiesel crudo contiene además de los etil ésteres, restos de etanol, GL, y glicéridos (TG, DG y MG) que no reaccionaron. Las temperaturas de ebullición de estos componentes son: biodiesel (ésteres éflicos del aceite de soja), 355°C [2]; GL, 290°C [3]; TG (aceite de soja), del orden de los 400°C; etanol 78,4°C y la de los MG y DG intermedia entre el biodiesel y los triglicéridos.

El etanol, de muy bajo punto de ebullición en comparación con los demás componentes, se separa en un evaporador rotativo. La separación de los demás componentes se lleva a cabo en dos etapas de destilación molecular: en la primera el objetivo es separar el GL y en la segunda los componentes más pesados, es decir MG, DG y TG. En la Figura II-6 se muestran los compuestos a separar con sus temperaturas de ebullición y forma de

separación, mientras que en la Figura II-7 se muestra un diagrama de bloques del proceso propuesto.

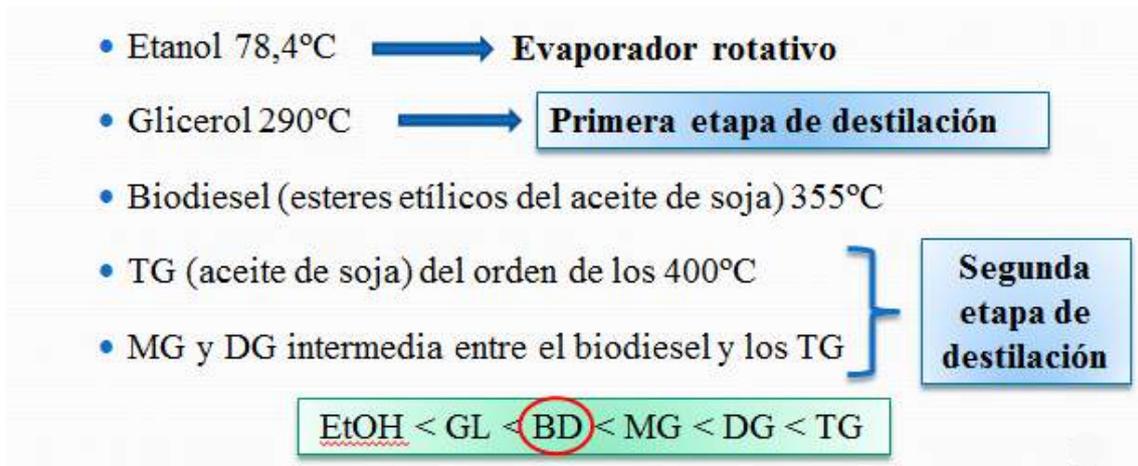


Figura II-6: Compuestos a separar con sus temperaturas de ebullición y forma propuesta de separación.

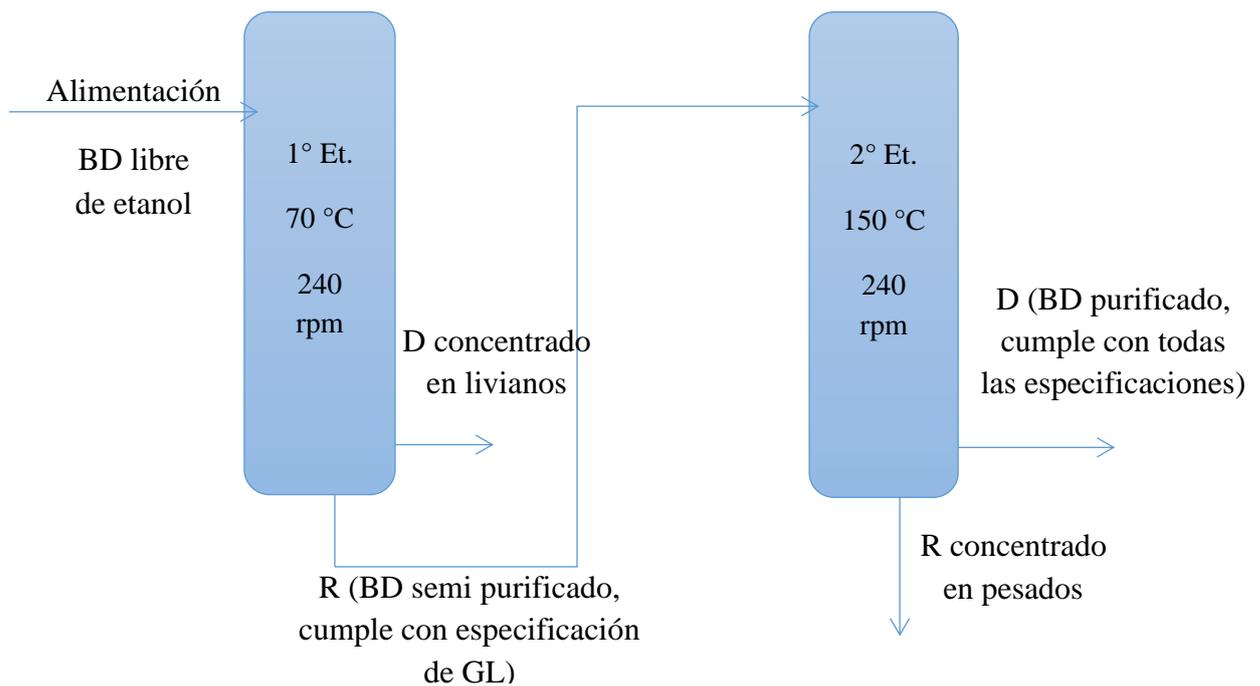


Figura II-7: Esquema del proceso de purificación con destilación molecular propuesto.

Las condiciones operativas de la destilación molecular son: presión, temperatura de alimentación, de condensación, de evaporación, caudal de alimentación y velocidad de agitación. Trabajos preliminares muestran que las variables más influyentes en la cantidad y composición de los productos obtenidos por destilación molecular son en primer lugar la

temperatura del evaporador y en segundo lugar el tiempo de residencia, el cual depende del caudal de alimentación y de la velocidad del rotor [4, 5]. En esta tesis se estudia el efecto de la temperatura de evaporación y de la velocidad del rotor, con valores fijos de las demás condiciones operativas.

Dadas las características de la muestra y los pocos antecedentes en el tema resulta complicado definir los rangos de temperatura y de velocidad de agitación de la destilación de biodiesel para llevar a cabo un diseño de experiencias del tipo factorial. Por este motivo, se comienza el estudio con un análisis preliminar mediante dos diseños de experiencias completamente aleatorizados de un factor para las condiciones operativas: temperatura del evaporador (TE) y velocidad de agitación (V). Posteriormente, una vez definido un rango adecuado para TE y V se procede a realizar un diseño factorial por el cual se estudia en forma simultánea el efecto de ambas variables y su interacción. Por último, en base al análisis de los tres estudios, se realizan experiencias de la segunda etapa de destilación. A continuación se detallan los estudios realizados.

- *Primer estudio: Diseño de experiencias con un factor: temperatura del evaporador*

En el primer estudio se eligió como variable independiente la temperatura del evaporador (TE). Las variables dependientes estudiadas fueron la masa de residuo, la masa de destilado y la concentración de GL, MG, DG y TG en las corrientes de destilado y residuo. En este primer set de experiencias se fijaron tres niveles de temperatura de evaporación $TE_1 = 150\text{ °C}$, $TE_2 = 100\text{ °C}$ y $TE_3 = 70\text{ °C}$. El resto de las condiciones operativas se mantuvieron fijas para todas las experiencias: flujo de alimentación: 1ml/min, temperatura de alimentación: 60 °C; temperatura de condensación: 20 °C; presión de trabajo: 0,4 mbar y velocidad del rotor: 450 rpm. En todos los casos el tiempo total de la operación fue de 100 minutos, lo implica una cantidad total alimentada de 100 ml. La operación se realiza en estado estacionario. Los ensayos fueron realizados por duplicado.

Se trata de un diseño de experiencias completamente aleatorizado de un factor con tres niveles para TE. Se quiere verificar la siguiente hipótesis científica: la temperatura de evaporación tiene un efecto estadísticamente significativo en las medias de las variables dependientes estudiadas: masa de residuo, masa de destilado y concentración de GL, MG, DG y TG en ambas corrientes. Se realiza un análisis exploratorio de los datos, se obtienen las medidas de resumen (media, desvío estándar, error estándar, valor mínimo y valor

máximo) y los gráficos de caja y bigote para cada variable respuesta. Se considera que las diferencias de la variable dependiente en los distintos niveles del factor estudiado son significativas cuando no hay superposición de los gráficos de caja y bigote y se observa además una cierta tendencia.

- *Segundo estudio: Diseño de experiencias con un factor: velocidad del rotor*

El segundo estudio se realizó tomando como variable independiente la velocidad del rotor (V), variable que está directamente relacionada con el caudal de alimentación en el sentido de que ambas afectan al tiempo de residencia del material. Se optó por la velocidad del rotor en lugar del caudal de alimentación debido a que en el equipo no se dispone de válvula de control automático para el flujo de alimentación, mientras que la velocidad puede mantenerse constante durante toda la operación y por lo tanto reducir el error experimental. Las variables dependientes estudiadas fueron, al igual que en el caso anterior, la masa de residuo, la masa de destilado y la concentración de GL, MG, DG y TG en las corrientes de destilado y de residuo. En este segundo set de experiencias la temperatura de evaporación se mantuvo en $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor que resultó más adecuado según el primer análisis (ver sección 2.4.1.1). Se fijaron tres niveles de la variable independiente, $V_1 = 240$, $V_2 = 630$ y $V_3 = 450$. Los valores de las demás condiciones operativas se mantuvieron iguales a los del primer estudio.

El segundo estudio nuevamente se trata de un diseño de experiencias completamente aleatorizado de un factor con tres niveles $V_1 = 240$, $V_2 = 630$ y $V_3 = 450$., a una temperatura de evaporador fija de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se quiere verificar la siguiente hipótesis científica: la velocidad del rotor tiene un efecto estadísticamente significativo en las medias de las variables dependientes estudiadas: masa de residuo, masa de destilado, concentración de GL, MG, DG y TG en ambas corrientes. Para ello se realiza un análisis exploratorio de los datos al igual que en el primer estudio.

- *Tercer estudio: Diseño factorial de experiencias con dos factores: temperatura del evaporador y velocidad del rotor*

Una vez encontrados rangos de TE y V adecuados, se realizó un tercer estudio tomando simultáneamente como variables independientes la temperatura del evaporador y la velocidad del rotor, el objetivo principal en este estudio es corroborar mediante un análisis de varianza (ANOVA) las conclusiones obtenidas anteriormente y verificar que no hay

interacción entre los efectos de los tratamientos. Se espera que el efecto de interacción no sea significativo, ya que hay antecedentes que muestran que el efecto de interacción entre el tiempo de residencia y la temperatura del evaporador para otras materias primas no es significativo [6]. Las variables dependientes estudiadas nuevamente fueron la masa de residuo, la masa de destilado y la concentración de GL, MG, DG y TG en las corrientes de destilado y de residuo. Se fijaron tres niveles para la temperatura de evaporación $TE_1 = 150^\circ\text{C}$, $TE_2 = 100^\circ\text{C}$ y $TE_3 = 70^\circ\text{C}$ (los mismos que para el primer estudio), y dos niveles para la velocidad del rotor, $V_1 = 240$ y $V_2 = 450$. El resto de las variables operativas se mantuvieron constantes en los mismos valores que en el primer análisis.

Este se trata de un diseño de experiencias completamente aleatorizado del tipo factorial con dos factores, TE y V, tres niveles para TE y dos para V, obteniéndose un total de 6 tratamientos. Se quiere verificar las siguientes hipótesis científicas: las variables temperatura del evaporador y la velocidad del rotor y su interacción tienen un efecto estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 99% en las medias de las variables dependientes estudiadas: masa de residuo, masa de destilado, concentración de GL, MG, DG y TG en ambas corrientes.

- *Segunda etapa de destilación*

Analizando los datos obtenidos de las experiencias anteriores se obtienen las condiciones más adecuadas para la eliminación del componente más liviano, GL (ver sección 2.4.3.1.). Se realizan varias experiencias a las mejores condiciones encontradas hasta obtener suficiente cantidad de materia prima para luego realizar experiencias de la segunda etapa.

2.3. Análisis estadístico

Para el estudio de los resultados experimentales se realizan análisis exploratorios de los datos, análisis de varianza (ANOVA) y análisis de comparaciones múltiples. Previo al análisis estadístico se brindan los conceptos fundamentales para la interpretación de los análisis realizados.

2.3.1. Modelo estadístico para el ANOVA

Para verificar las hipótesis planteadas en el tercer estudio se realiza un análisis de la varianza (ANOVA, Analysis of Variance según terminología inglesa). El modelo estadístico para un diseño factorial completamente aleatorizado con dos factores A y B es:

$$\mu_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha * \beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \begin{cases} i = 1, \dots, a \\ j = 1, \dots, b \\ k = 1, \dots, n \end{cases}$$

Siendo μ_{ijk} la respuesta u observación cuando el factor A tiene el nivel i-ésimo, y el factor B tiene el nivel j-ésimo, en la réplica k-ésima, μ la media global, α_i el efecto del nivel i-ésimo del factor o tratamiento A, β_j el efecto del nivel j-ésimo del factor o tratamiento B, $(\alpha * \beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre α_i y β_j , ε_{ijk} es un componente del error aleatorio, a el número de niveles del factor A, b el número de niveles del factor B y n el número de réplicas por tratamiento (cuando hay más de un factor cada tratamiento está dado por una combinación de los factores A y B).

Las hipótesis estadísticas a comprobar son:

- 1- No hay efecto del tratamiento A:

$$H_0: \alpha_i = 0 \quad \forall i$$

$$H_1: \alpha_i \neq 0 \quad \text{para algun } i$$

- 2- No hay efecto del tratamiento B:

$$H_0: \beta_j = 0 \quad \forall j$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \quad \text{para algun } j$$

- 3- No hay efecto de interacción:

$$H_0: (\alpha * \beta)_{ij} = 0 \quad \forall i, j$$

$$H_1: (\alpha * \beta)_{ij} \neq 0 \quad \text{para algun } i, j$$

A continuación, se muestran los modelos estadísticos para las variables dependientes estudiadas:

$$m^D_{ij} = m^D + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$GL^D_{ij} = GL^D + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$MG^D_{ij} = MG^D + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$DG^D_{ij} = DG^D + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$TG^D_{ij} = TG^D + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$m^R_{ij} = m^R + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$GL^R_{ij} = GL^R + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$MG^R_{ij} = MG^R + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$DG^R_{ij} = DG^R + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

$$TG^R_{ij} = TG^R + TE_i + V_j + \varepsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, 3. \\ j = 1, 2. \end{cases}$$

El diseño factorial es analizado como un modelo de efectos fijos, por lo cual las conclusiones obtenidas de los ANOVAs serán válidas únicamente para los niveles fijados de cada factor, no pudiendo generalizar las conclusiones para niveles no considerados de forma explícita.

Para el análisis estadístico se utiliza el programa InfoStat [7]. El nivel de significancia en todas las pruebas se establece en 0,01 ($\alpha = 0,01$), de tal forma que las conclusiones tengan un nivel de confianza del 99%.

2.3.2. Supuestos del ANOVA – Modelos estadísticos disponibles

El análisis de varianza es sensible a las propiedades estadísticas de los términos de error aleatorio del modelo lineal. Los supuestos tradicionales del ANOVA implican errores independientes, normalmente distribuidos y con varianzas homogéneas para todas las observaciones [8].

A partir de los residuos y sus transformaciones se puede verificar el cumplimiento de los supuestos de normalidad, homogeneidad de varianzas e independencia de los errores mediante pruebas gráficas y/o formales (pruebas de adecuación del modelo).

Por lo general, en la práctica, los supuestos del ANOVA no se cumplen con exactitud. En caso de que haya evidencia de faltas graves de cumplimiento de los supuestos, el modelo y/o la estrategia de análisis podrían no ser adecuados. En estos casos debe emplearse un modelo adecuado según que supuesto no se esté cumpliendo. En la Tabla II-1 se observan los modelos disponibles y los supuestos de cada uno.

Tabla II-1. Supuestos de los modelos estadísticos [9].

Supuestos	Modelos Lineales Generales (MLG) Año 1920-1930	Modelos Lineales Mixtos (MLM) Henderson Searle - Año 1950-1960	Modelos Lineales Generalizados (ML Generalizado) Mc Cullogh & Nedler - Año 1980	Modelos Lineales Generalizados Mixtos (MLGM) Año 2000 en adelante
Normalidad	Requiere	Requiere	No Requiere	No Requiere
Homogeneidad	Requiere	No Requiere	No Requiere	No Requiere
Independencia	Requiere	No Requiere	Requiere	No Requiere

- *Supuesto de Normalidad*

Seleccionando los residuos como variable de análisis, una de las técnicas más usadas es construir un Q-Q plot normal. Mediante esta técnica se obtiene un diagrama de dispersión de los residuos obtenidos versus los cuantiles teóricos de una distribución normal. Si los residuos son normales y no hay otros defectos del modelo, se alinearán sobre una recta a 45°. Además, InfoStat permite realizar una prueba de hipótesis sobre normalidad, la prueba de normalidad de Shapiro-Wilks modificado. Allí, seleccionando los residuos como variable de análisis se obtiene el estadístico W^* de Shapiro-Wilks modificado por Mahibbur y Govindarajulu (1997) [10]. Las hipótesis que se someten a prueba son: hipótesis nula (H_0): los residuos tienen distribución normal versus la hipótesis alternativa (H_1): los residuos no tienen distribución normal.

$$H_0: \varepsilon_{ij} \sim N(0, \sigma^2)$$

H_1 : los errores no siguen una distribución normal

El ANOVA y los procedimientos relacionados como comparaciones múltiples, son robustos respecto al supuesto de normalidad. Desviaciones moderadas en el ANOVA de efectos fijos no son motivo de gran preocupación. El modelo de efectos aleatorios se ve afectado en forma más severa por el incumplimiento del supuesto de normalidad.

- *Supuesto de Homogeneidad de varianzas*

Cuando los errores son homocedásticos (la varianza del error de la variable endógena o explicada se mantiene a lo largo de las observaciones), haciendo un gráfico de dispersión de residuos versus valores predichos se debe observar una nube de puntos sin patrón alguno (patrón aleatorio). Si el gráfico muestra estructura habrá indicios para sospechar sobre el cumplimiento del supuesto. Un patrón típico que indica falta de homogeneidad en las varianzas, se muestra en la Figura II-8. Además, ningún residuo estudentizado puede estar fuera del intervalo (-3; 3) y el 80% de los residuos debe estar comprendido entre en intervalo (-2; 2). Otra estrategia para la validación del supuesto de homocedasticidad para el factor tratamientos, es la prueba de Levene [11]. Si bien esta prueba fue desarrollada para diseños completamente aleatorizados (a una vía de clasificación), se puede extender su uso a modelos más complejos. La prueba consiste en realizar un análisis de la varianza usando como variable dependiente el valor absoluto de los residuos. Este análisis se debe realizar con un modelo a una vía de clasificación. Las hipótesis que se someten a prueba son: hipótesis nula (H_0): las varianzas de los errores son homogéneas versus la hipótesis alternativa (H_1): las varianzas de los errores no son homogéneas.

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_a^2$$

H_1 : *Al menos dos varianzas son distintas*

Si el p-valor del factor tratamiento de este ANOVA es menor al valor de significación nominal se rechaza la hipótesis de varianzas homogéneas, caso contrario el supuesto de igualdad de varianzas puede ser sostenido. InfoStat no tiene implementada esta prueba como tal en la sección de las pruebas de hipótesis, pero se puede construir fácilmente ya que se pueden guardar automáticamente los valores absolutos de los residuos.

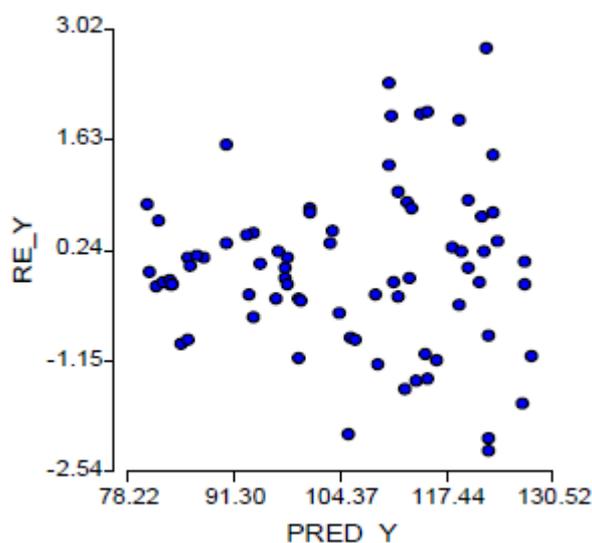


Figura II-8: Patrón típico que indica falta de homogeneidad en las varianzas.

- *Supuesto de Independencia.*

Para verificar el supuesto de errores independientes, se puede realizar un gráfico de dispersión de los residuos en función de la variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Un ejemplo clásico es la secuencia en el tiempo en que los operarios realizaron las observaciones; si la técnica de medición y/u observación puede ser afectada por la fatiga de operario, los residuos pueden no ser independientes de la secuencia de toma de datos. La estructura de dependencia puede relacionarse a la forma en que se recolectaron los datos. Una tendencia a tener agrupados residuos positivos y/o negativos indica la presencia de correlación o falta de independencia. En general, un buen proceso de aleatorización asegura el cumplimiento del supuesto de independencia.

2.3.2.1. Incumplimiento de los supuestos de independencia y homogeneidad de varianzas

En caso de incumplimiento de los supuestos de independencia y homogeneidad de varianzas deben emplearse Modelos Lineales Mixtos (MLM) en los cuales debe especificarse las estructuras de correlación y de varianza de los errores. Las mismas pueden modelarse separadamente. Para ello, InfoStat permite especificar la estructura de correlación de los errores y permite seleccionar distintos modelos para la función de varianza. El modelo estadístico sigue siendo el mismo, solo que ahora los errores están correlacionados y/o las varianzas son heterogéneas. El procedimiento es probar con distintas estructuras de correlación y distintos modelos para la función de la varianza y

optar por el modelo que ajuste mejor mediante un análisis con criterios de bondad de ajuste (ver sección 2.3.2.3.).

Respecto a los supuestos distribucionales, es importante destacar que, existiendo heteroscedasticidad, el gráfico de probabilidad normal no debe ser interpretado hasta tanto no se corrija este problema.

2.3.2.2. Incumplimiento del supuesto de normalidad

Cabe destacar que el ANOVA según el MLG es robusto respecto al supuesto de normalidad, es decir que ciertas desviaciones respecto de la distribución normal son aceptables. En caso de incumplimiento de este supuesto debe emplearse un modelo MLGeneralizado, en caso que se cumpla con la independencia de los errores, caso contrario deberá emplearse un modelo MLGM.

Si bien se dispone de diferentes modelos para cuando alguno de los supuestos del modelo MLG no se cumple, siempre es preferible su uso ya que se trata del modelo más sencillo, en este caso los cálculos podrían hacerse de forma manual, en el resto de los modelos es más complicado ya que usan cálculos iterativos para llegar al resultado.

2.3.2.3. Criterios de Bondad de Ajuste

Al ajustar distintos modelos estadísticos a un mismo conjunto de datos, es necesario utilizar criterios para la comparación de los ajustes y por tanto para la selección de un modelo. Dos indicadores comúnmente usados son el criterio de información de Akaike (AIC) y el criterio de Schwarz o criterio Bayesiano de Información (BIC). Los criterios AIC y BIC son buenos indicadores para seleccionar el modelo más parsimonioso. En las versiones más modernas de SAS-MIXED [12], los criterios AIC y BIC se definen como:

$$AIC = -2L + 2d$$

$$BIC = -2L + d \ln n$$

Donde L es el máximo valor de la función de verosimilitud (restringida), $d=q+p$ es la dimensión del modelo, q es el número de parámetros de covarianza estimados y p es el rango de la matriz de diseño \mathbf{X} . Bajo estas expresiones de AIC y BIC, el mejor modelo resulta ser aquel con menor valor para el indicador.

Otra alternativa que puede usarse para comparar dos modelos, es la prueba del cociente de verosimilitud, con base en la relación:

$$-2 \ln \lambda = -2 \ln \left(\frac{L(\hat{\theta}, \text{reducido})}{L(\hat{\theta}, \text{completo})} \right)$$

Para la construcción de la prueba a la cantidad $-2 \ln(L)$ del modelo con más cantidad de parámetros (modelo completo) se le resta la cantidad $-2 \ln(L)$ del modelo reducido. La diferencia obtenida se compara con una distribución χ^2 con grados de libertad igual a la diferencia entre el número de parámetros estimados por uno y otro modelo. Si la prueba resulta significativa, el modelo correcto es el más completo, en caso contrario, el modelo reducido es el adecuado. Si bien esta prueba se puede realizar tanto con los estimadores de máxima verosimilitud como con los estimadores de máxima verosimilitud restringida, el uso de estimadores REML sólo es recomendable para comparar dos modelos que difieren en estructura de covarianza, pero con igual media. Esta recomendación se basa en la naturaleza de los estimadores REML.

Otro problema relacionado con el uso de la prueba del cociente de verosimilitud se presenta cuando se usan para parámetros cuyo valor bajo la hipótesis nula está en la frontera del espacio de valores (por ejemplo, cuando probamos que una componente de varianza es cero).

2.3.3. Comparaciones múltiples

Para las comparaciones múltiples se empleó el método propuesto por Fisher (LSD Fisher) [13] para comparar las medias de la variable respuesta, se establece un nivel de significancia (α) de 0,01. Si el p-valor del ANOVA es menor al valor de significancia establecido, significa que se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias. InfoStat reporta las medias ordenadas de menor a mayor y acompañadas por una letra, de manera tal que las medias que tienen la misma letra no muestran diferencias estadísticamente significativas entre ellas, al nivel de significación propuesto.

2.4. Resultados y discusión

2.4.1. Primer estudio: Análisis del efecto de la temperatura del evaporador

En la Tabla II-2 se muestran las masas y concentraciones obtenidas en las corrientes de residuo y destilado del primer estudio (set de experiencias con variable independiente TE).

Tabla II-2. Primer estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variable independiente: temperatura del evaporador.

TE (°C)	Corriente	Masa [g]	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT
70	A		0,029	0,059	0,578	0,083	0,139
	D	5,52 ±	0,034 ±	0,061 ±	0,540 ±	0,076 ±	0,138 ±
		2,44%	46,1%	0,12%	3,93%	15,42%	14,47%
	R	72,43 ±	0,0005 ±	0,068 ±	0,584 ±	0,078 ±	0,113 ±
		2,13%	23,73%	4,32%	0,21%	18,16%	0,57%
	100	D	29,66 ±	0,024 ±	0,059 ±	0,465 ±	0,056 ±
37,29%			10,64%	0,65%	1,15%	5,99%	2,53%
R		45,36 ±	0,0007	0,066 ±	0,621 ±	0,079 ±	0,118 ±
		23,25%	± 5,93%	5,43%	6,95%	10,15%	6,88%
150	D	71,61 ±	0,025 ±	0,053 ±	0,195 ±	0,021 ±	0,070 ±
		0,64%	29,21%	4,38%	35,52%	19,90	5,59%
	R	4,30	0,012 ±	0,483 ±	4,751 ±	0,433 ±	0,890 ±
		±5,43%	87,06%	1,11%	8,27%	19,12	6,96%

*A = alimentación, D = destilado y R = residuo. **Velocidad del rotor 450 rpm. ***Valores máximos establecidos por la norma ASTM D 6751-08: 0,02% p/p de GL y 0,24% p/p de GT. Valores máximos establecidos por la norma europea EN 14214: 0,02% p/p de GL, 0,80% p/p de MG, 0,20% p/p de DG, 0,20% p/p de 0,02% p/p de TG y 0,25% p/p de GT.

Analizando los datos de la Tabla II-2 se observa que a 150 °C la masa de destilado es mucho mayor que la de residuo (6% de residuo), por lo que se esperaría un residuo concentrado en los componentes más pesados (TG, DG y MG, de mayor a menor peso molecular). Esto concuerda con los resultados de concentraciones, que muestran como el residuo se concentró en MG, DG, TG y GT. Mientras que en el destilado se observa una

disminución de la concentración de estos componentes con respecto a las de la alimentación.

A 100 °C la masa de residuo es mayor que la de destilado (60% de residuo), por lo que se esperaría que el componente más liviano (GL) se concentre en el destilado, bajando su concentración en el residuo. Nuevamente esto concuerda con los resultados mostrados en la Tabla II-2, en la que se observa que la concentración de GL en el residuo es mucho menor que en el destilado y en la alimentación.

A 70 °C la masa de residuo es mayor que la de destilado (93% de residuo) por lo cual, del mismo modo que a 100 °C, se espera destilar el componente liviano (GL) y obtener un residuo con bajo contenido de GL. Los resultados obtenidos concuerdan con la tendencia esperada, se observa que la concentración de GL en el residuo es mucho menor que en el destilado y en la alimentación (Tabla II-2).

Los resultados indican que 100 y 70 °C son temperaturas adecuadas para la eliminación de componentes livianos (GL), el biodiesel obtenido (fracción residuo) en ambas experiencias cumple con las especificaciones de GL. Por otro lado, se observa que 150 °C es una temperatura adecuada para la eliminación de componentes pesados (TG, DG y MG), en este caso la fracción de interés (biodiesel) será el destilado, quedando los componentes pesados en el residuo. Esto se debe a que el biodiesel tiene una temperatura de ebullición intermedia entre las impurezas livianas y las pesadas.

En las Figuras II-9 y II-10 se muestran las gráficas de caja y bigote para las variables masa de residuo y masa de destilado que indican que la temperatura tiene un efecto estadísticamente significativo para los tres niveles estudiados.

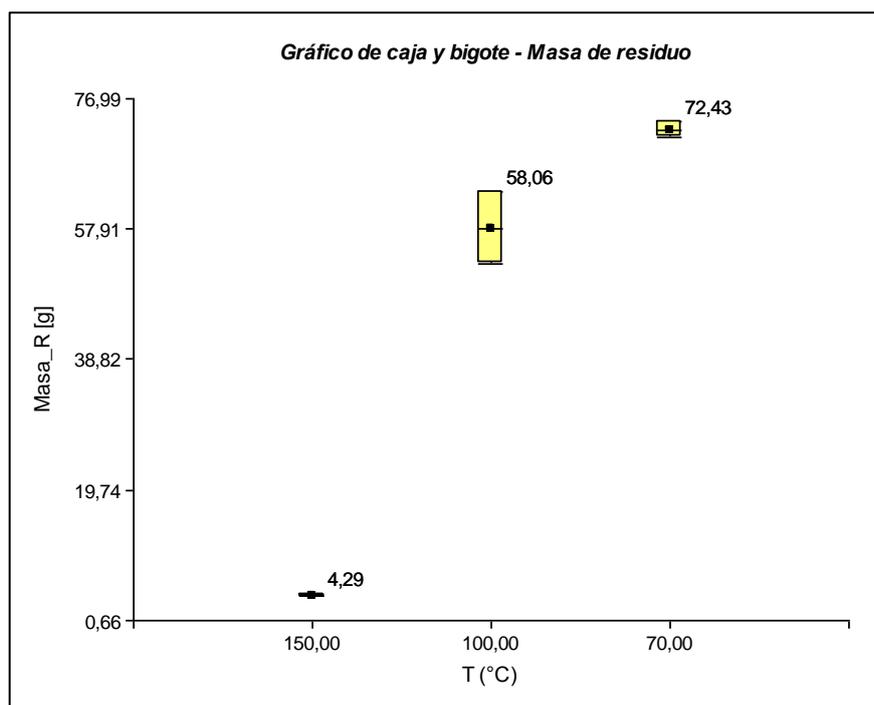


Figura II-9: Gráficos de caja y bigote de las variables masa de residuo.

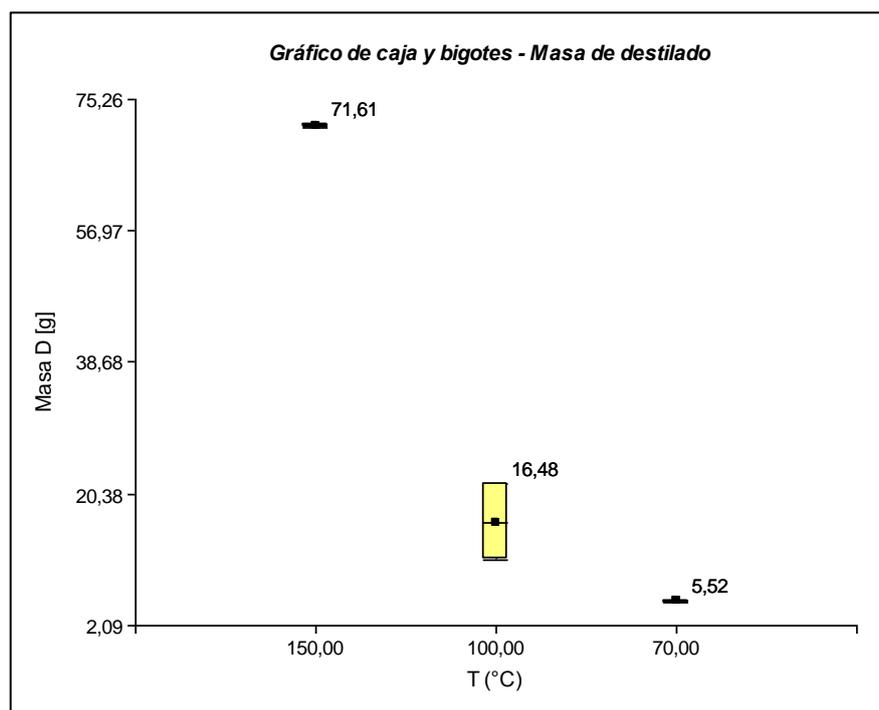


Figura II-10: Gráficos de caja y bigote de las variables masa de destilado.

Las concentraciones de GL en el residuo a 70 y 100 °C no muestran diferencias estadísticamente significativas entre sí, pero si se diferencian respecto de 150 °C tal y como puede observarse en el gráfico de caja y bigote de la Figura II-11. A pesar de esto a

70 °C la operación es más efectiva para la eliminación de GL, ya que la masa de destilado (fracción de pérdida para la primera etapa), es menor que a 100 °C (16,48 g vs. 5,52 g), por lo que el rendimiento de la destilación en este caso es mayor (Figura II-12). La concentración de GL en el residuo, es decir, en la fracción de interés, en este caso es de 0,0005% p/p, valor que se encuentra por debajo del valor máximo admitido por las normas internacionales (0,02% p/p).

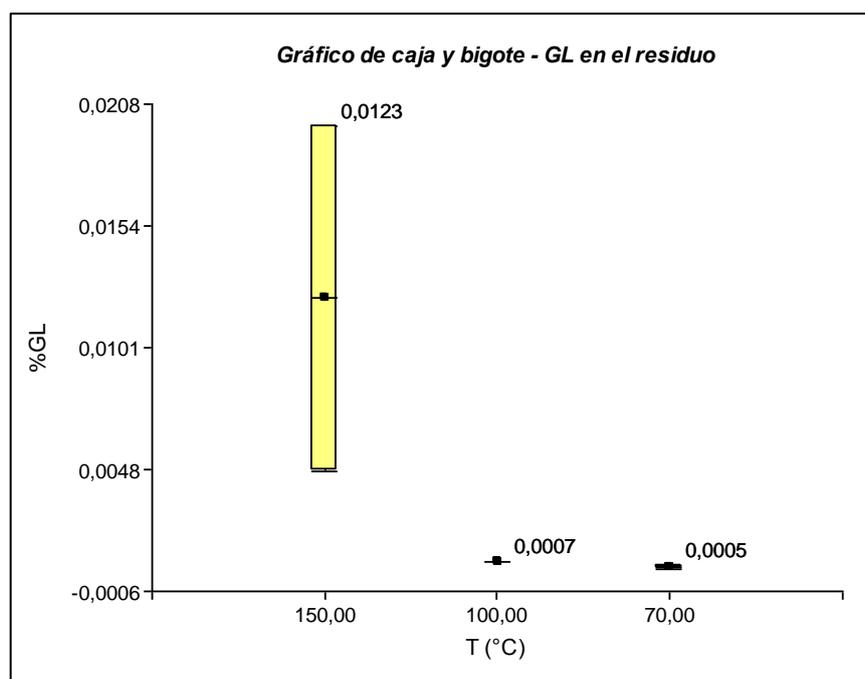


Figura II-11: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de GL en el residuo.

Respecto a las concentraciones de MG, DG y TG en el residuo (fracción de interés en la primera etapa de destilación), los gráficos de caja y bigote de las Figuras II-12 II-13 y II-14 muestran que no hay diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas a 70 y 100 °C.

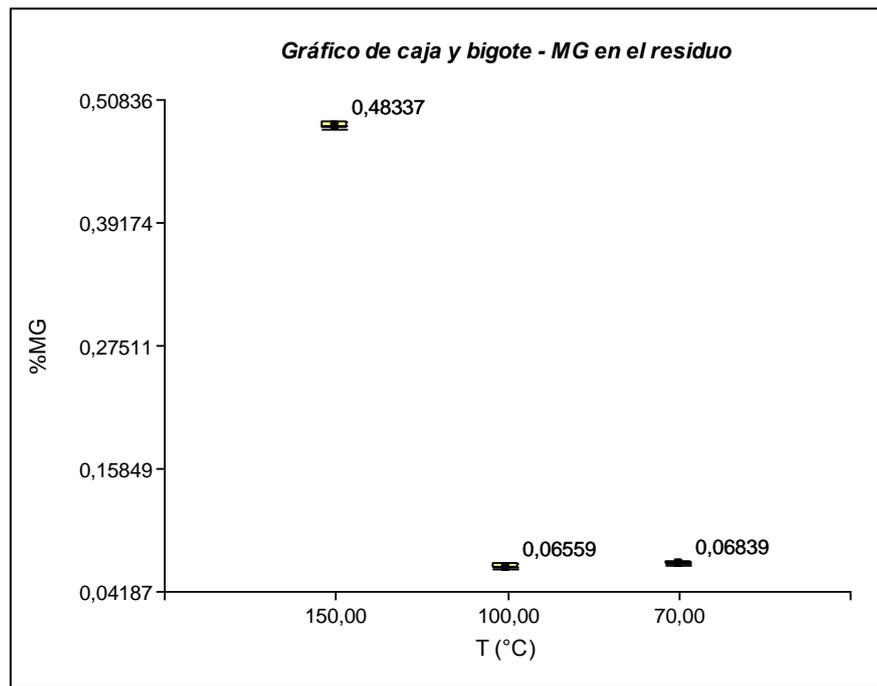


Figura II-12: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el residuo.

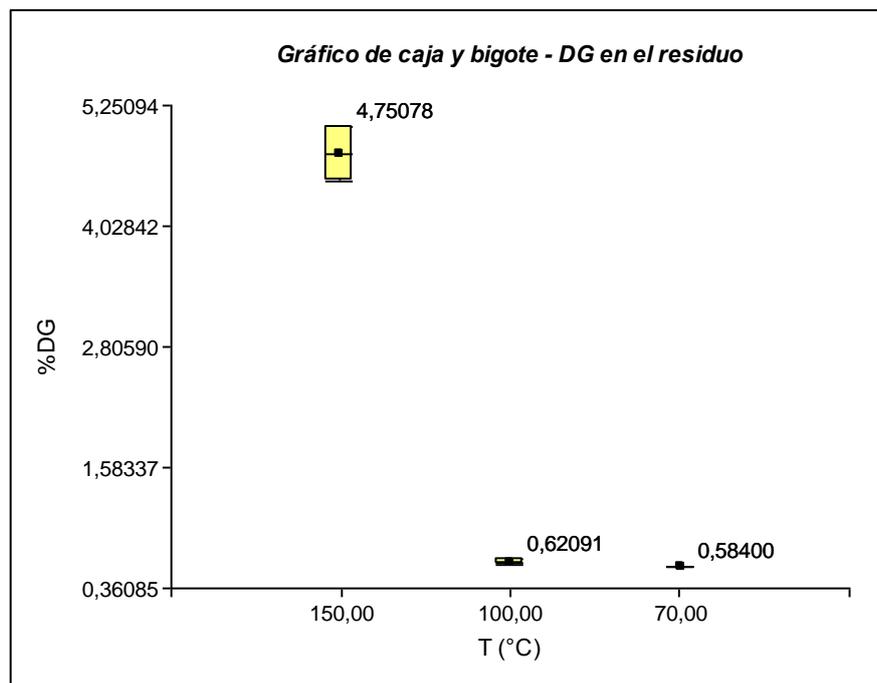


Figura II-13: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.

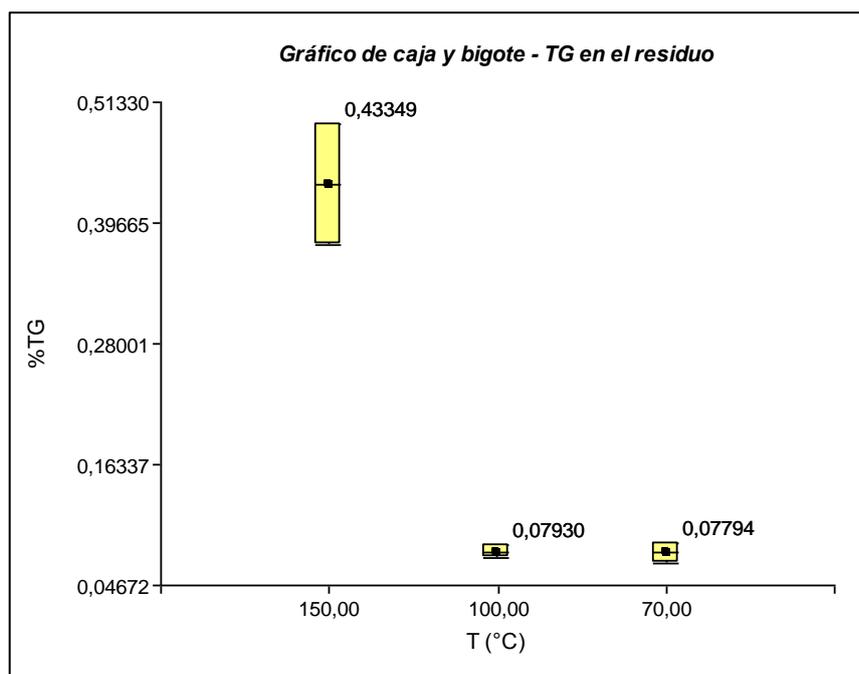


Figura II-14: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.

El análisis exploratorio completo del primer estudio puede encontrarse en el Anexo A-II.

2.4.1.1 Conclusión del primer estudio

Los resultados demuestran que la destilación molecular es efectiva para separar el glicerol libre y que la temperatura óptima de evaporación en el rango estudiado es de 70°C. Se obtiene un producto (residuo) con una concentración de GL de 0,0005% p/p, valor menor al máximo establecido por la norma ASTM D6751-08 (menor a 0,020% p/p). La concentración de GT es también menor al valor máximo establecido por la norma, pero no debido a que haya una separación física eficiente de los componentes pesados, si no debido a que la materia prima (biodiesel libre de etanol) ya cumple con la norma, esto usualmente no es así, y los contenidos iniciales de GT en el biodiesel libre de etanol llegan hasta el 1 – 1,2% p/p, con lo cual se requeriría una segunda etapa de destilación para separar los glicéridos del residuo de la primera etapa. Según los resultados 150 °C sería una temperatura adecuada para este fin.

2.4.2. Segundo estudio: Análisis del efecto de la velocidad del rotor

En la Tabla II-3 se muestran las masas y concentraciones obtenidas en las corrientes de residuo y destilado del segundo estudio (set de experiencias con variable independiente TE).

Tabla II-3. Segundo estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variable independiente: velocidad del rotor.

V (rpm)	Corriente	Masa [g]	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT
	A		0,025	0,065	0,43	0,035	0,109
240	D	1,20 ± 4,1%	0,029 ± 13,02%	0,055 ± 12,81%	0,310 ± 11,90%	0,035 ± 6,60%	0,093 ± 3,46%
	R	75,13 ± 0,6%	0,001 ± 19,09%	0,069 ± 4,63%	0,429 ± 0,32%	0,032 ± 5,54%	0,086 ± 0,65%
450	D	8,12 ± 6,3%	0,018 ± 16,35%	0,044 ± 7,97%	0,463 ± 20,89%	0,033 ± 8,01%	0,102 ± 15,88%
	R	69,13 ± 3,2%	0,001 ± 56,19%	0,040 ± 12,58%	0,511 ± 18,92%	0,032 ± 16,09%	0,090 ± 17,17%
630	D	10,12 ± 10,3%	0,016 ± 0,37%	0,065 ± 3,67%	0,405 ± 1,04%	0,031 ± 1,87%	0,096 ± 1,29%
	R	67,68 ± 2,0%	0,001 ± 64,83%	0,057 ± 21,60%	0,438 ± 1,05%	0,032 ± 15,84%	0,084 ± 5,57%

*A = alimentación, D = destilado y R = residuo. **Temperatura del evaporador = 70 °C. ***Valores máximos establecidos por la norma ASTM D 6751-08: 0,02% p/p de GL y 0,24% p/p de GT. Valores máximos establecidos por la norma europea EN 14214: 0,02% p/p de GL, 0,80% p/p de MG, 0,20% p/p de DG, 0,20% p/p de 0,02% p/p de TG y 0,25% p/p de GT.

Analizando los datos de la Tabla II-3, se observa que la velocidad de agitación parece tener un efecto en las masas de destilado y residuo, pero no se observan tendencias claras en las concentraciones. En las Figuras II-15 y II-16 se observan los gráficos de caja y bigote donde se ve que efectivamente hay un efecto de la velocidad sobre las masas de residuo y destilado, se diferencian claramente el nivel 240 rpm de los niveles 450 y 630 rpm, los cuales no se diferencian claramente entre sí.

El efecto de la velocidad de agitación sobre las masas de destilado y de residuo puede atribuirse a que el incremento en la velocidad de agitación aumenta el tiempo de residencia, por lo cual la evaporación aumenta y por ende aumenta el caudal de destilado.

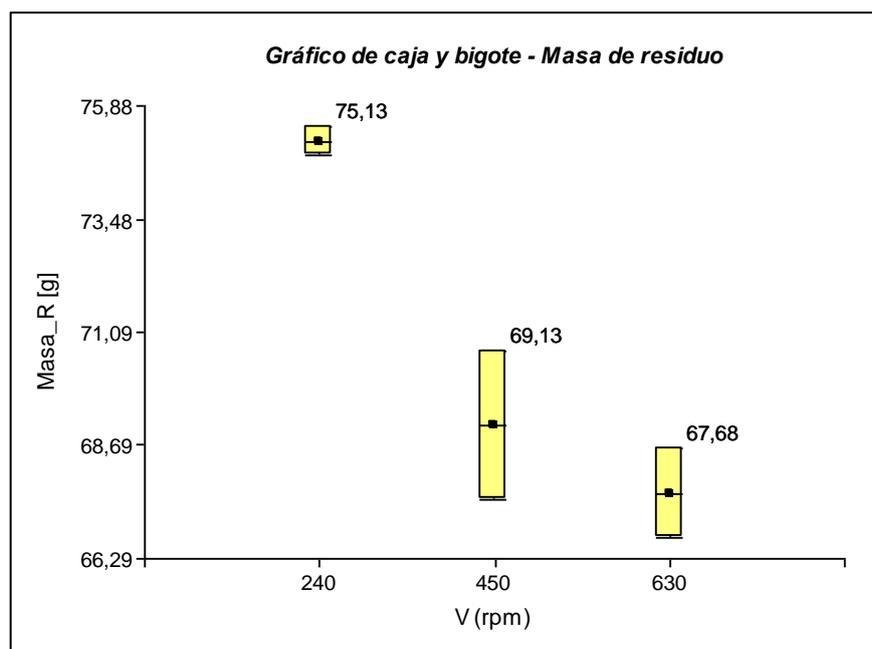


Figura II-15: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.

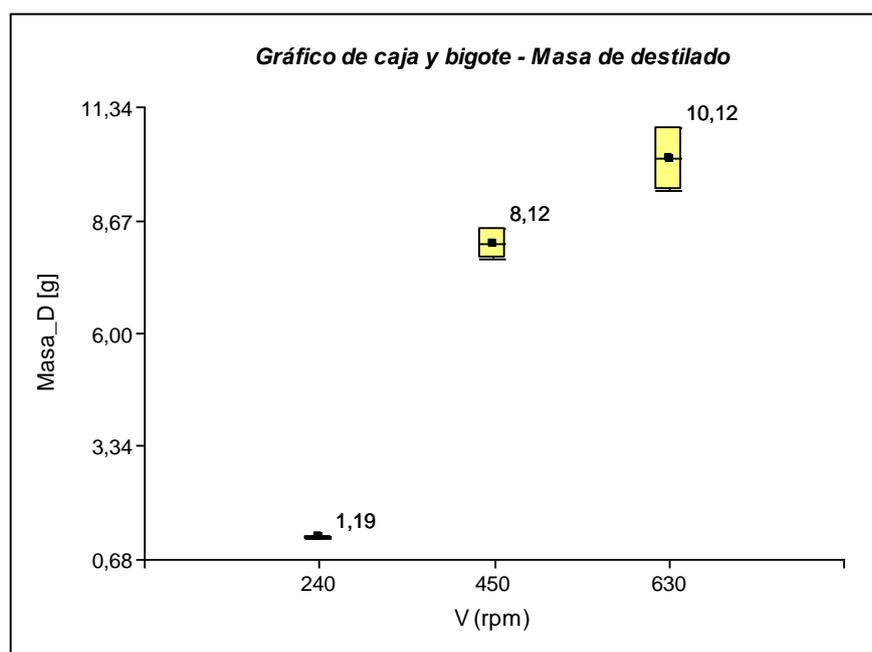


Figura II-16: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.

Por otro lado, se observa que la velocidad de agitación no influye de manera significativa en las concentraciones (Figuras II-17, II-18, II-19 y II-20). En todos los casos los residuos obtenidos disminuyeron su concentración de GL y cumplen con la norma.

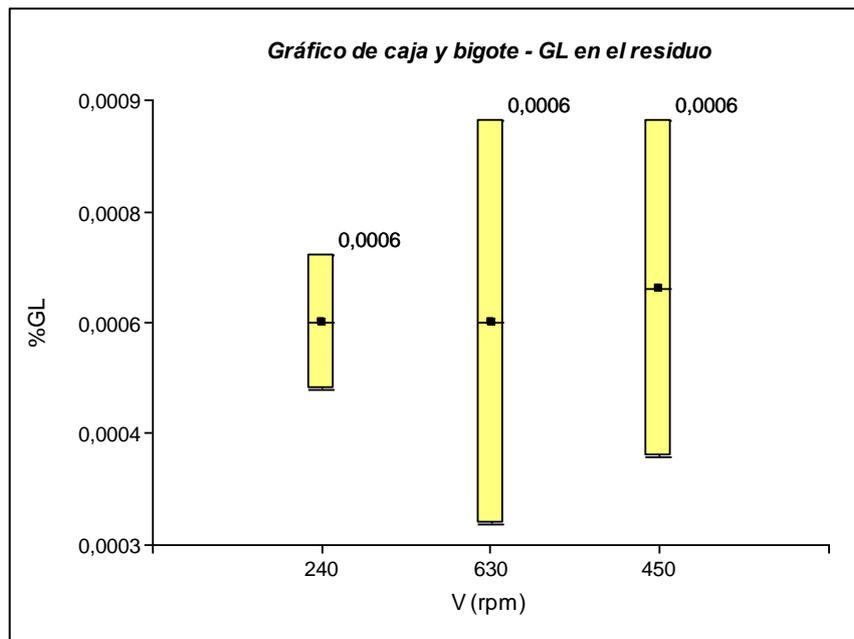


Figura II-17: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el residuo.

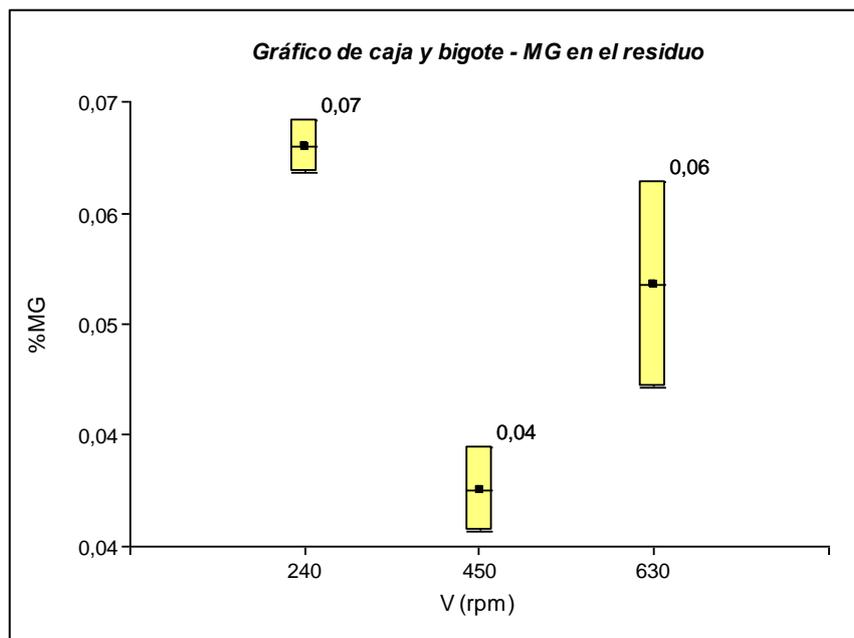


Figura II-18: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el residuo.

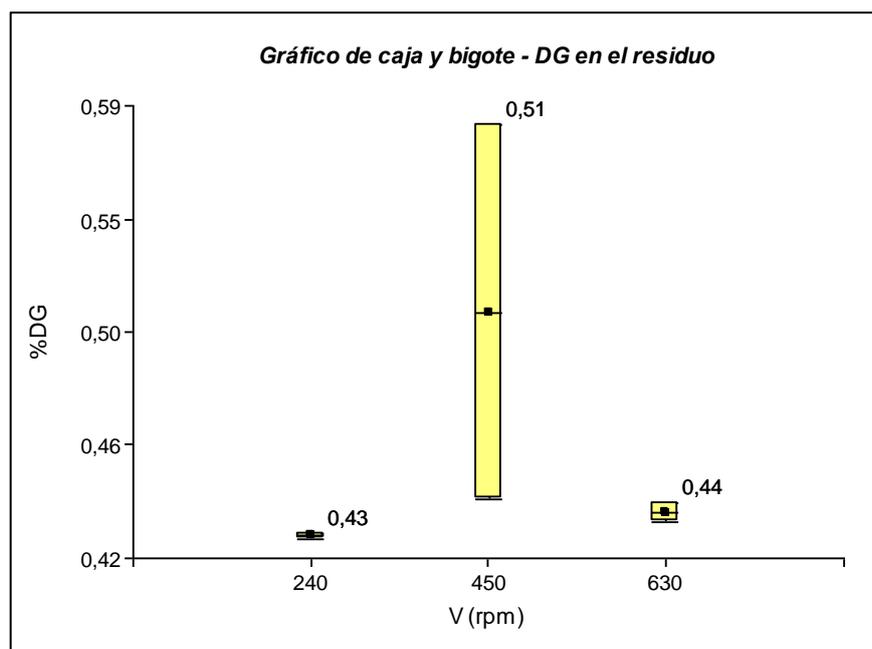


Figura II-19: Gráfico de caja y bigote de la variable DG en el residuo.

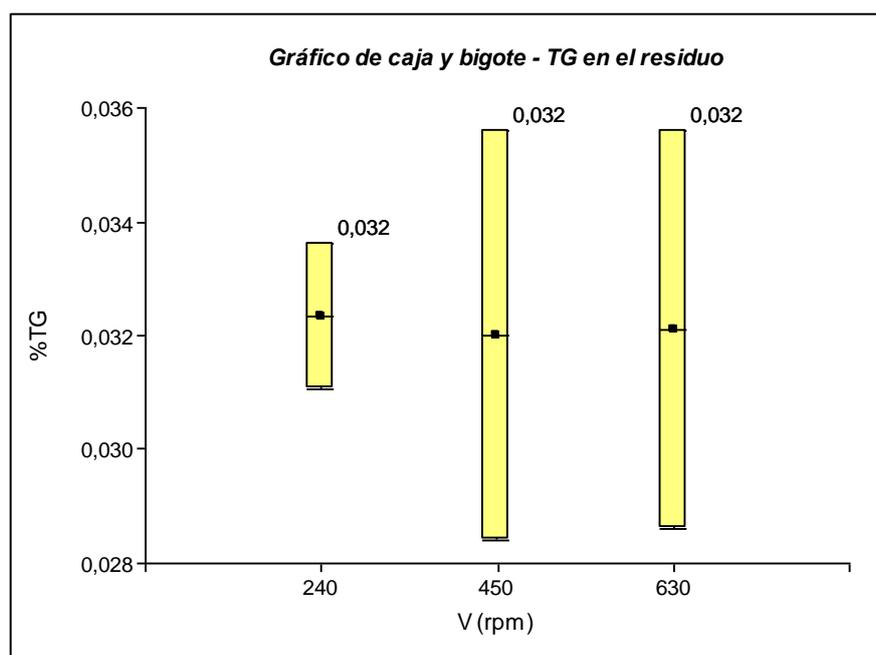


Figura II-20: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.

El análisis exploratorio completo del segundo estudio puede encontrarse en el Anexo A.

2.4.2.1. Conclusión del segundo estudio

La menor velocidad de agitación (240 rpm) es la más adecuada para la eliminación de GL a 70 °C, ya que con la misma se obtiene la mayor cantidad de producto (masa de residuo),

umentando el rendimiento de la purificación. Para la eliminación de los componentes pesados en una segunda etapa de destilación a 150 °C, a priori puede sospecharse que sería adecuada la velocidad más alta, ya que a esta velocidad se obtuvo la mayor cantidad de destilado, que sería el producto de la segunda etapa.

2.4.3. Tercer estudio: Análisis del efecto de TE y V mediante un factorial

En la Tabla II-4 se muestran las masas y concentraciones obtenidas en las corrientes de residuo y destilado del tercer estudio (set de experiencias con variable independiente TE).

Tabla II-4. Tercer estudio. Masas y concentraciones de destilado y residuo, variables independientes: temperatura del evaporador y velocidad del rotor.

V (rpm)	TE (°C)	Corr.	Masa [g]	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT
		A		0,298	0,065	1,671	0,010	0,717
	70	D	1,49 ± 12,34%	0,034 ± 17,78%	0,058 ± 8,80%	1,261 ± 0,46%	0,927 ± 12,16%	0,334 ± 1,71%
		R	74,72 ± 0,32%	0,005 ± 7,76%	0,067 ± 0,96%	1,610 ± 0,38%	1,165 ± 0,32%	0,383 ± 0,31%
240	100	D	13,24 ± 2,67%	0,087 ± 4,52%	0,049 ± 13,96%	0,963 ± 15,09%	0,708 ± 31,83%	0,317 ± 13,57%
		R	61,86 ± 1,21%	0,005 ± 31,47%	0,069 ± 4,73%	1,794 ± 1,68%	1,446 ± 9,99%	0,441 ± 1,88%
	150	D	70,35 ± 0,5%	0,096 ± 16,55%	0,043 ± 7,88%	0,185 ± 19,35%	0,068 ± 0,02%	0,142 ± ±6,39%
		R	6,00 ± 8,25%	0,049 ± 23,31%	1,116 ± 13,45%	13,447 ± ± 2,30%	4,586 ± 0,66%	2,818 ± 2,30%
	70	D	5,26 ± 1,21%	0,089 ± 20,69%	0,061 ± 5,81%	1,561 ± 3,95%	1,246 ± 12,32%	0,467 ± 9,53%
450		R	71,44 ± 0,17%	0,004 ± 6,68%	0,069 ± 5,88%	1,704 ± 3,12%	1,306 ± 1,08%	0,411 ± 1,76%
	100	D	45,55 ± 0,68%	0,086 ± 3,87%	0,062 ± 2,91%	1,475 ± 2,86%	1,092 ± 3,58%	0,178 ± 3,85%
		R	31,56 ±	0,005 ±	0,072 ±	1,964 ±	1,482 ±	0,353 ±

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

		2,29%	37,69%	0,44%	5,86%	7,62%	7,62%
150	D	71,76 ±	0,086	0,050 ±	0,624 ±	0,433 ±	0,237 ±
		2,58%	±10,22 %	0,16%	5,45%	0,10%	3,09%
	R	4,51 ±	0,022 ±	0,750 ±	11,754	5,159 ±	2,504 ±
		5,64%	3,88%	9,02%	± 5,56%	0,45%	5,08%

*A = alimentación. **Valores máximos establecidos por la norma ASTM D 6751-08: 0,02% p/p de GL y 0,24% p/p de GT. Valores máximos establecidos por la norma europea EN 14214: 0,02% p/p de GL, 0,80% p/p de MG, 0,20% p/p de DG, 0,20% p/p de 0,02% p/p de TG y 0,25% p/p de GT.

Análisis de la variable dependiente masa de residuo

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
Masa R [g]	13	1,00	1,00	3,44	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	10494,32	5	2098,86	962,42	<0,0001
TE (°C)	9337,91	2	4668,95	2140,92	<0,0001
V (rpm)	397,47	1	397,47	182,26	<0,0001
TE (°C)*V (rpm)	524,17	2	262,08	120,18	<0,0001
Error	15,27	7	2,18		
Total	10509,58	12			
Comparaciones múltiples					
Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=3,53034					
Error: 2,1808 gl: 7					
TE (°C)	Medias	n	E.E.		
150	5,26	4	0,74	A	
100	45,95	4	0,67	B	
70	73,08	4	0,74	C	

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=2,87515

Error: 2,1808 gl: 7

V (rpm)	Medias	n	E.E.	
2	35,84	6	0,60	A
1	47,02	7	0,57	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=5,02229

Error: 2,1808 gl: 7

TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.	
150	2	4,51	2	1,04	A
150	1	6,00	2	1,04	A
100	2	31,56	2	1,04	B
100	1	60,34	3	0,85	C
70	2	71,44	2	1,04	D
70	1	74,72	2	1,04	D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Se observa que el p-valor del modelo es $<0,0001$, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias, además los p-valores para los factores TE (°C) y V (rpm) y su interacción también son $<0,0001$, por lo cual los tres términos tienen un efecto estadísticamente significativo en la variable respuesta, masa de residuo. Mediante las Tablas de comparaciones múltiples vemos que las diferencias en las medias son estadísticamente significativas respecto a los tres niveles de temperatura, mientras que los dos niveles de la velocidad de agitación solo tienen influencia significativa a 100 °C, no habiendo diferencias en ambos niveles de velocidad para las temperaturas 70 y 100 °C.

Análisis de la variable dependiente masa de destilado

La masa de destilado es igual a la masa alimentada menos la masa de residuo, menos la masa perdida en la experiencia, que se considera aproximadamente constante, por lo cual podemos extender las conclusiones de la masa de residuo a la masa de destilado. Es decir, hay diferencias estadísticamente significativas en las medias de la variable dependiente masa de destilado para los tres niveles de temperatura. Respecto a la velocidad de agitación solo tiene efecto significativo en las medias de la masa de destilado a 100 °C.

Análisis de la variable dependiente concentración de GL en el residuo

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
%GL R	13	0,96	0,93	31,95	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	3,4E-03	5	6,8E-04	34,28	0,0001
TE (°C)	2,6E-03	2	1,3E-03	66,41	<0,0001
V (rpm)	2,6E-04	1	2,6E-04	13,28	0,0082
TE (°C)*V (rpm)	5,1E-04	2	2,6E-04	12,82	0,0046
Error	1,4E-04	7	2,0E-05		
Total	3,6E-03	12			
Comparaciones múltiples					
Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,01068					
<i>Error: 0,0000 gl: 7</i>					
TE (°C)	Medias	n	E.E.		
70	4,3E-03	4	2,2E-03	A	
100	4,6E-03	5	2,0E-03	A	
150	0,04	4	2,2E-03		B
<i>Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)</i>					
Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,00870					
<i>Error: 0,0000 gl: 7</i>					
V (rpm)	Medias	n	E.E.		
2	0,01	6	1,8E-03	A	
1	0,02	7	1,7E-03		B
<i>Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)</i>					

Test: LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,01519					
Error: 0,0000 gl: 7					
TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.	
70	2	3,7E-03	2	3,2E-03	A
100	1	4,1E-03	3	2,6E-03	A
70	1	4,9E-03	2	3,2E-03	A
100	2	0,01	2	3,2E-03	A
150	2	0,02	2	3,2E-03	B
150	1	0,05	2	3,2E-03	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Se observa que el p-valor del modelo (0,0001) es menor al nivel de significancia establecido, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias, además los p-valores para los factores TE y V y su interacción también son menores al nivel de significancia, por lo cual los tres términos tienen un efecto estadísticamente significativo en la diferencia de medias. Mediante las Tablas de comparaciones múltiples se observa que la diferencia en el contenido de GL en los dos primeros niveles de TE (70 y 100 °C) y para ambos niveles de V, no es estadísticamente significativa. El tercer nivel de T (150 °C) si se diferencia respecto del uno y el dos, además en este nivel se observa que la V si tiene un efecto significativo en la diferencia de medias de la concentración de GL.

Análisis de la variable dependiente concentración de MG en el residuo.

Dado que de los tres supuestos no se cumple con el criterio de homogeneidad de varianzas (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), debe usarse un Modelo Lineal Mixto (MLM) para corregir la heteroscedasticidad de los errores. El método de estimación usado es el de máxima verosimilitud restringida (REML). Se prueban diferentes modelos y mediante medidas de ajuste se comparan. *AIC* hace referencia al criterio de *Akaike*, *BIC* al criterio Bayesiano de Información, *logLik* al logaritmo de la verosimilitud y *Sigma* a la desviación estándar residual. Los criterios *AIC* y *BIC* son buenos indicadores para seleccionar el modelo más parsimonioso (ver sección 2.4.3.).

Una vez seleccionado el mejor modelo se puede interpretar los resultados del análisis de comparaciones múltiples (por el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01) que brinda el modelo elegido.

- *Modelos propuestos.*

A continuación, se muestran distintos modelos propuestos a fin de optar por aquel que tenga un mejor ajuste.

- **Modelo 1:** ANOVA clásico, con MLG. A continuación, la salida de InfoStat.

Modelos lineales generales y mixtos				
Resultados para el modelo: modelo.001_MG_R_REML				
Variable dependiente: MG_R				
Medidas de ajuste del modelo				
N	AIC	BIC	logLik	Sigma R2 0
13	-0,44	-0,82	7,22	0,06 0,99
AIC y BIC menores implica mejor				
Pruebas de hipótesis marginales (SC tipo III)				
	numDF	F-value	p-value	
(Intercept)	1	417,48	<0,0001	
V.rpm	1	11,85	0,0108	
TE.C	2	264,57	<0,0001	
V.rpm:T.C	2	12,05	0,0054	
MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm				
LSD Fisher (Alfa=0,01)				
Procedimiento de corrección de p-valores: No				
V.rpm	Medias	E.E.		
240	0,42	0,02	A	
630	0,30	0,03	A	
Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)				
MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C				
LSD Fisher (Alfa=0,01)				
Procedimiento de corrección de p-valores: No				
TE.C	Medias	E.E.		
150	0,93	0,03	A	
100	0,07	0,03	B	
70	0,07	0,03	B	
Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)				

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.	
150	240	1,12	0,04	A
150	630	0,75	0,04	B
100	630	0,07	0,04	C
70	630	0,07	0,04	C
100	240	0,07	0,04	C
70	240	0,07	0,04	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

A continuación, en la Figura II-21 se observan los gráficos de diagnóstico para el Modelo 1, que considera el cumplimiento de los supuestos.

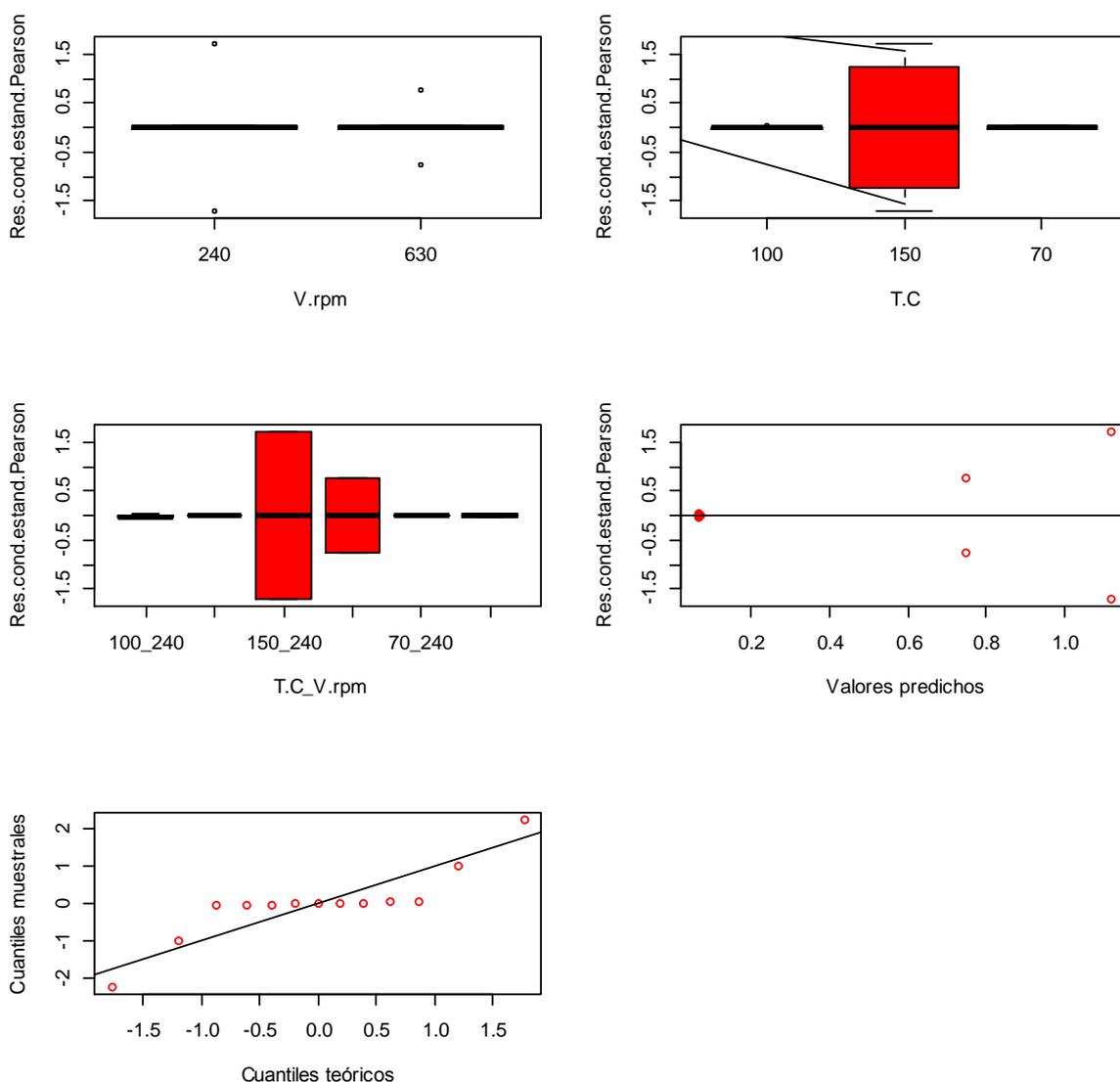


Figura II-21: Gráficos exploratorios para el ANOVA clásico (según el MLG).

En los gráficos se observa que la heteroscedasticidad de los residuos es debida al factor T. El gráfico de residuos vs TE indica que la variabilidad de los datos a 150° es mucho mayor que a 70 y a 100 °C, mientras que el gráfico de V vs. residuos no muestra diferencias en los dos niveles, esto implica que el factor temperatura es el que está produciendo la heteroscedasticidad de los residuos, y sobre este factor debe especificarse una función de distribución de varianzas.

- **Modelo 2:** ANOVA con MLM, se corrige la heteroscedasticidad de las varianzas considerando la función identidad (*VarIdent*) como modelo de la función de varianza para el factor TE.

A continuación, se presenta la salida del ajuste incluyendo estimaciones de la desviación estándar del error para cada nivel del factor TE (en el modelo 1 tenemos un solo valor estimado de la desviación estándar para cada factor). Las desviaciones estándar están expresadas en términos relativos a la desviación estándar residual.

Modelos lineales generales y mixtos

Resultados para el modelo: modelo.002_MG_R_REML

Variable dependiente: MG_R

Medidas de ajuste del modelo

N	AIC	BIC	logLik	Sigma	R2
13	-26,28	-26,76	22,14	2,2E-03	0,99

AIC y BIC menores implica mejor

Pruebas de hipótesis marginales (SC tipo III)

	numDF	F-value	p-value
(Intercept)	1	338,04	<0,0001
V.rpm	1	9,60	0,0174
TE.C	2	110,75	<0,0001
V.rpm:T.C	2	5,06	0,0437

Estructura de varianzas

Modelo de varianzas: varIdent

Formula: ~ 1 | T.C

Parámetros de la función de varianza

Parámetro	Estim
100	1,00
70	1,31
150	52,88

Comparaciones múltiples

MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

V.rpm	Medias	E.E.
240	0,42	0,03 A
630	0,30	0,03 A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	Medias	E.E.	
150	0,93	0,06	A
100	0,07	1,0E-03	B
70	0,07	1,4E-03	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)

MG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.	
150	240	1,12	0,08	A
150	630	0,75	0,08	A
100	630	0,07	1,6E-03	B
70	630	0,07	2,0E-03	B
100	240	0,07	1,3E-03	B
70	240	0,07	2,0E-03	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)

A continuación, en la Figura II-22 se observan los gráficos de diagnóstico para el Modelo 2, en el cual se especificó la función identidad como función de varianzas (*VarIdent*) para el factor T.

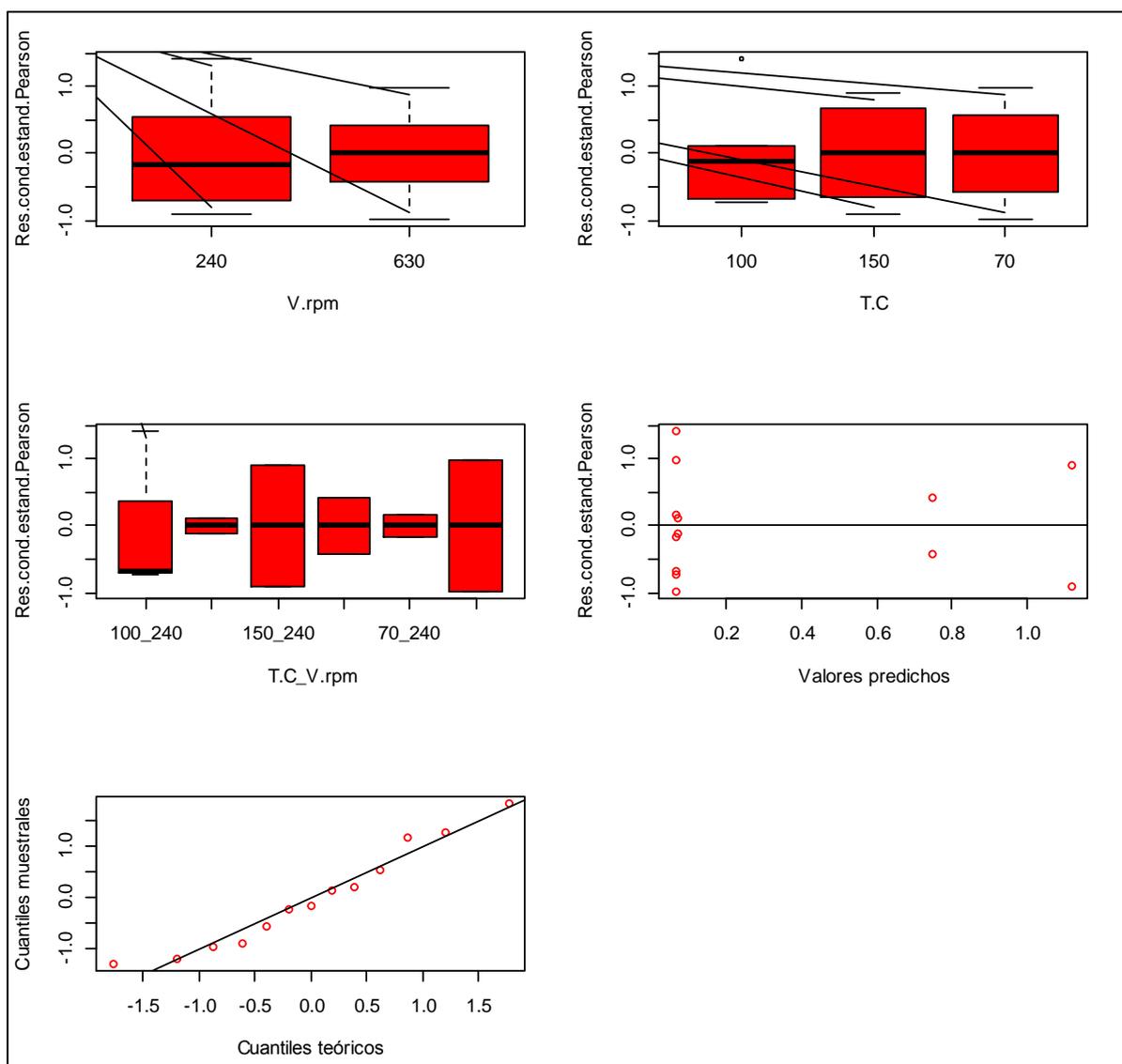


Figura II-22: Gráficos exploratorios para el ANOVA con el modelo MLM, con la función *VarIdent* como función de varianzas para el factor *T*.

Podemos observar que con la inclusión de varianzas heterogéneas el ajuste ha mejorado respecto al ajuste anterior (con varianzas homogéneas). Este modelo presenta valores más bajos de AIC y BIC que el modelo sin varianzas heterogéneas para la variable TE, lo cual indica que el modelo ha mejorado (ver sección 2.4.3.). En los gráficos exploratorios (Figura II-22) se observa que ya no se evidencian problemas graves de falta de homogeneidad de varianzas. Tanto en los box-plot de los residuos condicionales estudentizados de Pearson como en el diagrama de dispersión de residuos condicionales estudentizados de Pearson versus predichos, ya no se evidencian problemas graves de falta de homogeneidad de varianzas. Además, en el gráfico de probabilidad normal se observa una mejora en el supuesto distribucional.

Para corroborar que el modelo 2 es el de mejor ajuste se realizó una prueba del cociente de verosimilitud cuya salida se presenta a continuación.

Comparación de modelos

	Model	df	AIC	BIC	logLik	Test	L.Ratio	p-value
modelo.001_MG_R_REML	1	7	-0,44	-0,82	7,22			
modelo.002 MG R REML	2	9	-26,28	-26,76	22,14	1 vs 2	29,84	<0,0001

La prueba verifica que el modelo con varianzas heterogéneas para el factor T es mejor que el de varianzas homogéneas ($p < 0.0001$).

Analizando el ANOVA para el modelo elegido, se observa que el p-valor del modelo ($< 0,0001$) es menor al nivel de significancia establecido, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias. El resto de los p-valores del ANOVA indican que el factor V (p-valor = 0,0174) y la interacción entre los factores (p-valor = 0,0437) no tienen un efecto estadísticamente significativo en la concentración de MG. Mientras que el factor TE (p-valor $< 0,0001$) si tiene un efecto significativo.

Analizando las Tablas de comparaciones múltiples se observa que la diferencia en el contenido de MG en los dos primeros niveles de TE (70 y 100 °C) no es estadísticamente significativa, pero si hay diferencias significativas respecto al nivel 3 (150 °C). Por otro lado, la V no tiene un efecto significativo en la diferencia de medias de la concentración de MG para ningún nivel de T, en concordancia con lo que indica el ANOVA.

Análisis de la variable dependiente concentración de DG en el residuo.

Dado que los datos no cumplen con el criterio de homogeneidad de varianzas (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), debe usarse un MLM para corregir la heteroscedasticidad de los errores. El método de estimación usado es el de máxima verosimilitud restringida (REML). Se prueban diferentes modelos y mediante medidas de ajuste se comparan (ver sección 2.4.3.).

Una vez seleccionado el mejor modelo se puede interpretar los resultados del análisis de comparaciones múltiples (por el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01) que brinda el modelo elegido.

- *Modelos propuestos*

A continuación, se muestran distintos modelos propuestos a fin de optar por aquel que tenga un mejor ajuste.

- **Modelo 1:** ANOVA clásico, con MLG. A continuación, la salida de InfoStat.

```

Modelos lineales generales y mixtos

Resultados para el modelo: modelo.001_DG_R_REML

Variable dependiente: DG_R

Medidas de ajuste del modelo
N      AIC   BIC  logLik      Sigma R2  0
-----
13     20,48 20,11 -3,24       0,28 1,00
AIC y BIC menores implica mejor

Pruebas de hipótesis secuenciales
-----
numDF      F-value      p-value
(Intercept)  1          4394,07    <0,0001
TE.C         2           2108,96    <0,0001
V.rpm       1              7,86      0,0264
TE.C:V.rpm  2             14,95     0,0030

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C
LSD Fisher (Alfa=0,01)
Procedimiento de corrección de p-valores: No
TE.C Medias      E.E.
-----
150   12,60      0,14  A
100   1,88       0,13  B
70    1,66       0,14  B
Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm
LSD Fisher (Alfa=0,01)
Procedimiento de corrección de p-valores: No
V.rpm Medias      E.E.
-----
240   5,62       0,11  A
630   5,14       0,11  A
Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)
    
```

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.	
150	240	13,45	0,20	A
150	630	11,75	0,20	B
100	630	1,96	0,20	C
100	240	1,79	0,16	C
70	630	1,70	0,20	C
70	240	1,61	0,20	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

A continuación, en la Figura II-23 se observan los gráficos de diagnóstico para el Modelo 1, que considera el cumplimiento de los supuestos.

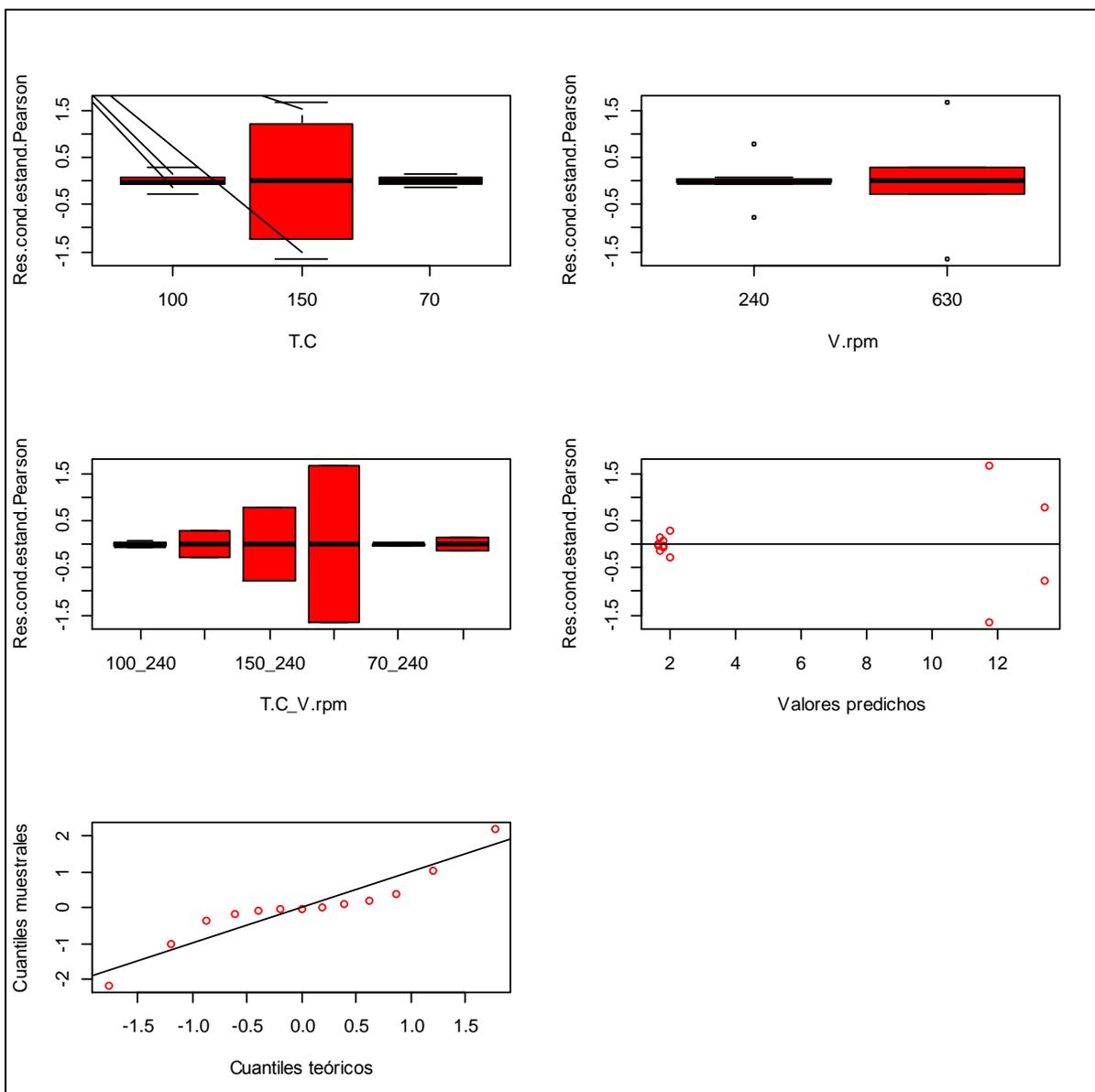


Figura II-23: Gráficos exploratorios para el Modelo 1. Variable independiente: DG_R.

El gráfico de residuos vs. TE indica que la variabilidad de los datos a 150 °C es mucho mayor que a 70 y a 100 °C, mientras que el gráfico de V vs. residuos no muestra diferencias significativas en la variabilidad a ambos niveles del factor V, esto implica que el factor TE es el que está produciendo la heteroscedasticidad de los residuos, y sobre este factor debe especificarse una función de distribución de varianzas.

- **Modelo 2:** ANOVA con MLM, se corrige la heteroscedasticidad de las varianzas considerando la función identidad (VarIdent) como modelo de la función de varianza para el factor TE.

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

A continuación, se presenta la salida de InfoStat del ajuste incluyendo estimaciones de la desviación estándar del error para cada nivel del factor TE (en el modelo 1 tenemos un solo valor estimado de la desviación estándar para cada factor).

Modelos lineales generales y mixtos

Resultados para el modelo: modelo.002_DG_R_REML

Variable dependiente: DG_R

Medidas de ajuste del modelo

N	AIC	BIC	logLik	Sigma	R2	0
13	10,58	10,09	3,71	0,07	1,00	

AIC y BIC menores implica mejor

Pruebas de hipótesis secuenciales

	numDF	F-value	p-value
(Intercept)	1	11941,68	<0,0001
TE.C	2	920,39	<0,0001
V.rpm	1	10,96	0,0129
TE.C:V.rpm	2	6,81	0,0228

Estructura de varianzas

Modelo de varianzas: varIdent

Formula: ~ 1 | TE.C

Parámetros de la función de varianza

Parámetro	Estim
100	1,00
70	0,55
150	7,43

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	Medias	E.E.	
150	12,60	0,26	A
100	1,88	0,03	B
70	1,66	0,02	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

V.rpm	Medias	E.E.	
240	5,62	0,12	A
630	5,14	0,12	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.			
150	240	13,45	0,36	A		
150	630	11,75	0,36	A		
100	630	1,96	0,05		B	
100	240	1,79	0,04		B	C
70	630	1,70	0,03			C D
70	240	1,61	0,03			D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

A continuación, en la Figura II-24 se observan los gráficos de diagnóstico para el Modelo 2, en el cual se especificó la función identidad como función de varianzas (*VarIdent*) para el factor TE.

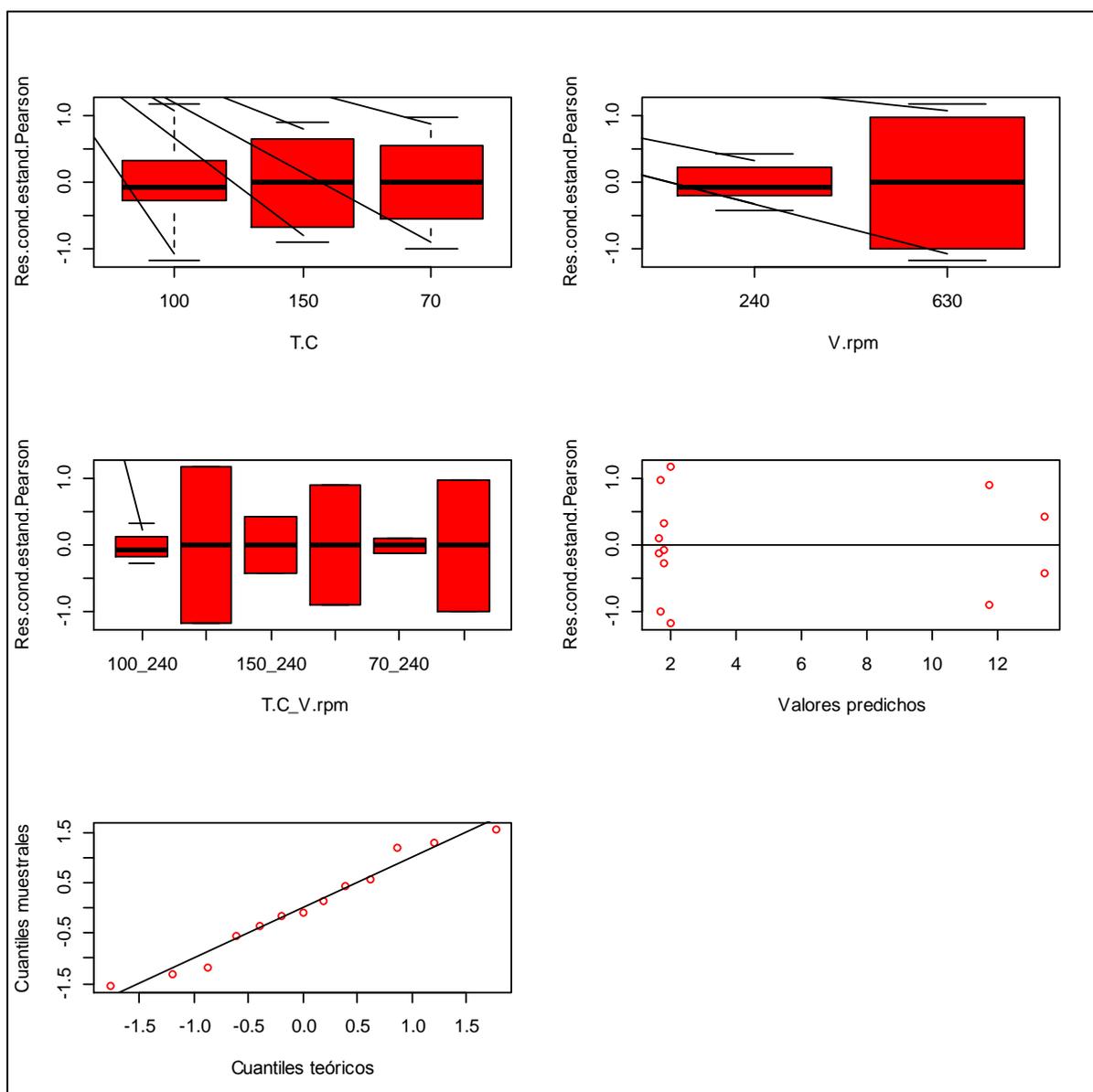


Figura II-24: Gráficos exploratorios para el Modelo 2. Variable independiente: DG_R

Podemos observar que con la inclusión de varianzas heterogéneas para el factor TE el ajuste ha mejorado respecto al ajuste anterior (con varianzas homogéneas). Este modelo presenta valores más bajos de AIC y BIC que el modelo sin varianzas heterogéneas para la variable TE. En los gráficos exploratorios se observa que ya no se evidencian diferencias significativas en las varianzas para el factor TE, pero si se evidencian para el factor V. Por lo cual se propone un nuevo modelo en el cual se especifica la función identidad como función de varianzas (*VarIdent*) para el factor TE y para el factor V.

- **Modelo 3:** ANOVA con MLM, se corrige la heteroscedasticidad de las varianzas considerando la función identidad (varIdent) como modelo de la función de varianza para ambos factores (TE y V).

A continuación, se presenta la salida del ajuste que da InfoStat incluyendo estimaciones de la desviación estándar del error para cada nivel del factor TE y para cada nivel del factor V (en el modelo 2 hay tres valores estimados de la desviación estándar para TE y uno solo para V).

```

Modelos lineales generales y mixtos

Resultados para el modelo: modelo.003_DG_R_REML

Variable dependiente: DG_R

Medidas de ajuste del modelo
N      AIC    BIC    logLik    Sigma R2  0
13     6,48   5,94    6,76      0,02 1,00
AIC y BIC menores implica mejor

Pruebas de hipótesis secuenciales
          numDF      F-value    p-value
(Intercept)      1      88560,18    <0,0001
TE.C              2       2586,69    <0,0001
V.rpm            1        12,57     0,0094
TE.C:V.rpm       2         2,81     0,1268

Estructura de varianzas
Modelo de varianzas: varIdent
Formula: ~ 1 | T.C

Parámetros de la función de varianza
Parámetro  Estim
100        1,00
70         0,40
150        10,64

Modelo de varianzas: varIdent
Formula: ~ 1 | V.rpm
    
```

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

<i>Parámetros de la función de varianza</i>					
<u>Parámetro</u>	<u>Estim</u>				
240	1,00				
630	4,78				
DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C					
<i>LSD Fisher (Alfa=0,01)</i>					
<i>Procedimiento de corrección de p-valores: No</i>					
<u>TE.C</u>	<u>Medias</u>	<u>E.E.</u>			
150	12,60	0,41	A		
100	1,88	0,04	B		
70	1,66	0,02	C		
<i>Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)</i>					
DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm					
<i>LSD Fisher (Alfa=0,01)</i>					
<i>Procedimiento de corrección de p-valores: No</i>					
<u>V.rpm</u>	<u>Medias</u>	<u>E.E.</u>			
240	5,62	0,06	A		
630	5,14	0,27	A		
<i>Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)</i>					
DG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm					
<i>LSD Fisher (Alfa=0,01)</i>					
<i>Procedimiento de corrección de p-valores: No</i>					
<u>TE.C</u>	<u>V.rpm</u>	<u>Medias</u>	<u>E.E.</u>		
150	240	13,45	0,17	A	
150	630	11,75	0,81	A	
100	630	1,96	0,08	B	
100	240	1,79	0,01	B	
70	630	1,70	0,03	B	C
70	240	1,61	0,01	C	
<i>Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)</i>					

A continuación, en la Figura II-25 se observan los gráficos de diagnóstico para el Modelo 3, en el cual se especificó la función identidad como función de varianzas (*VarIdent*) para el factor TE y para el factor V.

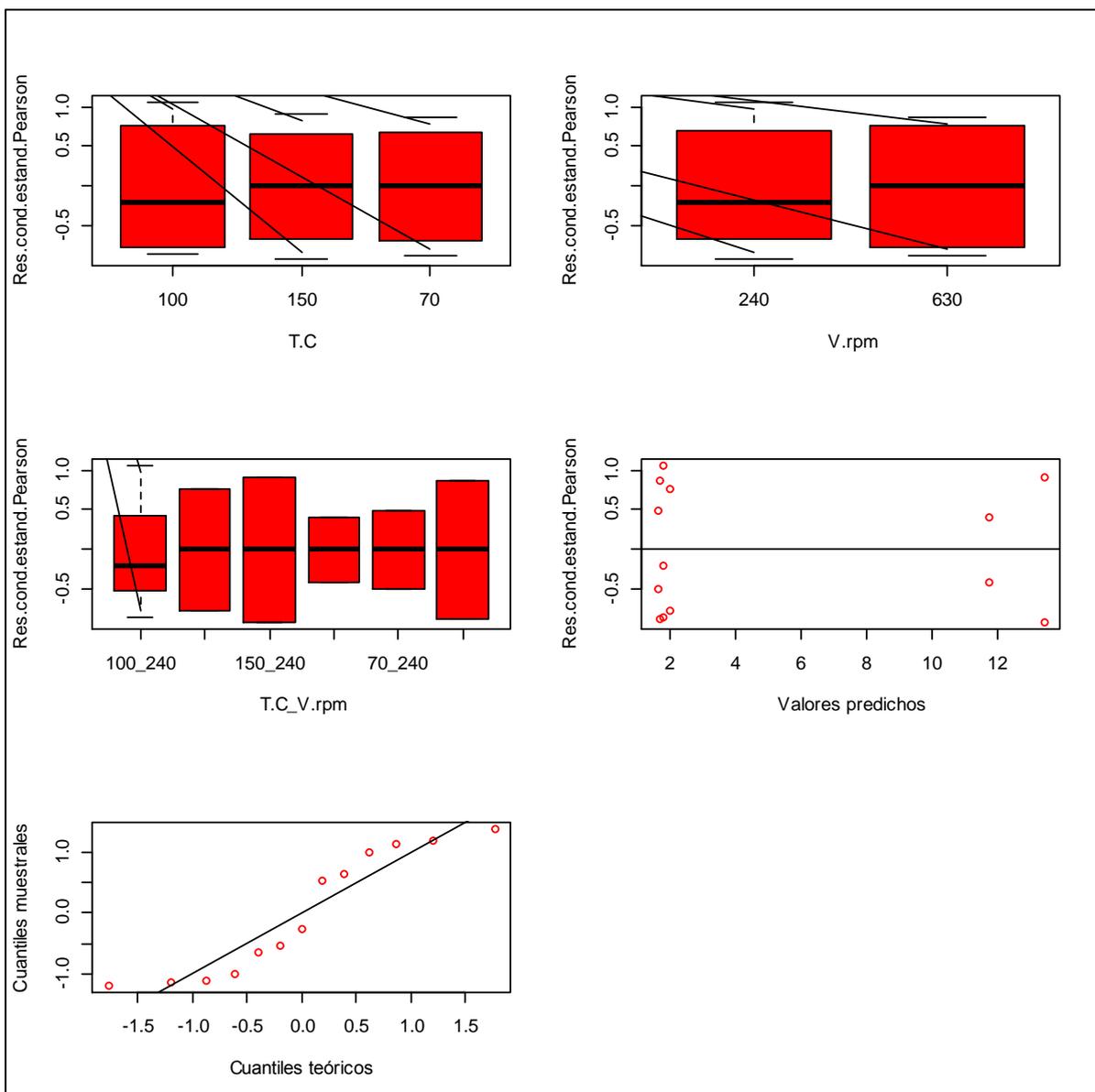


Figura II-25: Gráficos exploratorios para el Modelo 3. Variable independiente: DG_R

Podemos observar que con la inclusión de varianzas heterogéneas en ambos factores el ajuste ha mejorado respecto a los ajustes anteriores (se obtienen menores BIC y AIC). Tanto en los box-plot de los residuos condicionales estudentizados de Pearson como en el diagrama de dispersión de residuos condicionales estudentizados de Pearson versus predichos, ya no se evidencian problemas graves de falta de homogeneidad de varianzas.

Para corroborar que el modelo 3 es el de mejor ajuste se realizó una prueba del cociente de verosimilitud entre el modelo 2 y 3 cuya salida se presenta a continuación.

Comparación de modelos

	Model	df	AIC	BIC	logLik	Test	L.Ratio	p-value
modelo.002_DG_R_REML	1	9	10,58	10,09	3,71			
modelo.003_DG_R_REML	2	10	6,48	5,94	6,76	1 vs 2	6,10	0,0135

Se verifica que el modelo 3 es mejor que el 2, (p-valor = 0.0003). Observando las Tablas de comparaciones múltiples que entrega InfoStat del modelo elegido se observa que el p-valor del modelo (<0,0001) es menor al nivel de significancia establecido, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias. El resto de los p-valores del ANOVA indican que los factores TE (p-valor <0,0001) y V (p-valor = 0,0094) tienen un efecto estadísticamente significativo, mientras que la interacción entre los factores (p-valor = 0,1268) no tienen un efecto estadísticamente significativo en la concentración de DG.

Analizando las Tablas de comparaciones múltiples se observa que TE tiene un efecto estadísticamente significativo en la concentración de DG del residuo para los tres niveles de TE, mientras que V no tiene efecto significativo para ningún nivel de TE.

Parece haber una contradicción entre el ANOVA y el análisis de comparaciones múltiples en cuanto al efecto de V sobre la concentración de DG en el residuo. Si bien con el análisis de los p-valores del ANOVA se concluyó que V tiene un efecto estadísticamente significativo, el p-valor obtenido (p-valor = 0,0094) es muy cercano al valor de significancia establecido ($\alpha = 0,01$), en este caso el análisis de comparaciones múltiples nos brinda más información para concluir que el efecto de V no es significativo.

Análisis de la variable dependiente concentración de TG en el residuo.

Dado que los datos no cumplen con el criterio de homogeneidad de varianzas (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), debe usarse un MLM para corregir la heteroscedasticidad de los errores. El método de estimación usado es el de máxima verosimilitud restringida (REML). Se prueban diferentes modelos y mediante medidas de ajuste se comparan (ver sección 2.4.3.).

Una vez seleccionado el mejor modelo se puede interpretar los resultados del análisis de comparaciones múltiples (por el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01) que brinda el modelo elegido.

- *Modelos propuestos*

A continuación, se muestran distintos modelos propuestos a fin de optar por aquel que tenga un mejor ajuste.

- **Modelo 1:** ANOVA clásico, con MLG. A continuación, la salida de InfoStat.

Modelos lineales generales y mixtos				
Resultados para el modelo: modelo.001_TG_R_REML				
Variable dependiente: TG_R				
Medidas de ajuste del modelo				
N	AIC	BIC	logLik	Sigma R2 0
13	22,50	22,13	-4,25	0,32 0,98
AIC y BIC menores implica mejor				
Pruebas de hipótesis secuenciales				
	numDF	F-value	p-value	
(Intercept)	1	764,12	<0,0001	
TE.C	2	164,57	<0,0001	
V.rpm	1	1,36	0,2819	
T.C:V.rpm	2	1,03	0,4066	
TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C				
LSD Fisher (Alfa=0,01)				
Procedimiento de corrección de p-valores: No				
TE.C	Medias	E.E.		
150	4,87	0,16	A	
100	1,50	0,15	B	
70	1,24	0,16	B	
Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)				
TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm				
LSD Fisher (Alfa=0,01)				
Procedimiento de corrección de p-valores: No				
V.rpm	Medias	E.E.		
2	2,65	0,13	A	
1	2,42	0,12	A	
Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)				

TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.	
150	630	5,16	0,23	A
150	240	4,59	0,23	A
100	240	1,52	0,19	B
100	630	1,48	0,23	B
70	630	1,31	0,23	B
70	240	1,16	0,23	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

A continuación, en la Figura II-26 se observan los Gráficos de diagnóstico para el Modelo 1, que considera el cumplimiento de los supuestos.

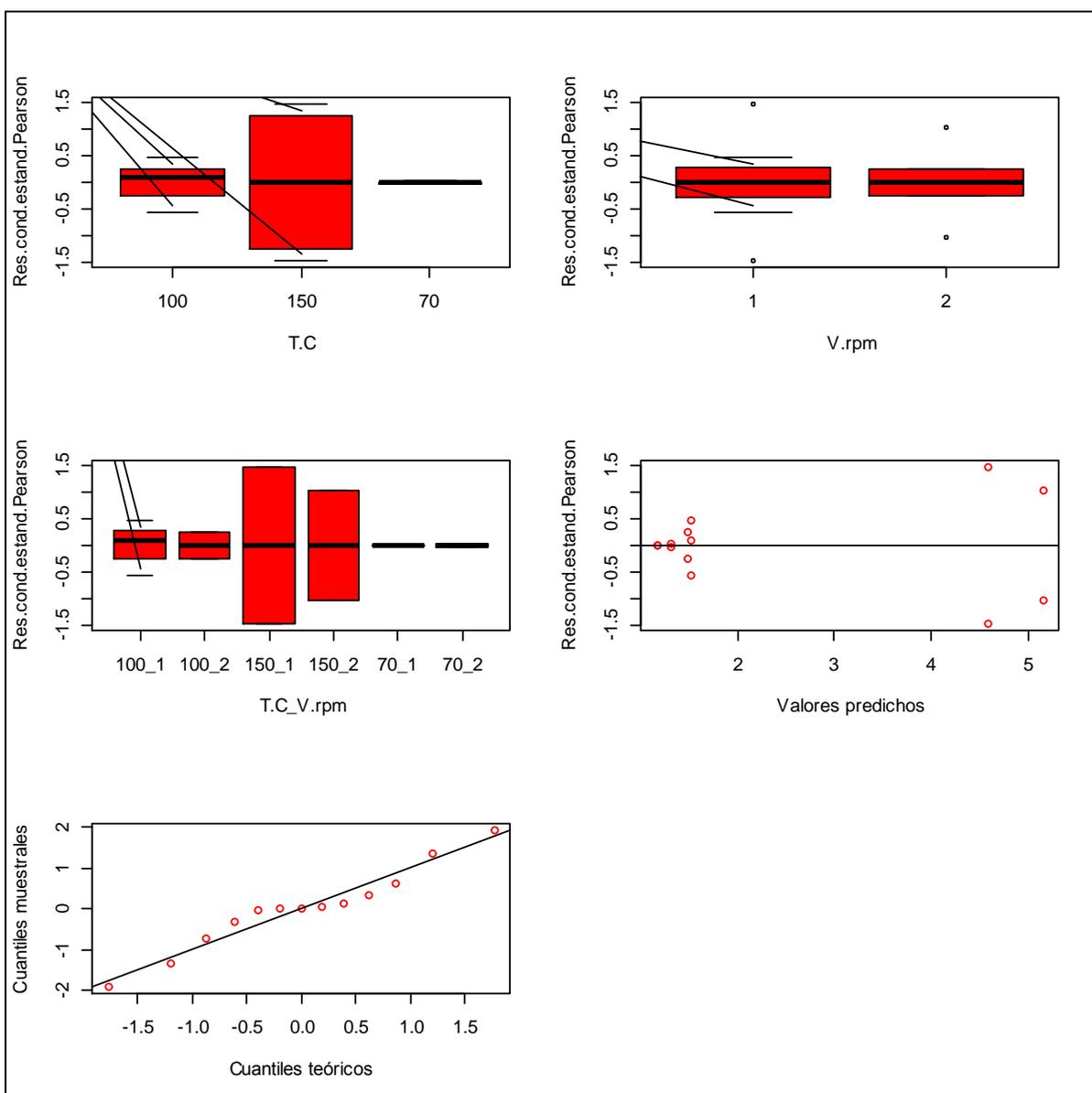


Figura II-26: Gráficos exploratorios para el Modelo 1. Variable dependiente: TG_R.

El gráfico de residuos vs. TE indica que la variabilidad de los datos a 150 °C es mucho mayor que a 70 y a 100 °C, mientras que el gráfico de V vs. residuos no muestra diferencias significativas en la variabilidad a ambos niveles del factor V que puedan afectar al supuesto de homogeneidad de varianzas, esto implica que el factor TE es el que está produciendo la heteroscedasticidad de los residuos, y sobre este factor debe especificarse una función de distribución de varianzas.

- **Modelo 2:** ANOVA con MLM, se corrige la heteroscedasticidad de las varianzas considerando la función identidad (varIdent) como modelo de la función de varianza para el factor TE.

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

A continuación, se presenta la salida del ajuste incluyendo estimaciones de la desviación estándar del error para cada nivel del factor TE (en el modelo 1 tenemos un solo valor estimado de la desviación estándar para cada factor).

```
Modelos lineales generales y mixtos

Resultados para el modelo: modelo.002_TG_R_REML

Variable dependiente: TG_R

Medidas de ajuste del modelo
N      AIC  BIC  logLik  Sigma R2  0
13     10,44 9,95  3,78    0,15 0,98
AIC y BIC menores implica mejor

Pruebas de hipótesis secuenciales
numDF  F-value  p-value
(Intercept)  1  59649,44  <0,0001
TE.C         2   89,09  <0,0001
V.rpm       1  193,06  <0,0001
T.C:V.rpm   2   1,16  0,3684

Estructura de varianzas

Modelo de varianzas: varIdent
Formula: ~ 1 | TE.C

Parámetros de la función de varianza
Parámetro  Estim
100        1,00
70         0,07
150        3,82

TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C
LSD Fisher (Alfa=0,01)
Procedimiento de corrección de p-valores: No
TE.C  Medias  E.E.
150   4,87   0,29  A
100   1,50   0,07  B
70    1,24   0,01  C
Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,01)
```

TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

V.rpm	Medias	E.E.	
2	2,65	0,14	A
1	2,42	0,14	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

TG_R - Medias ajustadas y errores estándares para T.C*V.rpm

LSD Fisher (Alfa=0,01)

Procedimiento de corrección de p-valores: No

TE.C	V.rpm	Medias	E.E.		
150	630	5,16	0,40	A	
150	240	4,59	0,40	A	
100	240	1,52	0,09		B
100	360	1,48	0,11	B	C
70	360	1,31	0,01	B	C
70	240	1,16	0,01		C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

A continuación, en la Figura II-27 se observan los Gráficos de diagnóstico para el Modelo 2, en el cual se especificó la función identidad como función de varianzas (*VarIdent*) para el factor TE.

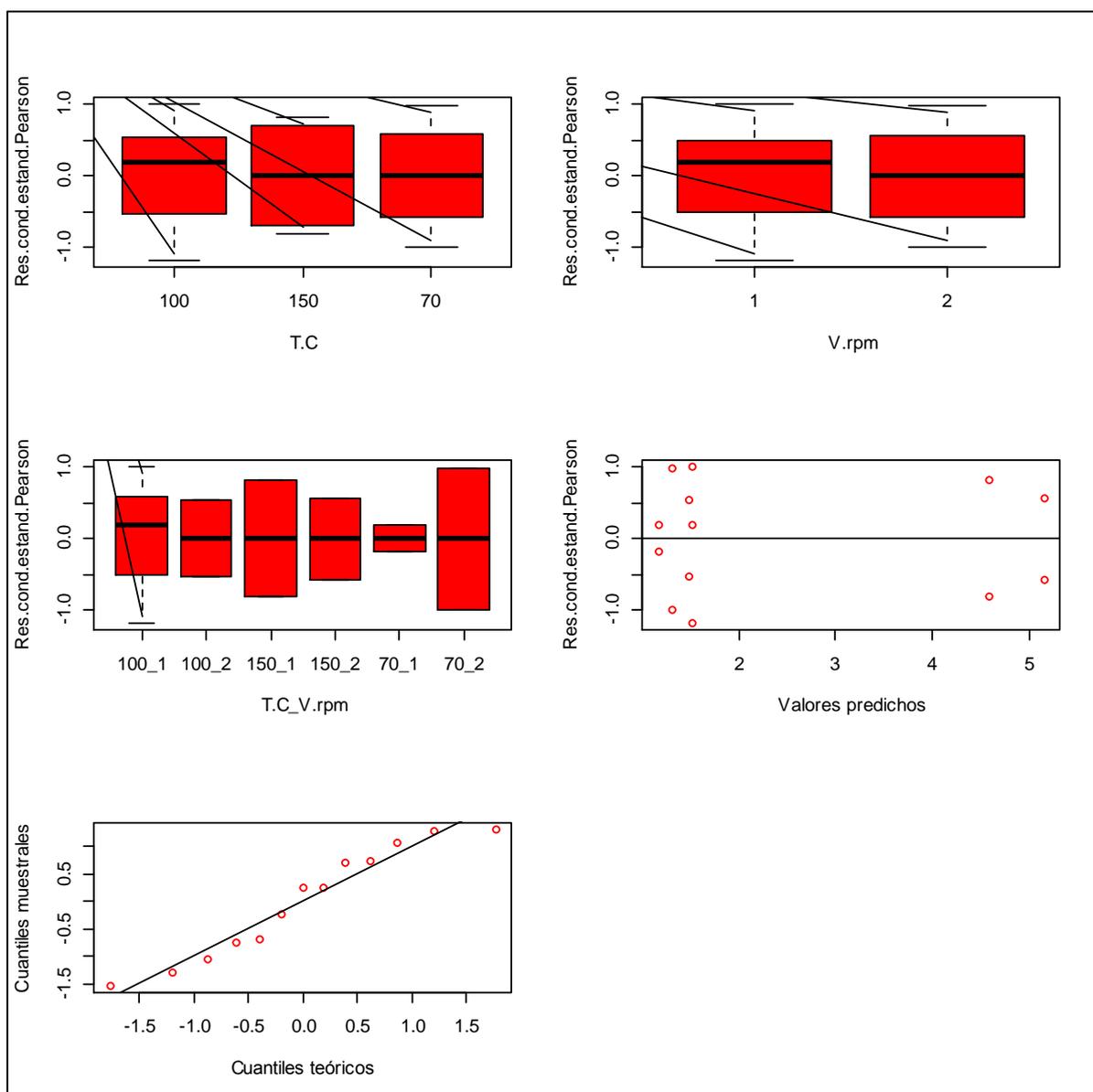


Figura II-27: Gráficos exploratorios para el Modelo 2. Variable dependiente: TG_R

Podemos observar que con la inclusión de varianzas heterogéneas para el factor TE el ajuste ha mejorado respecto al ajuste anterior (con varianzas homogéneas). Este modelo presenta valores más bajos de AIC y BIC, lo que implica un mejor ajuste. En los gráficos exploratorios ya no se evidencian diferencias significativas en las varianzas para el factor TE.

Para verificar que el modelo 2 es el de mejor ajuste se realizó una prueba del cociente de verosimilitud cuya salida se presenta a continuación.

Comparación de modelos

	Model	df	AIC	BIC	logLik	Test	L.Ratio	p-value
mod.001_TG_R_REML	1	7	22,50	22,13	-4,25			
mod.002_TG_R_REML	2	9	10,44	9,95	3,78	1 vs 2	16,07	0,0003

Se verifica que el modelo con varianzas heterogéneas para el factor TE es mejor que el de varianzas homogéneas (p-valor = 0.0003).

Observando la Tabla ANOVA que entrega InfoStat para el modelo 2, se observa que el p-valor del modelo (<0,0001) es menor al nivel de significancia establecido, por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias.

Analizando las Tablas de comparaciones múltiples para el modelo seleccionado se observa que la diferencia en el contenido de TG para los tres niveles del factor TE es estadísticamente significativa, mientras que para el factor V no hay diferencias significativas entre los dos niveles.

Análisis de la variable dependiente concentración de GL en el destilado.

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
GL D	13	0,87	0,77	13,20

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,01	5	1,0E-03	9,22	0,0055
TE (°C)	1,9E-03	2	9,7E-04	8,85	0,0121
V (rpm)	7,6E-04	1	7,6E-04	6,93	0,0338
TE (°C)*V (rpm)	2,4E-03	2	1,2E-03	11,11	0,0067
Error	7,7E-04	7	1,1E-04		
Total	0,01	12			

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,02505

Error: 0,0001 gl: 7

TE (°C)	Medias	n	E.E.		
70	0,06	4	0,01	A	
100	0,08	5	4,8E-03	A	B
150	0,09	4	0,01		B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,02040

Error: 0,0001 gl: 7

V (rpm)	Medias	n	E.E.		
240	0,07	7	4,0E-03	A	
630	0,09	6	4,3E-03	A	

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,03563

Error: 0,0001 gl: 7

TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.		
70	240	0,03	2	0,01	A	
100	240	0,08	3	0,01		B
150	630	0,09	2	0,01		B
100	630	0,09	2	0,01		B
70	630	0,09	2	0,01		B
150	240	0,10	2	0,01		B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Se observa que el p-valor del modelo (0,0055) es menor al nivel de significancia establecido ($\alpha = 0,01$), lo cual indica que se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias y se concluye que hay diferencias estadísticamente significativas entre las medias de la concentración de GL en el destilado al menos para un tratamiento.

Las Tablas de comparaciones múltiples indican que solo la concentración de GL del tratamiento uno (70 °C y 240 rpm) difiere significativamente del resto.

Análisis de la variable dependiente concentración de MG en el destilado

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de

significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
MG D	13	0,81	0,67	8,10

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	5,7E-04	5	1,1E-04	5,96	0,0183
TE (°C)	3,9E-04	2	2,0E-04	10,17	0,0085
V (rpm)	1,5E-04	1	1,5E-04	7,98	0,0256
TE (°C)*V (rpm)	3,6E-05	2	1,8E-05	0,93	0,4390
Error	1,3E-04	7	1,9E-05		
Total	7,1E-04	12			

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,01050

Error: 0,0000 gl: 7

TE (°C)	Medias	n	E.E.		
150	0,05	4	2,2E-03	A	
100	0,06	5	2,0E-03	A	B
70	0,06	4	2,2E-03		B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,00855

Error: 0,0000 gl: 7

V (rpm)	Medias	n	E.E.		
240	0,05	7	1,7E-03	A	
630	0,06	6	1,8E-03	A	

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,01493

Error: 0,0000 gl: 7

TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.		
150	240	0,04	2	3,1E-03	A	
150	630	0,05	2	3,1E-03	A	B
100	240	0,05	3	2,5E-03	A	B
70	240	0,06	2	3,1E-03	A	B
70	630	0,06	2	3,1E-03		B
100	630	0,06	2	3,1E-03		B

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Se observa que el p-valor del modelo (0,0183) es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha = 0,01$), lo cual indica que debe aceptarse la hipótesis nula y concluir que no hay diferencias estadísticamente significativas en las medias de la concentración de MG en el destilado para ningún tratamiento.

Si observamos las Tablas de comparaciones múltiples vemos que hay varios niveles con una misma letra y niveles con dos letras iguales, lo cual indica que no es realmente significativa la diferencia que producen los tratamientos en la variable respuesta.

Análisis de la variable dependiente concentración de DG en el destilado

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
DG D	13	0,97	0,95	10,98

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	2,83	5	0,57	44,05	<0,0001
TE (°C)	2,42	2	1,21	94,18	<0,0001
V (rpm)	0,47	1	0,47	36,36	0,0005
TE (°C)*V (rpm)	0,01	2	0,01	0,43	0,6678
Error	0,09	7	0,01		
Total	2,92	12			

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,27077

Error: 0,0128 gl: 7

TE (°C)	Medias	n	E.E.	
150	0,40	4	0,06	A
100	1,27	5	0,05	B
70	1,41	4	0,06	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,22052

Error: 0,0128 gl: 7

V (rpm)	Medias	n	E.E.	
240	0,84	6	0,04	A
630	1,22	6	0,05	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,38520

Error: 0,0128 gl: 7

TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.		
150	240	0,19	2	0,08	A	
150	630	0,62	2	0,08		B
100	240	1,06	2	0,07		C
70	240	1,26	2	0,08		C D
100	630	1,47	2	0,08		D
70	630	1,56	2	0,08		D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

El p-valor del modelo ($<0,0001$) es menor al valor de significancia establecido ($\alpha = 0,01$) por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias y se concluye que los tratamientos generan diferencias estadísticamente significativas en la concentración de DG en el destilado.

La Tabla de comparaciones múltiples indica que la concentración de DG a 150 °C difiere significativamente de la obtenida a 100 y 70 °C. Al mismo tiempo a 150 °C hay diferencias significativas respecto a los dos niveles de velocidad.

Análisis de la variable dependiente concentración de TG en el destilado

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos se encuentra en el Anexo A), por lo cual se realiza un ANOVA clásico. Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01. Los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples realizados con InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
TG D	13	0,89	0,81	23,62

CAPÍTULO II: Purificación de biodiesel mediante destilación molecular.

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	1,94	5	0,39	11,54	0,0028
TE (°C)	1,68	2	0,84	24,91	0,0007
V (rpm)	0,30	1	0,30	8,80	0,0209
TE (°C)*V (rpm)	0,01	2	4,9E-03	0,15	0,8661
Error	0,24	7	0,03		
Total	2,18	12			

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,43875

Error: 0,0337 gl: 7

TE (°C)	Medias	n	E.E.	
150	0,25	4	0,09	A
100	0,97	5	0,08	B
70	1,09	4	0,09	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,35732

Error: 0,0337 gl: 7

V (rpm)	Medias	n	E.E.	
240	0,62	7	0,07	A
630	0,92	6	0,07	A

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,62417

Error: 0,0337 gl: 7

TE (°C)	V (rpm)	Medias	n	E.E.		
150	240	0,07	2	0,13	A	
150	630	0,43	2	0,13	A	B
100	240	0,86	3	0,11		B C
70	240	0,93	2	0,13		B C
100	630	1,09	2	0,13		C
70	630	1,25	2	0,13		C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

El p-valor del modelo (0,0028) es menor al valor de significancia establecido ($\alpha = 0,01$) por lo cual se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias y se concluye que los tratamientos generan diferencias estadísticamente significativas en la concentración de TG en el destilado.

La Tabla de comparaciones múltiples indica que la concentración de TG a 150 °C difiere significativamente de la obtenida a 100 y 70 °C no siendo significativa la influencia de la velocidad en este nivel de temperatura. Para los otros tratamientos las diferencias no son significativas.

2.4.3.1. Conclusión del tercer estudio

La temperatura de evaporación tiene un efecto significativo en todas las concentraciones del residuo analizadas, diferenciándose el nivel uno y dos (70 y 100 °C) del tres (150 °C) en la concentración de GL y MG, y diferenciándose los tres niveles en la concentración de DG y TG. La velocidad de agitación solo tiene efecto significativo en la concentración de GL en el residuo a 150 °C. En el resto de los casos la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre las concentraciones.

Según este análisis la mejor condición para la separación de GL es TE = 70 °C y V = 240 rpm, ya que de esta forma se obtiene la mayor cantidad de producto (98% de residuo), con una concentración de glicerol de 0,0049% p/p, valor menor al máximo establecido por la norma (0,02% p/p).

Respecto a las concentraciones en el destilado, resultados de interés para establecer las condiciones de la segunda etapa de destilación, para el nivel tres de temperatura (150 °C) se observa una diferencia significativa en la concentración de TG y DG respecto a los niveles uno y dos (70 y 100 °C). La velocidad de agitación a este nivel de temperatura tiene un efecto significativo en la concentración de DG. En cuanto a las concentraciones de MG y GL, solo se observa una diferencia significativa de la concentración de GL a 70 °C y 240 rpm respecto a los demás tratamientos, el resto de los tratamientos no muestran influencias significativas en estas concentraciones.

Según este análisis las mejores condiciones para separar los componentes más pesados en una segunda etapa de destilación serían TE = 150 °C y V = 240 rpm. De esta forma el destilado tendrían las menores concentraciones de MG, DG y TG (0,04% p/p, 0,19% p/p y 0,07% p/p respectivamente). Dado que la velocidad no tiene efecto significativo en la masa de residuo a 150 °C la velocidad más baja resultaría más adecuada.

2.4.4. Análisis de la segunda etapa de destilación para separar mono, di y triglicéridos

Se llevó a cabo una segunda etapa de destilación empleando como materia prima la mezcla de residuos de tres experiencias realizadas a las mejores condiciones encontradas para la separación de GL: 70 °C y rpm. Las condiciones de la segunda etapa se establecieron de acuerdo al análisis de los resultados obtenidos en el diseño factorial, siendo TE= 150 °C y V = 240 rpm. Las masas y concentraciones de destilado y residuo obtenidas en la experiencia se muestran en la Tabla II-5.

Tabla II-5. Masas y concentraciones de destilado y residuo de la segunda etapa de destilación.

TE (°C)	V (rpm)	Corriente	Masa [g]	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT
150	240	A		0,0053	0,0485	1,5784	3,5922	0,6277
		D	62,08 ± 5,24%	0,015 ± 5,11%	0,018 ± 8,04%	0,026 ± 3,57%	0,000 ± 0,00%	0,024 ± 1,69%
		R	14,3 ± 16,10%	-	-	-	-	-

*ER%: Error relativo porcentual. **Valores máximos establecidos por la norma ASTM D 6751-08: 0,02% p/p de GL y 0,24% p/p de GT. Valores máximos establecidos por la norma europea EN 14214: 0,02% p/p de GL, 0,80% p/p de MG, 0,20% p/p de DG, 0,20% p/p de TG y 0,25% p/p de GT.

Analizando los resultados obtenidos, se observa que la concentración de GL si bien aumento un poco debido a la evaporación de parte de la muestra, sigue cumpliendo con el máximo establecido por la norma. En cuanto al objetivo planteado en esta etapa, la eliminación de MG, DG y TG, se logra en parte, ya que los DG superan, por poco, el máximo establecido por norma.

2.4.4.1. Conclusión de la segunda etapa de destilación

Con la segunda etapa de destilación se obtiene un 81% de producto destilado el cual cumple con las normas internacionales en cuanto a la concentración de GL, MG y TG. Solo la concentración de DG se encuentra 30% por encima del valor máximo (0,026 vs. 0,020% p/p). Esto podría solucionarse usando una temperatura algo mayor.

2.4.5. Conclusiones

En este capítulo se estudió la performance de la destilación molecular aplicada a la purificación de biodiesel libre de etanol, para lo cual se realizaron ensayos de destilación molecular a diferentes condiciones operativas. El biodiesel empleado en los ensayos de destilación fue caracterizado midiendo el contenido de glicerol libre, mono, di y triglicéridos según el método ASTM D 6584 – 00. Se aplicaron dos etapas de purificación, en la primera etapa el objetivo es separar el componente más liviano, es decir el glicerol libre, mientras que en la segunda etapa se requiere eliminar los componentes más pesados, es decir mono, di y triglicéridos. Se evaluó la influencia de dos condiciones operativas, temperatura de evaporador y velocidad del rotor, sobre la concentración de glicerol libre, mono, di y triglicéridos en las corrientes de destilado y residuo. Además, se realiza un análisis exploratorio de los datos, un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de comparaciones múltiples, con el fin de corroborar el nivel de significancia de los resultados obtenidos en forma experimental. De este análisis se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Las muestras de biodiésel libre de etanol empleadas en las experiencias de destilación molecular mostraron una alta variabilidad en la concentración de GL, MG, DG y TG de un set de experiencias al otro. Esto puede ser atribuido a la gran sensibilidad que tiene la reacción de transesterificación alcalina con etanol a las pequeñas cantidades de agua presentes en el sistema. El paso del tiempo modifica el contenido de agua presente en los reactivos, sobretodo en el hidróxido de sodio empleado como catalizador, ya que se trata de una sustancia higroscópica. Esto hace que a pesar de utilizar las mismas materias primas (mismos reactivos de la misma marca), el biodiésel obtenido para las distintas experiencias sea de diferente calidad.
- La destilación molecular es efectiva para separar el glicerol libre. La temperatura óptima de evaporación en el rango estudiado es de 70 °C. Partiendo de biodiesel con 0,029% de GL se obtiene un producto (residuo) con una concentración de GL de 0,0005% p/p, valor menor al máximo establecido por la norma ASTM D6751-08 (menor a 0,020% p/p). En esta etapa se logró eliminar el 98,3% de GL.
- La menor velocidad de agitación (240 rpm) es la más adecuada para la eliminación de GL a 70 °C, ya que con la misma se obtiene la mayor cantidad de producto (masa de residuo), aumentando el rendimiento de la purificación.

- La temperatura de evaporación tiene un efecto significativo en todas las concentraciones del residuo analizadas, diferenciándose el nivel uno y dos (70 y 100 °C) del tres (150 °C) en la concentración de GL y MG, y diferenciándose los tres niveles en la concentración de DG y TG.
- La velocidad de agitación solo tiene efecto significativo en la concentración de GL en el residuo a 150 °C. En el resto de los casos la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre las concentraciones.
- Según el análisis simultáneo de la temperatura del evaporador y la velocidad del rotor, la mejor condición para la separación de GL es $TE = 70\text{ °C}$ y $V = 240\text{ rpm}$, ya que de esta forma se obtiene la mayor cantidad de producto (98% de residuo), con una concentración de glicerol de 0,0049% p/p (concentración inicial de GL 0,298% p/p), valor menor al máximo establecido por la norma (0,02% p/p).
- Según los análisis realizados las mejores condiciones para separar los componentes más pesados en una segunda etapa de destilación serían $TE = 150\text{ °C}$ y $V = 240\text{ rpm}$. De esta forma el destilado tendrían las menores concentraciones de MG, DG y TG (0,04% p/p, 0,19% p/p y 0,07% p/p respectivamente). Dado que la velocidad no tiene efecto significativo en la masa de residuo a 150 °C la velocidad más baja resultaría más adecuada.

2.5. Referencias

1. Mendow, G., N.S. Veizaga, and C.A. Querini, *Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst*. Bioresource Technology, 2011. **102**(11): p. 6385-91.
2. Goodrum, J.W., *Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow*. Biomass & Bioenergy, 2002. **22**: p. 205 – 211.
3. Prieto, N.M.C.T., et al., *Liquid glycerol: Experimental densities at pressures of up to 25MPa, and some derived thermodynamic properties*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **101**: p. 64-77.
4. Fregolente, L.V., et al., *Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 2007. **85**(11): p. 1524-1528.
5. N. E. Rodríguez, M.A.M., *Influencia de la velocidad de rotación en la destilación molecular de biodiesel*, in *VIII Congreso Argentino de Ingeniería Química - CAIQ2015*. 2015: Buenos Aires.
6. Tovar, L.P., et al., *Factorial design applied to concentrate bioactive component of Cymbopogon citratus essential oil using short path distillation*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(2): p. 239-244.
7. InfoStat, *InfoStat versión 2008*. 2008, Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba: Argentina.
8. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos.*, ed. 2da. 2004, Universidad estatal de Arizona: Limusa Wiley.
9. Grupo InfoStat, F., Universidad Nacional de Córdoba., *InfoStat, versión 2008. Manual del Usuario*. 2008, Argentina: Brujas.
10. Rahman, M.M. and Z. Govindarajulu, *A modification of the test of Shapiro and Wilk for normality*. Journal of Applied Statistics, 1997. **24**(2): p. 219-236.
11. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos*. 1991: Grupo Editorial Iberoamérica.

12. SAS, I., *SAS user's guide*. Release 8.2 Cary, 2001.
13. Sokal, R. and F. Rohlf, *Freeman and Company; New York, NY: 1995*. Biometry: the principles and practice of the statistics in biological research.

CAPÍTULO III: Simulación de la destilación molecular de biodiesel.

CAPÍTULO III: Simulación de la destilación molecular de biodiesel

3.1. Introducción

Las matemáticas juegan un papel fundamental en la solución de problemas de ingeniería, ya que permiten diseñar modelos que se ajusten al comportamiento del problema, complementando el estudio teórico del modelo con un proceso de simulación que permite optimizar los diseños y mejorar los resultados obtenidos.

A grandes rasgos, un modelo matemático es aquel que utiliza las técnicas matemáticas como, por ejemplo, ecuaciones, funciones, probabilidades, etc., para la representación de un determinado proceso o fenómeno del mundo real [1]. Un matemático se define, de manera general, como una formulación o una ecuación que expresa las características esenciales de un sistema físico o de un proceso en términos matemáticos. Donde la variable dependiente refleja el comportamiento o estado de un sistema, las variables independientes son, por lo común, dimensiones tales como tiempo y espacio, a través de las cuales se determina el comportamiento del sistema; los parámetros son el reflejo de las propiedades o la composición del sistema y las funciones de fuerza son las influencias externas que actúan sobre el sistema. La aplicación de un modelo matemático requiere el conocimiento preciso del sistema en estudio.

La solución de los modelos matemáticos se puede obtener por métodos analíticos o por métodos numéricos. La resolución analítica consiste en la obtención de una expresión que nos proporcione toda la información necesaria sobre dicha solución. La resolución numérica consiste en encontrar una aproximación de la solución buscada dentro de un orden de tolerancia [1]. Los métodos numéricos son herramientas muy poderosas para la solución de problemas y son ampliamente utilizados en programación. Son capaces de manipular sistemas de ecuaciones grandes, manejar no linealidades, y resolver geometrías complicadas comunes en ingeniería, pero imposible resolver analíticamente [2].

Uno de los propósitos de un modelo es que permita predecir la respuesta de un sistema dadas ciertas condiciones. Por una parte, el modelo debe ser una buena aproximación al sistema real e incorporar la mayor parte de sus características. Por otra parte, no debe ser tan complejo que sea imposible de entender o experimentar con él. También hay que tener en cuenta el coste de la construcción y resolución del modelo, ya que en muchas

ocasiones necesitaremos una respuesta rápida. Además, el modelo debe ser flexible, esto es, deber ser capaz de responder adecuadamente a cambios en el sistema.

Resumiendo, para elaborar un modelo matemático hay que tener en cuenta las siguientes propiedades:

- Fidelidad.
- Complejidad.
- Coste.
- Flexibilidad.

Un buen modelo debe mantener el equilibrio entre realidad y simplicidad. Es conveniente empezar con un modelo sencillo e ir completándolo de forma gradual. El proceso para elaborar un modelo matemático es el siguiente:

Paso 1. Identificación del problema: Identificar el problema real que hay que resolver y determinar qué se quiere hacer o encontrar.

Paso 2. Formulación del modelo matemático: Determinar la información relevante y los datos que son de utilidad y hacer hipótesis. Básicamente se realizan dos tareas: a) Determinación de variables: Identificar las variables involucradas en el proceso, estableciendo si son parámetros, variables dependientes o independientes, especificar las restricciones, etc. b) Formulación matemática: Realizar hipótesis lo suficientemente simples para tratarse de manera matemática. Formular el tipo de ecuación o procedimiento que mejor describe y se ajusta a la idealización del problema, teniendo en cuenta si existen diferentes alternativas al modelo.

Paso 3. Resolución o interpretación: Aplicar los conocimientos matemáticos para resolver o interpretar el modelo.

Paso 4. Verificación y validación: Comparar los datos obtenidos con datos reales. Esto puede dar lugar a incorporar nuevas necesidades en el modelo para mejorar los resultados. Si los resultados se alejan de los objetivos, reajustar los parámetros y/o el modelo e iniciar el proceso.

En la Figura III-1 podemos ver de forma esquemática el procedimiento anterior. Se empieza examinando el sistema e identificando el comportamiento particular que deseamos predecir o explicar. Después se identifican las variables y se realizan hipótesis

lo suficientemente sencillas para poderlas formular matemáticamente y generar el modelo. Entonces se valida el modelo con las pruebas o ensayos necesarios. Si los resultados son satisfactorios se puede usar el modelo para la finalidad prevista. Si los resultados no son satisfactorios hay varias posibilidades. Se puede decidir que el modelo necesita ser refinado bien incorporando nuevas variables o reestructurando parte del modelo. En algunos casos los resultados pueden ser tan insatisfactorios que el problema original debe ser redefinido porque era demasiado ambicioso.

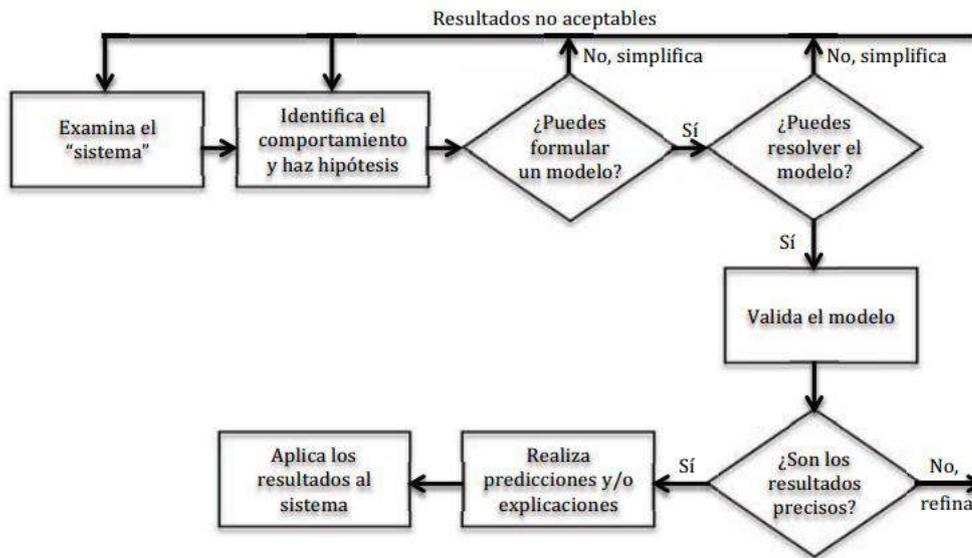


Figura III-1. Esquema del procedimiento de construcción y resolución de un modelo matemático (de naturaleza iterativa) [1].

Por lo general, todos los pasos del modelado consumen una gran cantidad de recursos humanos y tiempo. Sin embargo, si el trabajo se divide entre humanos y computadora (como se muestra en la Figura III-2), de modo que la computadora asiste al desarrollo del modelo donde es eficiente y deja al humano las partes que requieren decisiones importantes, entonces el tiempo y el costo del desarrollo del modelo se pueden reducir significativamente [3].

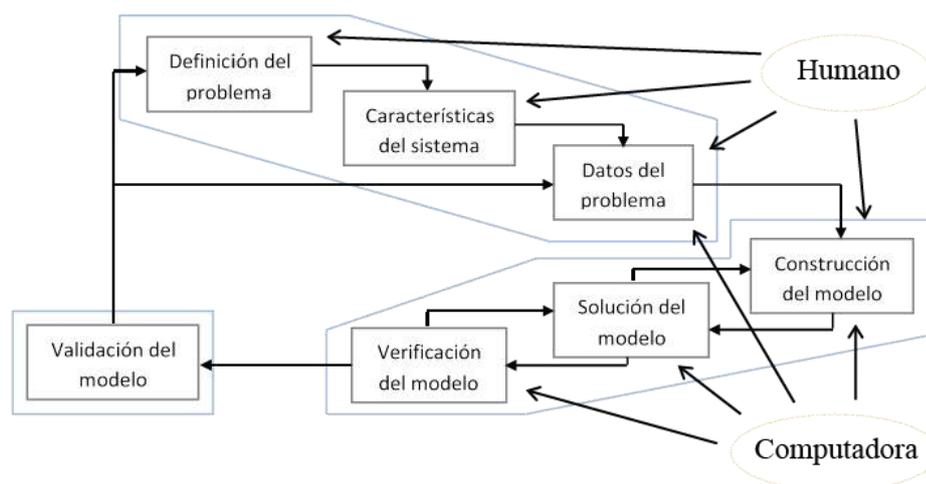


Figura III-2. Estructura de modelado [3].

Debido a los altos costes de la fabricación de prototipos, en los últimos años se ha incrementado considerablemente el uso de la simulación. El uso de la simulación antes de cambiar o elaborar un nuevo producto o proceso permite reducir las posibilidades de que no se cumplan las especificaciones deseadas, eliminar obstáculos imprevistos, prevenir el hecho de utilizar excesivos o escasos recursos y optimizar su rendimiento [1].

3.2. Antecedentes del modelado de la destilación molecular

Diferentes autores han abordado el modelado de la destilación molecular. La mayoría de los modelos reportados han sido desarrollados para mezclas binarias [4-6], y otros para mezclas multi-componentes [3, 7].

Kawala y Stephan [8], realizaron un estudio teórico de la disminución de la concentración del componente más volátil en las direcciones axial y radial en un sistema adiabático para mezclas binarias. Sus resultados indican que cuando se diseña un equipo de destilación molecular que debe funcionar bajo condiciones adiabáticas debe considerarse que, si la eficiencia de la separación es de importancia decisiva, el equipo debe ser pequeño en diámetro y de gran altura. Mientras que, en los casos donde la tasa de destilación es más importante que la eficiencia de separación, el aparato debe ser de menor altura y mayor diámetro en diámetro.

Lutisan et al. [9], desarrollaron un modelo unidimensional de destilación molecular para sistemas de dos componentes en presencia de un gas inerte basado en el método de simulación directa Monte Carlo (DSMC). Se discute el efecto de la composición del

líquido de prueba, la temperatura de evaporación, la temperatura de condensación, la distancia entre el evaporador y el condensador, la disposición del espacio de destilación y la presión del gas inerte sobre la transferencia de masa y la eficiencia de separación.

Batistella y Maciel [4], compararon el rendimiento de dos tipos de destiladores moleculares, el de película descendente y el centrífugo para mezclas binarias, utilizando el modelo desarrollado por Kawala y Stephan (1989).

Batistella et. al. [10], estudiaron el modelado de la destilación molecular bajo condiciones de no idealidad de la fase vapor, utilizaron el método de Monte Carlo para describir el comportamiento de la fase vapor.

Cvengroš, et al. [11], estudiaron el efecto de la temperatura de alimentación en la temperatura de la superficie de la película en el cilindro de evaporación para varias diferencias de temperatura entre la superficie de evaporación y la de la alimentación. Encontraron que es útil precalentar suavemente la alimentación antes de que ingrese al evaporador a una temperatura cercana a la temperatura asintótica (valor de temperatura constante al que llega la superficie de la película a una determinada distancia de la entrada).

Lutišan et al. [12], desarrollaron un modelo matemático de evaporación de la superficie de la película líquida a alto vacío para evaluar las diferencias entre los regímenes laminar y turbulento en la película dependiendo de la carga y la temperatura del evaporador. El modelo estudiado muestra que solo hay pequeñas diferencias en la volatilidad relativa (como una medida de la eficiencia de separación) en la película turbulenta o laminar en el cilindro de evaporación. La comparación cualitativa entre los resultados experimentales y los resultados del modelo propuesto muestra que el modelo describe bien los fenómenos que ocurren dentro del espacio de destilación del evaporador molecular.

Batistella et al. [13], con el objetivo de diseñar destiladores moleculares con dimensiones industriales, desarrollaron una metodología fácil y rápida para la ampliación utilizando el conocimiento obtenido de la simulación y la estrategia operacional desarrollada para equipos de pequeña escala y considerando la no idealidad de la fase vapor. Los resultados obtenidos muestran que la metodología desarrollada es robusta.

Sales-cruz y Gani [3], presentan un modelo generalizado para la destilación molecular, destacando su desarrollo implementación y solución a través de un marco de modelado asistido por computadora. Presentan dos casos de estudio: a) la purificación de una mezcla de reacción que contiene glicerol, mono-, di- y triglicéridos, y b) la recuperación de un producto farmacéutico de una mezcla de seis componentes. Muestran la validación del modelo mediante la comparación de datos experimentales de una planta piloto industrial con los resultados simulados del modelo.

Martinello et al. [14], desarrollaron un programa para simular la desacidificación del destilado desodorizante de girasol basándose en los equilibrios de momento, masa y energía y tomando la ecuación constitutiva Langmuir-Knudsen para representar la cinética de evaporación y condensación. Obtuvieron un sistema de ecuaciones diferenciales parciales que resolvieron mediante la técnica Crank-Nicholson. Analizaron los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de destilación molecular y estudiaron la influencia de la temperatura de operación en la pureza y el rendimiento de los componentes. El modelo fue verificado mediante datos experimentales.

Liñan et al. [7], consideró el modelo matemático de Kawala y Stephan [8], las modificaciones hechas por Batistella y Wolf Maciel [4] y el efecto del sistema de presión introducido por Sales-Cruz y Gani [3] para formular un modelo particular para los residuos de petróleo. La simulación se realiza para un evaporador de película descendente de la mezcla multicomponentes dividida en seis pseudocomponentes. Realizan un análisis de sensibilidad del proceso centrándose en la respuesta del caudal total de destilado bajo varias condiciones de temperatura de destilación y caudal de alimentación. Los resultados numéricos se validan en los puntos experimentales

Estudios recientes simulan el flujo de vapor en la destilación molecular. Hu et. al [15], establecen modelos unidimensionales y bidimensionales de flujos de vapor en la destilación molecular incorporando la rotación molecular en el estudio a fin de reflejar mejor la realidad. Obtienen mejores ajustes respecto a los datos experimentales que los obtenidos en modelos anteriores y el rango de temperaturas en el que es válida la simulación es mayor. Li y Xu [16], simulan el comportamiento de la fase vapor utilizando el método de simulación directa Monte Carlo (DSMC) para obtener una mejor comprensión de las características del flujo de vapor en la destilación molecular. Evaluaron las influencias de la temperatura de evaporación, la temperatura de

condensación y el espacio de destilación en el flujo de los vapores en la destilación molecular.

3.2. Modelado de la destilación molecular

El objetivo de esta sección es presentar las ecuaciones que constituyen el modelo fenomenológico del proceso de destilación molecular. Este modelo escrito en lenguaje computacional permite la simulación del proceso que puede ser utilizado para su análisis, optimización, control y diseño.

Se deben distinguir tres zonas en el equipo de destilación molecular: 1. la superficie del evaporador, donde se encuentra la película de líquido evaporándose, 2. una zona de vapor, entre el evaporador y el condensador, donde se encuentran las moléculas que han sido evaporadas, y 3. la superficie del condensador, donde existe una película de líquido formada por las moléculas que se van condensando. En la Figura III-3 se pueden observar las tres zonas descriptas.

El proceso de destilación en el destilador molecular de película descendente tiene lugar en cuatro etapas [7]:

- 1) El transporte de componentes desde la mezcla líquida hacia la superficie de la película.
- 2) La evaporación de los componentes más volátiles en la superficie de la película.
- 3) El transporte de las moléculas evaporadas a través del espacio de destilación.
- 4) La condensación de las moléculas evaporadas.

Este proceso presenta tres resistencias en serie: la película del evaporador, la zona de vapor (espacio entre el evaporador y el condensador) y la película líquida del condensador. En la Figura III-4 se muestra el gradiente de temperatura que se genera en la dirección del movimiento de las moléculas que se evaporan.

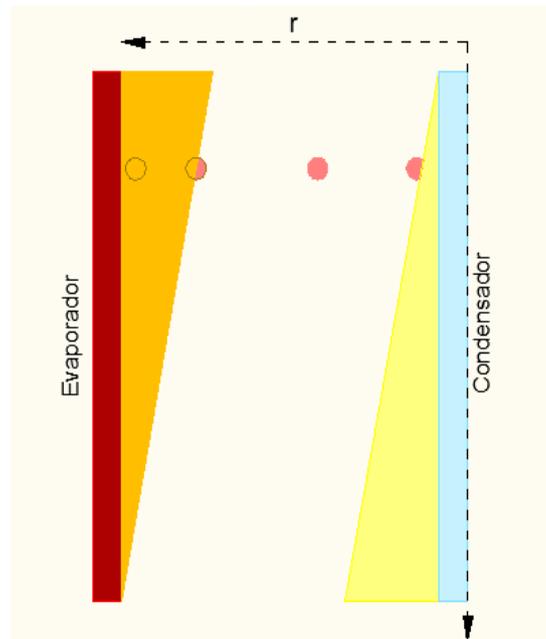


Figura III-3. Zonas dentro del equipo de destilación molecular.

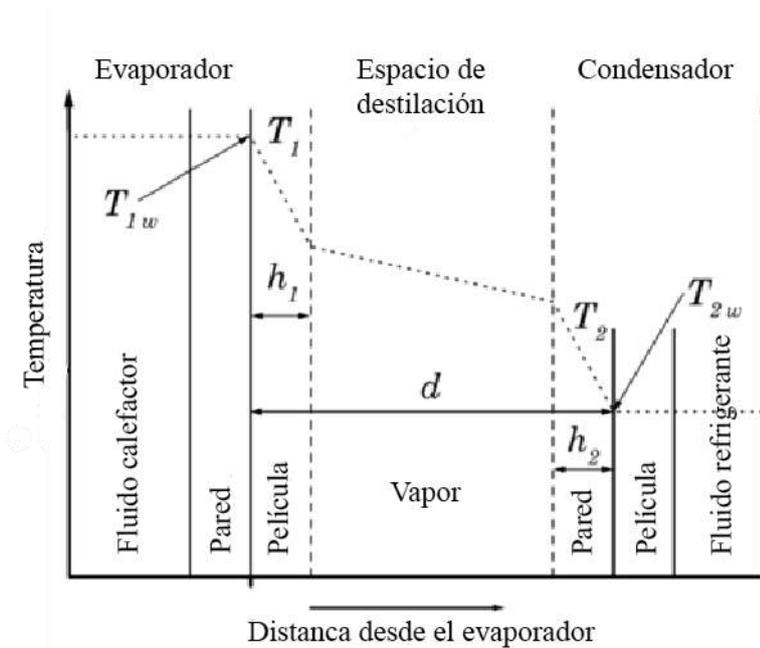


Figura III-4. Perfil de temperaturas en el destilador molecular [12].

Por lo general la resistencia controlante se encuentra en la película del evaporador, lo cual supone que el condensador es capaz de condensar todas las moléculas evaporadas. El proceso puede no funcionar apropiadamente si la condición de temperatura en la superficie del condensador no es capaz de realizar la condensación total. En este caso el proceso de condensación se convierte en el factor limitante en todo el equipo [3].

3.2.1. Límites y objetivos del modelo

Considerando que en general la resistencia controlante se encuentra en el evaporador, se modela en primera instancia la película del evaporador, que será entonces el sistema de estudio. Por lo tanto, los límites del modelo están determinados por los límites de esa película.

El modelo es una representación matemática del sistema en estudio que tiene por objeto representar variables dependientes, tales como concentración o temperatura, en cualquier punto del sistema. De esta forma se pueden obtener sus perfiles radiales y axiales.

Las variables operativas que se intervienen en el sistema definido, esto es la película del evaporador, son la temperatura del evaporador, la temperatura de la alimentación y el flujo de alimentación.

Las variables de salida del modelo que pueden ser comparadas con valores obtenidos experimentalmente son la masa de destilado, a masa de residuo y las concentraciones de cada componente en ambas corrientes. A partir de estas respuestas se puede calcular la relación de concentraciones, la relación de masa de residuo sobre destilado o sobre alimentación y el rendimiento en masa de un componente.

3.2.2. Postulados e hipótesis del modelo

Cuando se comienza con la construcción del modelo matemático, deben establecerse ciertos postulados y suposiciones o hipótesis de manera que se simplifique el modelo para que pueda ser resuelto, aunque es esencial que esto no incida en la representación del problema.

Teniendo en cuenta que en este trabajo de tesis se aborda un modelo en dos dimensiones de la película que se forma en la pared del evaporador del destilador molecular, se establecen los siguientes postulados e hipótesis:

Postulados del modelo:

- Flujo unidireccional
- Mezcla binaria (glicerol libre/biodiesel)
- Película curva (coordenadas cilíndricas)

$$- \quad V_{\theta} = V_r = 0 \quad \quad V_z \neq 0$$

Hipótesis del modelo:

- Estado estacionario
- Propiedades físicas y químicas constantes
- Flujo laminar
- Fluido newtoniano
- Temperatura de pared del evaporador constante (T_w)
- Difusión y conducción axial despreciable
- No hay flujo radial
- Re-evaporación desde la superficie de condensación nula
- Colisiones entre las moléculas de la fase vapor despreciables.

3.2.3. Ecuaciones del modelo matemático

El modelo se basa en los balances de masa, de cantidad de movimiento y de energía, Además, se utiliza la ecuación de Langmuir - Knudsen modificada para representar la evaporación de los componentes en la superficie de la película en el destilador.

Al resolver estas ecuaciones pueden obtenerse:

- Perfil de velocidad
- Espesor de la película
- Velocidad de evaporación de los componentes
- Perfil de temperatura
- Perfil de concentración

I) Balance de cantidad de cantidad de movimiento

De la ecuación de cantidad de movimiento surge la ecuación para el perfil de velocidad:

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_{\theta} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + \rho g$$

(III-1)

Como se mencionó anteriormente $v_{\theta} = v_r = 0$ y considerando en esta instancia $v_z \neq v_z(z)$.

Simplificando la ecuación (III-4) según las consideraciones de densidad constante, estado estacionario, y presión constante (no hay evidente variación de presión debido a una fuerza externa) se obtiene la siguiente ecuación:

$$0 = \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) \right] + \rho g \quad (\text{III-2})$$

Integrándola y utilizando las siguientes condiciones de borde para la película descendente:

1- Condición de borde sobre la pared del evaporador:

$$v_z = 0 \quad r = R \quad 0 < z < L \quad (\text{III-3})$$

2- Condición de borde en la interface liquido-gas donde no hay gradiente de velocidad:

$$\frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad r = R - \delta \quad 0 < z < L \quad (\text{III-4})$$

Se obtiene:

$$v_z(r, z) = \frac{\rho g}{4\mu} R^2 \left(1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right) + \frac{\rho g}{2\mu} (R - \delta)^2 \ln \left(\frac{r}{R} \right) \quad (\text{III-5})$$

La variación de V_z con z se debe a la variación del espesor de película con z , ya que al evaporarse parte de la mezcla el espesor de la película disminuye con z .

II) Espesor de la película

Considerando a la película como una película plana, utilizando la ecuación del espesor en función del flujo másico, [17]:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3\mu F_m}{\rho^2 g 2\pi R}} \quad (\text{III-6})$$

El espesor de la película es importante para evaluar el perfil de velocidad, el cual varía con la longitud debido a los gradientes axiales y radiales de temperatura dentro de la película, además está influenciado por la velocidad de evaporación de los componentes en la superficie de la película [7].

Análisis del espesor variable

A medida que la película desciende sobre la pared del evaporador, los componentes de la mezcla se van evaporando y el espesor de la película va cambiando en la coordenada axial. Mediante un balance de masa en un volumen de control de la película ($V_c = 2\pi R\delta\Delta z$), se obtiene la variación del flujo másico con la coordenada axial, y como consecuencia la variación del espesor con el flujo. En la Figura III-5 se muestra una representación del volumen de control de la película en el evaporador.

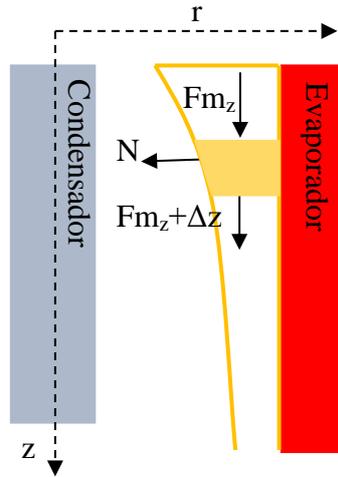


Figura III-5. Balance de masa en un volumen de control en la película del evaporador.

Siendo $F_m|_z$ y $F_m|_{z+\Delta z}$ los flujos másicos en las alturas z y $z + \Delta z$, y F_{ev} el flujo másico que se evapora, el balance de balance de masa en el volumen de control es:

$$F_m|_z - F_m|_{z+\Delta z} - F_{ev} = 0 \quad (\text{III-7})$$

Reacomodando:

$$F_m|_{z+\Delta z} - F_m|_z = -F_{ev} \quad (\text{III-8})$$

Dividiendo por Δz y reemplazando a F_{ev} se obtiene:

$$\frac{F_m|_{z+\Delta z} - F_m|_z}{\Delta z} = -\frac{F_{ev}}{\Delta z} = -\frac{\sum N_i M_i 2\pi R \Delta z}{\Delta z} \quad (\text{III-9})$$

Tomando límite para cuando $\Delta z \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial F_m}{\partial z} = -\sum N_i M_i 2\pi R \quad (\text{III-10})$$

Aplicando la condición de borde:

$$F_m = F_{m0} \quad z = 0$$

Se obtiene la ecuación para la variación del flujo másico en función de la altura del evaporador:

$$F_m = F_{m0} - \sum N_i M_i 2\pi R \Delta z \quad (\text{III-11})$$

IV) Ecuación de energía

Teniendo en cuenta las suposiciones hechas anteriormente (fluido newtoniano, densidad y conductividad térmica constantes) la ecuación de la energía es:

$$\rho \hat{C}_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \mu \Phi_v \quad (\text{III-12})$$

Donde Φ_v es la función de disipación para fluidos newtonianos, en este caso no existen gradientes de velocidad por lo tanto este termino es despreciable. Por otro lado, considerando la conducción de calor axial despreciable frente al termino radial la ecuación se resume a:

$$V_z \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left[\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right] \quad (\text{III-13})$$

Donde:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p} \quad (\text{III-14})$$

Condiciones, inicial y de frontera:

$$T = T_0 \quad R - \delta < r < R \quad z = 0 \quad (\text{III-15})$$

$$T = T_w \quad r = R \quad 0 < z < L \quad (\text{III-16})$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\Delta H_{vA} N_A|_{r=\delta} + \Delta H_{vB} N_B|_{r=\delta}}{-k} \quad r = R - \delta \quad z = 0 \quad (\text{III-17})$$

V) Balance de masa o ecuación de continuidad para la especie A

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] + R_A \quad (\text{III-18})$$

Teniendo en cuenta las suposiciones previamente realizadas de estado estacionario, velocidad en las direcciones r y θ nula ($v_r = v_\theta = 0$), y considerando el hecho de que no hay reacción química, es decir $R_A = 0$ y que no hay variación de la concentración en función de θ resulta la siguiente ecuación:

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \quad (\text{III-219})$$

Ahora teniendo en cuenta que la difusividad axial es despreciable frente a la difusividad en la dirección radial, la ecuación resultante es:

$$V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \right] \quad (\text{III-20})$$

Condición inicial y de contorno:

$$C_A = C_{A0} \quad R - \delta < r < R \quad z = 0 \quad (\text{III-21})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad r = R \quad 0 < z < L \quad (\text{III-22})$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = - \frac{N_A|_{z=\delta} - x_A^S (N_A|_{z=\delta} + N_B|_{z=\delta})}{D_{AB}} \quad r = R - \delta \quad 0 < z < L \quad (\text{III-23})$$

Donde $N_A|_{z=\delta}$ y $N_B|_{z=\delta}$ son los flujos molares de evaporación. Para una mezcla de componentes el flujo molar de la especie i en la superficie de la película se calcula como:

$$N_{Ai} = k_i x_i^S \quad (\text{III-24})$$

Donde k_i es la velocidad de evaporación en vacío calculada de acuerdo a la ecuación de Langmuir-Knudsen para un componente puro:

$$k_i = \frac{P_{vi}}{\sqrt{2\pi R_g P M_i T^S}} \quad (\text{III-25})$$

Donde P_{vi} es la presión de vapor del componente i , R_g es la constante universal de los gases, $P M_i$ es el peso molecular del componente i y T^S es la temperatura superficial de la película de líquido en el evaporador.

La ecuación de Langmuir-Knudsen es una ecuación simplificada que requiere que se cumplan una serie de condiciones para que represente adecuadamente la velocidad de evaporación, tales como que la distancia entre el evaporador y el condensador es menor que el recorrido libre medio de las moléculas; la temperatura del condensador es menor

que la temperatura del evaporador y el evaporador y el condensador son superficies planas y paralelas.

Sales-Cruz et al. [3], estudiaron la ecuación de la velocidad de evaporación de los componentes en la superficie y han encontrado que la más óptima es una modificación de la ecuación de Langmuir-Knudsen (ecuación III-26).

$$k_i = \frac{x_i P_{vi}}{\sqrt{2\pi R_g P M_i T^s}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \left\{ 1 - (1 - F) \left[1 - e^{h/(k\beta)} \right]^n \right\} \quad (\text{III-26})$$

Donde (P/P_{ref}) es un factor para la corrección de la presión de vacío β es el camino libre medio de las moléculas de vapor, h es el espacio de destilación, n es el número de colisiones intermoleculares, F es la relación de superficies (ecuación III-27) y κ es la anisotropía de la fase vapor dada por, dada por la ecuación III-28.

$$F = \frac{A_c}{A_c + A_e} \quad (\text{III-27})$$

$$\log \kappa = 0,2 F + 1,38 (F + 0,1)^4 \quad (\text{III-28})$$

Donde A_c y A_e son las áreas de condensación y de evaporación respectivamente.

Como se puede observar de las ecuaciones III-30 y III-31, el grado de anisotropía de la fase vapor se calcula en función de las dimensiones de las superficies de las paredes del evaporador y del condensador. Esto es tenido en cuenta en el cálculo de la tasa efectiva de evaporación mediante la incorporación de la relación de superficies (F) y la anisotropía de la fase vapor (κ).

En la destilación molecular, los componentes evaporados llegan de manera rápida y en grandes cantidades a la superficie de la película, como resultado del sistema de alto vacío. Sin embargo, dos tipos de moléculas contribuyen a un aumento en la presión dentro del sistema: 1- las moléculas de gas residual, formadas por aire atmosférico que se infiltra en el sistema debido al alto vacío, y 2- algún otro gas que puede estar disuelto originalmente en la mezcla a destilar. Las presiones de estas moléculas se conocen como la presión del gas residual y la presión de saturación, respectivamente. Para corregir estas modificaciones de la presión de vacío, la ecuación de Langmuir-Knudsen modificada incorpora el factor (P/P_{ref}) .

Sales-Cruz et al. [3] en sus datos de problema presentan $P = 10 \text{ Pa}$ y $P_{\text{ref}} = 101325 \text{ Pa}$ siendo el factor de corrección de la presión $\left(\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right) = 9,869 \times 10^{-5}$. En cuanto al número de colisiones intermoleculares, adoptan $n = 5$, determinado en función de los resultados obtenidos por Kawala y Stephan [8].

Zuñiga Liñan et al. [7] en su estudio operan con una presión de $P = 0,1 \text{ Pa}$ y toma como referencia $P_{\text{ref}} = 0,559 \text{ Pa}$ siendo el factor de corrección de la presión $\left(\frac{P}{P_{\text{ref}}}\right) = 0,179$, además consideran $n = 5$.

De esto se deduce que el factor de corrección de la presión es un factor crítico para definir la velocidad de evaporación y dado que es compleja su predicción y los valores de bibliografía son muy disimiles, en este trabajo se dejó como parámetro a determinar a partir de los datos experimentales.

3.3. Simulación de la destilación molecular de biodiesel

Las ecuaciones descriptas en la sección 3.2.3. se encuentran traducidas a lenguaje computacional. El método de resolución que usa el programa es el método de diferencias finitas implícito.

El método de diferencias finitas es un método de resolución numérica para ecuaciones diferenciales parciales, en el cual las soluciones en diferencias finitas son obtenidas mediante el reemplazo de la derivada parcial exacta en la ecuación diferencial parcial por aproximaciones en diferencias finitas.

El método se basa en los siguientes pasos:

- 1) Discretización del dominio físico continuo, para lo cual se crea una malla que abarque la zona de estudio (en este caso la malla debe abarcar la película de líquido formada en el condensador). Para una malla con n intervalos, se tendrán $n+1$ nodos. Ver Figura III-6.
- 2) Aproximación de la derivada diferencial exacta mediante una aproximación en diferencia finita algebraica.
- 3) Sustitución de la aproximación en diferencias finitas por las derivadas en la ecuación diferencial parcial.

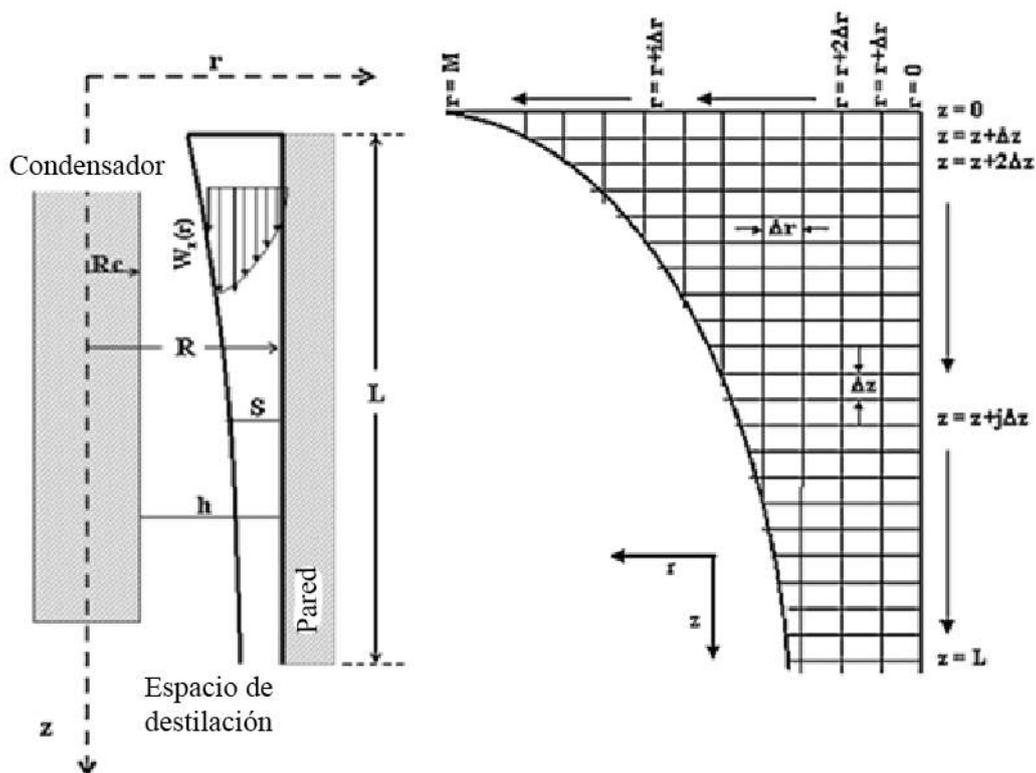


Figura III-6. a) Perfil de velocidad y forma de la película en el evaporador b) Esquema de discretización en la película definida mediante el método de diferencia finita [7].

En la Figura III-6, h es la distancia entre el evaporador y el condensador, L es la longitud de la película; M es la cantidad máxima de puntos discretos en la coordenada radial, r es la coordenada radial, R es el radio interno del evaporador, R_c es el radio exterior del condensador, S es el grosor de la película, i y j son los incrementos positivos en la coordenada radial y axial respectivamente, z es la coordenada axial; Δr y Δz son la distancia entre dos puntos discretos en la coordenada radial y axial respectivamente

Este programa, creado originalmente en el grupo de trabajo para la simulación de una mezcla binaria de limoneno-linalol, se emplea en la simulación de la destilación molecular de biodiesel, para lo cual se considera que el biodiesel a purificar es una mezcla binaria de FAEE y GL. Se requiere entonces, modificar las propiedades de los componentes en el programa para lograr la simulación de la nueva mezcla.

3.3.1 Material a destilar

La simulación se realiza sobre la primera etapa de destilación molecular, siendo la materia prima el biodiesel libre de etanol. Como ya se ha discutido, el biodiesel está

compuesto principalmente por esteres etílicos, glicerol, mono- di- y triglicéridos, en la Tabla III-1 se muestran estos compuestos ordenados según su punto de ebullición a presión atmosférica, además se indica la composición de cada compuesto en la muestra de alimentación. Dado que los FAEE son el producto de interés y el GL es el componente que se elimina en la primera etapa, se considera a la muestra a destilar como una mezcla binaria de esteres etílicos y GL. Llamamos al componente más volátil A (GL) y al menos volátil B (FAEE).

Tabla III-1. Temperatura de ebullición y composición de los componentes presentes en la alimentación.

Componente	Temperatura de ebullición [°C]	%p/p muestra	Mezcla binaria	%p/p
Glicerol	290	0,2982	A	0,2982
Esteres etílicos (biodiesel)	355	97,9554		
Monoglicéridos	355 < TE < 400	0,0654	B	99,7018
Diglicéridos	355 < TE < 400	1,6710		
Triglicéridos	400	0,0100		

3.3.2. Propiedades fisicoquímicas

Para llevar a cabo la simulación de la destilación molecular de biodiesel con el programa descrito en la sección 3.3. es necesario modificar las propiedades de los componentes y del sistema en estudio. A continuación se describen las propiedades fisicoquímicas de cada fracción que compone a la mezcla binaria considerada.

Fracción A – Compuesta principalmente por GL.

- Peso molecular (M): 92 g/mol.
- Temperatura normal de ebullición (T_{eb}°): 563,15 °K (290,15 °C) [18].
- Densidad (ρ) [18, 19]:
 - A 25 °C = 1262 kg/ m³.
 - A 70 °C = 1231,75 kg/m³.

- Viscosidad (μ) [20, 21]:
 - A 70 °C = 63,096 mPa.s [=] cp.
 - A 100 °C = 17 cp.
 - A 150 °C = 4 cp.
- Capacidad calorífica (C_p) [22]:
 - A 25 °C = 219 J/mol °K.
- Entalpia molar de vaporización (ΔH_v) [18]:
 - A 70 °C = 87,6 kJ/mol.
- Conductividad térmica (λ) [19, 23]:
 - A 25 °C = 0,292 W/(m °K).
 - A 50 °C = 0,295 W/(m °K).
 - A 75 °C = 0,297 W/(m °K).
 - A 100 °C = 0,300 W/(m °K).
- Presión de vapor (P_v) [19]:

$$\text{Log}(P_v) = 6,165 - \frac{1036}{28+T} \quad (\text{III-32})$$

Siendo P_v la presión de vapor del glicerol en psi a la temperatura T en °C.

Fracción B – Compuesta principalmente por FAEE

Las propiedades de la fracción B se aproximan a las propiedades del biodiesel (FAEE), por ser el componente mayoritario de esta fracción.

- Peso molecular (M): 305,97g/mol (ver cálculo en Anexo B).
- Temperatura normal de ebullición (T_{eb}°):
 - Para esteres etílicos de soja = 628,24 °K (355,24 °C) [24].
- Densidad (ρ):
 - A 70 °C para biodiesel de jatropa = 842,2 kg/m³ [25].
 - A 40 °C para biodiesel de soja con etanol = 870 kg/m³ [26].
 - A 15 °C para biodiesel de soja = 865 kg/m³ [27].
- Viscosidad:
 - a) Dinámica:
 - A 70 °C para biodiesel de jatropa = 2,27 cp [25].
 - b) Cinemática:

- A 40 °C para biodiesel de soja con etanol = 5,74 mm²/s [26].
- A 40 °C para biodiesel de soja con metanol = 4,145 mm²/s [28].
- Capacidad calorífica (C_p) [29]:
 - A 25 °C para aceite de soja 1,89 kJ/kg °K.
- Entalpia molar de vaporización (ΔH_v) [29]:
 - A 25 °C para biodiesel de soja = 254,3 kJ/kg.
- Conductividad térmica (λ) [29]:
 - Para biodiesel de soja a 25 °C = 0,1781 W/m °K
- Presión de vapor (P_v) [30]:

$$\ln(P_v) = 17,5872 - \frac{2390,66}{T-82,58} \quad (\text{III-33})$$

Siendo P_v la presión de vapor del biodiesel en Pa a la temperatura T en °K.

3.3.3. Número de colisiones intermoleculares (n)

El número de colisiones intermoleculares se establece en 5, debido a los resultados obtenidos por Kawala y Stephan [8], quienes reportaron que este es el valor de n con el que se obtiene la mejor concordancia entre los resultados experimentales y el modelo.

3.3.4. Camino libre medio de las moléculas evaporadas

El libre recorrido medio se define como el promedio de las distancias recorridas por una molécula entre dos colisiones sucesivas con moléculas del mismo tipo o con moléculas de otro componente. Normalmente, en destilación molecular, el valor del libre recorrido medio es del orden de 2 a 5 cm para presiones de proceso de 1×10^{-3} mmHg, valores próximos a la distancia entre el evaporador y el condensador, requisito para que la destilación ocurra eficientemente [31].

El camino libre medio de las moléculas es una variable importante en destilación molecular, ya que afecta la velocidad de evaporación de las moléculas. Las moléculas que se evaporan encuentran resistencia en la fase gaseosa durante su transferencia al condensador. Esto puede deberse a la presencia de gas residual (aire atmosférico que se infiltra en el sistema debido al alto vacío, y algún otro gas que pueda estar disuelto en la alimentación originalmente) y a la presencia de otras moléculas evaporadas de la muestra. La velocidad de evaporación disminuye debido a las colisiones mutuas entre las moléculas evaporadas y las colisiones de estas con gas residual. De esa forma la

eficiencia de la destilación molecular es altamente influenciada por el recorrido libre medio de las moléculas emergentes ya que, si las moléculas sufren colisiones de cualquier especie, las mismas tenderán a llegar al condensador o podrán alcanzar nuevamente la fase líquida; la destilación se vuelve más lenta y será progresivamente más volcada a la del tipo equilibrio líquido-vapor a medida que esas moléculas evaporadas retornan a la fase líquida repetitivamente. La probabilidad de que una molécula alcance el condensador en un intento sólo, varía con la distancia entre el evaporador y el condensador en múltiplos del recorrido libre medio, o sea, si el condensador está a una distancia del evaporador menor que el libre recorrido medio, la probabilidad de que la molécula alcance el condensador en el primer intento es grande [31]. Es decir que en destilación molecular el camino libre medio de las moléculas debe ser igual o mayor que la distancia entre el evaporador y el condensador, ya que de esta forma se garantiza que las moléculas de vapor formadas alcancen el condensador en el primer intento (el paso de las moléculas a través del espacio de destilación sería libre de colisiones), disminuyendo el riesgo de que la destilación sea del tipo convencional donde predomina el equilibrio líquido-vapor.

En la Tabla III-2 se indican los valores de recorrido libre medio de las moléculas empleados en la simulación de la destilación molecular de biodiesel considerando una mezcla binaria de GL-FAEE. Para su cálculo se empleó el método descrito por Lamia Zuñiga Liñan [31].

Tabla III-2. Valores del recorrido libre medio de las moléculas de GL y FAEE.

	GL	FAEE
β (m)	0,02	0,02

3.3.5. Propiedades de la mezcla

A continuación, se describe el método de cálculo empleado en la obtención de las propiedades de la mezcla binaria de GL-FAEE.

Peso molecular medio

$$\overline{PM} = \sum_{i=1}^n x_i PM_i$$

Donde x_i es la fracción molar de los componentes en la mezcla, PM_i es el peso molecular del componente i en g/mol y \overline{PM} es el peso molecular promedio de la mezcla en g/mol.

Difusividad

Para el cálculo de la difusividad se considera una mezcla binaria de GL diluido en FAEE y se emplea la correlación de Wilke-Chang (ecuación III-30) para mezclas líquidas binarias de no electrolitos diluidas [21].

$$D_{AB}^0 = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (\text{III-30})$$

Donde D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión mutuo del soluto A en B en cm^2/s , M_B es el peso molecular del solvente B, T es la temperatura en $^\circ\text{K}$, μ_B es la viscosidad del solvente B en cp, V_A es el volumen molar del soluto A, a su temperatura normal de ebullición en cm^3/mol y ϕ_B es un factor de asociación del solvente B, adimensional.

Más detalles sobre la correlación se encuentran en el Anexo B.

Densidad

La densidad de una mezcla está dada por la ecuación III-XX [21].

$$\frac{1}{\rho_m} = \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{\rho_i} \quad (\text{III-31})$$

Donde w_i es la fracción másica de los componentes en la mezcla, ρ_i es la densidad del componente i en kg/m^3 , n es la cantidad de componentes en la mezcla y ρ_m es la densidad de la mezcla en kg/m^3 .

Viscosidad

Para determinar la viscosidad de la mezcla se emplea la ecuación III-X la cual es usada para el cálculo de viscosidades de mezclas líquidas de hidrocarburos. La viscosidad de la mezcla depende de las viscosidades de los componentes puros a la temperatura y presión dada y la composición de la mezcla [21].

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n \mu_i^{1/3} x_i \right)^3 \quad (\text{III-32})$$

Donde x_i es la fracción molar de los componentes en la mezcla, μ_i es la viscosidad del componente i en Pa·s, n es la cantidad de componentes de la mezcla y μ_m es la viscosidad de la mezcla en Pa·s.

Para mezclas de la misma familia química, los errores promedio son de menos de un 3% ciento, mientras que los errores promedio en general son de 5-6%, con errores de familias mixtas con un promedio de 10 a 15%.

Conductividad

La siguiente ecuación se puede usar para sistemas no acuosos en los que la relación de conductividad térmica de los componentes no supere de dos [32]:

$$\lambda_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \lambda_i^{-2} \right)^{-1/2} \quad \text{(III-33)}$$

Donde w_i es la fracción másica de los componentes en la mezcla, λ_i es la conductividad del componente i en W/m²K, n es la cantidad de componentes de la mezcla y λ_m es la conductividad de la mezcla en W/m²K.

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es una propiedad termodinámica que expresa la cantidad de energía necesaria para elevar en un grado, un mol de sustancia. La ecuación III-X expresa la capacidad calorífica para una mezcla líquida [33].

$$C_{pm} = \sum_{i=1}^n x_i C_{pi} \quad \text{(III-34)}$$

Donde C_{pm} es la capacidad calorífica de la mezcla líquida en J/mol²K, x_i es la fracción molar del componente i , n es la cantidad de componentes de la mezcla y C_{pi} Capacidad calorífica del componente i , J/mol²K.

3.3.6. Número de nodos

Es importante la cantidad de nodos ya que de ello depende la precisión y convergencia del modelo. Se desea un tamaño pequeño de intervalo para obtener una buena precisión en la respuesta, pero esto puede acarrear una alta dificultad en el cálculo debido a que un tamaño de intervalo muy chico, genera una mayor cantidad de nodos y por lo tanto

un número grande de ecuaciones a resolver que finalmente conducen a un esfuerzo computacional más alto y por ende mayor tiempo de ejecución del programa.

Sales Cruz y Gani [3], establecen que el valor mínimo de nodos en la coordenada radial es de 10 nodos para una buena performance. Zuñiga Liñan et. al [7], toman 11 nodos en la posición radial y 301 nodos en la coordenada axial.

El programa empleado en la simulación de la destilación molecular de biodiesel emplea 100 intervalos en la dirección r y 100 en la dirección z . Es decir que, en una posición axial determinada se tienen 101 nodos, para los cuales habrá 100 ecuaciones algebraicas de temperatura y 101 de concentración por cada componente. Es decir que por cada z se tienen 302 ecuaciones. El total en toda la malla será 30502 ecuaciones algebraicas.

3.3.7. Resultados de la simulación de la destilación molecular de biodiesel

A continuación, se presentan los resultados de la simulación, analizando las variables dependientes (temperatura, concentración, espesor de la película, velocidad) en función de las variables independientes (direcciones radial y axial). Las simulaciones se llevaron a cabo a las siguientes condiciones: temperatura de alimentación (TA), 60 °C (333 °K); caudal de alimentación (Q), 1ml/min y temperatura del evaporador (TE), 70 °C (343 °K).

Temperatura superficial de la película de líquido en función de la coordenada axial, z

En la Figura III-7 se muestra la variación de la temperatura superficial de la película a lo largo del evaporador. Esta temperatura depende de un balance de calor entre el calor que la película recibe del evaporador y el calor que la película pierde debido a la evaporación de moléculas en su superficie.

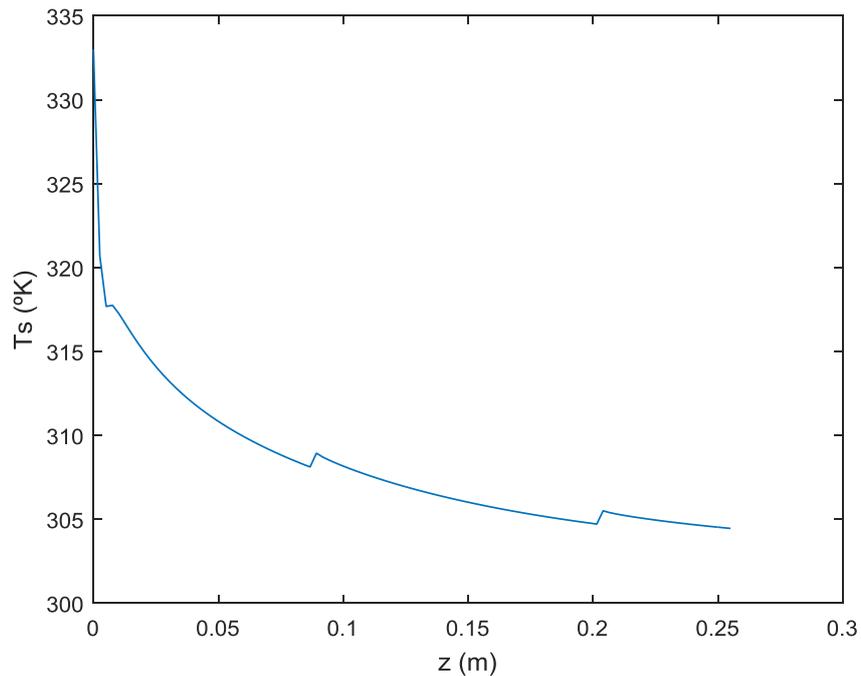


Figura III-7. Temperatura superficial en función de z , $T_A = 333\text{ K}$, $T_E = 343\text{ K}$ y $Q = 1\text{ ml/min}$.

Se observa que la temperatura disminuye con la coordenada axial, z , lo cual indica que el aporte de calor suministrado por el evaporador es menor al calor que gasta la película en evaporarse. Al final, la temperatura se acerca a un valor constante cercano a los 305 K .

Velocidad de evaporación en función de la coordenada axial, z

En la Figura III-8 se muestra la velocidad de evaporación de GL y FAEE a lo largo del evaporador.

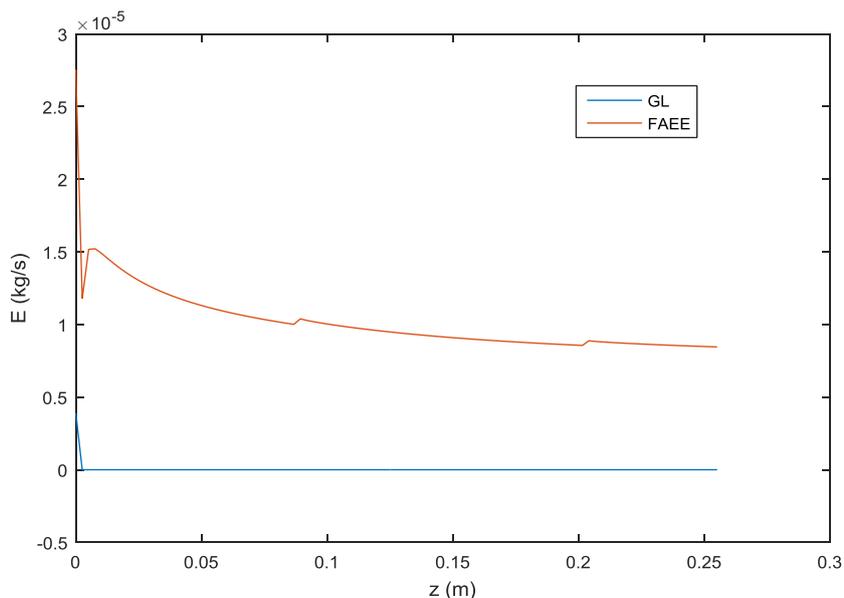


Figura III-8. Velocidad de evaporación en función de z , $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_E = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.

La velocidad de evaporación de los componentes depende de la concentración, la temperatura superficial, la presión de vapor y de la presión del sistema. Ambas velocidades de evaporación disminuyen con la coordenada axial, z , debido a que la temperatura superficial de la película desciende a medida que el fluido desciende (Figura III-7). Por otro lado la velocidad de evaporación de GL es menor a la de FAEE debido a que su concentración es mucho menor.

Concentración de GL en la superficie de la película en función de la coordenada axial, z

En la Figura III-9 se observa como la concentración de GL en la superficie de la película disminuye con la coordenada axial, z , debido a que la película líquida se va empobreciendo en el componente más volátil (GL) a medida que desciende.

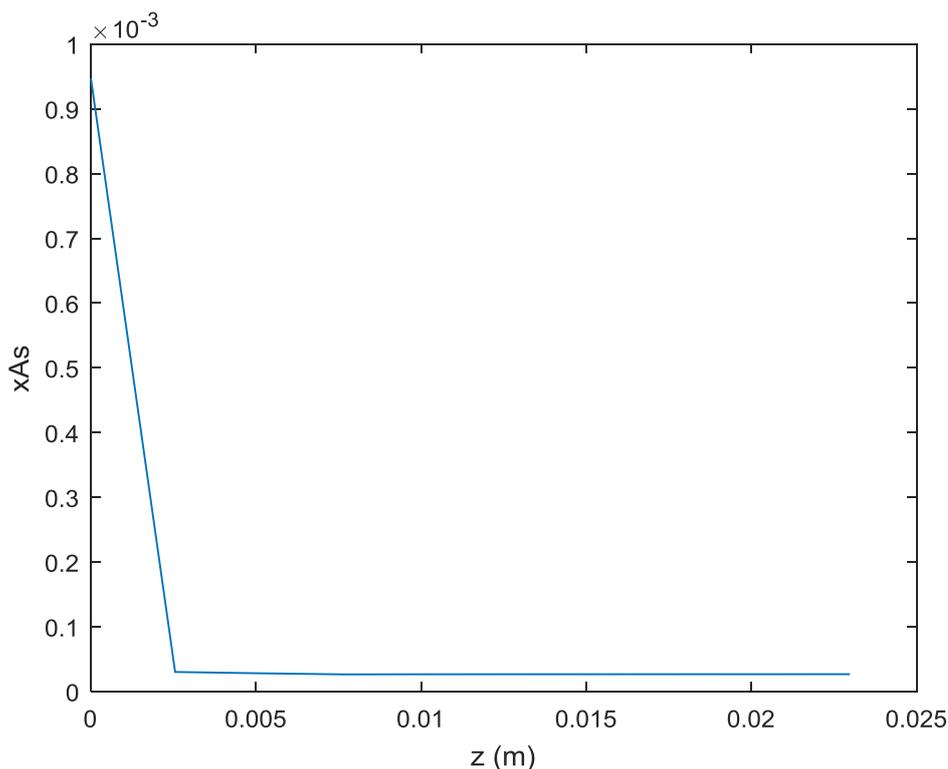


Figura III-9. Concentración molar de GL en la superficie de la película en función de z , $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_E = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.

Se observa una rápida disminución de la concentración a la entrada del evaporador, esto se debe básicamente a dos factores: el agotamiento del componente más volátil; y la reducción de la temperatura de la película líquida, causada por la alta tasa de evaporación. Luego de esta rápida disminución se observa que la velocidad de evaporación permanece casi constante, esto se debe a que la pequeña cantidad de GL presente en la muestra de alimentación se evapora casi en su totalidad al inicio y llega a una concentración tan baja que la velocidad de evaporación se vuelve muy pequeña (Figura III-8) permaneciendo la concentración de GL permanece casi constante hasta la descarga de residuo.

Espesor de la película en función de la coordenada axial, z

En la Figura III-10 se observa como el espesor de la película disminuye respecto a la coordenada axial, z , debido a la evaporación de los componentes.

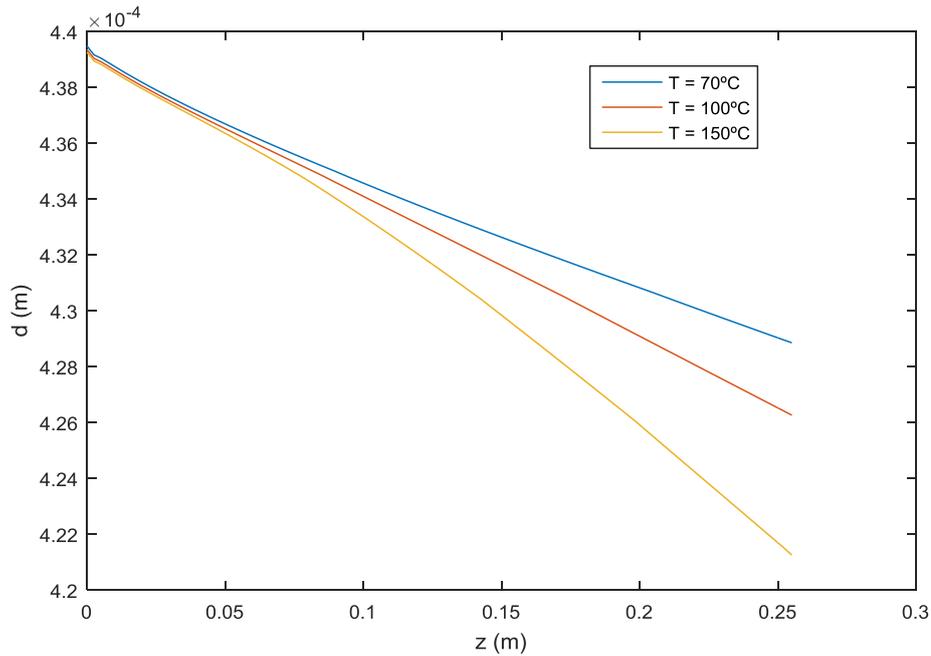


Figura III-10. Espesor de la película en función de z , $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $Q = 1 \text{ ml/min}$ y $TE = 70, 100$ y 150°C .

Además, se evidencia que a mayor temperatura la el espesor disminuye más rápido y hasta un valor más bajo, es decir que a una determinada altura, el espesor disminuye con el aumento de la temperatura del evaporador. Esto se debe a que a mayores temperaturas el aporte energético del evaporador es mayor y por lo tanto se genera una mayor tasa de evaporación, lo que conlleva a un espesor de película menor.

Temperatura en función de la coordenada axial (z)

En la Figura III-11 se observa la variación de la temperatura de la película en función de la coordenada axial, z , con paramétricas en r ($n = 1$ equivale a $r = R - \Delta r$, $n = 2$ a $r = R - 2 * \Delta r$, $n = 3$ a $r = R - 3 * \Delta r$, etc. es decir que a medida que n crece r disminuye, alejándonos de la pared del evaporador).

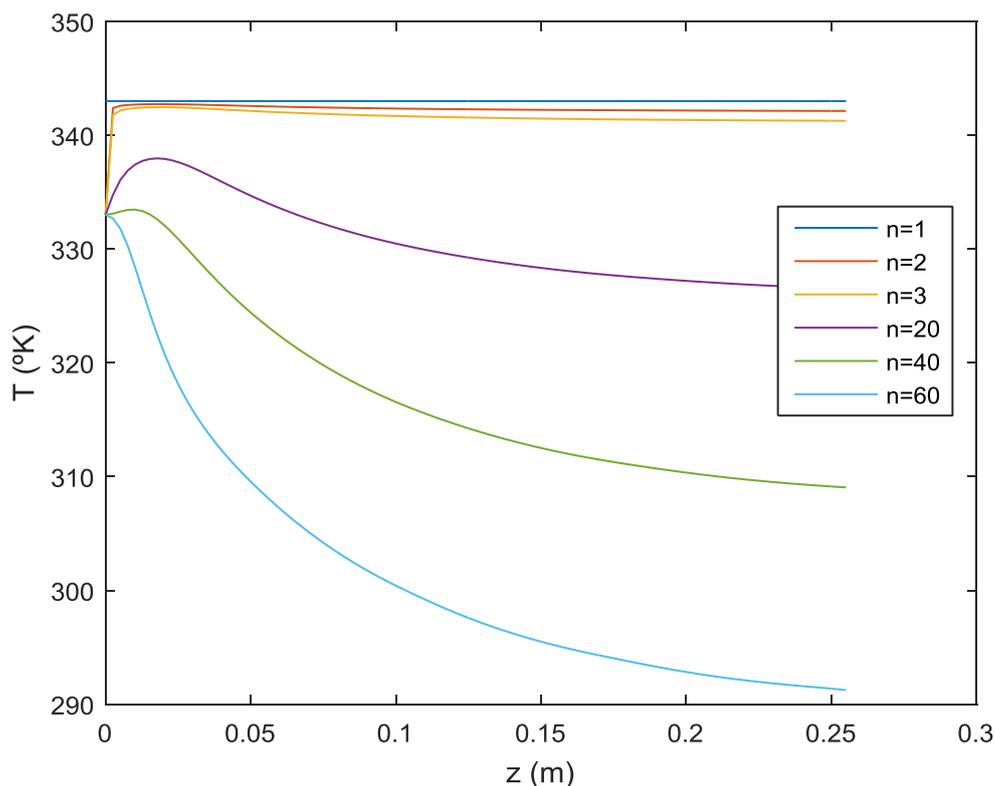


Figura III-11. Temperatura en función de la coordenada axial, z , paramétrica en r , $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_E = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.

Se observa que cerca de la pared del evaporador (hasta $n = 40$ aproximadamente), la temperatura de la película aumenta con z , mientras que más cerca de la superficie de la película, por el contrario, la temperatura disminuye con el aumento de z . Esto es debido al balance energético, del cual se habló anteriormente, entre el calor que entrega el evaporador y la energía que gasta la película para evaporarse.

Velocidad de la película de líquido en función de la coordenada axial, z y de la coordenada radial, r

En la Figura III-12 se observa la velocidad de la película de líquido sobre el evaporador en función de z para distintos valores de r . Se observa una pequeña disminución de V_z con la coordenada axial, teniendo en cuenta que las propiedades fisicoquímicas se consideran constantes, la única variable que influye en V_z según la ecuación de velocidad obtenida por el balance de cantidad de movimiento (ecuación III-5) es el espesor de la película. Como se mostró en la Figura III-10 el espesor de la película disminuye con z , esta puede ser una de las razones por las que V_z disminuya con z . Otra

razón puede tener que ver con la consideración de propiedades fisicoquímicas constantes.

Recordando la ecuación III-5 para V_z , y reemplazando a la coordenada radial por su funcionalidad con el espesor de película ($r = R - \delta$) se obtiene la ecuación III-35. Se observa que el espesor de la película aparece en los dos términos de la ecuación. Si bien se sabe que el espesor de la película disminuye a medida que se avanza en la posición axial, establecer rápidamente como influye en la velocidad no es tan sencillo. En el primer término del lado derecho de la ecuación se tiene $\left(1 - \left(\frac{R-\delta}{R}\right)^2\right)$ este término disminuye a medida que el espesor disminuye. El segundo término siempre será negativo ya que $\frac{R-\delta}{R} < 1$ y por lo tanto $\ln\left(\frac{R-\delta}{R}\right) < 0$, además $\ln\left(\frac{R-\delta}{R}\right)$ y $(R - \delta)^2$ aumentan con la disminución del espesor.

$$V_z(r, z) = \frac{\rho g}{4\mu} R^2 \left(1 - \left(\frac{R-\delta}{R}\right)^2\right) + \frac{\rho g}{2\mu} (R - \delta)^2 \ln\left(\frac{R-\delta}{R}\right) \quad (\text{III-35})$$

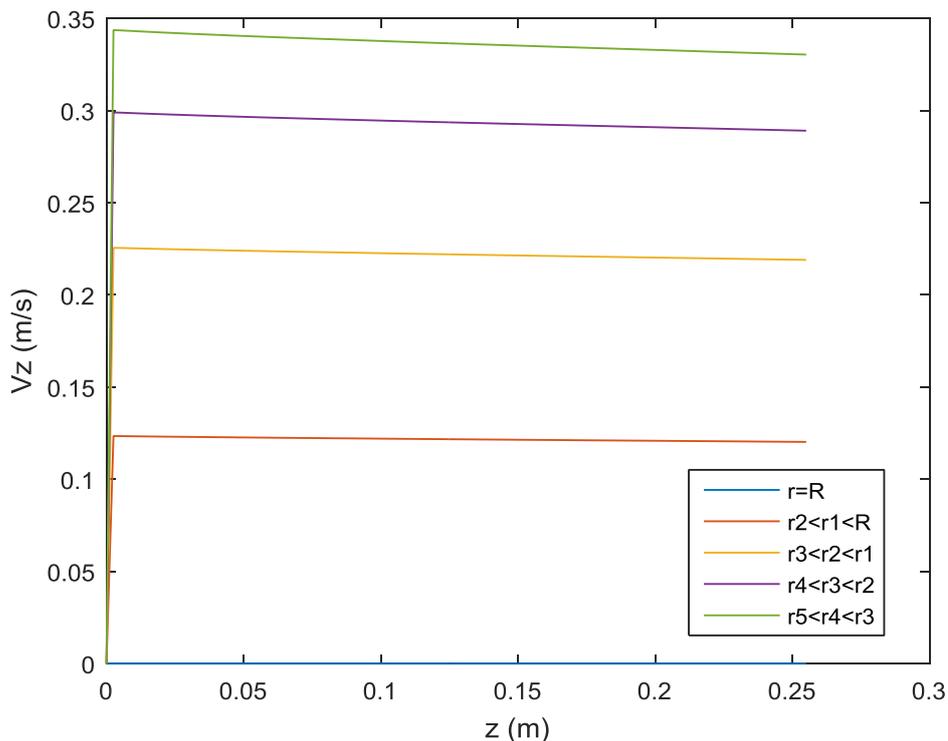


Figura III-12. Velocidad de la película en función de la coordenada axial, z , paramétricas en r $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_E = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.

Otros investigadores han encontrado otro comportamiento de la velocidad superficial, dicho comportamiento establece para un caso el aumento de velocidad en función de la altura del evaporador y en otros casos un comportamiento que presenta un máximo, es decir un aumento de velocidad inicialmente y una disminución en la zona final del evaporador. Zuñiga Liñan [7], obtuvieron un perfil de velocidad creciente a lo largo del evaporador, ellos atribuyen este comportamiento a que esta variable es fuertemente influenciada por la temperatura del evaporador que en su estudio aumenta a lo largo del evaporador. Este aumento de la temperatura produce una disminución en la viscosidad de la película y por lo tanto un aumento de la velocidad.

También Sales-Cruz y Gani [3], obtienen un perfil que aumenta con la dirección axial, aunque al final del evaporador muestra una leve disminución.

En la Figura III-13 se observa el perfil de velocidad de la película en distintas posiciones de la coordenada axial, z . Como es de esperar, se observa un perfil parabólico.

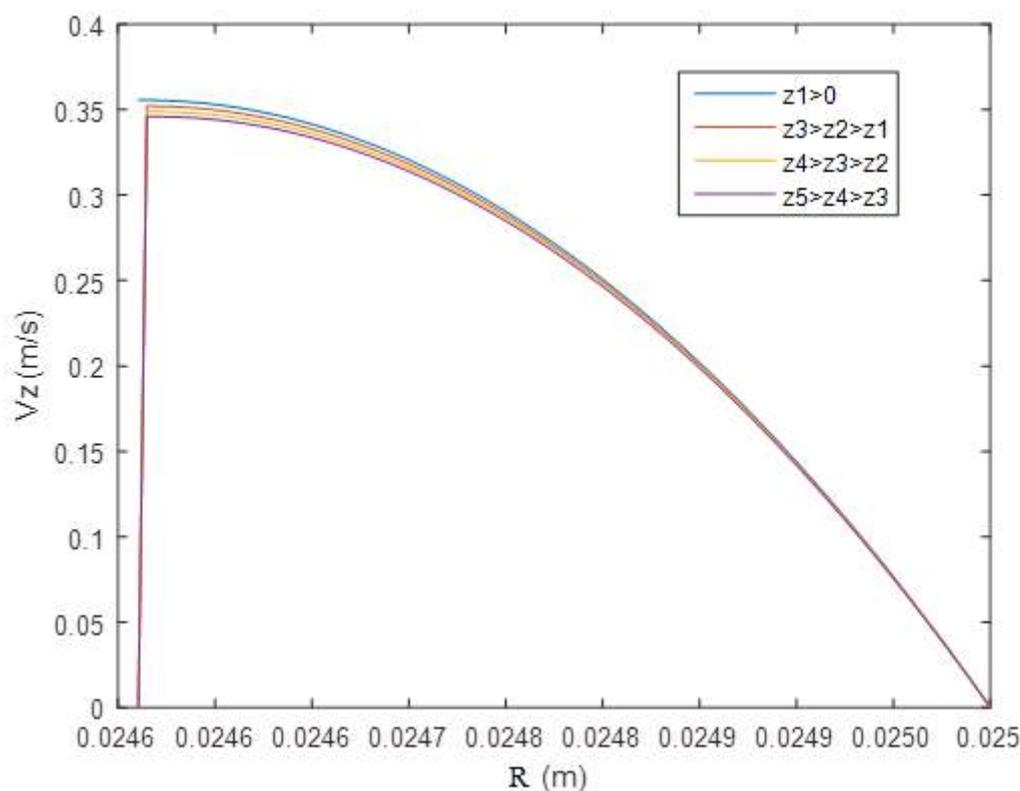


Figura III-13. Velocidad de la película en función de la coordenada radial, r , $T_A = 333$ °K, $T_E = 343$ °K y $Q = 1$ ml/min.

Velocidad superficial de la película de líquido en función de la coordenada axial, z

El efecto de la temperatura del evaporador sobre la velocidad superficial se puede observar en la Figura III-14.

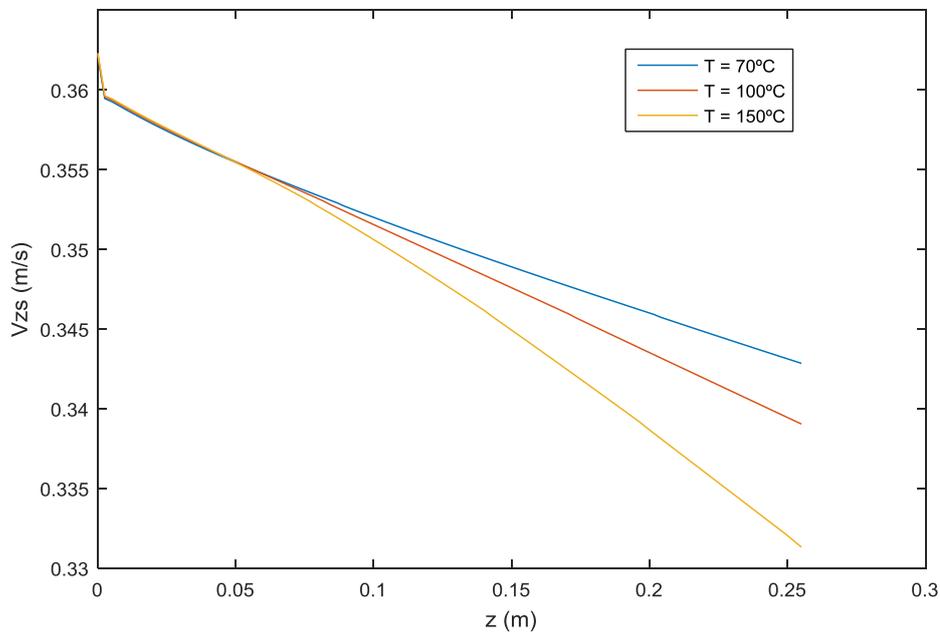


Figura III-14. Velocidad superficial de la película en función de la coordenada axial, z, $T_A = 333 \text{ }^\circ\text{K}$, $T_E = 343 \text{ }^\circ\text{K}$ y $Q = 1 \text{ ml/min}$.

Se deduce que si la temperatura del evaporador es más alta, la velocidad de evaporación aumenta y el flujo de líquido que desciende disminuye, la velocidad disminuye

Composición másica de GL en función de z con paramétricas en r

En la Figura III-15 se observa como la concentración de GL disminuye a medida que la película de líquido desciende por el evaporador.

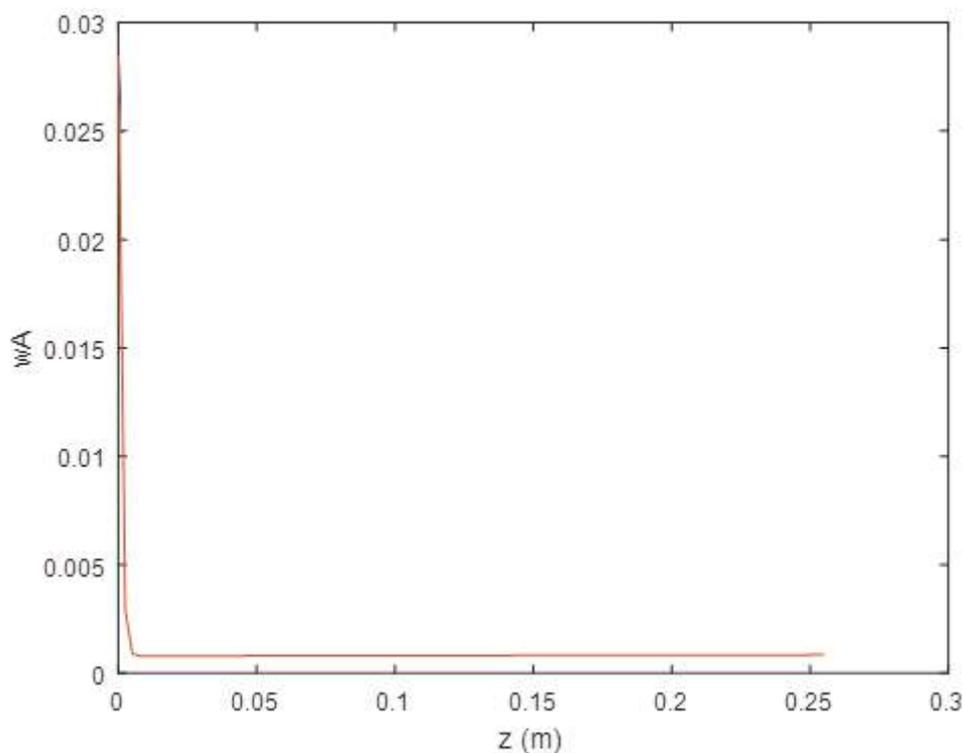


Figura III-15. Concentración másica de GL en función de la coordenada axial, z , $T_A = 333$ °K, $T_E = 343$ °K y $Q = 1$ ml/min.

3.3.8. Análisis de la influencia de condiciones operativas en el modelo

Influencia de la temperatura de alimentación

La Tabla III-3 muestra la influencia de la temperatura de alimentación en la concentración de GL en la corriente de residuo y en la relación masa de residuo sobre masa de alimentación (R/F). Como es de esperar, se observa que una disminución en la temperatura de alimentación genera una mayor cantidad de residuo con una concentración más alta de GL. La disminución en la concentración es muy marcada cuando la temperatura baja de 60 a 50°C, esto puede tener que ver con la disminución de temperatura que se observa a lo largo del evaporador en zonas de la película cercanas a su superficie (Figura III-17). Al ingresar la alimentación a 10°C menos y enfriarse a lo largo del evaporador, puede que no llegue a la temperatura necesaria para que se evapore el GL. A 40°C ocurre lo mismo que a 50°C.

Tabla III-3. Influencia de la temperatura de alimentación en las variables R/F y %p/p de GL en R.

TA [°C]	R/F	%p/p de GL en R
60	0,93	0,00083
50	0,94	0,02850
40	0,95	0,02957

Influencia del caudal de alimentación

En la Tabla III-3 se observa que a mayor caudal la concentración de GL en la película de líquido y la relación residuo sobre alimentación son mayores, esto se debe a que mayor caudal el tiempo de residencia es menor, lo que provoca un menor espesor de película y finalmente una menor tasa de evaporación.

Tabla III-4. Influencia del caudal en las variables R/F y %p/p de GL.

Q [ml/min]	R/F	%p/p de GL
1	0,93	0,00083
2	0,96	0,01462
3	0,97	0,01889

3.3.9. Comparación de datos experimentales con datos de la simulación

Se realiza una comparación de los datos experimentales y los simulados a las siguientes condiciones operativas: temperatura del evaporador 70°C, temperatura de alimentación 60°C, caudal de alimentación 1 ml/min, temperatura de condensación 20°C y presión de operación 0,4 mbar. Se observa que el modelo representa adecuadamente los datos experimentales en estas condiciones, siendo los valores obtenidos experimentalmente: relación residuo sobre alimentación, $R/F = 0,93$ y concentración de GL en el residuo 0,0005% p/p y los valores obtenidos mediante la simulación: $R/F = 0,93$ y 0,00083 %p/p de GL en R.

A 100 y 150°C los datos de la simulación no representan las variaciones reales que ocasiona la temperatura del evaporador en las variables estudiadas (R/F y %p/p de GL en R). Se estima que esto se debe a que a mayores temperaturas del evaporador hay más

moléculas de vapor haciendo que los fenómenos que ocurren en el espacio de vapor y el condensador sean más relevantes. El modelo empleado en la simulación considera que la resistencia controlante está en el evaporador y no tienen en cuenta lo que ocurre en el espacio de vapor y el condensador, por lo cual no refleja la realidad a temperaturas más altas.

Lutišan, and Cvengroš [9], estudiaron la influencia de ciertas variables y aspectos constructivos del destilador sobre la transferencia de masa y la eficiencia de separación. Encontraron que la densidad, la velocidad y el camino libre medio de las moléculas evaporadas en el espacio de destilación están influenciados por la temperatura del condensador, por el ancho del espacio de destilación y por la temperatura del evaporador. Estas pueden ser variables que estén afectando de manera significativa a nuestro sistema a las temperaturas 100 y 150°C.

3.4. Conclusiones

La simulación de la operación de destilación molecular permitió el estudio de las variables involucradas en la destilación molecular de biodiesel. Con esta herramienta se pudo obtener los perfiles de temperatura, concentración, espesor y velocidad en la película, lo que posibilita el análisis de los fenómenos que tienen lugar en el proceso.

El modelo aplicado representa adecuadamente el proceso a la temperatura más baja en el rango estudiado. Esto se debe a que hay simplificaciones en la formulación del modelo que no se cumplen en todo el rango de temperaturas ensayado experimentalmente.

Una limitación importante del modelo es la disponibilidad de las propiedades fisicoquímicas de los componentes de la mezcla a destilar a diferentes temperaturas que no están disponibles y son de difícil determinación.

3.5. Referencias

1. Zamora, S.B., D.G. Peiró, and M.D.R. Ferragud, *Introducción a los métodos numéricos para ecuaciones diferenciales*. 1 ed. 2013, Valencia: Universitat Politècnica.
2. Chapra, S.C., *Applied Numerical Methods With MATLAB for Engineers and Scientists*. 2010, Tufts University: McGraw Hill - Higher Education.
3. Sales-Cruz, M. and R. Gani, *Computer-Aided Modelling of Short-Path Evaporation for Chemical Product Purification, Analysis and Design*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(7): p. 583-594.
4. Batistella, C. and M.W. Maciel, *Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: centrifugal and falling film*. Computers & chemical engineering, 1996. **20**: p. S19-S24.
5. Micov, M., J. Lutišan, and J. Cvengroš, *Balance equations for molecular distillation*. Separation Science and Technology, 1997. **32**(18): p. 3051-3066.
6. Andrea, K., et al., *Simulation of Molecular Distillation Process for Lactic Acid*. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2016. **10**(5).
7. Zuñiga Liñan, L., et al., *Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15K+*. Chemical Engineering Research and Design, 2012. **90**(2): p. 243-258.
8. Kawala, Z. and K. Stephan, *Evaporation rate and separation factor of molecular distillation in a falling film apparatus*. Chemical engineering & technology, 1989. **12**(1): p. 406-413.
9. Lutišan, J. and J. Cvengroš, *Effect of Inert Gas Pressure on the Molecular Distillation Process*. Separation Science and Technology, 1995. **30**(17): p. 3375-3389.
10. Bastistella, C., M.R.W. Maciel, and R. Maciel Filho, *Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase*. Computers & Chemical Engineering, 2000. **24**(2-7): p. 1309-1315.

11. Cvengroš, J., J. Lutišan, and M. Micov, *Feed temperature influence on the efficiency of a molecular evaporator*. Chemical Engineering Journal, 2000. **78**(1): p. 61-67.
12. Lutišan, J., J. Cvengroš, and M. Micov, *Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator*. Chemical Engineering Journal, 2002. **85**(2-3): p. 225-234.
13. Batistella, C., et al., *Mathematical development for scaling-up of molecular distillators: strategy and test with recovering carotenoids from palm oil*. Computer Aided Chemical Engineering, 2006. **21**: p. 1113-1118.
14. Marttinello, M., I. Leone, and M. Pramparo, *Simulation of deacidification process by molecular distillation of deodorizer distillate*. Latin American applied research, 2008. **38**(4): p. 299-304.
15. Hu, H., et al., *Simulation of vapor flows in short path distillation*. Computers & Chemical Engineering, 2013. **49**: p. 127-135.
16. Li, Y. and S.-L. Xu, *DSMC simulation of vapor flow in molecular distillation*. Vacuum, 2014. **110**: p. 40-46.
17. Bird, R.B., W.E. Stewart, and E.N. Lightfoot, *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. 1992.
18. Prieto, N.M.C.T., et al., *Liquid glycerol: Experimental densities at pressures of up to 25MPa, and some derived thermodynamic properties*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2016. **101**: p. 64-77.
19. Dean, J.A., *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*. 15 ed. 1998, University of Tennessee, Knoxville: McGraw-Hill, Inc.
20. Trejo González, J.A., M.P. Longinotti, and H.R. Corti, *The Viscosity of Glycerol-Water Mixtures Including the Supercooled Region*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011. **56**(4): p. 1397-1406.
21. Perry R., G.D., Maloney J., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, M. Hill, Editor. 1984.

22. Bastos, M., et al., *Thermodynamic properties of glycerol enthalpies of combustion and vaporization and the heat capacity at 298.15 K. Enthalpies of solution in water at 288.15, 298.15, and 308.15 K.* The Journal of Chemical Thermodynamics, 1988. **20**(11): p. 1353-1359.
23. Sandberg, O., P. Andersson, and G. Backstrom, *Heat capacity and thermal conductivity from pulsed wire probe measurements under pressure.* Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1977. **10**(5): p. 474.
24. Goodrum, J.W., *Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow.* Biomass & Bioenergy, 2002. **22**: p. 205 – 211.
25. Camas-Anzueto, J.L., et al., *Measurement of the viscosity of biodiesel by using an optical viscometer.* Flow Measurement and Instrumentation, 2017. **54**: p. 82-87.
26. Silva, W.C., et al., *Unconventional characterization of biodiesel from several sources by thermal lens spectroscopy to determine thermal diffusivity: Phenomenological correlation among their physicochemical and rheological properties.* Fuel, 2014. **130**: p. 105-111.
27. Demirbas, A., *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections.* Energy Conversion and Management, 2008. **49**(8): p. 2106-2116.
28. Kanaveli, I.-P., M. Atzemi, and E. Lois, *Predicting the viscosity of diesel/biodiesel blends.* Fuel, 2017. **199**: p. 248-263.
29. Anand, K., R.P. Sharma, and P.S. Mehta, *A comprehensive approach for estimating thermo-physical properties of biodiesel fuels.* Applied Thermal Engineering, 2011. **31**(2-3): p. 235-242.
30. Ndiaye, P.M., et al., *Vapor pressure data of soybean oil, castor oil, and their fatty acid ethyl ester derivatives.* Journal of Chemical & Engineering Data, 2005. **50**(2): p. 330-333.
31. Liñan, L.Z., *MODELAGE E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR E DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL APLICADO A*

RESÍDUOS PESADOS DE PETRÓLEOS, in *Faculdade de Engenharia Química*. 2009, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

32. Poling, B.E., et al., *The properties of gases and liquids*. Vol. 5. 2001: Mcgraw-hill New York.
33. Himmelblau, D.M., *Principios básicos y cálculos en ingeniería química*. 1997: Pearson Educación.

CAPÍTULO IV: Purificación de biodiesel mediante tecnología de membranas.

CAPÍTULO IV: Purificación de biodiesel mediante tecnología de membranas

4.1. Introducción

El método industrial mayormente aplicado para la fabricación de BD consiste de una reacción de transesterificación entre un aceite vegetal y un alcohol primario de cadena corta en exceso, usualmente metanol (MeOH) y etanol (EtOH), catalizada por una base fuerte: metilato de sodio (MeONa), etilato de sodio (EtONa); hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), entre otras. La reacción se lleva a cabo a presión ambiente y en condiciones de reflujo, a la temperatura de ebullición del solvente o por debajo de la misma [1-3].

El biodiesel está ganando aceptación gradualmente como un combustible alternativo basado en su materia prima renovable. Sin embargo, para que sea realmente un combustible sustentable, se deben examinar y superar varios aspectos entre los que se encuentran 1) la mejora en la eficiencia del proceso de producción (especialmente en lo que concierne a la producción limpia y de bajo impacto ambiental), 2) el empleo de materias primas de bajo costo y 3) el desarrollo de nuevos escenarios para el aprovechamiento de los subproductos [4].

El principal alcohol usado para la reacción de transesterificación es el MeOH. Este alcohol es altamente tóxico y derivado de petróleo; además el precio final del BD tiene un fuerte correlato con el precio del MeOH. Esta dependencia genera ciertos riesgos en la elección del alcohol usado. Un sustituto que ha sido estudiado es el EtOH, un alcohol masivamente producido en el cono sur y que puede ser un buen candidato si los costos del MeOH evolucionan en forma desfavorable en la ecuación productiva. Este alcohol permite producir BD con mejores parámetros de rendimiento en motores diésel como por ejemplo mayor número cetano y punto de enturbiamiento menor [5-7]. Sin embargo, presenta algunas desventajas entre las que se destaca la mayor solubilidad relativa de los esteres etílicos, glicerol y EtOH en la mezcla final de reacción. Para lograr la separación de los subproductos es necesario adicionar glicerol (subproducto) o evaporar parte del etanol (reactivo en exceso), lo que produce un balance económico negativo del proceso. Además, la presencia de EtOH favorece la producción de jabones debido a la naturaleza homogénea de gran parte de la reacción lo cual genera emulsiones estables de difícil ruptura [5, 7].

En cualquier escenario el principal subproducto obtenido de la reacción de transesterificación es el glicerol. En menores cantidades es posible encontrar restos de catalizador, ácidos grasos libres, jabones de ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. Luego de la reacción y al someter la mezcla post-reacción a una separación por gravedad, se visualizan rápidamente dos fases cuando se usa MeOH y en un tiempo mayor cuando se usa EtOH como alcohol de transesterificación. En el caso del EtOH, muchas veces la separación de fases no ocurre y es necesario adicionar glicerol para lograr la separación. Una de estas fases es rica en esteres (metílicos o etílicos), llamada comúnmente BD crudo, y otra es rica en glicerol. Estas fases son separadas por métodos gravimétricos y el alcohol de cadena corta en exceso es eliminado por evaporación para su posterior reutilización. El BD libre de etanol es lavado con agua caliente para la eliminación de jabones, catalizadores y restos de glicerol [2, 3, 8]. Esta etapa de lavado es quizás la más cuestionada por dos razones: i- ambiental, por generar aproximadamente de 0,5 a 10 litros de agua residual por litro de BD [9]; ii- la complejidad y el costo del proceso productivo. El agua de lavado debe ser eliminada del BD por métodos separativos que implican altos costos operativos y de mantenimiento (ultracentrífugas) y deben utilizarse sistemas de tratamientos de efluentes acuosos fuertemente emulsionados con altas cargas orgánicas.

La tecnología de membranas puede ser utilizada en el proceso de obtención y purificación de biodiesel. En el proceso de obtención de biodiesel hay que superar principalmente dos obstáculos que pueden afectar el costo y consumo de energía en su producción: i) la eliminación de triglicéridos residuales, glicerol y el alcohol sin reaccionar del producto (biodiesel) debido a la naturaleza homogénea de la reacción y a las propiedades físicas de la mezcla y ii) la eliminación del catalizador homogéneo por lavado que producirá aguas residuales que contienen pequeñas cantidades de jabón y glicerol que debe ser tratada antes de la descarga [8, 10]. El uso de membranas permitiría una reducción del costo en el consumo energético y la eliminación de efluentes generados por el proceso convencional. El uso de equipos con altos costos de mantenimiento (centrífugas de lavado) sería reemplazado por estas tecnologías, simplificando y haciendo menos costosas las operaciones de purificación de BD.

Estudios recientes muestran la eficiencia de usar procesos con membranas para esta aplicación de biodiesel [8, 10-13]. Dube et. al. [10], estudiaron el uso de un reactor de membrana para la producción de biodiesel. El proceso ha demostrado que es posible

mejorar el rendimiento del producto, reducir la pérdida de la materia prima, reducir la cantidad de efluentes y consecuentemente disminuir el consumo energético. Wang et. al. [14] utilizaron membranas cerámicas para refinar el biodiesel crudo como sustituto al proceso convencional de lavado con agua. Saleh et. al. [11] purificaron BD obtenido a partir de aceite de canola y metanol utilizando membranas cerámicas de MF/UF. La mejor separación de glicerol se obtuvo a con las membranas de UF y a 25 °C. En otro trabajo, Saleh et. al. [11, 15] utilizaron membranas poliméricas comerciales de UF (poliacrilonitrilo de 100 kDa) para la purificación de biodiesel obtenido a partir de metanol, obteniendo una mejor performance de separación de glicerol si se agrega agua a la muestra de alimentación.

Las muestras de biodiesel usadas en la purificación con membranas mencionadas anteriormente contienen bajos porcentajes de glicerol, jabones, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos. Mezclas más complejas de biodiesel usando etanol, con altos contenidos de glicerol y jabones en la fase éster final, representan nuevos e interesantes desafíos. Además, la estabilidad del material de la membrana debe ser tomada en cuenta para estos tratamientos. La mayoría de los estudios se realizaron con membranas cerámicas comerciales ya que poseen ventajas sobre las membranas poliméricas en términos de durabilidad a altas temperaturas, suficiente resistencia mecánica, resistencia a solventes orgánicos, características superficiales uniformes [16]. Sin embargo, algunas desventajas respecto al uso de las membranas cerámicas son críticas y pueden obstaculizar el progreso de su aplicación industrial; tales como la fragilidad, problemas de sellado en aplicaciones a alta temperatura, baja relación superficie-volumen, baja selectividad y altos costos de capital. Se presenta aquí una oportunidad para la síntesis de membranas poliméricas que reúnan las características adecuadas para esta aplicación [17].

Estudios recientes usan muestras de biodiesel con altos contenidos de glicerol de hasta el 7% p/p. Gomes et. al. [18] estudiaron la influencia de la adición de agua acidificada al biodiesel en la separación de glicerol utilizando membranas de cerámicas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ de MF/UF de diferentes tamaños de poro. Los mejores resultados de permeoselectividad se obtuvieron con las membranas de UF de 20 kDa con el agregado de un 10% de agua acidificada. Torres et. al. [19] aplicaron dos membranas compuestas de nanofiltración resistentes a solventes (SRNF) fabricadas con polifluoruro de vinilideno (PVDF) como soporte y polidimetilsiloxano (PDMS) como capa de cubrimiento para la purificación de BD obtenido en el laboratorio por transesterificación alcalina de aceite de soja con

bioetanol. Los mejores resultados de purificación fueron obtenidos con la membrana de PVDF-12SI, alcanzando una alta retención de glicerol libre (70%), glicerol total (69%) y jabones (40%).

En este capítulo se estudia la performance del proceso de UF aplicado a la purificación de biodiesel crudo y mezclas sintéticas utilizando membranas poliméricas de UF resistentes a solventes orgánicos. Se evalúa la influencia de la concentración de etanol, el agregado de pequeñas cantidades de agua a la muestra de alimentación, de la presión aplicada y de la temperatura sobre la permeaselectividad de las membranas. Además, se realiza para cada membrana, un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de comparaciones múltiples, con el fin de evaluar que variables afectan al flujo de permeado en forma significativa. Previamente a esto se brinda una introducción de los conceptos fundamentales del proceso de separación con membranas (clasificación de membranas, métodos de síntesis y caracterización, factores que afectan el flujo, etc.)

4.2. Procesos con membranas

4.2.1. Clasificación de membranas según su naturaleza

Las membranas pueden fabricarse de una gran variedad de materiales. Como se mencionó en el capítulo I, las membranas pueden clasificarse de diferentes maneras. Una primera clasificación puede realizarse según la naturaleza de las membranas, las mismas pueden ser:

- *Biológicas*: son aquellas que forman parte de los seres vivos. Existen principalmente en las células. Las membranas biológicas son esenciales para la vida en la tierra.
- *Sintéticas*: pueden clasificarse según un amplio número de materiales: *orgánicas* (polímeros), *inorgánicas* (metales, cerámicas, vidrios, etc.), *mixtas* (poseen material orgánico e inorgánico).

Las *membranas orgánicas* pueden ser prácticamente de cualquier polímero. El uso de polímeros en la síntesis de membranas orgánicas posee ciertas ventajas que se detallan a continuación:

- Existe la posibilidad de ejercer cierto control sobre las configuraciones moleculares de los polímeros, lo cual incide en la selectividad y permeabilidad de las membranas.
- Los polímeros adoptan fácilmente diferentes formas físicas, lo cual es una gran ventaja en el plano tecnológico.

- La gran variedad de polímeros existentes permite elegir aquellos más adecuados para el diseño de una membrana en un proceso determinado.

Respecto a las *membranas inorgánicas*, las cerámicas son las más utilizadas, estas en general poseen mayor estabilidad química, mecánica y térmica, en comparación con las membranas poliméricas. Sin embargo, tienen la desventaja de ser muy frágiles y más costosas que las membranas orgánicas.

Las *membranas mixtas* son membranas compuestas preparadas a partir de una mezcla de polímero (orgánico) con un material inorgánico. De esta forma se logra una mejora en la estabilidad térmica, en las propiedades mecánicas del material y en las propiedades de separación [20].

4.2.2. Clasificación de membranas poliméricas según su morfología

En función de la morfología o estructura que presentan las membranas poliméricas las mismas se pueden clasificar en tres:

- *Membranas porosas*. Las membranas porosas se asemejan a una barrera perforada, donde esta es atravesada por partículas de tamaño menor al tamaño de poro. Las membranas porosas contienen poros fijos en el rango de 1 a 100 nm para UF y >1000 nm para MF. Su selectividad está principalmente determinada por las dimensiones de los poros, aunque la elección del material afecta a fenómenos como la adsorción, la estabilidad química y la limpieza de la membrana [21]. El principal problema en MF y UF es la disminución de flujo debida al ensuciamiento (ver sección 3.2.). Por lo tanto, la elección del material está principalmente basada en la prevención del ensuciamiento, en la naturaleza de la muestra a separar y en cómo se limpiará la membrana luego del ensuciamiento. Para aplicaciones con mezclas no acuosas o a altas temperaturas, la resistencia química y térmica del material polimérico son los factores más importantes [21]. En la Figura IV-1 a) se observa un esquema de una membrana porosa.

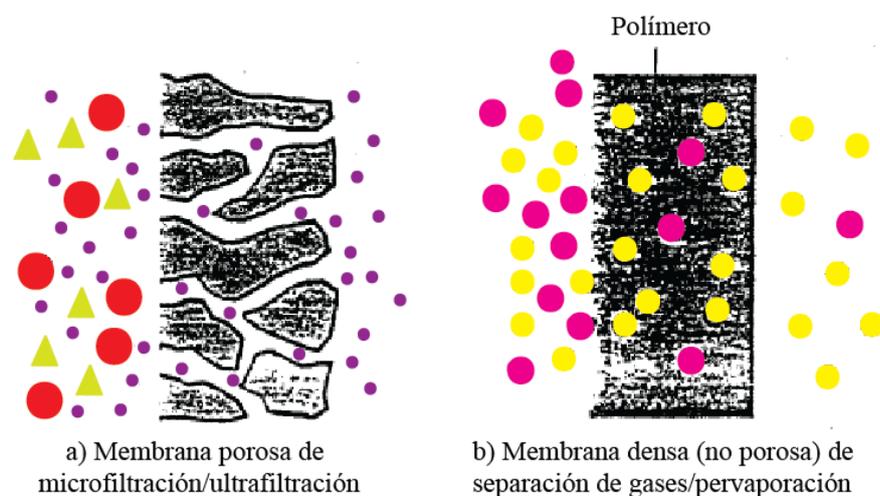


Figura IV-1. Dibujo esquemático de una membrana a) densa (no porosa) b) porosa [21].

Desde el punto de vista de la configuración de la membrana, las membranas porosas pueden clasificarse en:

- *Simétricas*: Son muy usadas en MF y UF. También son utilizadas en otros procesos tales como separación de gases, donde las membranas densas son requeridas como soporte poroso para la formación de membranas compuestas. Se caracterizan por presentar una morfología similar en ambas caras de la membrana y por poseer similar tamaño de poro en toda la membrana. Es por esto que, en las membranas simétricas, sus propiedades morfológicas (diámetro de poro, porosidad, tortuosidad, etc.) y funcionales (permeabilidad, retención, etc.) no dependen de la cara de la membrana que se elija para realizar un análisis.
- *Asimétricas*: Se caracterizan por una no homogeneidad en profundidad, poseen una estructura en la cual una capa fina de piel densa (0,1-0,25 μm) está íntegramente unida en serie con una subestructura porosa gruesa (100 μm). La capa de piel determina la permeoselectividad de la membrana. Las membranas asimétricas poseen propiedades morfológicas y/o funcionales diferentes en ambas caras de la membrana.

En la Figura IV-2 se observan diferentes configuraciones para las membranas porosas simétricas y asimétricas.

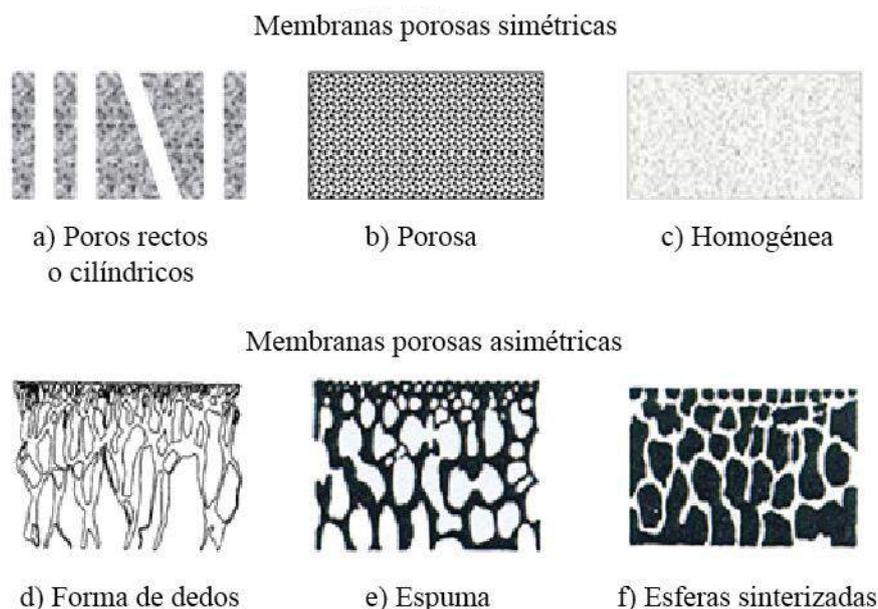


Figura IV-2. Configuraciones de membranas porosas simétricas y asimétricas [20].

- *Membranas no porosas o densas.* No Consisten principalmente en una película homogénea a través de la cual una mezcla de especies químicas es transportada bajo una fuerza impulsora de presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico. Una propiedad importante de las membranas densas es que las especies químicas de tamaño similar, y por lo tanto difusividades idénticas, pueden ser separadas cuando sus solubilidades en la película difieren en forma significativa [22]. Aunque no tienen poros propiamente dichos, en ellas se puede hablar de un diámetro de poro equivalente, por ejemplo, utilizando el mayor tamaño de molécula que es capaz de atravesarla. En las membranas densas la performance (permeabilidad y selectividad) está determinada por las propiedades intrínsecas del material y la elección del material está determinada por el tipo de aplicación. En la Figura IV-1 b) se observa un esquema de una membrana densa.
- *Membranas compuestas.* Las membranas compuestas combinan las ventajas y selectividad de los polímeros densos, con la cinética de transporte más rápido de las membranas porosas. En la Figura IV-3 se esquematiza una membrana compuesta. Las membranas compuestas se clasifican en dos [22, 23]:
 - *Membranas asimétricas compuestas:* Estas membranas están formadas por un sustrato asimétrico construido por un polímero glassy (un estado de agregación amorfo en el que se encuentra el polímero), recubriendo la piel del mismo con un elastómero.

- *Membranas multicomponentes:* Estas membranas tienen una delgada película semipermeable superpuesta sobre un soporte poroso anisotrópico. Estas membranas superpuestas proveen el grado de separación deseado y son suficientemente delgadas de tal manera que permiten altos flujos.

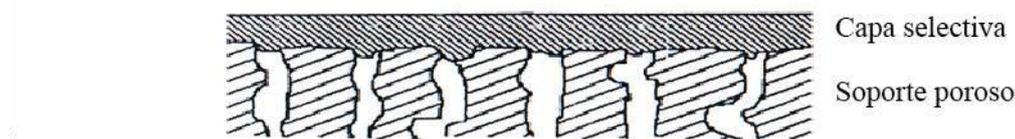


Figura IV-3. Esquema de una membrana compuesta.

4.2.3. Procesos de separación con membranas impulsados por presión

Como se vio en el capítulo I los procesos de separación con membranas impulsados por presión, se pueden clasificar de acuerdo al tamaño físico de las especies a separar y al tamaño de poro de la membrana en: MF, UF, NF y OI (Tabla I-6). A medida que se reduce el tamaño de poro, la resistencia a la transferencia de materia se hace mayor, por lo que la presión aplicada debe aumentar (Figura I-11).

Ultrafiltración (UF)

La UF es una operación de transferencia de materia que consiste en una separación selectiva de determinadas moléculas en razón de su tamaño, mediante una membrana semipermeable. La alimentación pasa a través de la membrana por efecto de una presión externa (fuerza impulsora). Se obtiene una corriente de permeado que contiene disolvente, sales y la fracción de moléculas de bajo peso molecular que atraviesan la membrana y un retenido rico en macromoléculas y moléculas de elevado peso molecular (superior a 1000 Da).

Las membranas de UF poseen tamaños de poro (entre 1 y 100 nm) más pequeños que las utilizadas para MF y son menos porosas ($\approx 60\%$) por lo que la presión ejercida como fuerza impulsora es mayor (1 - 10 bar) (ver sección 3.2.2. del capítulo I).

El tipo de membrana utilizada en este proceso es de estructura asimétrica, con geometría tubular, plana o tipo fibras huecas. En cuanto a los materiales se encuentran las cerámicas y poliméricas (polisulfonas, poliimidias, polietersulfonas, acetato de celulosa, polifluoruro de vinilideno, óxidos de zirconio, óxidos de aluminio, etc.) [22].

El factor más importante que afecta a la separación en la UF es el tamaño de las moléculas. Sin embargo, en la práctica es difícil definir exactamente el límite inferior del tamaño de las partículas que pueden ser separadas con un 100% de rendimiento por la membrana semipermeable. Se define entonces el corte de peso molecular de una membrana o cut-off (MWCO), como aquel que corresponde al peso molecular por encima del cual se retiene el 90% de las moléculas. Para las moléculas de peso molecular inferior se establece un coeficiente de retención o rechazo observado de la membrana (R) que indica la fracción de las mismas que son retenidas. Matemáticamente este coeficiente se define con la ecuación IV-1.

$$R = \left(1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}}\right) \quad (\text{IV-1})$$

Donde C_p es la concentración de soluto en el permeado y C_f es la concentración de soluto en la alimentación.

En la eficacia de la retención de una membrana influyen otros factores además del tamaño de molécula, entre ellos, su forma, estructura química, pH del medio y presencia de otros iones [22].

Las membranas de UF generalmente tienen una estructura asimétrica donde los poros, principalmente de la capa superior, determinan la resistencia al transporte. La existencia de diferentes geometrías de poros también implica que se han desarrollado diferentes modelos para describir el transporte de forma adecuada. Estos modelos de transporte pueden ser útiles para determinar qué parámetros estructurales son importantes y cómo se puede mejorar el rendimiento de la membrana variando algunos parámetros específicos. La representación más simple es aquella en la que la membrana se considera como un número de poros cilíndricos paralelos perpendiculares u oblicuos a la superficie de la membrana (ver Figura IV-2-a). La longitud de cada uno de los poros cilíndricos es igual o casi igual al espesor de la membrana. El permeado a través de estos poros puede describirse mediante la ecuación de Hagen-Poiseuille. Suponiendo que todos los poros tienen el mismo radio, entonces el flujo a través de la membrana se expresa como:

$$J = \frac{\varepsilon dp^2 \Delta p}{32\mu\tau \delta} \quad (\text{IV-2})$$

Siendo: d_p el diámetro de poro, ϵ la porosidad superficial, δ el espesor de la membrana, Δp la diferencia de presión aplicada, μ la viscosidad del disolvente y τ la tortuosidad (para poros cilíndricos perpendiculares la tortuosidad es igual a uno).

La ecuación de Hagen-Poiseuille claramente muestra el efecto de la estructura de la membrana en el transporte. Como se observa, el flujo de disolvente es directamente proporcional a la presión aplicada e inversamente proporcional a la viscosidad del disolvente y al espesor de la membrana.

4.2.4. Métodos de síntesis y caracterización de membranas poliméricas

Materiales usados en la síntesis de membranas poliméricas

La elección de un determinado polímero como material de la membrana no es arbitraria, sino que se basa en ciertos factores estructurales tales como peso molecular, flexibilidad e interacción entre cadenas, etc. Básicamente todos los polímeros pueden ser usados como barrera de separación, pero sus propiedades físicas y químicas son un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de llevar a la práctica este tipo de procesos [20, 21]. El peso molecular (PM) y la distribución de PM del polímero son de suma importancia para el desarrollo de la síntesis de membranas poliméricas. Por ejemplo, la integridad de la membrana y en particular de la piel tiende a aumentar cuando aumenta el PM. Esto no significa que el grado de mayor PM sería invariablemente el más adecuado, es decir existe un valor óptimo [22].

La selección de un material y la técnica de preparación adecuados depende del tipo de aplicación en la que la membrana será usada. Algunas aplicaciones, tales como separaciones gaseosas (SG) y pervaporación (PV), el material usado en la membrana como barrera es de importancia primordial para la performance de la membrana. En otras aplicaciones, tales como MF o UF, es más importante la estructura de la membrana que su material. En membranas porosas la estabilidad química y térmica y efectos superficiales tales como adsorción, se ven afectados por la elección del polímero empleado en la membrana, mientras que la permeabilidad no es muy influenciada [24]

Los polímeros más frecuentemente usados como materiales en membranas de UF son: polisulfona (PSf), poliétersulfona (PES), poliacrilonitrilo (PAN), acetato de celulosa (AC), poliamida (PA), poliimida (PI), polifluoruro de vinilideno (PVDF), polieteretercetona (PEEK), etc.

Métodos de síntesis de membranas poliméricas

Hay diferentes métodos de preparación de membranas. Algunos de estos métodos son aplicables a una gran variedad de polímeros y otros a materiales específicos. Cada método resulta en diferentes estructuras, porosidad y distribución tamaño de poro. Por ejemplo: para preparar membranas microporosas simétricas de politetrafluoretileno (PTFE) se utiliza el método de calentamiento-estiramiento, obteniéndose membranas con una amplia variedad de tamaño de poros y alta porosidad. En el caso del método track-etch, en donde las membranas son sometidas al bombardeo de partículas y posterior gravado permite obtener membranas con una estrecha distribución de tamaño de poro, pero baja porosidad. El método de inversión de fase es utilizado para la preparación de membranas de tipos simétricas y asimétricas con piel.

- *Proceso de inversión de fase húmedo*

Esto se refiere a un método de fabricación de membranas asimétricas en la cual una solución de polímero (donde el sistema solvente es la fase continua) se invierte en una red macromolecular tridimensional hinchada o gel (donde el polímero es la fase continua).

En la práctica, el polímero se disuelve en un solvente volátil apropiado (acetona, dioxano, piridina, etc.) y se adiciona un agente hinchante o aditivo. Cuando la solución es moldeada, el solvente tiende a evaporarse, y al ser la pérdida de solvente más rápida en la superficie, esto resulta en un aumento de la concentración de polímero en la interface, la que luego formará la capa densa o piel característica de las membranas asimétricas. Posteriormente, la película es inmersa en un baño de no-solvente, en donde ocurre el intercambio de solvente y no-solvente lo que produce la precipitación del polímero formando una red tridimensional hinchada.

Finalmente, la solución homogénea inicial de polímero es aquí transformada en un sistema de dos fases, una fase sólida rica en polímero y una fase líquida (no solvente) pobre en polímero [15]. La elección de solvente/no-solvente también como la concentración de polímero, tiempo de evaporación, humedad, temperatura y composición de la solución de moldeado es muy importante para las propiedades de la membrana [21, 25].

Caracterización de las membranas

Las membranas necesitan caracterizarse para determinar cuál puede usarse para una cierta separación o clase de separaciones. Cualquiera sea la técnica de preparación de la membrana es necesaria su caracterización. Cabe destacar que un pequeño cambio en uno de los parámetros de formación de membrana puede cambiar la estructura y, en consecuencia, tener un efecto drástico en el rendimiento de la membrana. Además, la reproducibilidad en la síntesis de membranas continúa siendo un inconveniente aún no resuelto completamente, lo que hace que las membranas deban ser caracterizadas a través de técnicas confiables. Independientemente de la estructura desarrollada, el primer requisito después de la preparación de una membrana es caracterizarla mediante técnicas simples [21, 22]. De acuerdo con lo dicho, se puede definir caracterización de una membrana como el conocimiento de su constitución, estructura y comportamiento funcional, obtenido a través de métodos y técnicas adecuadas [20].

Los parámetros de caracterización se dividen en dos grandes grupos:

- parámetros estructurales
- parámetros funcionales.

Los parámetros estructurales analizan el tamaño y la forma del poro, la distribución estadística del tamaño de poro, la tortuosidad, la porosidad superficial, la rugosidad superficial, el área superficial y la porosidad volumétrica (la fracción del volumen total de la membrana que está ocupada por los poros). Mientras que los parámetros funcionales estudian la permeabilidad, ángulo de contacto, coeficientes de retención y factores de separación, coeficiente de difusión, características de adsorción, así como diferentes técnicas de compatibilidad química, mecánica y física. Para determinar estos parámetros se utilizan diversas técnicas experimentales de caracterización que permiten evaluar las propiedades de la membrana [20].

A continuación, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo.

- *Microscopía electrónica por barrido (SEM)*

La microscopía electrónica es usada normalmente como técnica para la observación de las estructuras de las membranas y suministrar conocimientos y relación entre proceso-estructura-propiedades de las membranas sintetizadas. Con esta técnica se puede

inspeccionar de una manera relativamente fácil los rasgos morfológicos de las membranas de MF/UF y en menor extensión de NF debido a que la resolución del método es baja para poder detectar con precisión los poros más pequeños [22, 26].

En general la investigación de la estructura de las membranas por microscopía electrónica es un trabajo delicado y dificultoso. Además, la interpretación de las microfotografías puede llegar a ser difícil ya que la información es solo local y el procesamiento de datos puede llevar un tiempo prolongado. Algunos de los problemas que se presentan son [22]:

- Algunos poros de la superficie pueden estar aislados (ciegos) y no conectados a la red porosa.
- La resolución del método es demasiada baja para poder detectar poros muy pequeños.
- Las técnicas de preparación pueden crear alteraciones que tienen una fuerte incidencia en los resultados finales.

La microscopía electrónica permite la obtención de imágenes de la superficie y/o de una serie de cortes transversales y/o longitudinales. Dichas imágenes se obtienen bombardeando el sólido con electrones altamente energéticos. Esto produce interacciones entre el material y el haz electrónico, lo cual permite identificar materiales presentes en la muestra, así como la caracterización física de los poros y orificios de la superficie. A partir de estas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño medio de poro y la distribución de tamaño de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura del poro, el espesor de la membrana, etc. [20].

- *Porosimetría de desplazamiento líquido-líquido (LLDP)*

En los últimos años se ha observado interés en técnicas de caracterización adecuadas para membranas de ultra y nanofiltración. En este sentido las técnicas de desplazamiento de líquidos son de interés, siendo no-destructivas para la muestra analizada, rápidas de operación y dando información sólo sobre poros efectivamente abiertos.

En esta técnica se usan dos líquidos inmiscibles de baja tensión superficial para analizar poros usando presiones relativamente bajas. El procedimiento consiste en llenar la membrana con un líquido (el líquido mojante) y luego desplazarlo de su interior con el otro [27]. Monitorizando la presión aplicada y el flujo a través de la membrana, los radios de poros abiertos a cada presión aplicada pueden ser calculados usando la ecuación de

Cantor, válida siempre que podamos asumir que el líquido utilizado moja efectivamente la membrana (por ejemplo con ángulo de contacto nulo).

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{IV-3})$$

Donde P es la presión aplicada, γ la tensión superficial y r el radio equivalente de poro. Asumiendo que los poros son cilíndricos, se puede utilizar la relación de Hagen-Poiseuille para correlacionar el flujo volumétrico, Q, y el número de poros, n, que tengan un radio de poro dado, r. Para cada incremento de presión, p_i , se mide el correspondiente flujo de volumen correlacionándolo con el número de poros hasta entonces abierto [28], a través de la ecuación:

$$Q_i = \sum_{k=1}^i \frac{n_k \pi r_i^4 p_i}{8 \eta l} \quad (\text{IV-4})$$

Donde n_k es la viscosidad dinámica del fluido desplazante y l es la longitud del poro que corresponde al espesor de la capa activa en el caso de membranas asimétricas.

Aumentando paulativamente la presión aplicada, se obtienen los valores de flujo para los correspondientes radios. Experimentalmente, el método ha sido modificado de “presión controlada” a “flujo controlado” [29].

- *Espectroscopia infrarroja FT - IR*

La espectroscopia infrarroja FT-IR es una herramienta de análisis poderosa para caracterización e identificación de moléculas orgánicas. Esta es la técnica de espectroscopia más ampliamente utilizada para determinar las características de membranas nuevas/vírgenes.

Este método también puede ser usado para analizar la adsorción de macromoléculas en la superficie de la membrana y chequear si los componentes adsorbidos han sido modificados por comparación del espectro del producto absorbido con el mismo producto en solución [24].

- *Corte de peso molecular (MWCO)*

La determinación del corte de peso molecular es una técnica de caracterización en condiciones semejantes a las que se realiza en un proceso normal de UF-NF, mediante el empleo de una solución tipo, generalmente de dextranos, polietilenglicol o colorantes de

distintos pesos moleculares. El factor más importante que afecta a la separación, es la relación existente entre el tamaño de poro y el tamaño de las moléculas. Sin embargo, en la práctica es difícil definir exactamente el límite inferior del tamaño de las moléculas que pueden ser separadas con un 100% de eficiencia por la membrana semipermeable con un tamaño de poro característico. Por ello se define el punto de retención de una membrana o corte de peso molecular, como aquel que corresponde al peso molecular por encima del cual se retiene el 90% de las moléculas. Para las moléculas de peso molecular inferior se establece un coeficiente de retención o rechazo observado de la membrana (R) que indica la fracción de las mismas que son retenidas (ver ecuación IV-1). Mediante las medidas de retención de solutos con diferente PM es posible construir una curva llamada cut-off de una membrana.

Esta técnica tiene la ventaja de detectar solo los poros activos de la membrana. Debido a que no existe una relación unívoca entre el PM de las moléculas y sus dimensiones características independientemente de su naturaleza, es difícil una caracterización completa utilizando apenas el PM como parámetro.

- *Ángulo de contacto*

Un factor importante en los procesos con membranas son las interacciones entre el material de membrana y las soluciones a separar. Tradicionalmente los procesos de membranas han sido estudiados en soluciones acuosas, en nuestro caso se desea transportar sistemas no-acuosos. El estudio de las interacciones polímero-solvente para un mejor entendimiento de los mecanismos de transporte de solventes orgánicos a través de membranas poliméricas es crítico. Diferentes parámetros pueden ser usados para representar las interacciones entre un polímero y un solvente [30]. Hay dos términos de gran importancia en la caracterización de las membranas que son la hidrofobicidad y la hidrofiliidad. Una de las medidas rutinarias utilizadas para superficies planas y densas es el ángulo de contacto. Determina la interacción entre un líquido y el material polimérico. Mediante este parámetro se proporciona información sobre la hidrofiliidad e hidrofobicidad de la superficie de la membrana. Existen varios métodos para determinar el ángulo de contacto de las membranas. En este trabajo se utilizó un anglómetro Micromeritics 1501 (Figura IV-4), USA, que consta de un micrómetro STARRETT, un soporte de acrílico, una base para nivelar de aluminio y una jeringa hipodérmica de 3 mL.

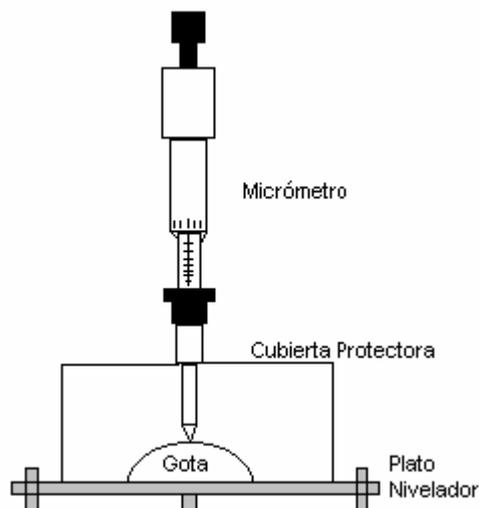


Figura IV-4. Anglómetro Micromeritics modelo 1501.

La técnica que utiliza este equipo consta de colocar el soporte con el micrómetro sobre la membrana y nivelar el mismo antes de realizar las mediciones correspondientes. Luego se mide la altura de la membrana (h_1), con una jeringa se deposita sobre la membrana una cantidad fija de agua destilada y se mide la altura de la gota (h_2). Finalmente, para conocer la altura del líquido se realiza la diferencia entre las alturas medidas:

$$h = h_2 - h_1$$

Para calcular el ángulo de contacto se parte de dos ecuaciones:

- Cuando la gota se esparce sobre la membrana (Figura IV-5).

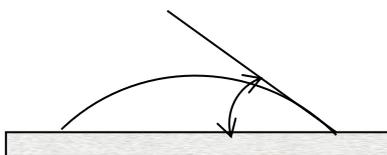


Figura IV-5. Ejemplo de membrana hidrofílica y gota de agua.

$$\cos \phi = 1 - \sqrt{\frac{\beta h^2}{1 - \frac{\beta h^2}{2}}} \quad 0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ \quad (\text{IV-5})$$

- Cuando la gota no moja (Figura IV-6).



Figura IV-6. Ejemplo de membrana hidrofóbica y gota de agua.

$$\cos \phi = -1 + \sqrt{\frac{4-2\beta h^2}{\beta h^2}} \quad 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ \quad (\text{IV-6})$$

Donde $\beta = \rho g / 2\gamma$, siendo g la aceleración de la gravedad (980 cm/s^2), ρ la densidad de agua destilada ($0,9971 \text{ g/cm}^3$), γ es la tensión superficial del agua destilada ($71,97 \text{ erg/cm}^2$) a la temperatura de trabajo.

4.2.5. Teoría del flujo permeado

Para el caso de membranas de MF y UF cuando se opera con solvente puro, la resistencia de la membrana es relativamente baja, y consecuentemente el flujo de solvente es alto. Por las características estructurales de estas membranas (tamaño de poro y porosidad) el modelo general más utilizado para representar el fenómeno de transporte es la Ley de Darcy, la cual describe el flujo a través de medios porosos y considera que el transporte físico o hidráulico a través de la membrana y otros medios porosos son proporcionales a la presión. La expresión de esta ley para el caso de membranas está dada por la siguiente ecuación.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \quad (\text{IV-7})$$

Donde J es la densidad de flujo de permeado, Δp es la presión de transmembra (fuerza impulsora), μ es la viscosidad del solvente, y R_m es la resistencia intrínseca de la membrana nueva/virgen.

La R_m es una constante de la membrana y no depende de la composición de la alimentación o la presión aplicada. Esta expresión indica que, para el caso de solventes puros, cuando el gradiente de presión aumenta el flujo se incrementa en forma lineal. La inversa de esta resistencia se denomina permeabilidad hidráulica L_h , dada por:

$$L_h = \frac{1}{\mu R_m} = \frac{J}{\Delta p} \quad (\text{IV-8})$$

La permeabilidad hidráulica es un parámetro relacionado con las propiedades intrínsecas del sistema membrana-solvente que permite establecer comparaciones entre distintos sistemas [26].

La determinación de la permeabilidad hidráulica y del solvente se realiza midiendo el flujo de permeado a diferentes presiones de transmembrana y temperaturas. Si se grafica el flujo de solvente determinado a diferentes valores de Δp , la pendiente de la recta que se obtiene representa a la permeabilidad hidráulica y/o solvente.

Las membranas poliméricas tienen la particularidad de sufrir un proceso de compactación cuando se las somete a la acción de la presión. Por esta razón, para la determinación de la permeabilidad se comienzan las experiencias desde la presión más alta a la más baja.

La Figura IV-7 es una representación esquemática del flujo volumétrico en función de la presión aplicada para una membrana más porosa (alta L_h) y una membrana más densa (baja L_h).

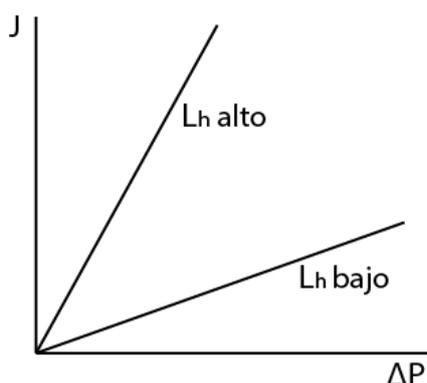


Figura IV-7. Representación esquemática del flujo de permeado de solvente como una función de la diferencia de presión aplicada Δp [21].

Cuando se agregan solutos al solvente, el comportamiento observado es totalmente diferente al del solvente puro. El flujo de soluciones, suspensiones o emulsiones en un proceso de filtración por membranas es mucho menor que el del solvente puro, por diversas razones entre las que se pueden citar [23, 24].

1- *Modificaciones en la estructura de la membrana:* Los cambios en las propiedades de las membranas pueden ocurrir como resultado del deterioro químico o físico. Como ya se ha discutido, la UF es un proceso impulsado por presión y las membranas poliméricas se ven sometidas un fenómeno de compactación, sin embargo, por ser los niveles de presión

aplicados inferiores a 10 bar, el deterioro físico es despreciable. Mientras que el deterioro químico puede ocurrir si las condiciones de pH, temperatura e interacciones soluto-solvente-membrana no son los adecuados para el material de la membrana utilizado.

2- *Ensuciamiento*: el ensuciamiento es producido por la deposición o acumulación de partículas sobre la superficie de la membrana y/o la cristalización o deposición de pequeños solutos sobre la superficie y dentro de los poros. Este ensuciamiento es irreversible. Se puede observar la capa irreversible en la Figura IV-7.

3- *Polarización por concentración*: Este fenómeno es uno de los más importantes y puede analizarse considerando la capacidad de las membranas de transportar un componente más rápidamente que a otros y de retener parcial o totalmente a algunos; esto provoca la acumulación de moléculas retenidas en la superficie de la membrana ocasionando una concentración mayor en la superficie que en la disolución (concentración local, capa de soluto altamente concentrada) lo cual ejerce una resistencia a la transferencia de masa (Figuras IV-8 y IV-9 c). Esta alta concentración de soluto cercana a la membrana genera una retrodifusión del soluto desde la pared hacia seno del líquido. De esta forma se produce una disminución del flujo ya sea por un aumento de la resistencia hidrodinámica o debida al incremento de la presión osmótica local, disminuyendo la fuerza impulsora. El efecto de concentración por polarización puede considerarse como reversible ya que los efectos que produce pueden reducirse por disminución de la presión de transmembrana o la concentración de la alimentación. Por esta razón, la polarización por concentración no se considera un fenómeno de ensuciamiento.

4- *Capa de gel*: la concentración de las moléculas de soluto acumuladas sobre la superficie de la membrana, puede ser tan grande que llega a formarse una capa de gel, la cual puede considerarse como una segunda membrana. Esta capa de gel genera una resistencia que se añade a la resistencia inicial de la membrana haciendo disminuir el flujo de permeado (Figuras IV-8 y IV-9 d). Este fenómeno es reversible.

5- *Adsorción*: la adsorción ocurre antes que la presión de transmembrana haya sido aplicada y que el proceso de membrana se hubiese iniciado. Esto se conoce como adsorción primaria (Figura IV-9 a). Tan pronto como la superficie de la membrana está en contacto con la solución (macromolecular) las moléculas de soluto se adsorberán en la superficie y en el interior de los poros superficiales de la membrana debido a interacciones físico-químicas.

6- *Bloqueo de Poros*: Cuando existe una adsorción anormal en la superficie o en el poro (Figura IV-9 b) se produce el bloqueo del poro, generando una resistencia adicional al flujo (R_p) y disminuyendo la eficiencia del filtrado.

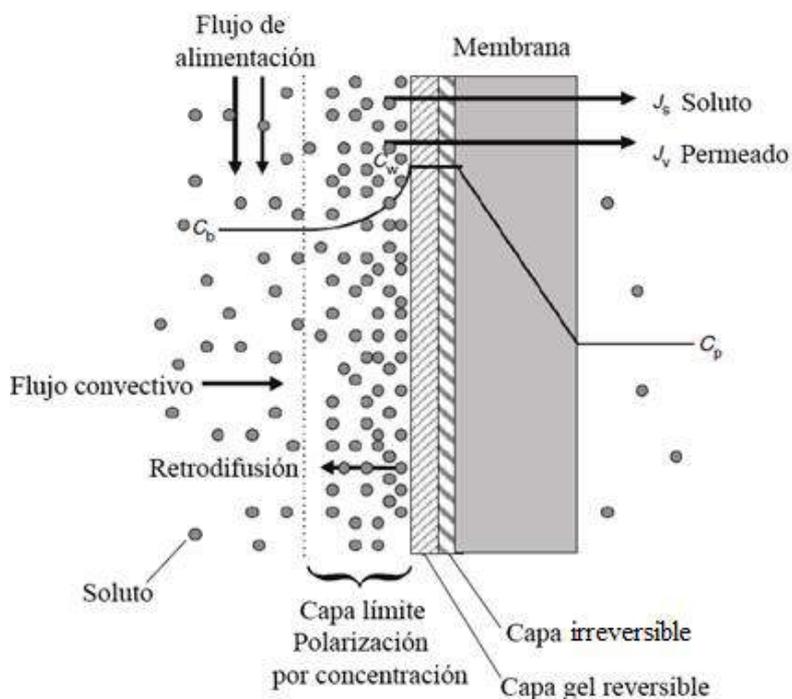


Figura IV-8. Representación esquemática del fenómeno polarización por concentración y ensuciamiento de la superficie de la membrana [31].

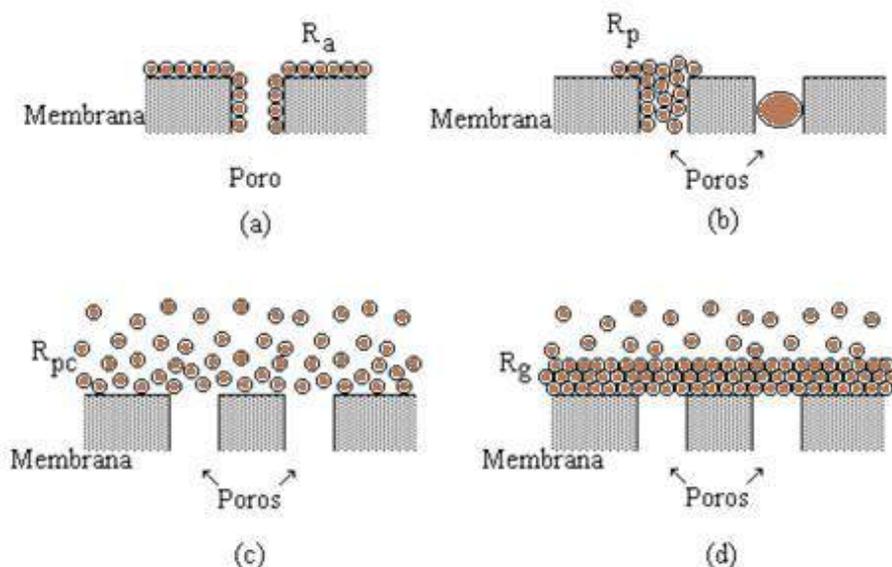


Figura VI-9. Factores que afectan el flujo de permeado de soluciones: a) adsorción; b) bloqueo de poros; c) polarización por concentración; d) capa de gel [20].

Los parámetros operacionales que afectan al flujo de permeado son: la presión de transmembrana, la concentración de los solutos en la alimentación, la temperatura y la velocidad de flujo (o agitación). En general un aumento de temperatura lleva a flujos más altos, siempre y cuando no existan otros efectos en forma simultánea, tales como los detallados anteriormente en esta sección. Un aumento en la velocidad de flujo de alimentación y/o una disminución en la concentración de la alimentación tendrán el mismo efecto.

En la permeación de soluciones cuando se aumenta la presión el flujo se incrementa (región controlada por la presión), pero luego de alcanzada una presión mínima, el flujo ya no aumenta con el incremento de presión (región controlada por la transferencia de masa). Este flujo máximo es llamado flujo límite, J_{∞} . La Figura IV-10 muestra este comportamiento.

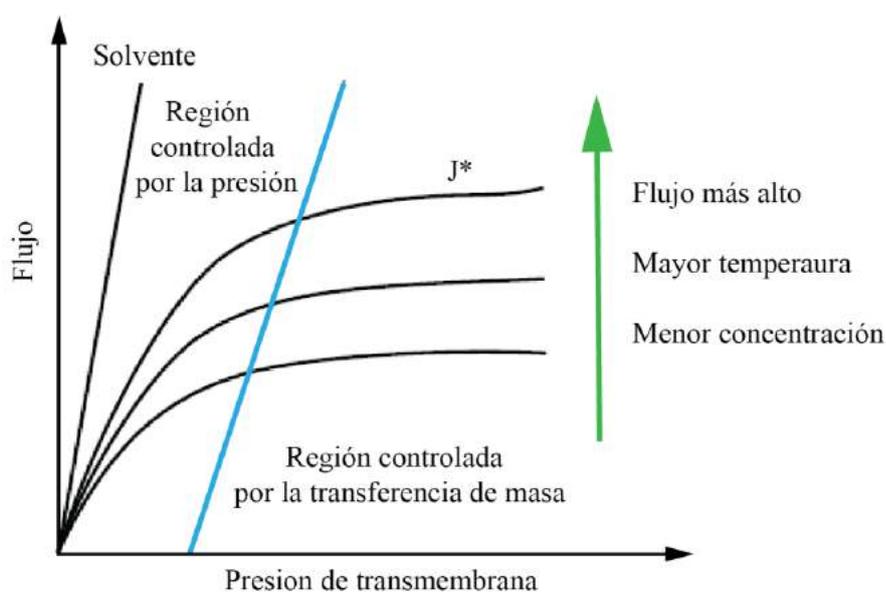


Figura IV-10. Influencia de los parámetros operacionales sobre el flujo de permeado mostrando la región controlada por la presión y la controlada por la transferencia de masa [32].

Operando en estado estacionario el flujo J será constante en el tiempo. Sin embargo, durante una operación real, solución con distintos componentes, el rendimiento de la membrana puede cambiar con el tiempo, y a menudo se observa un comportamiento típico en donde el flujo a través de la membrana decrece en el tiempo, tal como se muestra en la

Figura IV-11. La extensión con que este fenómeno ocurre depende fuertemente del tipo de problema de separación involucrado.

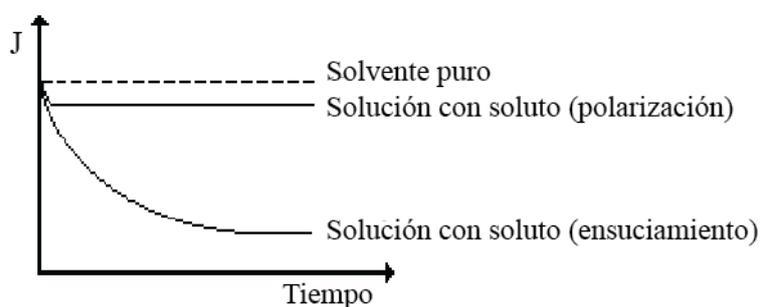


Figura IV-11. Comportamiento del flujo con el tiempo de operación.

4.3. Purificación de biodiesel crudo utilizando membranas de ultrafiltración resistentes a solventes orgánicos y álcalis

En esta sección se evalúa la performance del proceso de UF aplicado a la purificación de biodiesel crudo (FAEE de laboratorio, obtenido a partir de aceite semirrefinado de soja y etanol). Los resultados de esta investigación fueron publicados en Journal of Cleaner Production 141 (2017) 641-647.

4.3.1. Materiales y métodos

4.3.1.1. Síntesis y caracterización de biodiesel

Reactivos

El catalizador, NaOH 97% p/p, fue comprado a Cicarelli (Argentina). El aceite de soja semirrefinado fue amablemente provisto por Oleaginosa General Cabrera SAIC (Argentina). La concentración de los componentes principales del aceite de soja semirrefinado fueron: jabón = 0,01% p/p, ácidos grasos libres (FFA) = 0,14% p/p, humedad (H) = 0,15% p/p, viscosidad (ν) = 44 cP y densidad (ρ) = 0,915 g/cm³. El etanol anhidro EtOH (0,5% p/p de agua) usado para las síntesis de biodiesel fue obtenido de Bioetanol Río Cuarto S.A. (Bio4), Argentina. El proceso involucrado en la manufactura del etanol es fermentación de maíz y subsiguiente purificación con destilación y deshidratación usando zeolitas. Las características del etanol de un análisis de laboratorio han mostrado un contenido ácido (como ácido acético) < 20 ppm, H = 0,5% p/p y ρ = 0,79 g/cm³. 1,2,4-Butanetriol (1000 mg/mL en piridina), Tricaprina (8000 mg/mL en piridina), Glicerol (500

mg/mL en piridina), monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos (500 mg/mL en piridina), fueron comprados a Sigma-Aldrich. N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MTFA) 98,5% y heptano (ambos Sigma-Aldrich) fueron usados como agente sililante y solvente respectivamente. Para la determinación de humedad (Karl Fischer) el reactivo HYDRANAL-Composite5[®] y metanol anhidro como solvente fueron comprados a Sigma-Aldrich (Argentina) y Cicarelli (Argentina) respectivamente.

Síntesis de BD

La síntesis se llevó mediante el procedimiento descrito en la sección 2.2.1. del capítulo II. La determinación de glicerol total fue realizada por cromatografía gaseosa de acuerdo al método ASTM D 6584 – 00 (procedimiento descrito en anexo A sección A.1.) usando un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 580 equipado con un detector de ionización de llama (FID), y una columna capilar Perkin Elmer GC ELITE 5HT 15 m x 0,32 mm x 10 µm. Para la determinación de jabones (como oleato de sodio) se empleó el método titrimétrico AOCS Cc 19-95. La técnica fue llevada a cabo con un titulador automático Metrom Titrimo[®], equipado con un electrodo Solvotrode Metrohm para determinaciones no acuosas. El rendimiento de biodiesel (%FAEE) luego de la transesterificación fue calculada mediante la siguiente ecuación.

$$\%FAEE = \frac{m_{BD}}{m_{aceite}} \quad (IV-9)$$

Donde m_{BD} es la masa de biodiesel crudo luego de la reacción de transesterificación y m_{aceite} es la masa de aceite de soja usada como materia prima [33].

4.3.1.2. Membranas

Materiales

Las membranas usadas para la purificación de biodiesel fueron hechas con polifluoruro de vinilideno (PVDF), MW: 570-600 kDa y polisulfona (PSf), MW: 75-81 kDa. Estos polímeros fueron provistos por Solvay & CIE. Viledon (poliéster no-tejido) (provisto por Separem) fue usado como soporte. El aditivo metilcellosolve (MC) de MW = 76,09 Da (Sigma Aldrich). Los solventes N,N-dimetilformamida (DMF) y tetrahidrofurano (THF), fueron provistos por de Merck.

Preparación

Las membranas poliméricas utilizadas en este trabajo fueron preparadas y caracterizadas en el laboratorio del INFAP, del Departamento de Química de la Universidad Nacional de San Luis. Se sintetizaron dos membranas de UF con bajo tamaño de poro siguiendo el proceso de inversión de fase [25]. Basados en las investigaciones previas del grupo [34, 35], y el estudio de otros autores [36, 37] se utilizaron para la preparación de las soluciones de moldeo concentraciones relativamente altas de los polímeros (PVDF, PSf). Con el fin de obtener una distribución de poros más estrecha y un radio de poro pequeño se agregó a la solución de moldeo, una cierta cantidad de MC y un (1) mL de THF. Se empleó MC debido a que el tamaño de su molécula es similar a los solutos de menor peso molecular presentes en el biodiesel. En la Tabla IV-1 se muestran las distintas membranas sintetizadas con sus correspondientes porcentajes de polímeros. Aquí el símbolo y el número de la membrana se refieren al polímero y a la composición del aditivo MC en la solución de moldeo respectivamente.

Tabla IV-1. Composiciones de las soluciones de moldeo.

Membrana	Concentración de polímero (%p/p)	MC (%p/p)
PVDF-20-5	20	5
PSf-23-7	23	7

Caracterización

Una celda de flujo cruzado a escala laboratorio (Minitan system, Millipore) fue usado para la determinación de la permeabilidad hidráulica y el corte de peso molecular (MWCO) de las membranas. La membrana se colocó en la celda y se midió el flujo de agua permeada (J_{ag}) a través de la membrana a diferentes presiones de transmembra ($\Delta p = 0,1 - 1$ bar) y a una temperatura constante de 30 °C. La permeabilidad de agua ($L_{h,ag}$) fue calculada usando la ley de Darcy.

$$L_{h,ag} = \frac{J_{ag}}{\Delta P} \quad (IV-10)$$

Un parámetro importante para caracterizar el tamaño medio de poro de la membrana es el MWCO. Para su determinación se realizaron ensayos de permeación en la celda de flujo

cruzado de soluciones acuosas de 0,1% p/p de polietilenglicol (PEG, Fluka) de diferentes pesos moleculares (1,3 - 20 kDa). La permeación de PEG fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento reportado por [38]. Las concentraciones de PEG en el permeado y en el retenido fueron determinadas por refractometría usando un instrumento GPR 11-37, Index. La retención de PEG, %R, se usó para la estimación del MWCO de la membrana y fue calculada con la ecuación IV-11.

$$\%R = \left(1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,r}}\right) \times 100 \quad (\text{IV-11})$$

El radio medio de poro fue estimado de los valores de MWCO usando la siguiente expresión:

$$d_p = (1550 \pm 60) \times 10^{-13} \times MW^{1/2} \quad (\text{IV-12})$$

Donde d_p es el diámetro de poro en nm y MW es el peso molecular de PGE en Da [39].

El carácter hidrofóbico/hidrofílico de las membranas se determinó mediante mediciones del ángulo de contacto membrana – agua (θ) utilizando la técnica de gota depositada usando un equipo de ángulo de contacto (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA) descrito en sección 4.2.4. [40, 41]. Para cada membrana se midieron tres gotas de agua. El valor de ángulo de contacto promedio (θ) fue evaluado usando la expresión IV-5.

La morfología de la membrana fue analizada usando un microscopio de barrido electrónico JMS 35 JEOL. A fin de observar la sección transversal de la membrana, las muestras de las membranas fueron fracturadas en nitrógeno líquido y cubiertas con oro.

4.3.2. Experiencias de ultrafiltración

Equipo experimental

En las experiencias de permeación se utilizó una celda de extremo cerrado de acero inoxidable de 316 L (Sterlitech HP4750, USA). La celda tiene un diámetro interno de 5,1 cm; una altura de 19,9 cm y una capacidad volumétrica máxima de 300 mL. La membrana fue soportada sobre un disco poroso sinterizado de acero inoxidable. El diámetro de la membrana fue de 4,9 cm con un área efectiva $A = 14,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. La solución alimentada fue agitada magnéticamente con un agitador cubierto de Teflón. La presión de transmembra (Δp) fue provista por un cilindro de nitrógeno conectado en el tope de la celda y la temperatura fue mantenida constante por el controlador de temperatura del

agitador magnético. En la Figura IV-12 se muestra un esquema del equipamiento utilizado en los ensayos de permeación.

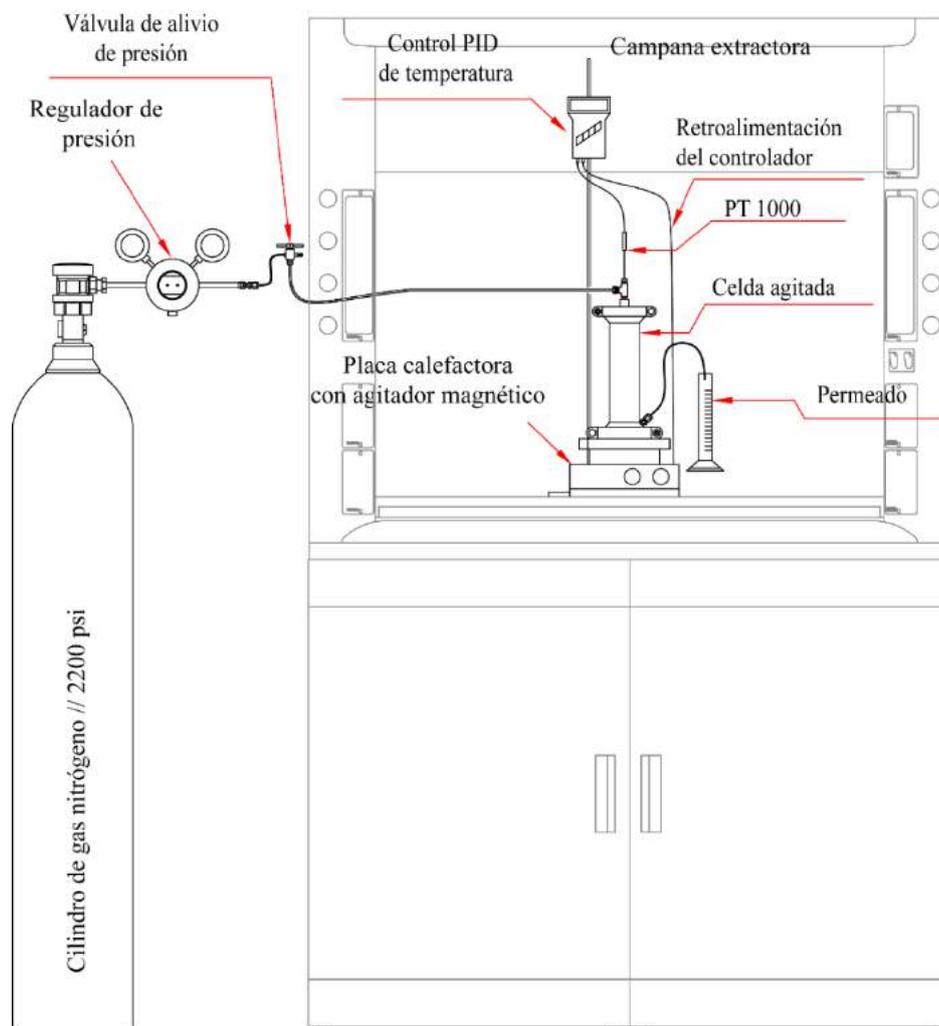


Figura IV-12. Esquema del equipo de filtración de extremo cerrado.

El flujo de permeado a través de la membrana se calculó mediante la siguiente expresión:

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (\text{IV-13})$$

donde J es el flujo de permeado ($\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h})$), $\Delta V/\Delta t$ es la variación de volumen con respecto al tiempo (L/h) y A es el área de la membrana (m^2) [34].

Permeabilidad de etanol

La membrana se colocó en la celda de permeación y fue pre-acondicionada llenando la celda con etanol puro, dejándolo en forma estacionaria por 24 h. Posteriormente se midió el flujo de etanol, J_{EtOH} , como una función de la presión de transmbrana ($\Delta p = 3 - 7 \text{ bar}$)

a diferentes temperaturas ($T = 30$ y 40 °C). El flujo de solvente permeado fue usado para evaluar la permeabilidad ($L_{hEtOH} = J_{EtOH}/\Delta p$). Cada experiencia fue realizada por triplicado.

Permeación de biodiesel

Una vez realizadas las experiencias con solvente puro, se llevaron a cabo las mediciones con el biodiesel sintetizado en el laboratorio, con y sin el agregado de agua destilada (0,2 y 0,5% p/p). La celda fue cargada con 250 mL de biodiesel y fue agitado a una velocidad constante de 500 rpm. La presión de transmembra y la temperatura fueron variadas de 5 a 7 bar y 30 – 40 °C, respectivamente. El permeado fue recolectado en un recipiente de vidrio (probeta). Las experiencias tuvieron una duración de 140 min. Todos los ensayos de permeación fueron realizados por triplicado. El porcentaje de retención del soluto i (%R) fue calculado de acuerdo a la ecuación IV-11.

Estabilidad y limpieza de las membranas

Las membranas fueron reusadas luego de cada experiencia de permeación. A fin de analizar su limpieza y estabilidad luego de la permeación de biodiesel, las membranas fueron limpiadas *in situ* mediante un enjuague con etanol y agitación durante 30 minutos. Luego la celda se llenó nuevamente con etanol y se permeo el mismo por 1 h a 5 bar y 30 °C. Finalmente, la celda se llenó nuevamente con etanol y se permeo por 40 minutos a 3-7 bar y 30 °C y se determinó el flujo de etanol. Posteriormente, la nueva permeabilidad de etanol, $L_{h,EtOH}^*$, fue evaluada para establecer un parámetro de limpieza de la membrana. El factor de recuperación de flujo (FRR), definido en la ecuación IV-14, fue usado para medir la estabilidad y limpieza de la membrana.

$$FRR = \frac{L_{h,EtOH}^*}{L_{h,EtOH}} \quad (IV-14)$$

4.3.3. Resultados y Discusión

Caracterización del biodiesel

Luego de la reacción de transesterificación y 10 horas de decantación a 20 °C, el biodiesel obtenido muestra un alto contenido de ácidos grasos de esteres etílicos (FAEE \approx 87%, ecuación IV-9) y otros componentes minoritarios. El pH aparente y la densidad del biodiesel fueron $pH_{ap} = 11,7 \pm 0,2$ y $\rho = 0,88 \pm 0,01$ g/cm³. La cantidad residual de etanol medida por evaporación fue 7,8% v/v. La concentración de glicerol total calculado como

en la norma ASTM D 6584 – 00 ($GT = GL + 0,2591 \times MG + 0,1488 \times DG + 0,1044 \times TG$) fue $GT = 1,74\%$ p/p ($GL = 1,31\%$ p/p, $MG = 1,55\%$ p/p, $DG = 0,15\%$ p/p $TG = 0,03\%$ p/p) y 1,06% de jabones por titulación potenciométrica. La concentración de los componentes minoritarios fue apenas más alta a la reportada por otros autores [5, 12, 39, 42]. Mendow et. al. [5], en su estudio sobre la producción de esteres etílicos por transesterificación alcalina homogénea reportó una concentración de 0,4% de glicerol total y 0,5% de jabones. La concentración más baja de glicerol ($\approx 4,3$ veces) y jabones ($\approx 2,5$ veces), comparado a nuestros resultados, siendo estos datos consistentes a concentración de agua relativamente alta en el etanol usado en nuestras síntesis de biodiesel. Estudios completos sobre la complejidad de las mezclas de esteres etílicos de ácidos grasos (FAEE) pueden encontrarse en [7, 43, 44]. La principal conclusión de estos trabajos fue que la formación de FAEE está acompañada por altas cantidades de jabones, generando una emulsión estable de agua-jabón-glicerol-esteres. Este hecho hace que la separación de fases se convierta en una tarea difícil de realizar. Por ejemplo, para ácidos grasos de esteres metílicos (FAME) luego de la reacción, la cantidad final de jabones en la fase éster es menor a 0,1% p/p, mientras que en FAEE este valor es $\approx 0,4\%$ p/p [5]. Estos valores son el resultado de sistemas de estudio con muy bajo contenido de agua en los alcoholes usados, metanol y etanol (0,035% p/p y 0,115% p/p respectivamente) y el bajo contenido de agua en el aceite refinado (ver reacciones secundarias que ocurren durante la transesterificación en la sección 2.3 del capítulo I).

Caracterización de las membranas

Las Figuras IV-13 y IV-14 muestran las micrografías SEM de las membranas asimétricas PSf-23-7 y PVDF-20-5 respectivamente. Las Figuras IV-13 (a) y IV-14 (a) muestran una clara diferencia entre las texturas de las superficies de ambas membranas, siendo la de la membrana PVDF-20-5 más rugosa. En la Figura IV-13 (b) puede observarse un corte transversal de la membrana asimétrica PSf-23-7 en la que se diferencian dos regiones bien definidas, una capa densa fina (selectiva) formada por nódulos de polímero altamente empaquetados y debajo una subestructura porosa tipo esponja más gruesa, mientras que la subestructura porosa bajo la capa de piel de la membrana PVDF-20-5 (Figura IV-14 (b)) está formada por una estructura tipo dedos. Estas diferentes estructuras pueden deberse a la viscosidad más alta de la solución de moldeado de PSf (23% p/p) comparada con la solución de PVDF (20% p/p). Un aumento en la viscosidad de la solución de moldeado causa una disminución en la velocidad de transferencia de masa durante el proceso de

coagulación, y consecuentemente una disminución en la formación de los espacios vacíos [35].

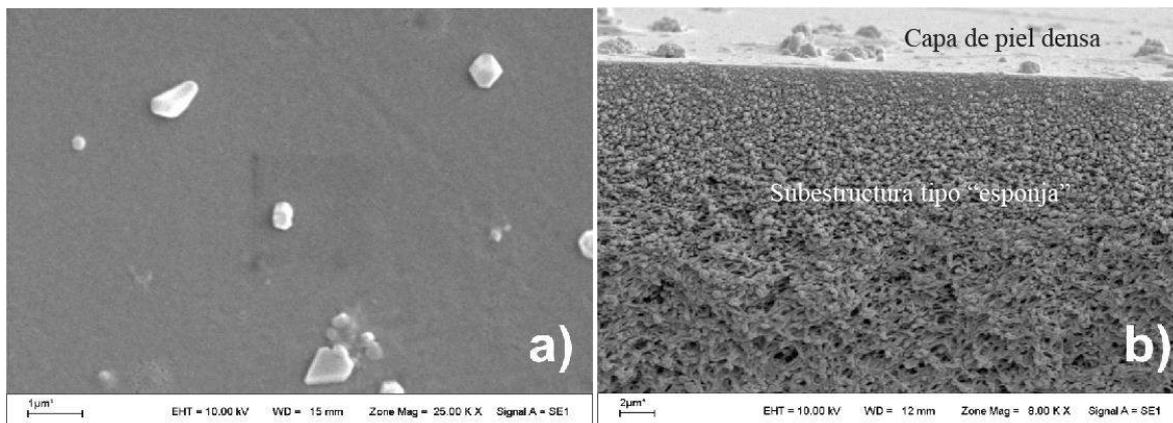


Figura IV-13: Micrografías SEM de la membrana PSf-23-7: a) superficie, b) sección transversal.

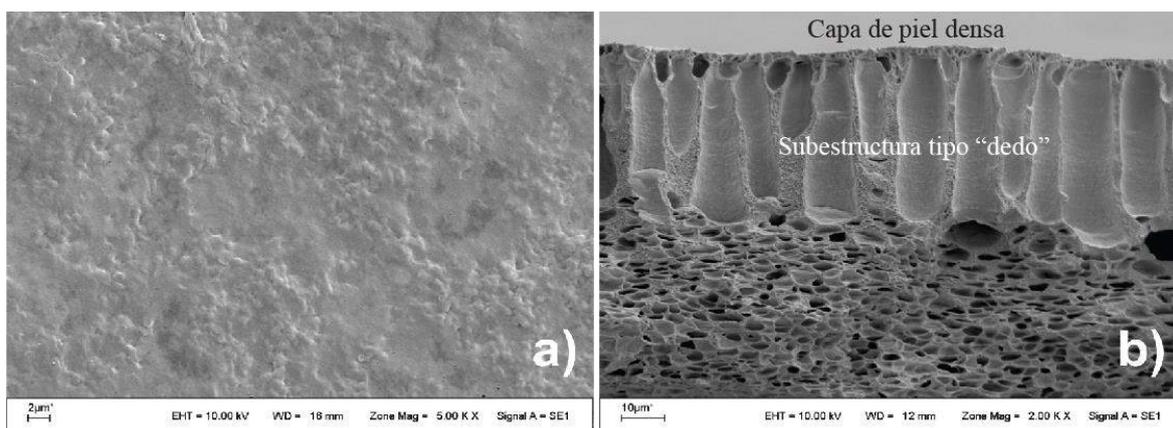


Figura IV-14: Micrografías SEM de la membrana PVDF-20-5: a) superficie, b) sección transversal.

La Tabla IV-2 muestra los resultados de la caracterización de las membranas sintetizadas obtenidos mediante las técnicas descritas anteriormente (ángulo de contacto, permeabilidad, FFR, MWCO y radio medio de poro).

Tabla IV-2. Parámetros de la membrana y permeabilidades ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Membrana	θ	$L_{h,ag}$ [L/(m ² h bar)]	$L_{h,EtOH}$ [L/(m ² h bar)]	FRR	MWCO [kDa]	r_p [nm]
PVDF-20-5	80,9	12,4	24,1	$0,94 \pm$ 0,13	7	4,4
PSf-23-7	62,2	62,2	5,2	$0,88 \pm$ 0,09	5	4,0

El valor del ángulo de contacto de la membrana PSf-23-7 fue 18° menor que el de la membrana de PVDF indicando el mayor carácter hidrofílico de su superficie. En teoría, el carácter más hidrofílico permitiría una mayor permeabilidad de solventes hidrofílicos. La Tabla IV-2 muestra que las permeabilidades de agua y de etanol de la membrana PVDF-20-5 son más altas que las de la membrana PSf-23-7. Esta discrepancia puede atribuirse al hecho de que la permeabilidad del solvente depende de múltiples factores, entre ellos: el tamaño de poro y la densidad de poro de la capa densa (porosidad), el espesor de la capa densa, las características de la subestructura porosa, etc. [45]. Por lo tanto, la comparación de las permeabilidades obtenidas no es una tarea fácil de realizar.

La relación $L_{h,EtOH}/L_{h,ag}$ fue 1,94 y 0,57 para las membranas PVDF-20-5 y PSf-23-7 respectivamente. La permeabilidad relativamente baja de etanol en la membrana PSf-23-7 puede ser atribuida a la interacción entre el solvente y el material de la membrana (efecto de hinchamiento). De esto es posible inferir que hubo alguna contracción de los poros más pequeños en la capa densa de la membrana PSf-23-7, reduciendo el flujo de etanol.

Para obtener el tamaño medio de poro y el corte de peso molecular (MWCO) se llevaron a cabo mediciones con PEG luego de las experiencias de permeación de agua. En el Anexo C-I se encuentra la tabla con los resultados de retención de los diferentes PEG obtenidos de los ensayos de permeación. El corte de pesos moleculares y radio medio de poro obtenidos están incluidos en la Tabla IV-2.

Permeación de biodiesel

Todos los ensayos de permeación fueron realizados por triplicado y los valores promedios de flujo de permeado fueron determinados por la ecuación IV-13. Se obtuvo una buena

reproducibilidad en los datos de permeación con una desviación del 5%. La Figura IV-15 muestra la variación del flujo de permeado con el tiempo a través de las membranas de UF a 30 °C, $\Delta p = 5$ bar y 0,5% p/p de agua. En ella se observa una ligera caída en el flujo de permeado a través de las membranas durante los primeros 40 minutos luego de este tiempo el flujo permanece prácticamente constante hasta el final de cada ensayo. Esta disminución en el flujo inicial puede ser atribuida a un ensuciamiento muy bajo de la membrana (efectos de absorción primaria de jabón y polarización por concentración). Comportamientos similares en cuanto a la disminución del flujo fueron observados en cada una de las corridas experimentales. Los resultados de los otros ensayos de permeación a diferentes condiciones operacionales se muestran en el anexo C. Los valores promedios de flujo de permeado entre $t = 100$ min y $t = 120$ min, J^* , (periodo a partir del cual se considera que el sistema está operando en estado cuasi-estacionario) fueron usados como flujos de referencia para evaluar la permeoselectividad de las membranas.

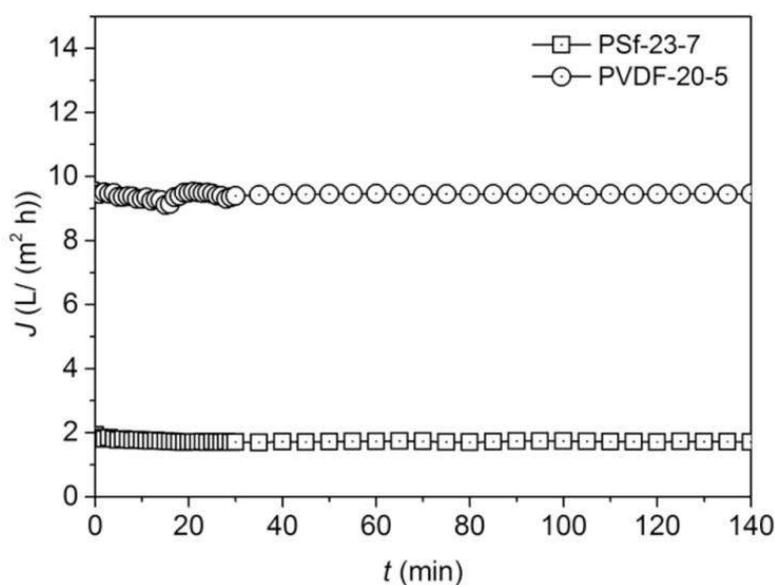


Figura IV-15. Flujo de permeado de biodiesel vs. tiempo de operación ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5$ bar y 0,5% de agua)

La Tabla IV-3 resume los valores de J^* y las retenciones para las dos membranas asimétricas sintetizadas ($T = 30^{\circ}\text{C}$ y 40°C , $\Delta p = 5$ y 7 bar). Los datos muestran la tendencia esperada para cada membrana sintetizada, donde el flujo de permeado aumenta tanto con la presión (proceso impulsado por presión) como con la temperatura (menor viscosidad de la solución). Además, los datos muestran que cuando el flujo incrementó hubo una disminución de la selectividad (menores retenciones de GL y GT), en concordancia con el comportamiento general de las membranas de UF.

Tabla IV-3. Flujos de permeación de biodiesel en estado estacionario y factores de retención de GL y GT.

Membrana	T [°C]	%A _{ag}	Δp [bar]	J* [L/(m ² h)]	%R _{GL}	%R _{GT}	
PSf-23-7	30	-	5	10,5 ± 0,4	16,2	13,7	
		-	7	12,8 ± 0,3	17,0	15,5	
	0,2	5	1,9 ± 0,1	18,9	22,7		
		7	2,4 ± 0,1	36,2	32,7		
	0,5	5	1,7 ± 0,1	48,0	45,4		
		7	2,3 ± 0,1	23,4	26,5		
	PVDF-20-5	30	-	5	7,4 ± 0,3	24,7	23,7
			-	7	10,5 ± 0,4	20,9	23,5
0,2		5	11,6 ± 0,6	14,0	13,9		
		7	14,9 ± 0,7	10,8	9,3		
30		5	9,5 ± 0,4	67,3	60,6		
		7	13,1 ± 0,6	64,5	59,2		
0,5		5	12,5 ± 0,6	61,0	61,6		
		7	18,1 ± 0,7	58,1	52,0		

Los datos de permeación de biodiesel con la membrana PSf-23-7 a 40 °C no pudieron ser determinados debido a la ruptura de la membrana durante los ensayos de permeación. La información disponible sobre la estabilidad de estos polímeros es escasa. Solo unos pocos proveedores reportan la compatibilidad con diferentes solventes y algunas publicaciones reportan la resistencia al ataque químico, especialmente frente a oxidantes tales como cloro [46]. La alcalinidad de la mezcla de biodiesel post-reacción que se obtuvo en este trabajo fue apreciable ($\text{pH}_{\text{app}} = 11,7$). Sin embargo, los polímeros PSf y PVDF son estables en un amplio rango de pH (1-13) y principalmente las membranas de PVDF son más resistentes en medio alcalino [47]. En presencia de alcoholes de bajo peso molecular (ej. Metanol, isopropanol) y ésteres, las membranas de PSf han mostrado una resistencia limitada a periodos prolongados de exposición, debido a las interacciones polímero- mezcla a separar. Por ejemplo, la hoja de especificaciones de PSf provista por el fabricante [48] menciona la pobre estabilidad del PSf frente a los ésteres. Un prolongado tiempo de exposición a FAEE

en conjunto con temperatura moderada y un fuerte medio básico puede ser responsable de la ruptura de la membrana.

La membrana PVDF-20-5 presenta mejores características permeoselectivas que la membrana PSf-23-7, siendo el flujo de permeado de la membrana de PVDF mayor que la de PSf para todas las condiciones de operación estudiadas. El mejor rendimiento permeoselectivo (flujo y rechazo) de la membrana PVDF-20-5 fue lograda a $\Delta p = 5$ bar, $T = 30$ °C y 0,5% de agua agregada, con un flujo de permeado de $9,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ y una retención de 67,3% y 60,6% para GL y GT respectivamente. A las mismas condiciones operativas la membrana de PSf-23-7 mostró un flujo de permeado 5,7 veces más bajo ($1,7 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$) y retenciones de 48% de GL y 45,4% de GT.

Para ambas membranas se verificó un alto factor FRR (0,94 para PVDF-20-5 y 0,88 para PSf-23-7) luego de más de 45 ciclos de permeación de biodiesel (≈ 105 hs.) indicando una alta estabilidad y un bajo ensuciamiento de la membrana.

Si bien hay varios estudios en la literatura relacionados a la aplicación de la tecnología de membranas para diferentes mezclas de biodiesel, muchos de ellos están relacionados a mezclas de biodiesel (FAME) sintéticas o artificiales y membranas de MF – UF comerciales. Saleh et. al. [11] purificaron FAME de aceite refinado de canola usando una membrana de UF comercial de poliacrilonitrilo de 100 kDa. Usaron muestras de FAME con diferentes porcentajes de agua, jabones y metanol para sus ensayos de permeación. La concentración inicial de glicerol libre en las muestras de biodiesel (0,04% p/p) fue cercana a los valores permitidos por la norma ASTM D6751-07b ($< 0,02\%$ p/p). El mejor rendimiento de permeación fue obtenida con la muestra sin metanol y con 0,2% de agua, a 5,5 bar y 25 °C, logrando retenciones de 63 - 70% y una disminución del flujo de permeado de ≈ 13 a $\approx 7 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$, durante 3 hs de operación. Alves et. al. [33], en su estudio de purificación de biodiesel (FAME de aceite de soja, metanol e hidróxido de potasio) usaron membranas poliméricas comerciales de diferentes pesos moleculares. Solo la membrana de UF de poliéter sulfona de 10 kDa mostró una reducción de glicerol libre ($R_{GL} = 31\%$) dentro de los niveles permitidos por el estándar internacional que establece la norma ASTM D6751 (0,02% p/p). La eliminación de glicerol se logró con el agregado de 0,2% de agua a la mezcla de biodiesel original, logrando una retención de glicerol libre del 69% a 4 bar y una abrupta disminución del flujo de permeado de 70 a $30 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ durante los primeros 55 minutos de permeación. Luego de esto, una disminución constante del flujo

indica un ensuciamiento relativamente alto. Atadashi et. al. [49] usaron una membrana cerámica de MF (0,22 μm de tamaño medio de poro) para la purificación de FAME obtenido por transesterificación alcalina (KOH) de aceite de palma y metanol; logrando una retención de glicerol del 99% a una presión de transmembra de 2 bar y una temperatura de 40 °C. La concentración inicial de glicerol fue de 0,14% y obtuvieron una importante disminución de flujo que indica ensuciamiento de la membrana.

Los resultados publicados muestran que hay un número de variables involucradas en la performance de la purificación de biodiesel, entre las cuales es importante mencionar: i) los reactivos usados en la reacción de transesterificación: alcohol (FAME o FAEE), catalizador, aceite crudo desgomado o refinado, y la cantidad de agua, jabón, glicéridos, etc. presentes en la solución a ser tratada, y ii) las características estructurales y fisicoquímicas de las membranas usadas. Otro factor importante que no ha sido discutido en los trabajos citados es el período de vida útil de las membranas. Por esto, es dificultoso hacer una comparación de la performance de la purificación de biodiesel cuando se emplean soluciones y membranas con diferentes características.

Como fue señalado anteriormente, nuestras muestras de biodiesel mostraron una concentración de jabones de $\approx 1\%$ como consecuencia del 0,5% de agua en el etanol y alrededor del 0,15% de agua en el aceite de soja semirrefinado. Esta alta concentración de jabones hace dificultosa la separación de glicerol y los subproductos de la reacción. Sin embargo, los valores obtenidos de permeabilidad y retención de glicerol libre y total, así como la alta estabilidad lograda con la membrana de PVDF-20-5, son alentadores para continuar con el desarrollo de membranas más eficientes para la purificación de biodiesel.

4.3.4. Análisis estadístico

Modelos estadísticos empleados

Con el fin de evaluar que variables afectan al flujo de permeado en forma significativa, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) utilizando los datos de las Tablas C-II-2 y C-II-3 del Anexo C-II. Para el análisis estadístico se usó el programa InfoStat [50].

Las experiencias de permeación en cada membrana se llevaron a cabo mediante un diseño de experiencias completamente aleatorizado del tipo factorial con tres factores, temperatura (T), presión (Δp) y porcentaje de agua agregada ($\%A_{ag}$) para la membrana PVDF-20-5 y con dos factores Δp y $\%A_{ag}$ para la membrana PSf-23-7. Se quiere verificar

las siguientes hipótesis científicas: las variables T , Δp y $\%A_{ag}$ y su interacción tienen un efecto estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 99% en las medias de la variable dependientes estudiada (flujo en estado estacionario, J^*). Para verificar estas hipótesis se realiza un análisis de varianza (ANOVA). El modelo estadístico para un diseño factorial completamente aleatorizado con tres factores A, B y C es:

$$\mu_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha * \beta)_{ij} + (\alpha * \gamma)_{ik} + (\beta * \gamma)_{jk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (IV-15)$$

$$\left[\begin{array}{l} i = 1, \dots, a \\ j = 1, \dots, b \\ k = 1, \dots, c \\ l = 1, \dots, n \end{array} \right.$$

Siendo μ_{ijk} la respuesta u observación cuando el factor A tiene el nivel i -ésimo, el factor B tiene el nivel j -ésimo, el factor C tiene el nivel k -ésimo en la réplica j -ésima, μ es la media global, α_i el efecto del nivel i -ésimo del factor o tratamiento A, β_j el efecto del nivel j -ésimo del factor o tratamiento B, γ_k el efecto del nivel k -ésimo del factor o tratamiento C, $(\alpha * \beta)_{ij}$ es el efecto de la interacción entre α_i y β_j , $(\alpha * \gamma)_{ik}$ es el efecto de la interacción entre α_i y γ_k , $(\beta * \gamma)_{jk}$ es el efecto de la interacción entre β_j y γ_k , ε_{ijkl} es un componente del error aleatorio, a el número de niveles del factor A, b el número de niveles del factor B, c el número de niveles del factor C y n el número de réplicas por tratamiento (cuando hay más de un factor cada tratamiento está dado por una combinación de los factores A y B).

Las hipótesis estadísticas a comprobar son:

- 1- No hay efecto del tratamiento A:

$$H_0: \alpha_i = 0 \quad \forall i$$

$$H_1: \alpha_i \neq 0 \quad \text{para algun } i$$

- 2- No hay efecto del tratamiento B:

$$H_0: \beta_i = 0 \quad \forall j$$

$$H_1: \beta_i \neq 0 \quad \text{para algun } j$$

- 3- No hay efecto del tratamiento C:

$$H_0: \beta_i = 0 \quad \forall j$$

$$H_1: \beta_i \neq 0 \quad \text{para algun } j$$

1- No hay efecto de interacción:

$$H_0: (\alpha * \beta)_{ij} = 0 \quad \forall i, j$$

$$H_1: (\alpha * \beta)_{ij} \neq 0 \quad \text{para algun } i, j$$

El modelo estadístico para la membrana PVDF-20-5 es:

$$J^*_{ijkl} = \mu + T_i + \Delta p_j + \%A_{ag_k} + (T * \Delta p)_{ij} + (T * \%A_{ag})_{ik} + (\Delta p * \%A_{ag})_{jk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (\text{IV-16})$$

$$\left[\begin{array}{l} i = 1, 2 \\ j = 1, 2 \\ k = 1, 2 \\ l = 1, 2, 3 \end{array} \right.$$

Y el modelo estadístico para la membrana PSf-23-7 es:

$$J^*_{ijk} = \mu + \Delta p_i + \%A_{ag_j} + (\Delta p * \%A_{ag})_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{IV-17})$$

$$\left[\begin{array}{l} i = 1, 2 \\ j = 1, 2, 3 \\ k = 1, 2, 3 \end{array} \right.$$

Al igual que en el capítulo II, el diseño factorial es analizado como un modelo de efectos fijos, por lo cual las conclusiones obtenidas de los ANOVAs serán válidas únicamente para los niveles fijados de cada factor, no pudiendo generalizar las conclusiones para niveles no considerados de forma explícita. El nivel de significancia en todas las pruebas se establece en 0,01 ($\alpha = 0,01$), de tal forma que las conclusiones tengan un nivel de confianza del 99%. Como se vio en la sección 2.3.2. del capítulo II, el ANOVA implica tres supuestos que deben ser verificados para corroborar la validez del modelo: 1- errores independientes, 2- errores normalmente distribuidos y 3- errores con varianzas homogéneas para todas las observaciones.

Además, se realiza un análisis de comparaciones múltiples empleando el método propuesto por Fisher (LSD Fisher) [50] para comparar las medias de la variable respuesta, se

establece un nivel de significancia (α) de 0,01. Como se vio en la sección 2.3.3. del capítulo II si el p-valor del ANOVA es menor al valor de significancia establecido, significa que se rechaza la hipótesis nula de igualdad de medias. InfoStat reporta las medias ordenadas de menor a mayor y acompañadas por una letra, de manera tal que las medias que tienen la misma letra no muestran diferencias estadísticamente significativas entre ellas, al nivel de significación propuesto.

Análisis de la variable dependiente J para la membrana PVDF-20-5*

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos puede encontrarse en el Anexo C, los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples que provee el software InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza					
Variable	R ²	R ²	Aj	CV	
J*	24	0,97	0,96	4,93	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	228,73	6	38,12	105,40	<0,0001
% A _{ag}	29,77	1	29,77	82,31	<0,0001
T (°C)	104,38	1	104,38	288,57	<0,0001
P (bar)	89,59	1	89,59	247,69	<0,0001
% A _{ag} *T (°C)	0,14	1	0,14	0,38	0,5471
% A _{ag} *P (bar)	2,96	1	2,96	8,19	0,0108
T (°C)*P (bar)	1,90	1	1,90	5,25	0,0350
Error	6,15	17	0,36		
Total	234,88	23			
Comparaciones múltiples					
Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,71159					
Error: 0,3617 gl: 17					
% A _{ag}	Medias	n	E.E.		
0,20	11,08	12	0,17	A	
0,50	13,31	12	0,17		B
Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)					

CAPÍTULO IV: Purificación de biodiesel mediante tecnología de membranas.

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,71159

Error: 0,3617 gl: 17

T (°C)	Medias	n	E.E.	
30,00	10,11	12	0,17	A
40,00	14,28	12	0,17	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,71159

Error: 0,3617 gl: 17

P (bar)	Medias	n	E.E.	
5,00	10,26	12	0,17	A
7,00	14,13	12	0,17	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=1,00634

Error: 0,3617 gl: 17

%A _{ag}	T (°C)	Medias	n	E.E.	
0,20	30,00	8,92	6	0,25	A
0,50	30,00	11,30	6	0,25	B
0,20	40,00	13,24	6	0,25	C
0,50	40,00	15,32	6	0,25	D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=1,00634

Error: 0,3617 gl: 17

%A _{ag}	P (bar)	Medias	n	E.E.	
0,20	5,00	9,50	6	0,25	A
0,50	5,00	11,03	6	0,25	B
0,20	7,00	12,66	6	0,25	C
0,50	7,00	15,59	6	0,25	D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=1,00634

Error: 0,3617 gl: 17

T (°C)	P (bar)	Medias	n	E.E.	
30,00	5,00	8,46	6	0,25	A
30,00	7,00	11,76	6	0,25	B
40,00	5,00	12,07	6	0,25	B
40,00	7,00	16,49	6	0,25	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

El ajuste del modelo (R^2) para la membrana PVDF-20-5 fue de 0,97. El p-valor de las variables operativas $\%A_{ag}$, T y Δp fue $<0,0001$, lo que indica que las tres variables tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el flujo de permeado con un nivel de confianza del 99%. Además, la interacción entre variables no muestra efectos significativos, debido a que los p-valores de las interacciones fueron mayores a 0,01. Un análisis de comparaciones múltiples indica que el único caso que no muestra diferencias estadísticamente significativas es la condición de 30°C y 7 bar comparada a la condición de 40°C y 5 bar. Esto es debido a una compensación debido a un incremento de T y una disminución de Δp que se da para estas dos condiciones específicamente.

Análisis de la variable dependiente J^ para la membrana PSf-23-7*

Los datos cumplen con los supuestos del modelo MLG (la verificación de los supuestos puede encontrarse en el anexo C), los resultados del ANOVA y del análisis de comparaciones múltiples que provee el software InfoStat se muestran a continuación.

Análisis de la varianza

Variable	R ²	R ²	Aj	CV
J*	18	1,00	1,00	4,30

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	373,82	5	74,76	1445,01	<0,0001
% A_{ag}	365,06	2	182,53	3527,95	<0,0001
P (bar)	5,63	1	5,63	108,89	<0,0001
% A_{ag} *P (bar)	3,12	2	1,56	30,14	<0,0001
Error	0,62	12	0,05		
Total	374,44	17			

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,40114

Error: 0,0517 gl: 12

% A_{ag}	Medias	n	E.E.	
0,50	2,03	6	0,09	A
0,20	2,17	6	0,09	A
0,00	11,65	6	0,09	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,32753

Error: 0,0517 gl: 12

P (bar)	Medias	n	E.E.	
5,00	4,73	9	0,08	A
7,00	5,84	9	0,08	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

Test:LSD Fisher Alfa=0,01 DMS=0,56729

Error: 0,0517 gl: 12

%A _{ag}	P (bar)	Medias	n	E.E.		
0,50	5,00	1,73	3	0,13	A	
0,20	5,00	1,94	3	0,13	A	B
0,50	7,00	2,33	3	0,13		B
0,20	7,00	2,40	3	0,13		B
0,00	5,00	10,51	3	0,13		C
0,00	7,00	12,80	3	0,13		D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,01$)

El ajuste del modelo (R^2) para la membrana de PSf-23-7 fue de 1. El p-valor de las variables operativas % de agua agregada y Δp fue $<0,0001$, por lo tanto, las dos variables operativas tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el flujo de permeado con un nivel de confianza del 99%. Además, la interacción entre variables muestra efectos significativos, debido a que el p-valor de la interacción fue menor a 0,01. Un análisis de comparaciones múltiples indica que las diferencias en el flujo de permeado entre 0,2 y 0,5% de agua agregada no muestran diferencias estadísticamente significativas a ambos Δp .

4.3.5. Conclusión

En este estudio se realizó un análisis exhaustivo de la preparación y purificación de biodiesel mediante tecnología de membranas. Se prepararon dos membranas resistentes a solventes orgánicos a partir de PVDF y PSf de 7 y 5 kDa (MWCO), respectivamente. El biodiesel fue obtenido mediante transesterificación alcalina de aceite de soja semirrefinado con etanol. La solución de biodiesel contiene un alto contenido de FAEE, 1,74% de glicerol total, 1,06% de jabones y otros componentes minoritarios. Del análisis de los resultados de permeación de biodiesel con las membranas PVDF-20-5 y PSf-23-7 se concluyó que la membrana de PVDF presentó las mejores características permeoselectivas. El rendimiento de la membrana PVDF se mejoró cuando se agregó 0,5% de agua a la

solución de biodiesel, logrando un flujo de permeado de 9,5 L/(m² h) y una retención de 67,3 y 60,6% para GL y GT respectivamente, a T = 30 °C. La membrana de PVDF tuvo una excelente recuperación del flujo inicial de etanol, luego de más de 45 ciclos de permeación de biodiesel (\approx 105 hs) indicando una buena estabilidad y bajo ensuciamiento. Si bien el rendimiento de las membranas en la purificación de biodiesel es bueno, es necesario mejorar la permeoselectividad de la membrana con el fin de lograr los estándares internacionales de GL y GT.

4.4. Purificación de biodiesel con tecnología de membranas sin necesidad la etapa de decantación

En esta sección se estudia la aplicación de la tecnología de membranas en la purificación de biodiesel obtenido a partir de mezclas sintéticas, que simulan el producto de la reacción de transesterificación alcalina de aceites vegetales sin la etapa de decantación, usando una membrana de matriz mixta de UF. Los resultados de esta investigación fueron aprobados para su publicación en la revista *Materia*, marzo de 2018.

4.4.1. Materiales y métodos

4.4.1.1. Preparación de mezclas sintéticas de biodiesel

Cuatro mezclas sintéticas de biodiesel con diferentes composiciones de FAME o FAEE, glicerol, etanol anhidro, aceite de soja semirrefinado y oleato de sodio fueron preparadas para los diferentes ensayos de permeación.

Reactivos

El FAME fue provisto por Advanced Organic Material S.A., Pilar, Argentina. El glicerol (99,5%) y el etanol anhidro (99,5%) fueron adquiridos a Ciccarelli (Argentina). El aceite de soja semirrefinado fue provisto por Oleaginosa General Cabrera SAIC (Argentina). El oleato de sodio fue provisto por Sigma-Aldrich. El FAEE fue obtenido en el laboratorio por medio de la reacción de transesterificación alcalina entre el aceite semirrefinado de soja y el bioetanol anhidro de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.2.1. del capítulo II. La cantidad de FAEE, glicerol, etanol y jabones fue determinada en el producto de reacción.

Preparación de mezclas sintéticas

La composición de las cuatro mezclas sintéticas se resume en la Tabla IV-4. La primera (B1) fue preparada de acuerdo a los datos publicados por Mendow et. al. [5] usando FAME, etanol (EtOH), triglicéridos (TG) (aceite de soja semirrefinado), glicerol (GL) y oleato de sodio (S). A fin de estudiar si el uso de FAME o FAEE tiene algún efecto sobre el flujo de permeado, una segunda mezcla sintética (B2) se preparó con la misma composición que la primera, pero usando FAEE obtenido en el laboratorio en lugar de FAME comercial. La tercera mezcla sintética (B3) fue realizada de acuerdo a los datos publicados por Gomes et. al. [51] conteniendo solo FAME, EtOH y GL sin S ni TG. La cuarta mezcla sintética (B4) fue preparada según la composición másica del producto de reacción determinada en nuestro laboratorio para la reacción de transesterificación descrita en la sección 2.2.1. del capítulo II. Los productos usados para fabricar B4 fueron FAEE, GL, EtOH y S.

Tabla IV-4. Mezclas sintéticas usadas en los ensayos de permeación.

% p/p	B1	B2	B3	B4
FAEE	-	70,1	-	48,5
FAME	70,1	-	80	-
GL	19,2	19,2	10	30,8
EtOH	8,6	8,6	10	13,5
TG	1,0	1,0	-	-
S	1,1	1,1	-	7,2

4.4.1.2. Membrana

Materiales

La membrana empleada fue preparada a partir de polifluoruro de vinilideno (PVDF), de MW 570-600 kDa y carbón sulfonado obtenido de acuerdo a Tamborini et. al. [52]. Esta membrana de UF fue sintetizada siguiendo el proceso de inversión de fase [25]. La solución de moldeado fue preparada por disolución de PVDF (17% p/p) en N-N-Dimetilformamida (DMF) y luego se agregó 20% p/p de carbón sulfonado a la solución formando una suspensión (PVDF-17-20). Se siguió el procedimiento de preparación de la

membrana descrito en la sección 4.3.1.2. Finalmente, la membrana fue almacenada en agua destilada.

Caracterización

La morfología de la membrana fue analizada usando un microscopio de barrido electrónico (SEM) JMS-35 JEOL. Con el objetivo de observar la sección transversal de la membrana, las muestras fueron fracturadas en nitrógeno líquido y cubiertas con oro. La distribución del tamaño de poro fue determinada por la técnica de desplazamiento líquido-líquido (DLL) [40]. A fin de caracterizar los grupos funcionales en la membrana antes y después de exponerla a etanol y FAEE se realizó un análisis FT-IR de la membrana.

4.4.2. Experiencias de UF

Todas las experiencias fueron realizadas en la celda de permeación de extremo cerrado descrita en la sección 4.3.2. El flujo de permeado J ($L/(m^2 h)$) fue determinado midiendo el volumen de permeado colectado (ΔV) en función del tiempo de operación (t) y calculado de acuerdo a la ecuación IV-13.

Permeabilidad de etanol

Se colocó la membrana en la celda de extremo cerrado (ver sección 4.1.3.1.) y fue pre acondicionada mediante la carga del reservorio con etanol puro, dejándolo en forma estacionaria por 24 h. Posteriormente se midió el flujo de etanol, J_{EtOH} , como una función de la presión de transmembrana ($\Delta p = 2 - 8$ bar) a temperatura constante (50 y 60 °C). El flujo de solvente permeado fue usado para evaluar la permeabilidad. Cada experiencia fue realizada por triplicado.

Permeación de mezclas sintéticas de biodiesel

Una vez realizadas las mediciones con solvente puro, se realizaron ensayos de permeación con la mezcla sintética B1 para evaluar la influencia de dos variables operacionales, la presión de transmembrana ($\Delta p = 2 - 8$ bar) y la temperatura ($T = 50 - 60$ °C). El rendimiento de la membrana se evaluó mediante el flujo y la composición de la alimentación y el permeados. Luego se evaluó el efecto del agregado de agua destilada acidificada con 0,5% p/p de ácido clorhídrico (A_{ag}) a la mezcla sintética B1. La cantidad de A_{ag} fue 0 – 20% v/v. Por último, se realizaron experiencias de permeación con las muestras sintéticas B2, B3 y B4 a las mejores condiciones de Δp y T encontradas para B1 a fin de

evaluar la influencia de la composición de las mezclas sintéticas en los ensayos de permeación. Para las experiencias, el reservorio de la celda fue cargado con 250 mL de mezcla sintética y agitado a 500 rpm. La duración de los ensayos de permeación fue de 120 minutos a fin de llegar a un estado estacionario. El flujo de permeado fue evaluado según la ecuación IV-13 y el porcentaje de retención del soluto “i” (%R) fue calculado con la ecuación:

$$\%R = \left(1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}}\right) \times 100 \quad (\text{IV-18})$$

Siendo $C_{i,p}$ y $C_{i,f}$ las concentraciones del permeado y la alimentación del soluto “i” respectivamente.

Determinaciones analíticas

El contenido de glicerol fue determinado por el método oficial de la AOCS para el análisis de glicerol en aceites y grasas (Ca 14-56). Para llevar a cabo esta técnica ácido perclórico, tiosulfato de sodio, ioduro de potasio, ácido acético glacial (99,5%), hipoclorito de sodio, cloroformo, dicromato de potasio, ácido clorhídrico, hidróxido de potasio en pellets y etanol 95% fueron comprados a Cicarelli (Argentina). Para la determinación de jabón por medio del método titrimétrico AOCS Cc 17-95, los reactivos: ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y biftalato de potasio fueron adquiridos a Sigma Aldrich (Argentina). La técnica fue llevada a cabo con un titulador automático Metrohm Titrino[®] Plus, equipado con un electrodo Metrohm Solvotrode para determinaciones no acuosas. Para la determinación de humedad (Karl Fischer) el reactivo HYDRANAL-Composite[®] y metanol anhidro como solvente fueron provistos por Sigma Aldrich (Argentina) y Cicarelli (Argentina) respectivamente.

4.4.3. Resultados y discusión

Caracterización de la membrana

La Figura IV-16 muestra una regresión lineal de los datos de flujo de etanol versus la presión de transmembrana. La permeabilidad hidráulica $L_{h,EtOH}$ fue obtenida con la pendiente del ajuste lineal de los datos. El coeficiente de determinación (R^2) de la regresión fue de 0,998, lo cual indica que el mismo es satisfactorio y que el sistema etanol-membrana tiene un comportamiento que obedece la ley de Darcy con un valor de $L_{h,EtOH} = 44,8 \pm 1,8 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$.

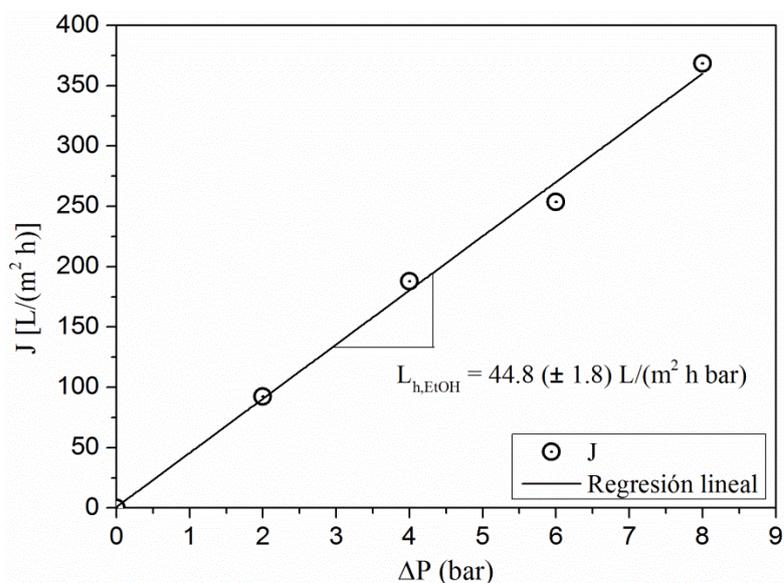


Figura IV-16. Permeabilidad hidráulica de etanol.

Las Figuras IV-17 (a) y (b) muestran las micrografías de sección transversal y de la superficie de la membrana PVDF-17-20 respectivamente.

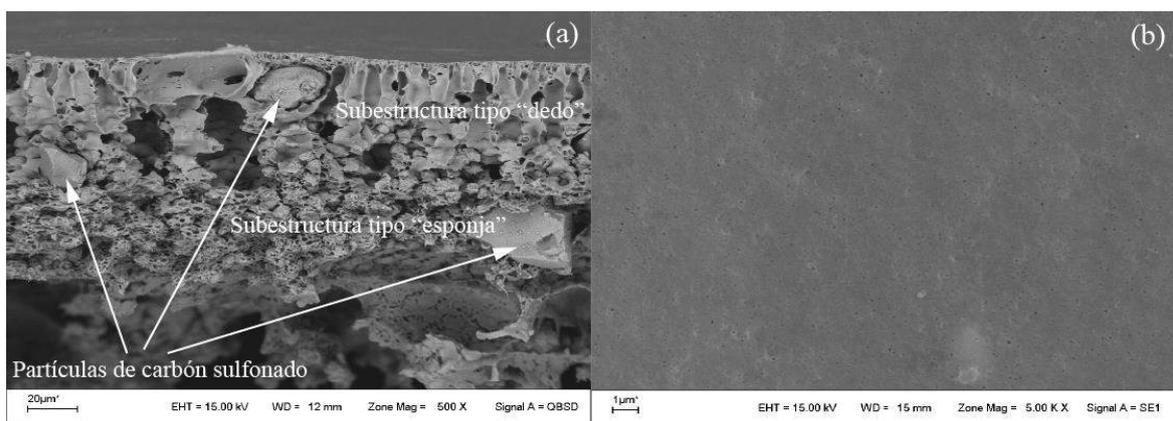


Figura IV-17. Micrografías SEM de (a) Sección transversal y (b) superficie de la membrana.

La Figura IV-17 (a) muestra dos regiones bien definidas, una fina capa densa (selectiva) en la parte superior que consiste de nódulos de polímero empaquetados y debajo una subestructura porosa en formas de dedos. Entre la estructura en forma de dedos y la estructura tipo esponja se puede observar la presencia de partículas de carbón sulfonado. En la Figura IV-17 (b) se aprecia una superficie de textura suave.

Las Figuras IV-18 (a) y (b) muestran la distribución del tamaño de poros de la membrana limpia y usada respectivamente. El análisis de estas figuras indica un cambio en el tamaño

medio de poro de la membrana usada respecto de la membrana limpia ($r_p = 17.8 \text{ nm}$ a $r_p \leq 10 \text{ nm}$). La presencia de biodiesel (ésteres etílicos de cadena larga) producen un hinchamiento que modifica la estructura polimérica de la membrana [53].

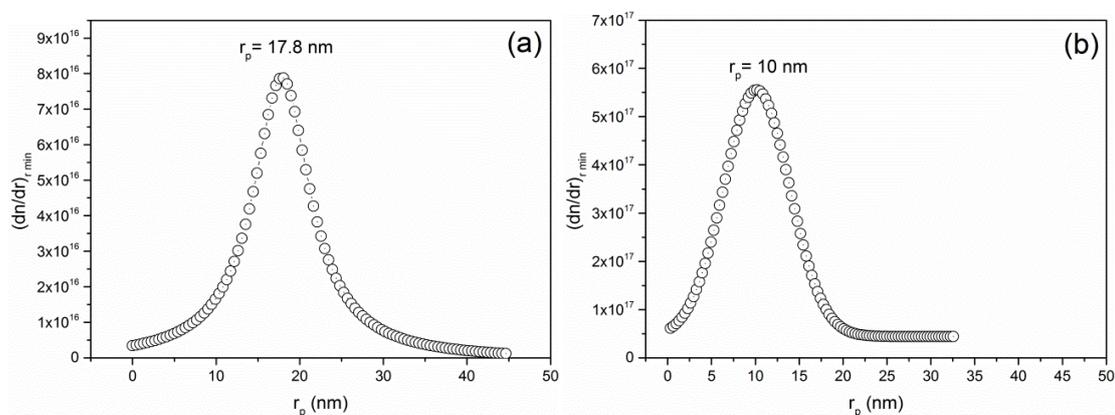


Figura IV-18. Distribución de tamaño de poro de la membrana (a) limpia (b) usada.

La Figura IV-19 muestra tres espectros FT-IR correspondientes a tres muestras de membranas: una limpia, otra inmersa en etanol, y otra inmersa en FAEE. Cuando la membrana limpia se compara con la membrana tratada con etanol no se observan cambios en la estructura. Sin embargo, la membrana inmersa en FAEE muestra una apreciable diferencia respecto a la membrana limpia y a la membrana tratada con etanol. En los espectros de infrarrojo aparecen las siguientes bandas correspondientes a FAEE, MG and DG: -C=O (1737 cm^{-1}), -OH (3340 cm^{-1}), -CH (3035 cm^{-1}) y -CH_2 (2780 cm^{-1}). Estas bandas desaparecen con sucesivos lavados con etanol. Esto confirma la resistencia química de la membrana a la mezcla de estudio.

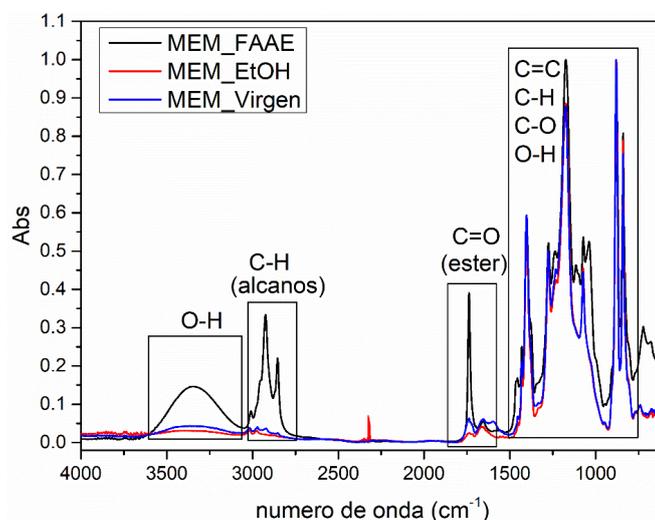


Figura IV-19. FT-IR de la membrana PVDF17-C20.

Permeación de mezclas sintéticas

Todos los ensayos de permeación se realizaron por triplicado. Valores medios fueron usados para graficar las curvas y calcular las desviaciones estándares. Una buena reproducibilidad se observó en los datos de permeación, con desviaciones por debajo del 5%. Los valores de flujo de permeado promedio entre $t = 100$ min y $t = 120$ min, J^* , fueron usados como flujos de referencia para evaluar la performance permeoselectivas de la membrana.

- *Influencia de la presión de transmembrana y la temperatura sobre el flujo de permeado para mezcla sintética B1*

La Figura IV-20 es la representación del flujo de permeado en función del tiempo a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a diferentes presiones de transmembrana (4, 6 y 8 bar) (la gráfica para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se encuentra en el anexo C). En las tres experiencias puede observarse una disminución del flujo inicial hasta alcanzar un valor de flujo constante para $t > 100$ min. En la Figura IV-21 se puede observar que cuando se grafica J^* en función de la presión de transmembrana el sistema se ajusta a un comportamiento de flujo viscoso (ecuación IV-2). Sin embargo, cuando los datos medidos son graficados a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ se verifica una desviación significativa respecto de la regresión lineal (Figura IV-21). A $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, el flujo de permeado es proporcional a la presión aplicada y por lo tanto la filtración es controlada por la presión mientras que a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ el flujo de permeado se aproxima a un valor límite independiente del incremento de la presión, indicando una región controlada por la transferencia de masa.

Las experiencias de permeación de la muestra sintética B1 indican que la temperatura es la variable más relevante sobre el flujo de permeado. Este efecto es debido a la disminución de viscosidad cuando aumenta la temperatura. Por ejemplo, para B1 un incremento en $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ incrementa el flujo de permeado de 6,3 to 11,7 $\text{L}/(\text{m}^2\text{ h})$ a 6 bar y de 6.1 a 15.1 $\text{L}/(\text{m}^2\text{ h})$ a 8 bar, como se puede observar en la Figura IV-21.

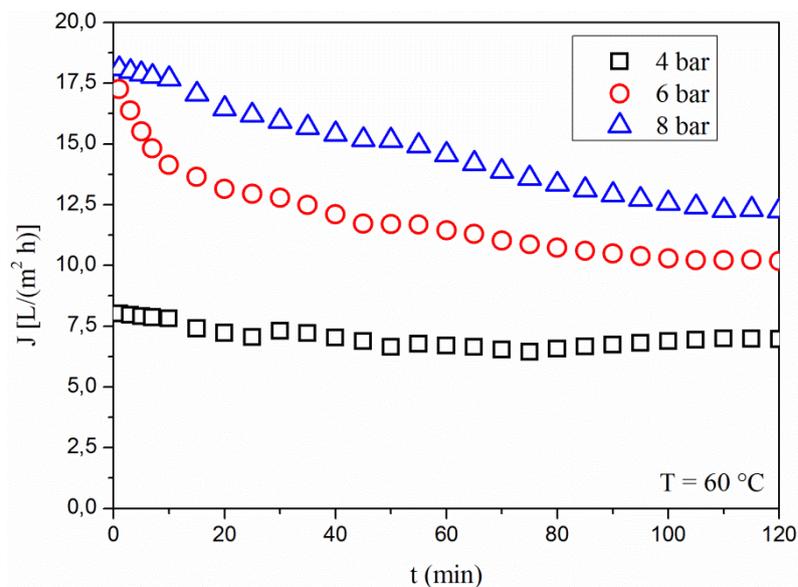


Figura IV-20. Flujo de permeado como una función del tiempo para BI a 4, 6 y 8 bar y $T = 60\text{ °C}$.

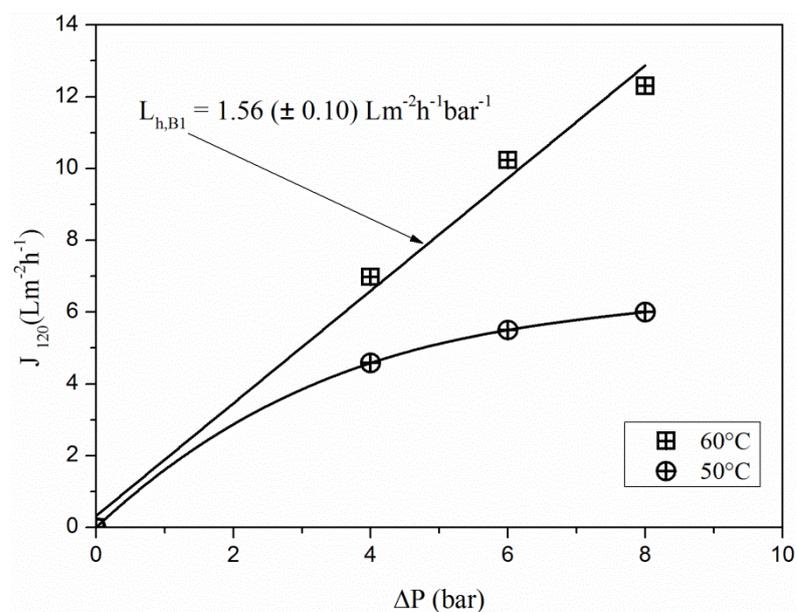


Figura IV-21. Efecto de la presión en estado estacionario sobre el flujo de permeado para BI ($T = 50$ y 60 °C).

En la Figura IV-22 se muestran la alimentación y el permeado para las experiencias realizadas a 8 bar y 60 °C . El permeado obtenido para todas las experiencias muestra predominantemente la presencia de GL y EtOH sin presencia de la fase éster.



Figura IV-22. Muestras de la alimentación y el permeado a 8 bar, 60 °C.

En la Tabla IV-5, se observa una retención negativa de jabones y agua presentes en la mezcla sintética B1. Los jabones y el agua son concentrados en el permeado. Se observa que la retención de jabones disminuye con la temperatura mientras que no se observa ninguna tendencia significativa en la retención de agua.

Tabla IV-5. Retención de jabones y agua para los ensayos realizados con B1.

T (°C)	P (bar)	Jabones*		Agua**	
		C _p	%R	C _p	%R
50	4	1.5	-36	1.4	-75%
	6	1.7	-55	1.5	-88%
	8	1.6	-45	1.3	-63%
60	4	1.8	-64	0.9	-13%
	6	1.9	-73	1.9	-88%
	8	1.8	-64	0.9	-13%

*Concentración en la alimentación 1,1% p/p. **Concentración en la alimentación 1,05% p/p.

• *Influencia de la concentración de agua acidificada sobre el flujo para B1*

A las mejores condiciones operacionales encontradas para B1 se analizó la influencia de agua acidificada (5 - 20% p/p). Como se puede observar en la Figura IV-23 el agregado de agua a la mezcla sintética (A_{ag}) incrementa considerablemente el flujo de permeado. Solo con 5% v/v de A_{ag} el flujo incrementa cuatro veces, con 10% v/v seis veces y con 20% v/v veinte veces. La Tabla IV-6 muestra que el aumento de flujo de permeado con A_{ag} es muy evidente. Este incremento del flujo puede atribuirse a una disminución en el valor de viscosidad de la mezcla con el incremento del contenido de agua en la misma.

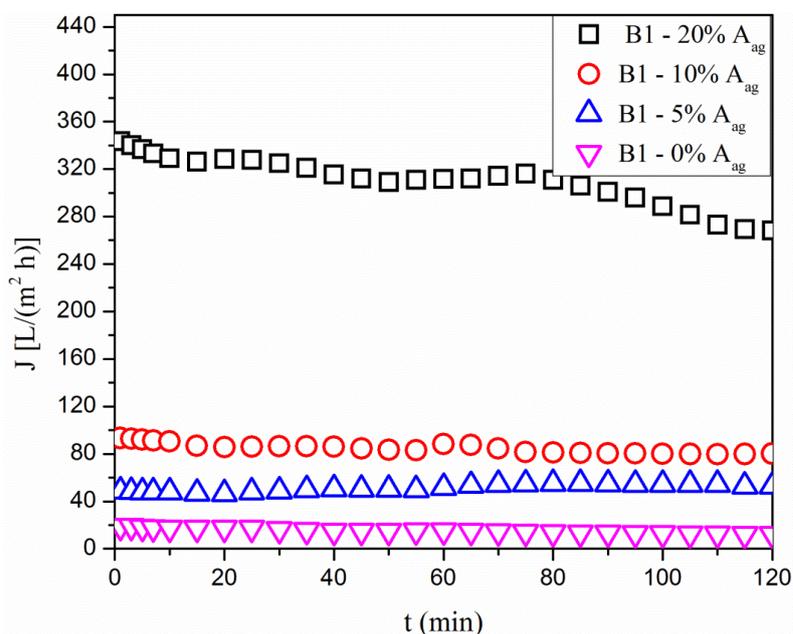


Figura IV-23. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1.

$T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ bar}$.

Tabla IV-6. Valores de J^* para B1 con diferentes cantidades de A_{ag} . $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 8\text{ bar}$.

% Ag	J^*
0	12.6
5	53.7
10	79.9
20	267.2

Los permeados obtenidos en experiencias con A_{ag} muestran la presencia de GL, EtOH, jabón y agua sin presencia de la fase éster. La membrana tiene una retención negativa respecto a los jabones. Esto produce una concentración de jabones en el permeado, igual que en los ensayos sin A_{ag} .

- *Influencia de la composición de las mezclas sintéticas*

A fin de evaluar el efecto de la composición de las mezclas sintéticas, se realizaron cuatro experiencias utilizando todas las mezclas sintéticas B1, B2, B3 y B4 a las mejores condiciones de presión y temperatura encontradas para B1 ($P = 8$ bar y $T = 60$ °C), sin el agregado de agua acidificada. En la Figura IV-24 se muestran los valores de J^* para las cuatro mezclas. En todas las experiencias, los permeados contienen GL y EtOH, observándose una retención negativa de jabones y agua presentes en las mezclas sintéticas. Los valores de flujo observados para B1 y B2 después de 25 minutos de permeación no muestran diferencias apreciables. Esto indica que el uso de FAME o FAEE en la preparación de las mezclas sintéticas no tiene un efecto significativo.

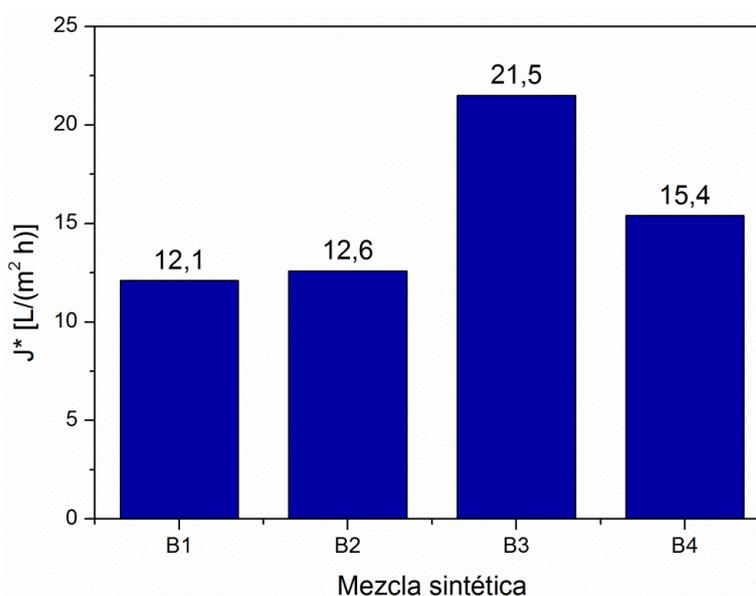


Figura IV-24. Flujo de permeado en estado estacionario para las cuatro muestras sintéticas a $T = 60$ °C y $\Delta p = 8$ bar.

El valor de flujo más alto para B3 puede atribuirse a la ausencia de jabones en esta mezcla mientras que el flujo determinado para B4 puede estar relacionado al alto contenido de GL y EtOH.

4.4.4. Conclusión

Se preparó una membrana de matriz mixta de PVDF y carbón sulfonado para la purificación de mezclas sintéticas del producto de la reacción de transesterificación alcalina de aceites vegetales. Del análisis de los resultados de las experiencias de permeación con la membrana PVDF-17-20 se encontró que la temperatura es la variable más importante en la permeación de biodiesel. Un incremento en 10 °C duplica el flujo de permeado a las dos presiones de transmembrana (6 y 8 bar). La mejor performance obtenida en flujo fue 12,6 L/(m² h) a 60 °C y 8 bar. En todos los casos la permeación de jabones y agua muestra una retención negativa. Analizando la composición de las mezclas, el flujo más alto fue observado en la mezcla preparada sin jabones. Los resultados obtenidos en las experiencias con agua agregada a las mezclas sintéticas indican una mejora substancial en los flujos de permeado a medida que aumenta el contenido de agua. En todos los ensayos la retención de biodiesel fue completa y el permeado estuvo compuesto por glicerol, etanol, jabones y agua. Estos resultados indican que esta membrana puede ser usada como una alternativa en los procesos de purificación de biodiesel.

4.6. Referencias

1. Leung, D.Y.C., X. Wu, and M.K.H. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy, 2010. **87**(4): p. 1083-1095.
2. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: a review*. Bioresource technology, 1999. **70**(1): p. 1-15.
3. Vicente, G., M. Martinez, and J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*. Bioresour Technol, 2004. **92**(3): p. 297-305.
4. Janaun, J. and N. Ellis, *Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(4): p. 1312-1320.
5. Mendow, G., N.S. Veizaga, and C.A. Querini, *Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst*. Bioresour Technology, 2011. **102**(11): p. 6385-91.
6. Patrylak, L., et al., *Ethanol containing ethyl esters of fatty acids as perspective environment like fuel*. Fuel, 2013. **113**: p. 650-653.
7. Machado, A.B., et al., *Liquid-liquid equilibria in ternary and quaternary systems present in biodiesel production from soybean oil at (298.2 and 333.2) K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. **57**(5): p. 1417-1422.
8. Cao, P., et al., *Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production*. Industrial & engineering chemistry research, 2007. **46**(1): p. 52-58.
9. Atadashi, I.M., M.K. Aroua, and A.A. Aziz, *Biodiesel separation and purification: A review*. Renewable Energy, 2011. **36**(2): p. 437-443.
10. Dube, M.A., A.Y. Tremblay, and J. Liu, *Biodiesel production using a membrane reactor*. Bioresour Technol, 2007. **98**(3): p. 639-47.
11. Saleh, J., A.Y. Tremblay, and M.A. Dubé, *Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology*. Fuel, 2010. **89**(9): p. 2260-2266.
12. Othman, R., et al., *Application of polymeric solvent resistant nanofiltration membranes for biodiesel production*. Journal of Membrane Science, 2010. **348**(1-2): p. 287-297.
13. Shuit, S.H., et al., *Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review*. Biotechnol Adv, 2012. **30**(6): p. 1364-80.

14. Wang, Y., et al., *Refining of biodiesel by ceramic membrane separation*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(3): p. 422-427.
15. Saleh, J., M.A. Dubé, and A.Y. Tremblay, *Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes*. Fuel Processing Technology, 2011. **92**(7): p. 1305-1310.
16. Lobo, A., et al., *Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity*. Journal of Membrane Science, 2006. **278**(1-2): p. 328-334.
17. Bournay, L. and A. Baudot, *Process for producing fatty acid alkyl esters and glycerol of high-purity*. 2006, Google Patents.
18. Gomes, M.C.S., P.A. Arroyo, and N.C. Pereira, *Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology*. Journal of Membrane Science, 2013. **431**: p. 28-36.
19. Torres, J.J., et al., *Biodiesel Purification Using Polymeric Nanofiltration Composite Membranes Highly Resistant to Harsh Conditions*. Chemical Engineering & Technology, 2018. **41**(2): p. 253-260.
20. Firman, L.R., *OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE NANOFILTRACION APLICADO A SEPARACIONES DE INTERES EN LA INDUSTRIA OLEAGINOSA*, in *Facultad de Ingeniería*. 2014, Universidad Nacional de Río Cuarto: Río Cuarto.
21. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Second edition ed. 1996, Dordrecht-Boston-Londres: Kluwer Academic Publishers.
22. Marchese, J., *Membranas. Procesos con membranas*. Serie manuales de estudio. 1995, San Luis, Argentina.: Editorial Universitaria San Luis de la Universidad Nacional de San Luis.
23. Izquierdo, I.M.d.I.P.S., *Preparación de membranas orgánicas-inorgánicas para el tratamiento de emulsiones oleosas*, in *Facultad de química, bioquímica y farmacia*. 2006, Universidad Nacional de San Luis: San Luis.
24. Enrico Drioli, L.G., *Comprehensive membrane science and engineering*. 1ra ed. Vol. 1. 2010, Italy: Elsevier.
25. Kesting, R.E., *Synthetic polymeric membranes: a structural perspectives*. 1985.
26. Martino, P.C., *Separación de mezclas aceite vegetal/solvente utilizando tecnología de membranas*, in *Facultad de Ingeniería*. 2009, Universidad Nacional de Río Cuarto: Río Cuarto.
27. N.A. Ochoa, M.M., C. Pagliero, J. Calvo, J. Sanz y A. Hernández. *Aplicación de la técnica LLDP a la caracterización de membranas poliméricas compuestas*. in *V*

- Congreso Iberoamericano en Ciencia y Tecnología de Membranas (CITEM)/Grupo Español de Membranas*. 2005. Valencia, España.
28. Calvo, J.I., et al., *Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes*. *Journal of membrane science*, 2004. **239**(2): p. 189-197.
 29. Capannelli, G., et al., *Computer driven porosimeter for ultrafiltration membranes*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1988, Elsevier. p. 283-294.
 30. Bhanushali, D., et al., *Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling*. *Journal of Membrane Science*, 2001. **189**(1): p. 1-21.
 31. Anil K. Pabby, S.S.H.R., Ana Maria Sastre, *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. 2009, London, New York: CRC Press. Taylor & Francis Group.
 32. Cui, Z. and H. Muralidhara, *Membrane technology: a practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*. 2010: Elsevier.
 33. Alves, M.J., et al., *Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes*. *Renewable Energy*, 2013. **58**: p. 15-20.
 34. Ochoa, N., et al., *Ultrafiltration of vegetable oils: degumming by polymeric membranes*. *Separation and Purification Technology*, 2001. **22**: p. 417-422.
 35. Ochoa, N.A., M. Masuelli, and J. Marchese, *Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2003. **226**(1): p. 203-211.
 36. Han, M.-J. and S.-T. Nam, *Thermodynamic and rheological variation in polysulfone solution by PVP and its effect in the preparation of phase inversion membrane*. *Journal of Membrane Science*, 2002. **202**(1): p. 55-61.
 37. Gryta, M. and M. Barancewicz, *Influence of morphology of PVDF capillary membranes on the performance of direct contact membrane distillation*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **358**(1-2): p. 158-167.
 38. Ochoa, N.A., et al., *Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: Characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP*. *Journal of Membrane Science*, 2001. **187**(1): p. 227-237.

39. Bodzek, M. and K. Konieczny, *The influence of molecular mass of poly (vinyl chloride) on the structure and transport characteristics of ultrafiltration membranes*. Journal of membrane science, 1991. **61**: p. 131-156.
40. Firman, L.R., et al., *Deacidification and solvent recovery of soybean oil by nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science, 2013. **431**: p. 187-196.
41. Romero-Dondiz, E.M., et al., *Comparison of the performance of ultrafiltration and nanofiltration membranes for recovery and recycle of tannins in the leather industry*. Journal of Cleaner Production, 2016. **135**: p. 71-79.
42. Kucek, K.T., et al., *Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. **84**(4): p. 385-392.
43. Mendow, G. and C.A. Querini, *High performance purification process of methyl and ethyl esters produced by transesterification*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: p. 93-101.
44. Eze, V.C., A.P. Harvey, and A.N. Phan, *Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions*. Fuel, 2015. **140**: p. 724-730.
45. Susanto, H. and M. Ulbricht, *Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives*. Journal of Membrane Science, 2009. **327**(1-2): p. 125-135.
46. Rouaix, S., C. Causserand, and P. Aimar, *Experimental study of the effects of hypochlorite on polysulfone membrane properties*. Journal of Membrane Science, 2006. **277**(1-2): p. 137-147.
47. Li, N.N., et al., *Advanced membrane technology and applications*. 2011: John Wiley & Sons.
48. Solvay. *Polysulfone Udel P-1700*. 2016 [cited 2018; Available from: <https://www.solvay.com/en/markets-and-products/featured-products/udel.html>].
49. Atadashi, I.M., et al., *High quality biodiesel obtained through membrane technology*. Journal of Membrane Science, 2012. **421-422**: p. 154-164.
50. Di Rienzo, J.A., A.W. Guzmán, and F. Casanoves, *A multiple-comparisons method based on the distribution of the root node distance of a binary tree*. Journal of Agricultural, Biological, and Environmental Statistics, 2002. **7**(2): p. 129-142 %@ 1085-7117.

51. Gomes, M.C.S., N.C. Pereira, and S.T.D.d. Barros, *Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **352**(1-2): p. 271-276.
52. Tamborini, L.H., et al., *Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties*. Fuel Processing Technology, 2016. **149**: p. 209-217.
53. Vandezande, P., L.E. Gevers, and I.F. Vankelecom, *Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(2): p. 365-405.

CAPÍTULO V: Conclusiones y metas futuras.

CAPÍTULO V: Conclusiones y metas futuras

5.1. Conclusiones

El método industrial mayormente empleado en la fabricación de biodiésel es la reacción de transesterificación entre un aceite vegetal y un alcohol primario de cadena corta en exceso, usualmente metanol (MeOH) o etanol (EtOH), catalizada por una base fuerte como hidróxido de sodio o metilato de sodio (NaOH, CH₃ONa). La reacción se lleva a cabo a presión ambiente y en condiciones de reflujo, a la temperatura de ebullición del solvente o por debajo de la misma. Los principales productos de reacción son esteres (biodiésel) y glicerol.

El biodiésel está ganando aceptación gradualmente como un combustible alternativo basado en su materia prima renovable. Diferentes estudios han demostrado que el biodiésel reduce substancialmente la emisión de la mayoría de gases y partículas contaminantes de la atmósfera. Al ser un combustible oxigenado, el biodiésel tiene una combustión más completa que el diésel, mejorando por eso la composición de las emisiones. Sin embargo, para que sea realmente un combustible sustentable, se deben examinar y superar varios aspectos, entre los que se encuentran 1) la mejora en la eficiencia del proceso de producción (especialmente en lo que concierne a la producción limpia y de bajo impacto ambiental), 2) el empleo de materias primas de bajo costo y 3) el desarrollo de nuevos escenarios para el aprovechamiento de los subproductos.

El principal alcohol usado para la reacción de transesterificación es el MeOH debido a que promueve una eficiente separación de los subproductos de reacción y mayores conversiones finales de esteres. Este alcohol es altamente tóxico y derivado de petróleo; además el precio final del biodiésel tiene un fuerte correlato con el precio del MeOH. Esta dependencia genera ciertos riesgos en la elección del alcohol usado. Un buen candidato para sustituirlo que ha sido estudiado es el EtOH. Este alcohol tiene diversas ventajas una de las más importantes es que se trata de un combustible renovable y, en consecuencia, la sustentabilidad del biodiésel obtenido por transesterificación de aceites vegetales con etanol es mejorada. Además, los esteres metílicos tienen mejores parámetros de rendimiento en motores diésel como por ejemplo mayor número cetano y punto de enturbiamiento menor. Sin embargo, presenta algunas desventajas, entre ellas la más importante es la mayor solubilidad relativa de los esteres etílicos, glicerol y EtOH al final de la reacción lo que dificulta la etapa de separación de fases por decantación. Además, la

presencia de EtOH favorece la producción de jabones debido a la naturaleza homogénea de gran parte de la reacción lo cual genera emulsiones estables de dificultosa ruptura.

Luego de la reacción se producen dos fases rápidamente cuando se usa MeOH y en un tiempo mayor cuando se usa EtOH como alcohol de transesterificación. Las fases, una rica en esteres (metílicos o etílicos) denominada comúnmente como BD crudo y la otra rica en glicerol, son separadas por métodos gravimétricos y el alcohol de cadena corta en exceso es eliminado de la fase rica en esteres, por evaporación para su posterior reutilización.

Una de estas fases es rica en esteres (metílicos o etílicos) y la otra es rica en glicerol. Estas fases son separadas por métodos gravimétricos y el alcohol de cadena corta en exceso es eliminado de la fase rica en esteres, o BD crudo, por evaporación para su posterior reutilización. La fase éster libre de etanol, o BD libre de etanol, es lavada con agua caliente para la eliminación de jabones, catalizadores y restos de glicerol. Esta etapa es quizás la más cuestionada por dos razones: i- ambiental, por generar aproximadamente de 0,5 a 10 litros de agua residual por litro de BD que debe ser tratada antes de la descarga; ii- la complejidad y el costo del proceso productivo. El agua de lavado debe ser eliminada del BD por métodos separativos que implican altos costos operativos y de mantenimiento (ultracentrífugas).

Las investigaciones para mejorar la eficiencia del proceso de producción contribuyen a continuar con el proceso de maduración del biodiésel en el mercado y generar una mayor aceptación del combustible como sustentable. La destilación molecular aparece como una tecnología innovadora y ventajosa, ya que permite llevar a cabo la separación física eficiente de los productos de reacción, evitando el uso de productos químicos y la generación de corrientes secundarias de difícil tratamiento, logrando una producción de biodiésel de bajo impacto ambiental, con mínima producción de efluentes y sin agregado de agua. Asimismo, la tecnología de membranas es una alternativa de interés para ser aplicada en el proceso de obtención y purificación de biodiésel. Mediante el uso de membranas resistentes a solventes orgánicos podrían superarse los inconvenientes que genera la convencional etapa de lavado.

En este trabajo de tesis se desarrollaron tres alternativas al proceso convencional de purificación de biodiésel:

- Purificación de biodiésel libre de etanol mediante dos etapas de destilación molecular. En este sentido se realizaron experiencias a escala laboratorio y además, se adecuó un programa que implementa computacionalmente el modelado fenomenológico de la destilación molecular para su uso en la simulación de la primera etapa de destilación molecular de biodiésel.
- Purificación de biodiésel crudo (fase éster del producto de la reacción de transesterificación) mediante el uso de membranas poliméricas de UF resistentes a disolventes y álcalis.
- Purificación de biodiésel sin necesidad de la etapa de decantación mediante la aplicación de la tecnología de membranas.

Purificación de biodiésel mediante destilación molecular

Se estudió la performance de la destilación molecular aplicada a la purificación de biodiésel libre de etanol (obtenido por transesterificación alcalina de aceite de soja semirrefinado y EtOH). El biodiésel libre de etanol empleado en los ensayos de destilación fue caracterizado mediante la cuantificación del contenido de GL, MG, DG y TG por medio de la técnica de cromatografía gaseosa ASTM D 6584 – 00. Se aplicaron dos etapas de purificación, la primera para separar el componente más liviano, es decir el glicerol libre, y la segunda para eliminar los componentes más pesados, es decir mono, di y triglicéridos. Mediante un análisis exploratorio de datos se evaluó la influencia de dos condiciones operativas por separado: temperatura de evaporador y velocidad del rotor, sobre la concentración de glicerol libre, mono, di y triglicéridos en las corrientes de destilado y residuo. Luego, se llevó a cabo un diseño de experiencias del tipo factorial con dos factores: temperatura de evaporador y velocidad del rotor, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y un análisis de comparaciones múltiples, con el fin de corroborar la significancia del efecto de la temperatura de evaporación, la velocidad de agitación y su interacción sobre las variables estudiadas. Del análisis de los resultados obtenidos se llegaron las siguientes conclusiones:

- La destilación molecular es efectiva para separar el glicerol libre. La temperatura óptima de evaporación en el rango estudiado es de 70 °C. Partiendo de biodiésel con 0,029% p/p de GL se obtiene un producto (residuo) con una concentración de GL de 0,0005% p/p, valor menor al máximo establecido por la norma ASTM D6751-08 (menor a 0,020% p/p).

- La menor velocidad de agitación (240 rpm) es la más adecuada para la eliminación de GL a 70 °C, ya que con la misma se obtiene la mayor cantidad de producto (masa de residuo), aumentando el rendimiento de la purificación.
- La temperatura de evaporación tiene un efecto significativo sobre las masas de residuo y destilado diferenciándose los tres niveles de temperatura estudiados (70, 100 y 150 °C).
- La temperatura de evaporación tiene un efecto significativo en todas las concentraciones del residuo analizadas, diferenciándose el nivel uno y dos (70 y 100 °C) del tres (150 °C) en la concentración de GL y MG, y diferenciándose los tres niveles en la concentración de DG y TG.
- La velocidad de agitación solo tiene efecto significativo en la concentración de GL en el residuo a 150 °C. En el resto de los casos la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre las concentraciones.
- Según el análisis de los resultados del estudio simultaneo de la temperatura del evaporador y la velocidad del rotor, la mejor condición para la separación de GL es $T = 70\text{ °C}$ y $V = 240\text{ rpm}$, ya que de esta forma se obtiene la mayor cantidad de producto (98% de residuo), con una concentración de glicerol de 0,0049% p/p (concentración inicial de GL 0,298% p/p), valor menor al máximo establecido por la norma (0,02% p/p).
- Según los análisis realizados las mejores condiciones para separar los componentes más pesados en una segunda etapa de destilación serían $T = 150\text{ °C}$ y $V = 240\text{ rpm}$. De esta forma el destilado tendría las menores concentraciones de MG, DG y TG (0,04% p/p, 0,19% p/p y 0,07% p/p respectivamente). Dado que la velocidad no tiene efecto significativo en la masa de residuo a 150 °C la velocidad más baja resultaría más adecuada debido que es la que consume menos recursos energéticos.

Simulación de la destilación molecular de biodiésel

Se simuló la primera etapa de destilación molecular, siendo la materia prima el biodiesel libre de etanol. En la simulación se empleó un programa creado originalmente en el grupo de trabajo para la simulación de la destilación molecular de una mezcla binaria de limoneno-linalol. Se modificaron las propiedades en el programa para simular la destilación molecular de biodiesel para lo cual se consideró que el biodiesel a purificar es una mezcla binaria de FAEE y GL. Se realizó un estudio de las variables involucradas en proceso. De la simulación y los análisis realizados se llega a las siguientes conclusiones:

- Los perfiles de temperatura, concentración, espesor y velocidad en la película obtenidos mediante la simulación representan adecuadamente el proceso de destilación molecular de biodiesel.
- El modelo aplicado representa adecuadamente la destilación molecular de biodiesel a la temperatura más baja en el rango estudiado.
- La disponibilidad de las propiedades fisicoquímicas de los componentes de la mezcla a destilar a diferentes temperaturas es una limitación importante del modelo.

Purificación de biodiésel mediante tecnología de membranas

Se estudió la performance de la tecnología de membranas aplicada en la purificación de biodiésel crudo y mezclas sintéticas utilizando membranas poliméricas de UF resistentes a solventes orgánicos.

- En la purificación de biodiésel crudo (fase éster del producto de la reacción de transesterificación alcalina de aceite de soja semirrefinado y EtOH) se usaron dos membranas poliméricas de UF resistentes a disolventes y álcalis para reducir el contenido de GL y GT. Las mismas fueron preparadas a partir de polifluoruro de vinilideno (PVDF) y polisulfona (PSf) como materiales principales. Las membranas fueron caracterizadas mediante micrografías SEM, determinaciones de permeabilidad de agua y etanol ($L_{h,ag}$ y $L_{h,EtOH}$), ángulo de contacto (θ) y corte de peso molecular (MWCO). El biodiésel crudo utilizado en los ensayos fue caracterizado midiendo las concentraciones de GL, MG, DG y TG por cromatografía gaseosa según el método ASTM D 6584 – 00 y la concentración de jabones (como oleato de sodio) mediante el método titrimétrico AOCS Cc 19-95. Se evaluó el flujo de permeado y el porcentaje de rechazo de solutos. Con el fin de analizar que variables afectan al flujo de permeado en forma significativa se realizó un ANOVA y un análisis de comparaciones múltiples. Las variables analizadas fueron T, ΔP y $\%A_{ag}$. Mediante un factor de recuperación de flujo ($FRR = L_{h,EtOH}^*/L_{h,EtOH}$) se evaluó la estabilidad y limpieza de las membranas. Del análisis de los resultados se puede concluir:

- El BD crudo empleado en los ensayos tiene una concentración de 1,74% p/p de GT (GL = 1,31% p/p, MG = 1,55% p/p, DG = 0,15% p/p TG = 0,03% p/p), 1,06% de jabones y aproximadamente 87 % de FAEE,
- Las micrografías de los cortes transversales de ambas membranas muestran dos regiones bien definidas. En la membrana asimétrica PSf-23-7 se observa una fina

capa densa (selectiva) formada por nódulos de polímero altamente empaquetados y debajo una subestructura porosa tipo esponja más gruesa, mientras que en la membrana PVDF-20-5 la subestructura porosa bajo la capa de piel está formada por una estructura tipo dedos.

- Las determinaciones del corte de peso molecular y radio medio de poro se realizaron mediante medidas de retención de polietilenglicol de diferentes pesos moleculares. La membrana PVDF-23-7 tiene un mayor MWCO y r_p que la PSf-23-7, esto puede ser atribuido a la menor concentración de moldeado de la solución de la membrana de PVDF (menor viscosidad de la solución).
- La membrana PVDF-20-5 tiene un ángulo de contacto 18° mayor que el de la membrana de PSf-23-7 indicando el mayor carácter hidrofóbico de su superficie, lo cual implica una mayor afinidad por las soluciones orgánicas.
- La relación entre permeabilidad de agua y etanol, $L_{h,EtOH}/L_{h,ag}$, fue 1,94 y 0,57 para las membranas PVDF-20-5 y PSf-23-7 respectivamente. La membrana PSf-23-7 mostró una permeabilidad relativamente baja de etanol, lo que puede ser atribuido a un efecto de hinchamiento de la membrana debido a la interacción entre el solvente y el material de la membrana más hidrofílico.
- Las dos membranas estudiadas muestran una dependencia lineal entre el flujo de permeado y el gradiente de presión indicando un comportamiento de flujo viscoso.
- La membrana PSf-23-7 se rompió al realizar los ensayos a 40°C . Esto puede ser ocasionado debido a un prolongado tiempo de exposición a FAEE en conjunto con temperatura moderada y un fuerte medio básico.
- El flujo de permeado aumenta con el incremento de la temperatura debido a una disminución de la viscosidad de la solución.
- La membrana de PVDF-20-5 presento las mejores características permeoselectivas, siendo su flujo de permeado mayor que la de PSf-23-7 para todas las condiciones de operación estudiadas. El mejor rendimiento permeoselectivo se logró a $\Delta p = 5$ bar, $T = 30^\circ\text{C}$ y $A_{ag} = 0,5\%$, con un flujo de permeado de $9,5 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ y una retención de $67,3\%$ y $60,6\%$ para GL y GT respectivamente.
- El ANOVA realizado para ambas membranas indicó que las tres variables operativas estudiadas ($\%A_{ag}$, T y Δp) tienen efecto estadísticamente significativo sobre el flujo de permeado con un nivel de confianza del 99% . Además, la interacción entre variables no mostró efectos significativos (p -valores mayores a $0,01$).

- Ambas membranas mostraron una alta estabilidad y un bajo ensuciamiento que puede observarse mediante los altos valores de FRR obtenidos (0,94 para PVDF-20-5 y 0,88 para PSf-23-7) luego de más de 45 ciclos de permeación de biodiésel (\approx 105 hs.).

- En la purificación de biodiésel obtenido a partir de mezclas sintéticas, que simulan el producto de la reacción de transesterificación alcalina de aceites vegetales sin la etapa de decantación, se usó una membrana de matriz mixta de UF. La misma fue preparada a partir de polifluoruro de vinilideno (PVDF), y carbón sulfonado y fue caracterizada mediante micrografías SEM, determinación de la distribución del tamaño de poro (DLL), medidas de flujo de etanol y un análisis FT-IR de tres muestras de la membrana: una limpia, otra inmersa en etanol, y otra inmersa en FAEE. Para las experiencias de permeación se prepararon cuatro mezclas sintéticas de biodiésel (B1, B2, B3 y B4) con diferentes composiciones de FAME o FAEE, glicerol, etanol anhidro, aceite de soja semirrefinado y oleato de sodio. Se realizaron ensayos de permeación con la mezcla sintética B1 para evaluar la influencia de dos variables operacionales: la presión de transmembra ($\Delta p = 2 - 8$ bar) y la temperatura ($T = 50 - 60$ °C). El rendimiento de la membrana se evaluó mediante el flujo de permeado y la composición de la alimentación y el permeado. Luego se analizó el efecto del agregado de agua destilada acidificada con 0,5% p/p de ácido clorhídrico ($A_{ag} = 0 - 20\%$ v/v) a la mezcla sintética B1. Del análisis de los resultados obtenidos se puede concluir:
 - La micrografía de sección transversal de la membrana PVDF-17-20 muestra dos regiones bien definidas, una fina capa densa (selectiva) en la parte superior que consiste de nódulos de polímero empaquetados y debajo una subestructura porosa en formas de dedos. Entre ambas estructuras se observa la presencia de partículas de carbón sulfonado. La micrografía superficial muestra una superficie de textura suave.
 - Se observó un cambio en el tamaño medio de poro de la membrana usada respecto de la membrana limpia ($r_p = 17,8$ nm a $r_p \leq 10$ nm). Esto puede ser atribuido a que la presencia de biodiésel (ésteres etílicos de cadena larga) producen un hinchamiento que modifica la estructura polimérica de la membrana.
 - En los espectros infrarrojos no se observaron cambios en la estructura de la membrana limpia comparada con la membrana tratada con etanol. Sin embargo, la membrana inmersa en FAEE muestra una apreciable diferencia respecto las dos

- anteriores. Aparecen bandas correspondientes a FAEE, que desaparecen con sucesivos lavados con etanol. Esto confirma la resistencia química de la membrana a la mezcla de estudio.
- De las medidas de flujo de etanol en función de la presión de transmembra se puede observar que la membrana tiene un comportamiento que sigue la ley de Darcy.
 - El flujo de permeado de las mezclas sintéticas disminuye con el tiempo, debido al efecto de polarización por concentración, hasta hacerse prácticamente constante a partir de los 100 min.
 - Cuando se grafica J^* en función de la presión de transmembra a 60 °C para B1 el sistema se ajusta a un comportamiento de flujo viscoso, y por lo tanto la permeación es controlada por la presión. Mientras que, a 50°C se verifica una desviación significativa respecto de la regresión lineal. En este caso el flujo de permeado se aproxima a un valor límite independiente del incremento de la presión, indicando una región controlada por la transferencia de masa.
 - La temperatura es la variable más relevante sobre el flujo de permeado. Este efecto es debido a la disminución de viscosidad de la mezcla con el aumento de temperatura.
 - En todas las experiencias los permeados contienen predominantemente GL y EtOH sin presencia de la fase éster. Se observó una retención negativa de jabones y agua concentrándose los mismos en el permeado. La retención de jabones disminuye con la temperatura y no hubo ninguna tendencia significativa en la retención de agua.
 - Se obtuvo un aumento considerable del flujo de permeado con el agregado de agua a la mezcla sintética B1. Esto puede atribuirse a una disminución en el valor de viscosidad de la mezcla.
 - La permeoselectividad de la membrana para las mezclas B1 y B2 no mostraron diferencias significativas, indicando que el uso de FAEE o FAME en la preparación de la muestra no afecta a los resultados. El mayor flujo de permeado fue obtenido con la mezcla B3, lo cual puede ser atribuido a la ausencia de jabones.

En función del análisis de los resultados de este trabajo de tesis se puede concluir que las tecnologías de destilación molecular y membranas son prometedoras para la purificación de biodiésel.

5.2. Metas futuras

En esta tesis se han estudiado tecnologías emergentes para la purificación de biodiésel: Destilación molecular y Membranas. Existen diferentes líneas para continuar con este trabajo:

- La optimización de la temperatura del evaporador en la segunda etapa de destilación molecular para eliminar impurezas pesadas cumpliendo con la norma.
- La mejora de la simulación de la primera etapa de la destilación molecular de biodiésel, a fin de lograr la simulación de la operación en un rango mayor de temperaturas del evaporador.
- La obtención y estudio de nuevas membranas preparadas a partir de diferentes materiales que brinden mejores permeoselectividades en la purificación de biodiésel.
- El estudio económico de ambas tecnologías comparativo al proceso convencional de purificación de biodiésel.

5.3. Difusión de resultados

5.3.1. Publicaciones en revistas

- *“Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol”*. Juan J. Torres, Natalia E. Rodriguez, Javier T. Arana, Nelio A. Ochoa, Jose Marchese, Cecilia Pagliero. Journal of Cleaner Production, 2017. 141: p. 641-647.
- *“Application of a composite ultrafiltration membrane for biodiesel purification”* Natalia E. Rodriguez; Juan J. Torres, Nelio A. Ochoa, José Marchese, Cecilia Pagliero. Aceptado para su publicación en la revista Materia, marzo 2018.
- *“Biodiésel purification with molecular distillation”*. Natalia E. Rodriguez, Miriam A. Martinello. En preparación para ser enviado al journal. Año 2018.

6.3.2. Publicaciones en congresos nacionales e internacionales

- N. Rodriguez, M. Martinello, *“Purificación de Biodiésel mediante destilación molecular a escala laboratorio”* Congreso Argentino de Ingeniería CADI 2014. Artículo completo. ISBN: 978-987-1662-51-7. Tucumán, Argentina, septiembre 2014. Formato de presentación: póster.
- N. Rodriguez, M. Martinello, *“Influencia de la velocidad de rotación en la destilación molecular de biodiésel”* Congreso Argentino de Ingeniería Química. CAIQ 2015. Artículo completo. Libro de resúmenes (ISSN: 1850-3500), CD (ISSN:1850-3519), Buenos Aires, Argentina, agosto 2015. Artículo completo. Formato de presentación: exposición oral.
- N. Rodriguez, Torres, N. Ochoa, J. Marchese, C. Pagliero, *“Procesamiento de biodiésel por tecnología de membranas”* Libro de resúmenes del 16° Congreso internacional de Metalurgia y Materiales 16° SAM-CONAMET-IBEROMAT 2016. Universidad Nacional de Córdoba. Universidad Tecnológica Nacional. Instituto Nacional de Tecnología industrial. Universidad Católica de Córdoba. Asociación Argentina de Materiales. Sociedad chilena de metalurgia y materiales. Córdoba, Argentina. ISBN 978-950-33-1304-6, 605-606. Noviembre 2016. Formato de presentación: póster.

ANEXO A: Norma internacional ASTM,
D 6584 – 00 y análisis estadísticos del capítulo II.

A.1. Método establecido por la Norma Internacional ASTM, D 6584 – 00.**I. Calibración y estandarización.**

Preparación de los estándares de calibración. Se pesan los componentes que se detallan en la Tabla A-1 directamente en los matraces con una precisión de 0,1mg y se registran las masas. Luego se enrasan los matraces con piridina.

Tabla A-1. Soluciones stock.

Componente	Masa aproximada (mg)	Tamaño del matraz aforado
Glicerina	25	50
1 mono [cis-9-octadecenoyl]-rac-glycerol (monooleína)	50	10
1,3-Di [cis-octadecenoyl] glycerol (dioleína)	50	10
1,2,3-Tri [cis-octadecenoyl] glycerol (trioleína)	50	10
(S) – (-) – 1,2,4-Butanetriol – (estándar interno 1)	25	25
1,2,3-Tridecanolyglycerol (tricaprina) (estándar interno 2)	80	10

Preparación de soluciones estándar. Se preparan 5 soluciones estándar transfiriendo los volúmenes especificados en la Tabla A-2 mediante microjeringas a viales de 10ml. Se agrega a cada uno de los viales 100µl de derivatizante MSTFA, se cierran los viales, se agitan y se los deja en reposo por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego se agregan 8ml de n-heptano y se agitan nuevamente.

Tabla A-2. Soluciones estándar.

Número de solución estándar	1	2	3	4	5
µl de solución stock de glicerina	10	30	50	70	100
µl de solución stock de monooleína	20	50	100	150	200

μl de solución stock de dioleína	10	20	40	70	100
μl de solución stock de trioleína	10	20	40	70	100
μl de solución stock de butaenotriol	100	100	100	100	100
μl de solución stock de tricaprina	100	100	100	100	100

Estandarización. Se inyecta al cromatógrafo 1μl de la solución estándar mediante inyección on-column y se obtienen los cromatogramas y los reportes de integración de picos. Para cada sustancia de referencia y para cada componente se determina la relación de áreas (rsp_i) y la relación de cantidad (amt_i).

$$rsp_i = \left(A_i / A_s \right) \quad (A-1)$$

$$amt_i = \left(W_i / W_s \right) \quad (A-2)$$

Siendo:

A_i = área de la sustancia de referencia.

A_s = área del estándar interno.

W_i = masa de la sustancia de referencia.

W_s = masa del estándar interno.

Se realizan las curvas de calibración para cada componente de referencia (GL, MG, DG y TG) mediante el gráfico de la relación de áreas (rsp_i), en el eje de las ordenadas, “y”, versus la relación de cantidad (amt_i), en el eje de las abscisas, “x”.

$$W_x / W_{is} = a_s * \left(A_x / A_{is} \right) + b_s \quad (A-3)$$

Dónde:

W_x = masa de la sustancia de referencia, mg.

W_{is} = masa del estándar interno, mg.

A_x = área de pico de la sustancia de referencia.

A_{is} = área de pico del estándar interno.

a_x = pendiente de la curva de calibración.

b_x = ordenada al origen de la curva de calibración.

En las Tablas A-3. a) b) c) d) se muestran ñas funciones de calibración obtenidas para GL, MG, DG y TG respectivamente.

Tabla A-3. a) Función de calibración de glicerol libre.

Glicerol libre % GL (m/m)		
	Valor	Error Estándar
Ordenada al origen	-1,72E-04	0,001
Pendiente	0,10229	0,004
R²	0,9999	

Tabla A-3. b) Función de calibración de monoglicéridos.

Monoglicéridos% MG (m/m)		
	Valor	Error Estándar
Ordenada al origen	0,0236	0,017
Pendiente	0,47148	0,014
R²	0,9987	

Tabla A-3. c) Función de calibración de diglicéridos.

Diglicéridos % DG (m/m)		
	Valor	Error Estándar
Ordenada al origen	0,03415	0,011
Pendiente	0,55466	0,023
R²	0,9973	

Tabla A-3. d) Función de calibración de triglicéridos.

Triglicéridos % TG (m/m)		
	Valor	Standard Error
Ordenada al origen	0,07522	0,016
Pendiente	0,92811	0,063
R²	0,9861	

II. Procedimiento de medición.

Se establecen las variables de operación del instrumento a los valores especificados en la Tabla II-4. Se pesan con una precisión de 0,1mg aproximadamente 100mg de muestra directamente en un vial de 10ml y se registra el peso. Usando una micro jeringa se agregan exactamente 100 μ l de cada estándar interno y del derivatizante MSTFA. Se agita y se deja reposar por 20 minutos a temperatura ambiente. Luego se agregan aproximadamente 8ml de n-Heptano al vial y se agita. Se inyecta 1 μ l de la mezcla en la columna mediante la inyección on-column y comienza el análisis. Una vez obtenidos los cromatogramas se identifican los picos mediante sus tiempos de retención y se registran sus áreas. En la Tabla II-5 se observan los tiempos de retención de los diferentes componentes presentes en la muestra.

Tabla A-4. Condiciones de operación.

Inyector		
Inyector on – column		
Tamaño de muestra	1 μ l	
Programa de temperaturas de la columna		
Temperatura inicial	50	Mantener 1 minuto
Rampa 1	15 °C/min hasta 180 °C	
Rampa 2	7° C/min hasta 230 °C	
Rampa 3	30 °C/min hasta 380 °C	Mantener por 10 min.
Detector		
Tipo	Ionización de llama	
Temperatura	380 °C	
Gas Carrier		
Tipo	Hidrógeno	Medido a 50 °C
Velocidad de flujo	3 ml/min	

Tabla A-5. Tiempos de retención relativos aproximados.

Componente	Estándar interno empleado	Tiempo de retención relativo
Glicerina	1	0,85
1,2,4 Butaenotriol		1,00
Estándar interno 1 (Patrón 1)		
Monoglicéridos	Monopalmitin	2
	Monoolein,	2
	Monolinolein,	
Monolinolenin y monostearin		
Tricaprin		1,00
Estándar interno 2 (Patrón 2)		
Diglicéridos	2	1,05-1,09
Triglicéridos	2	1,16-1,31

III. Cálculo y reporte

Una vez obtenidas las áreas de GL, MG, DG, TG, Patrón 1 y Patrón 2 se calculan los porcentajes en masa de dichos componentes mediante las siguientes ecuaciones:

$$G = \left(a_g * \frac{A_g}{A_{is1}} + b_g \right) * W_{is1} * 100/W \quad (A-4)$$

Dónde:

G = porcentaje en masa de glicerina en la muestra.

A_g = área del pico de glicerina.

A_{is1} = área del pico del estándar interno 1.

W_{is1} = peso del estándar interno 1, mg.

W = peso de la muestra, mg.

a_g = pendiente de la función de calibración.

b_g = ordenada al origen de la función de calibración.

$$Gl_i = \left(a_o * \frac{A_{gli}}{A_{is2}} + b_{o1} \right) * W_{is2} * 100/W \quad (A-5)$$

Dónde:

Gl_i = porcentaje en masa de glicéridos individuales en la muestra.

A_{gli} = área de pico de glicéridos individuales.

A_{is2} = área del pico del estándar interno 2.

W_{is2} = peso del estándar interno 2, mg.

W = peso de la muestra, mg.

a_{o1} = pendiente de la función de calibración para mono, di o trioleina.

b_{o1} = ordenada al origen de la función de calibración para mono, di o trioleina.

Calculo de la glicerina total.

$$\text{Glicerina total (GT)} = \text{glicerina libre (GL)} + \text{glicerina combinada (GC)}$$

Donde

$$\text{Glicerina libre (GL)} = \text{glicerina determinada por la ec. II} - 4.$$

$$\text{Glicerina combinada} = \Sigma(Gl_M, Gl_D, Gl_T)$$

$$Gl_M = 0,2591 * \Sigma \% \text{masa de los monogliceridos determinados con la ec. 5}$$

$$Gl_D = 0,1488 * \Sigma \% \text{masa de los digliceridos determinados con la ec. 5}$$

$$Gl_T = 0,1044 * \Sigma \% \text{masa de los trigliceridos determinados con la ec. 5}$$

A.2. Análisis estadísticos del capítulo II

A.2.1. Primer estudio: Análisis del efecto de la Temperatura del evaporador.

A continuación en la Tabla A-6 se muestran las condiciones de las experiencias realizadas y los resultados obtenidos para el Estudio 1. La primera columna indica el número de experiencia, la segunda indica la corriente de la cual proviene, que puede ser alimentación (A), destilado (D) o residuo (R), la tercera y la cuarta indican la TE y la V usadas en la experiencia, las columnas 5 a 10, indican las variables respuesta analizadas.

Tabla A-6: Resultados del estudio 1.

Exp .N°	Corrient e	TE (°C)	V (rpm)	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT	Masa [g]
-	A	-	-	0,0285	0,0589	0,5784	0,0832	0,1385	90,55
1	D	150	450	0,0306	0,0516	0,1460	0,0176	0,0675	71,28
	R	150	450	0,0198	0,4872	5,0287	0,3749	0,9334	4,46
2	D	100	450	0,0256	0,0588	0,4684	0,0532	0,1161	11,11
	R	100	450	0,0007	0,0631	0,5904	0,0736	0,1126	63,32
3	D	70	450	0,0448	0,0608	0,5550	0,0838	0,1519	5,42
	R	70	450	0,0004	0,0705	0,5849	0,0679	0,1128	71,34
4	D	70	450	0,0228	0,0609	0,5251	0,0673	0,1237	5,61
	R	70	450	0,0006	0,0663	0,5831	0,0879	0,1137	73,52
5	D	150	450	0,0201	0,0549	0,2440	0,0233	0,0731	71,93
	R	150	450	0,0047	0,4796	4,4729	0,4921	0,8459	4,13
6	D	100	450	0,0221	0,0593	0,4609	0,0580	0,1120	21,84
	R	100	450	0,0007	0,0681	0,6514	0,0850	0,1241	52,81

Se realiza un análisis exploratorio de los datos, a fin de evaluar la influencia de la temperatura de evaporación en las variables respuesta y establecer un rango de temperaturas apropiado para realizar un diseño de experiencias factorial.

A.2.1.1. Análisis exploratorios de las variables respuesta.

Masa de residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-1) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente masa de residuo (Masa_R).

Medidas resumen

T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	Masa_R [g]	2	72,43	1,54	1,09	71,34	73,52
100,00	Masa_R [g]	2	58,07	7,43	5,26	52,81	63,32
150,00	Masa_R [g]	2	4,30	0,23	0,17	4,13	4,46

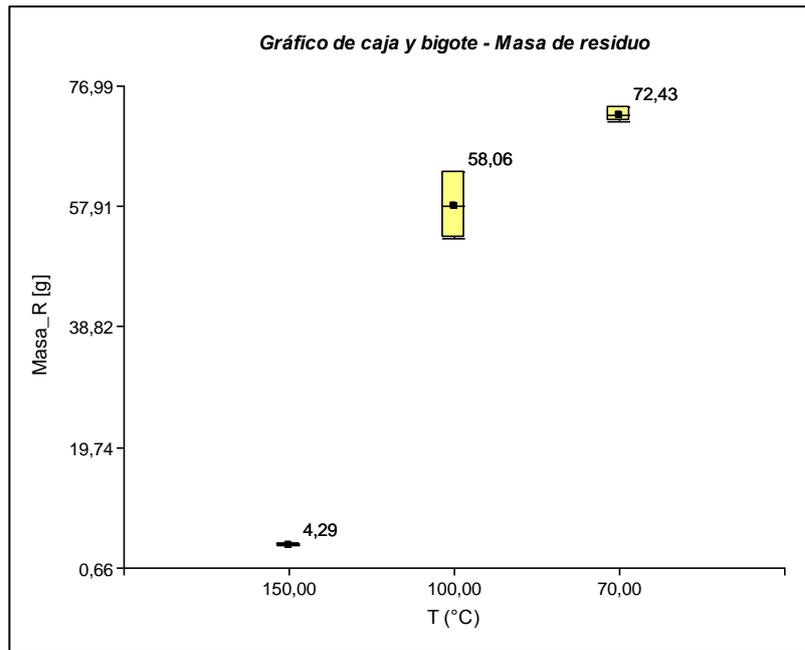


Figura A-1: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.

Se observa que las medias de la variable masa de residuo en los tres niveles de temperatura son significativamente distintas ya que no hay superposición de las gráficas para cada nivel.

Masa de destilado

La masa de destilado (Masa_D) es igual a la masa alimentada menos la masa de residuo, menos la masa perdida en la experiencia, que se considera aproximadamente constante, por lo cual podemos extender las conclusiones de la masa de residuo a la masa de destilado. Es decir, hay diferencias estadísticamente significativas en las medias de la variable dependiente masa de destilado para los tres niveles del factor temperatura del evaporador.

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-2) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente masa de destilado (Masa_D).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	Masa_D [g]	2	5,52	0,13	0,10	5,42	5,61
100,00	Masa_D [g]	2	16,48	7,59	5,37	11,11	21,84
150,00	Masa_D [g]	2	71,61	0,46	0,33	71,28	71,93

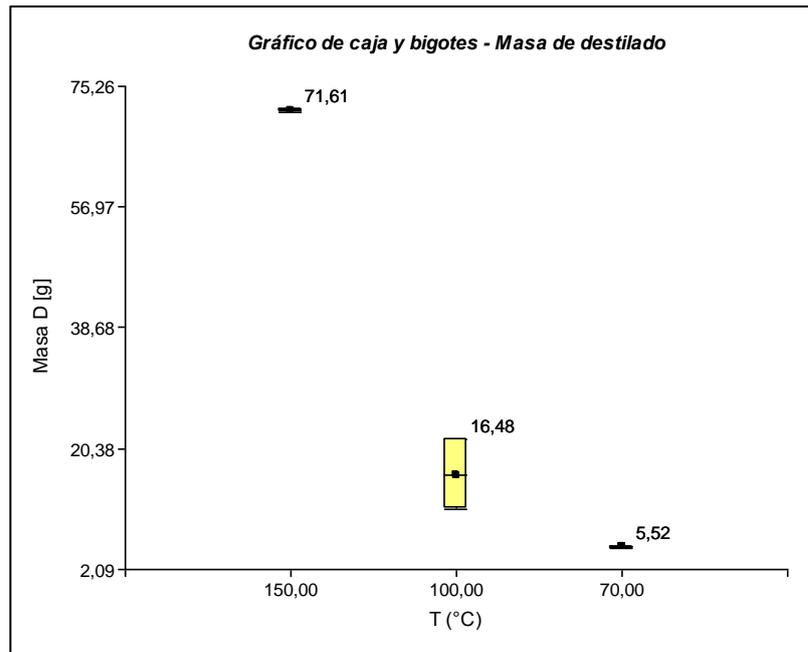


Figura A-2: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.

Concentración de GL en la corriente de residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-3) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de GL en el residuo (%GL).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%GL	2	5,0E-04	1,4E-04	1,0E-04	4,0E-04	6,0E-04
100,00	%GL	2	7,0E-04	0,00	0,00	7,0E-04	7,0E-04
150,00	%GL	2	0,01	0,01	0,01	4,7E-03	0,02

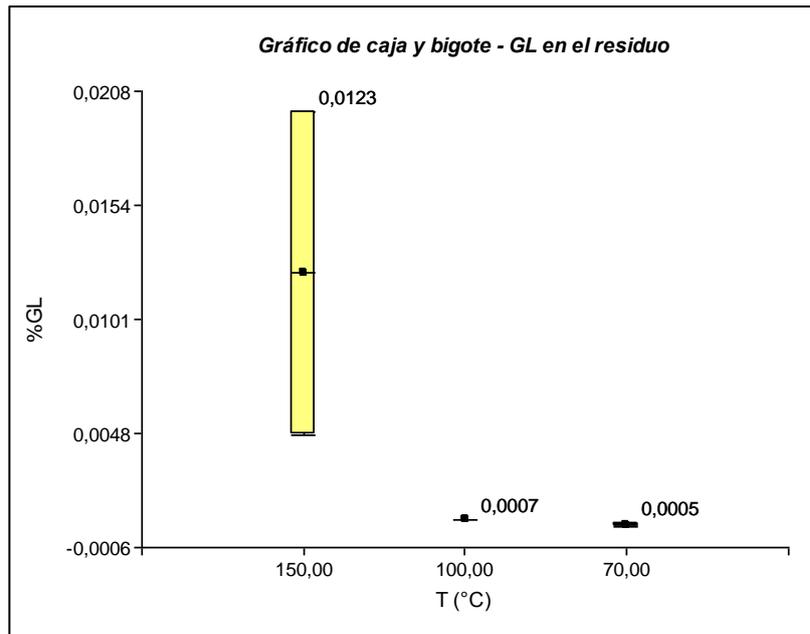


Figura A-3: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de GL en el residuo.

Se observa que hay una alta variabilidad de la concentración de GL a 150 °C. A pesar de esto la media de la concentración de GL en el residuo a 150 °C difiere significativamente de las medias a las temperaturas 100 y 70 °C, las cuales casi no difieren entre sí.

Concentración de MG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-4) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de MG en el residuo (%MG).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%MG	2	0,07	3,0E-03	2,1E-03	0,07	0,07
100,00	%MG	2	0,07	3,6E-03	2,5E-03	0,06	0,07
150,00	%MG	2	0,48	0,01	3,8E-03	0,48	0,49

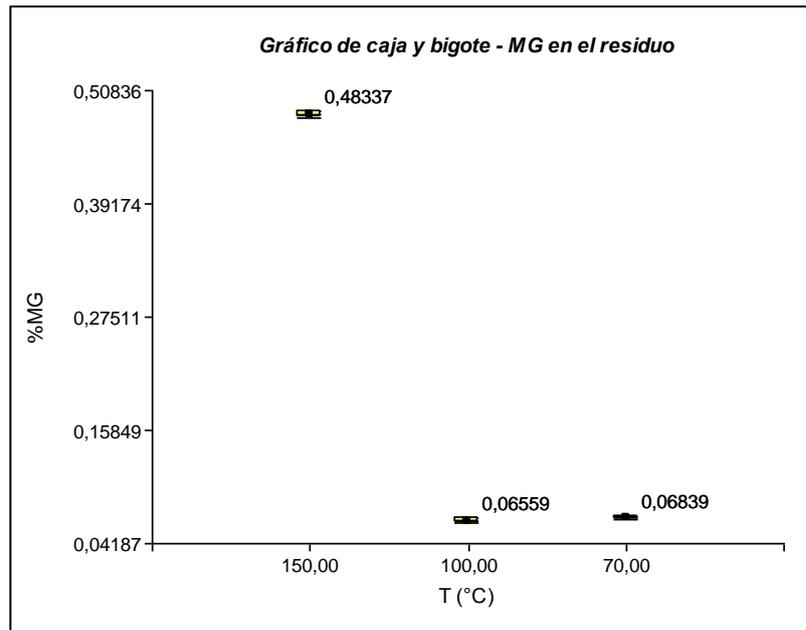


Figura A-4: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el residuo.

Se observa que la variabilidad en los datos a los tres niveles es muy baja. La media de la concentración de MG en la corriente de residuo a 150 °C difiere significativamente de las medias a las temperaturas 100 y 70 °C, los cuales no difieren entre sí.

Concentración de DG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-5) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de DG en el residuo (%DG).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%DG	2	0,58	1,2E-03	8,7E-04	0,58	0,58
100,00	%DG	2	0,62	0,04	0,03	0,59	0,65
150,00	%DG	2	4,75	0,39	0,28	4,47	5,03

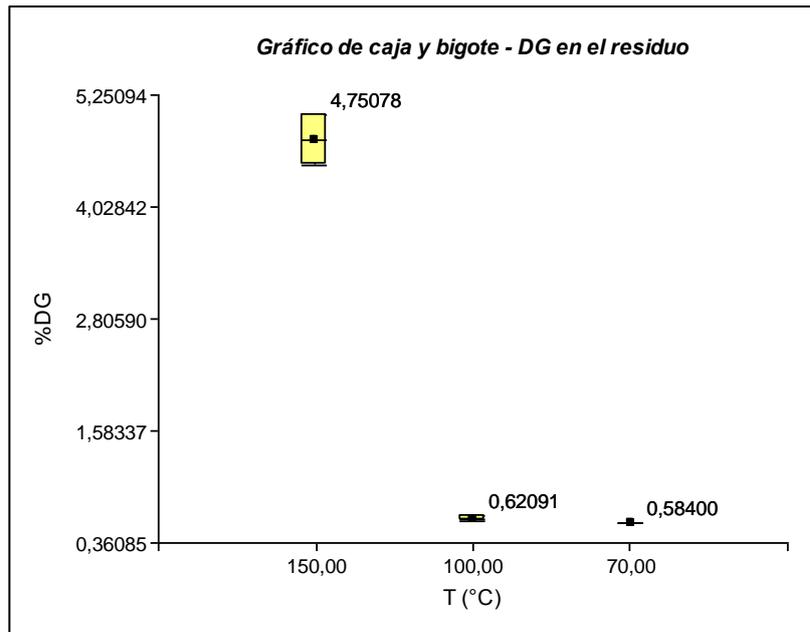


Figura A-5: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el residuo.

La variabilidad de la concentración de TG a 150 °C es mayor que a 100 y 70 °C. La media a 150 °C difiere significativamente de las medias a 100 y 70 °C, las cuales difieren entre sí pero son muy cercanas.

Concentración de TG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-6) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de TG en el residuo (%TG).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%TG	2	0,08	0,01	0,01	0,07	0,09
100,00	%TG	2	0,08	0,01	0,01	0,07	0,08
150,00	%TG	2	0,43	0,08	0,06	0,37	0,49

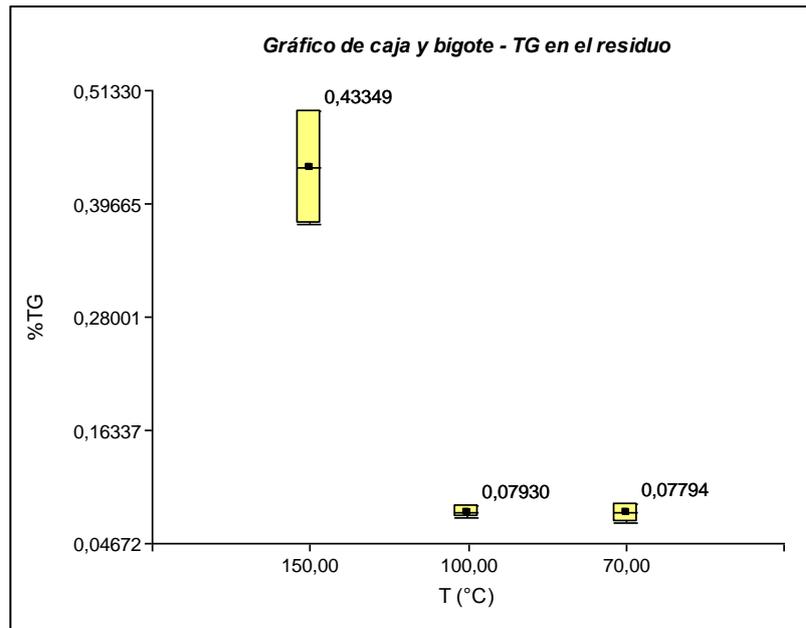


Figura A-6: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.

La variabilidad de la concentración de TG a 150 °C es bastante mayor que a 100 y 70 °C. La media a 150 °C difiere significativamente de las medias a las temperaturas 100 y 70 °C, los cuales no difieren entre sí.

Concentración de GL en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-7) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de GL en el destilado (%GL).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%GL	2	0,03	0,02	0,01	0,02	0,04
100,00	%GL	2	0,02	2,5E-03	1,8E-03	0,02	0,03
150,00	%GL	2	0,03	0,01	0,01	0,02	0,03

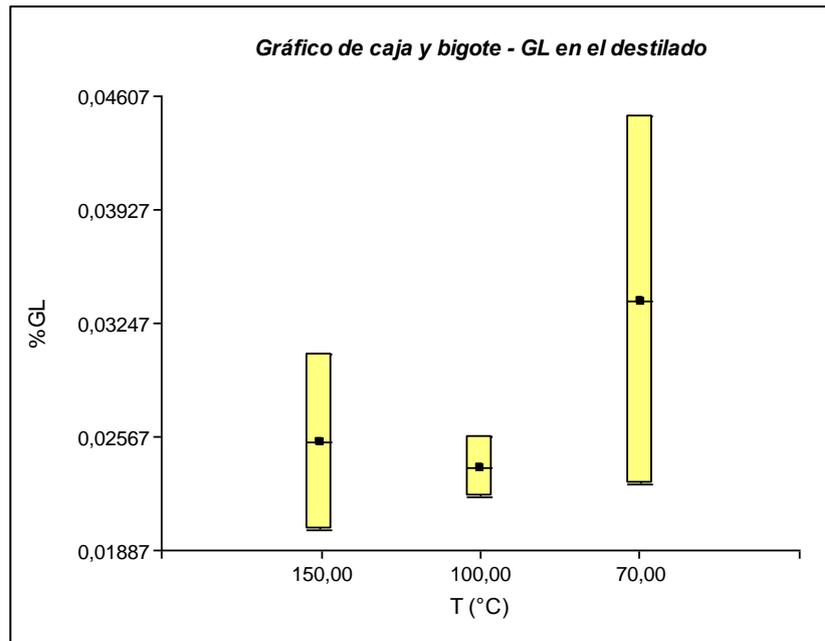


Figura A-7: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el destilado.

Se observa que los gráficos de caja y bigote para los tres niveles de temperatura se superponen, por lo cual no se evidencia un efecto de la temperatura en la concentración de GL en el destilado.

Concentración de MG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-8) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de MG en el destilado (%MG).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%MG	2	0,06	7,1E-05	5,0E-05	0,06	0,06
100,00	%MG	2	0,06	3,8E-04	2,7E-04	0,06	0,06
150,00	%MG	2	0,05	2,3E-03	1,7E-03	0,05	0,05

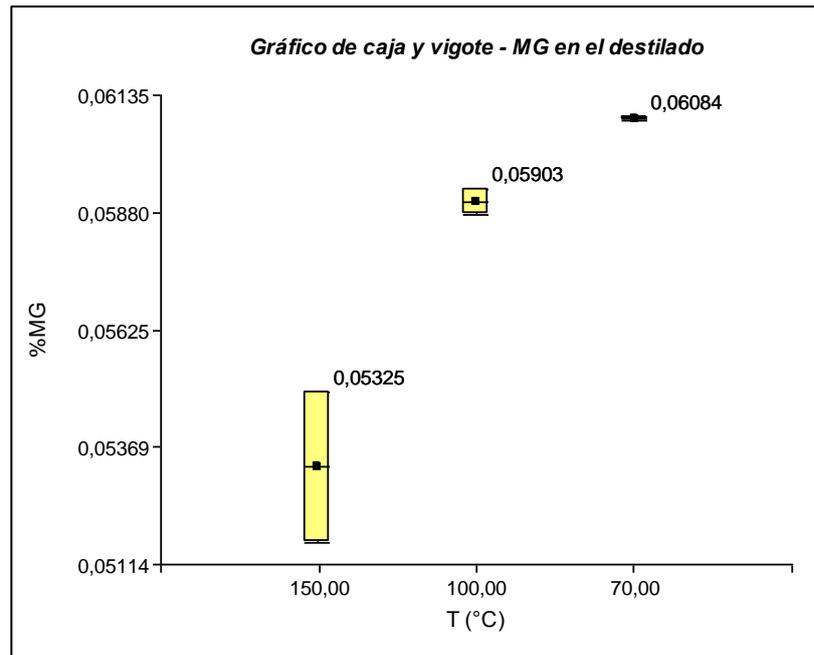


Figura A-8: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el destilado.

Se observa que con el aumento de temperatura la concentración de MG en el destilado disminuye. Pareciera que debería ser al revés, ya que al aumentar la T los componentes más pesados comienzan a evaporarse con más facilidad pasando a la corriente de destilado. La tendencia observada en este caso, puede atribuirse a que si bien el contenido total de MG en el destilado aumenta con la temperatura también aumenta la masa de destilado, lo cual genera un efecto de dilución provocando que la concentración %p/p de DG disminuya.

Concentración de DG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-9) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de DG en el destilado (%DG).

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
70,00	%DG	2	0,54	0,02	0,01	0,53	0,55
100,00	%DG	2	0,46	0,01	3,8E-03	0,46	0,47
150,00	%DG	2	0,19	0,07	0,05	0,15	0,24

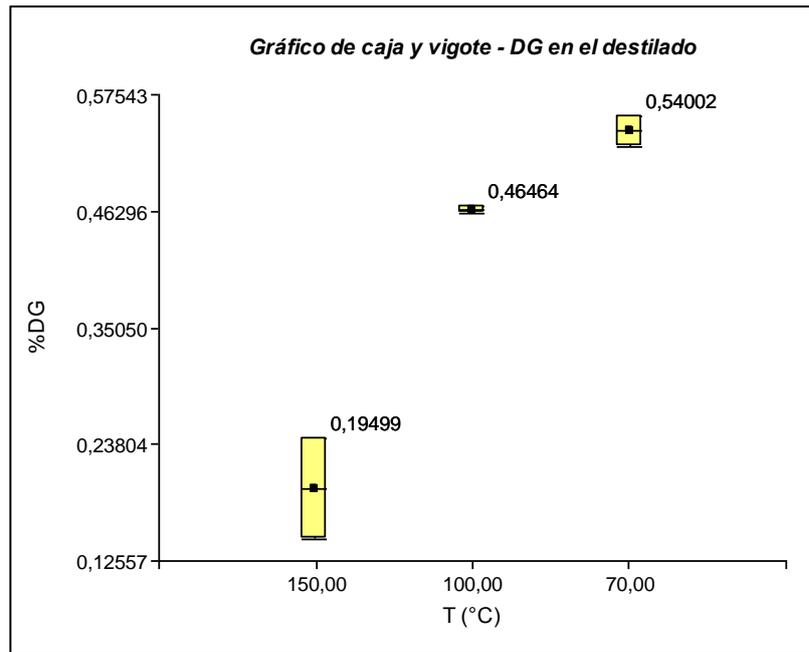


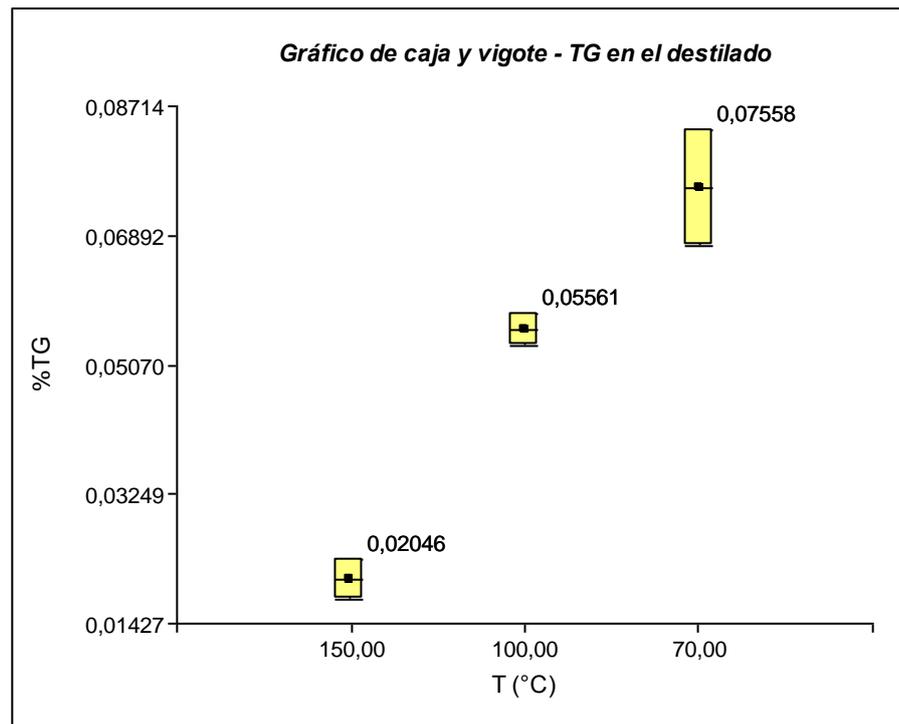
Figura A-9: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el destilado.

Se observa que con el aumento de temperatura la concentración de DG en el destilado disminuye, el efecto es el mismo que se explicó para los MG.

Concentración de TG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-10) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente TG en el destilado.

Medidas resumen							
T (°C)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
150,00	%TG	2	0,02	4,1E-03	2,9E-03	0,02	0,02
100,00	%TG	2	0,06	3,3E-03	2,4E-03	0,05	0,06
70,00	%TG	2	0,08	0,01	0,01	0,07	0,08



FiguraA-10: Gráfico de caja y bigote de la variable TG en el destilado.

Se observa que con el aumento de temperatura la concentración de TG en el destilado disminuye, el efecto es el mismo que se explicó para los MG.

A.2.2. Segundo estudio: Análisis del efecto de la Velocidad de agitación

A continuación en la Tabla A-7 se muestran las condiciones de las experiencias realizadas y los resultados obtenidos para el segundo set de experiencias.

Tabla A-7: Resultados del estudio 2.

Exp. N°	Corriente	V (rpm)	T(°C)	%GL	%MG	%DG	%TG	%GT	Masa [g]
-	A	-	-	0,0248	0,0653	0,4298	0,0347	0,1093	86,14
1	D	240	70	0,0322	0,0499	0,2838	0,0367	0,0911	1,23
	R	240	70	0,0007	0,0714	0,4281	0,0308	0,0861	74,82
2	D	630	70	0,0158	0,0630	0,4017	0,0318	0,0952	9,38
	R	630	70	0,0009	0,0661	0,4409	0,0354	0,0874	68,63
3	D	240	70	0,0267	0,0598	0,3360	0,0335	0,0957	1,16
	R	240	70	0,0005	0,0669	0,4301	0,0334	0,0853	75,44

4	D	450	70	0,0161	0,0464	0,3946	0,0348	0,0905	7,76
	R	450	70	0,0004	0,0363	0,4429	0,0354	0,0793	70,70
5	D	450	70	0,0204	0,0414	0,5314	0,0311	0,1134	8,48
	R	450	70	0,0009	0,0434	0,5797	0,0281	0,1013	67,55
6	D	630	70	0,0159	0,0664	0,4077	0,0310	0,0969	10,85
	R	630	70	0,0003	0,0486	0,4344	0,0283	0,0805	66,73

Se realiza un análisis exploratorio de los datos, a fin de evaluar la influencia de la velocidad de agitación en las variables respuesta y establecer un rango de velocidades apropiado para realizar un diseño de experiencias factorial.

A.2.2.1. Análisis exploratorios de las variables respuesta.

Masa de residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-11) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente Masa de residuo (Masa_R).

Medidas resumen

V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	Masa_R [g]	2	75,13	0,44	0,31	74,82	75,44
450	Masa_R [g]	2	69,13	2,23	1,58	67,55	70,70
630	Masa_R [g]	2	67,68	1,34	0,95	66,73	68,63

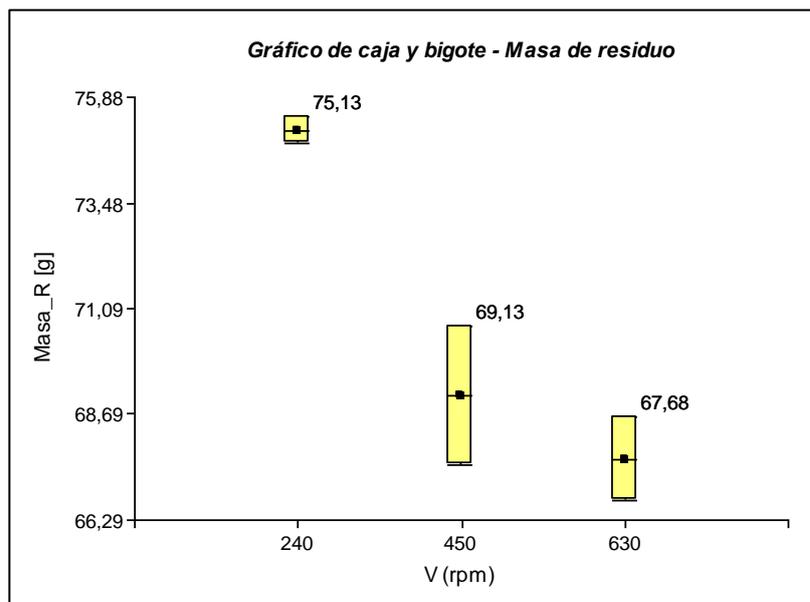


Figura A-11: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de residuo.

Se observa que la velocidad de agitación tiene una influencia significativa en la masa de residuo. El nivel de 240rpm se diferencia claramente de los otros dos, cuya diferencia no puede ser verificada solo con este análisis. La mayor cantidad de masa de residuo se obtiene a la menor velocidad de agitación.

Masa de destilado

La masa de destilado (Masa_D) es igual a la masa alimentada menos la masa de residuo, menos la masa perdida en la experiencia, que se considera aproximadamente constante, por lo cual podemos extender las conclusiones de la masa de residuo a la masa de destilado. Es decir, hay diferencias estadísticamente significativas en las medias de la variable dependiente masa de destilado para el nivel 240rpm respecto a los otros dos.

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-12) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente Masa de destilado (Masa_D).

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	Masa_D [g]	2	1,20	0,05	0,04	1,16	1,23
450	Masa_D [g]	2	8,12	0,51	0,36	7,76	8,48
630	Masa D [g]	2	10,12	1,04	0,73	9,38	10,85

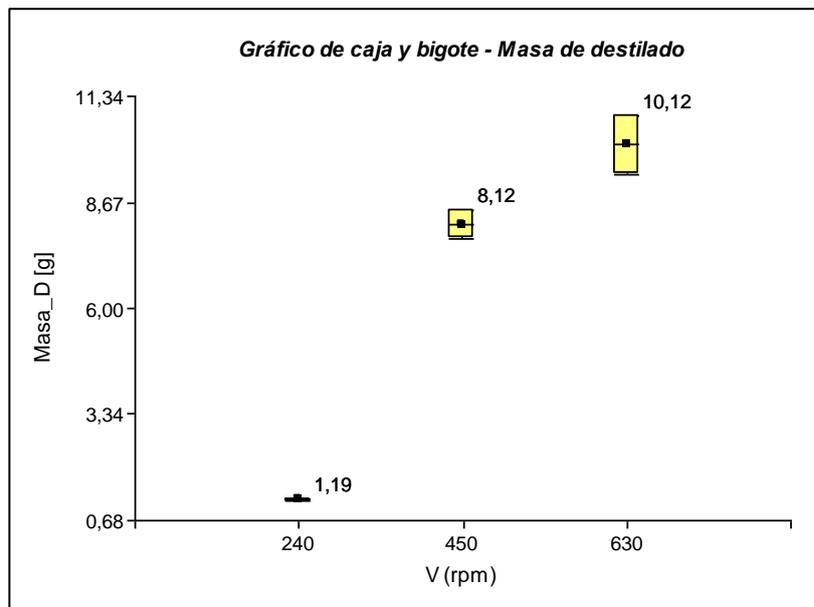


Figura A-12: Gráfico de caja y bigote de la variable masa de destilado.

En este caso la diferencia entre los niveles 450 rpm y 630 rpm se ve más claramente. La menor cantidad de masa de destilado se obtiene a la menor velocidad de agitación.

Concentración de GL en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-13) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de GL en el residuo (%GL).

Medidas resumen						
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	Mín	Máx
240	%GL	2	6,0E-04	1,4E-04	5,0E-04	7,0E-04
450	%GL	2	6,5E-04	3,5E-04	4,0E-04	9,0E-04
630	%GL	2	6,0E-04	4,2E-04	3,0E-04	9,0E-04

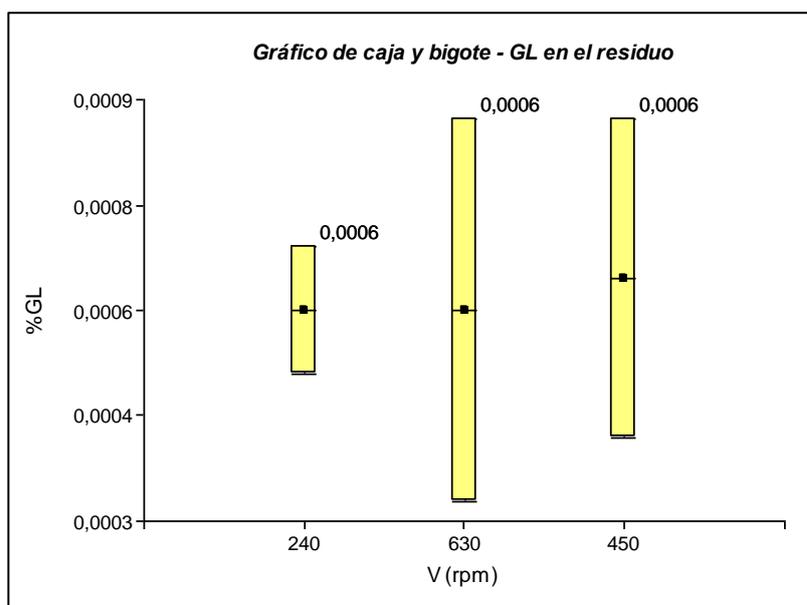


Figura A-13: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el residuo.

No se evidencian diferencias significativas de la concentración de GL en los tres niveles de la velocidad de agitación, esto puede deberse a que las concentraciones son del orden de 6×10^{-4} % p/p, valor que se encuentra muy por debajo del límite de detección de la técnica oficial empleada en la medición, cuyo rango de detección va desde 0,005 hasta 0,05% p/p.

Concentración de MG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-14) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de MG en el residuo (%MG).

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%MG	2	0,07	3,2E-03	2,3E-03	0,07	0,07
450	%MG	2	0,04	0,01	3,6E-03	0,04	0,04
630	%MG	2	0,06	0,01	0,01	0,05	0,07

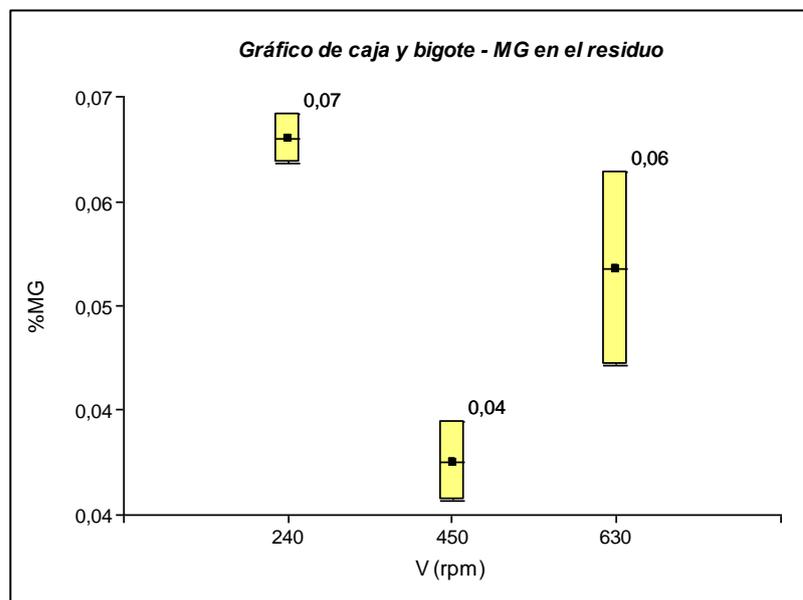


Figura A-14: Gráfico de caja y bigote de la variable MG en el residuo.

No se observa un patrón que indique que la variable V afecte significativamente a la concentración de MG en el residuo.

Concentración de DG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-15) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente DG en el residuo.

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%DG	2	0,43	1,4E-03	1,0E-03	0,43	0,43
450	%DG	2	0,51	0,10	0,07	0,44	0,58
630	%DG	2	0,44	4,6E-03	3,3E-03	0,43	0,44

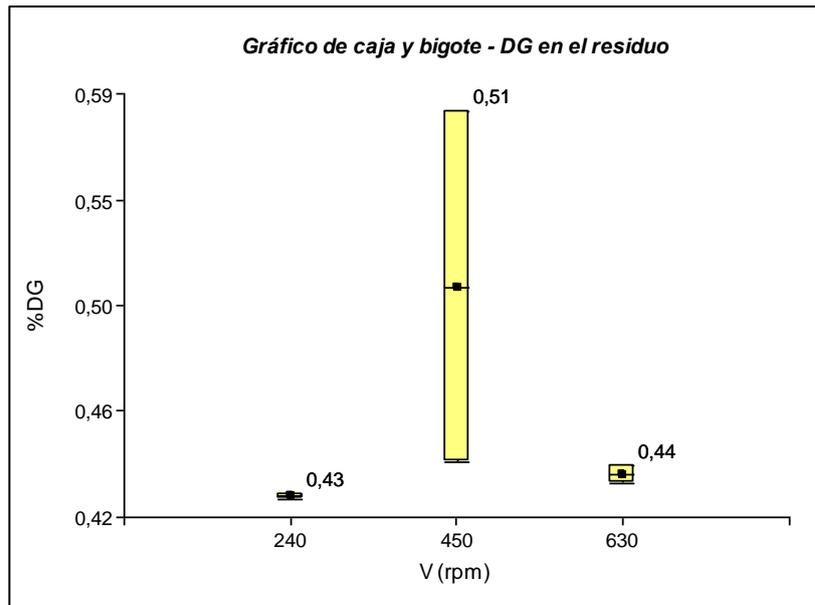


Figura A-15: Gráfico de caja y bigote de la variable DG en el residuo.

No se observa un patrón que indique que la variable V afecte significativamente a la concentración de DG en el residuo.

Concentración de TG en el residuo

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-16) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de TG en el residuo (%TG).

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%TG	2	0,03	1,8E-03	1,3E-03	0,03	0,03
450	%TG	2	0,03	0,01	3,7E-03	0,03	0,04
630	%TG	2	0,03	0,01	3,6E-03	0,03	0,04

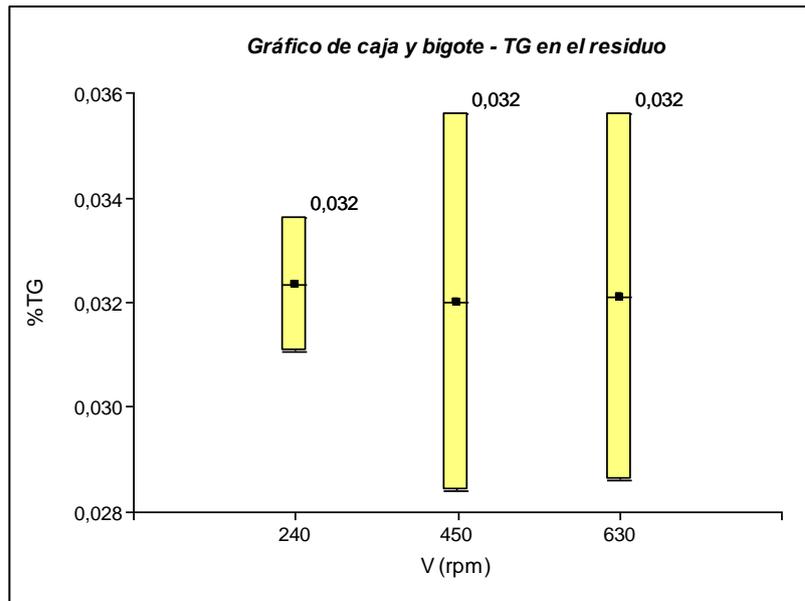


Figura A-16: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el residuo.

No se observa un patrón que indique que la variable V afecte significativamente a la concentración de TG en el residuo.

Concentración de GL en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-17) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente GL en el destilado.

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%GL	2	0,03	3,9E-03	2,8E-03	0,03	0,03
450	%GL	2	0,02	3,0E-03	2,2E-03	0,02	0,02
630	%GL	2	0,02	7,1E-05	5,0E-05	0,02	0,02

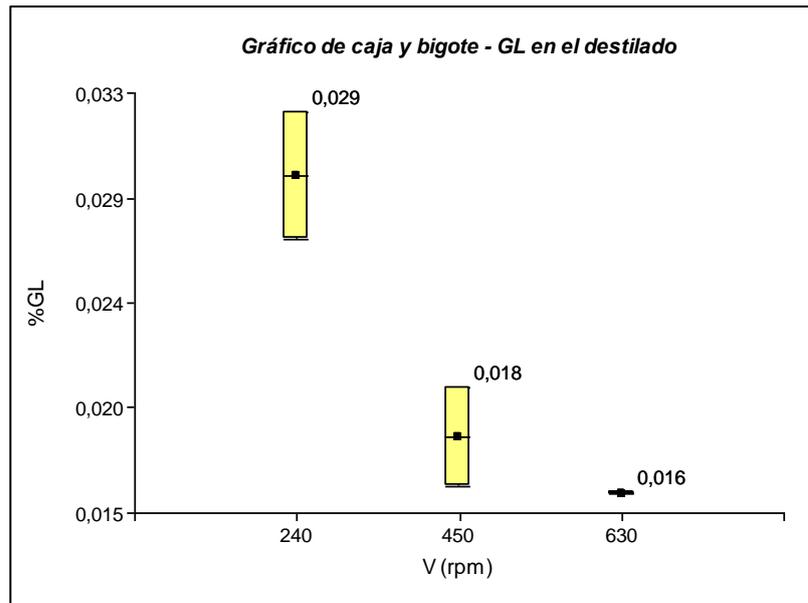


Figura A-17: Gráfico de caja y bigote de la variable GL en el destilado.

Se observa que a la menor velocidad de agitación se obtiene la mayor concentración de GL en el destilado.

Concentración de MG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-18) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente MG en el destilado.

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%MG	2	0,05	0,01	5,0E-03	0,05	0,06
450	%MG	2	0,04	3,5E-03	2,5E-03	0,04	0,05
630	%MG	2	0,06	2,4E-03	1,7E-03	0,06	0,07

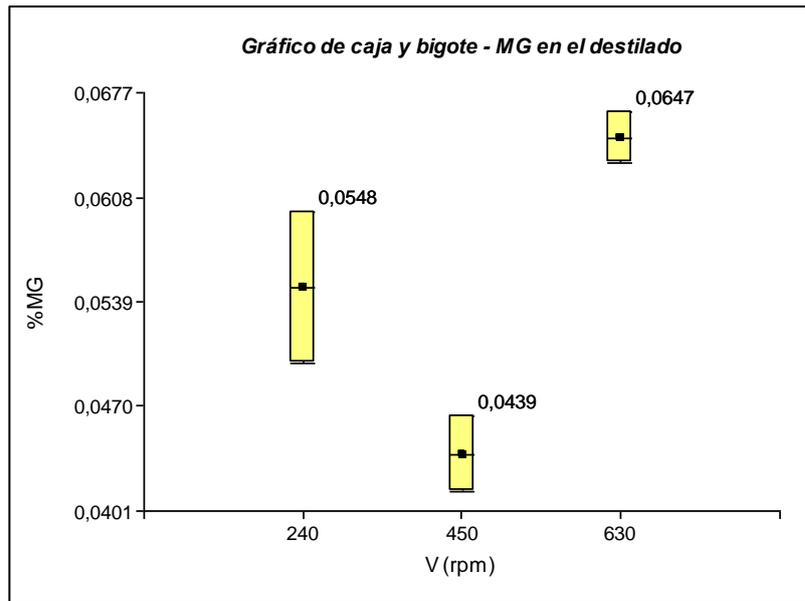


Figura A-18: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de MG en el destilado.

No se observa un patrón que indique que la variable V afecte significativamente a la concentración de MG en el destilado.

Concentración de DG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-19) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de DG en el destilado.

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%DG	2	0,31	0,04	0,03	0,28	0,34
450	%DG	2	0,46	0,10	0,07	0,39	0,53
630	%DG	2	0,40	4,2E-03	3,0E-03	0,40	0,41

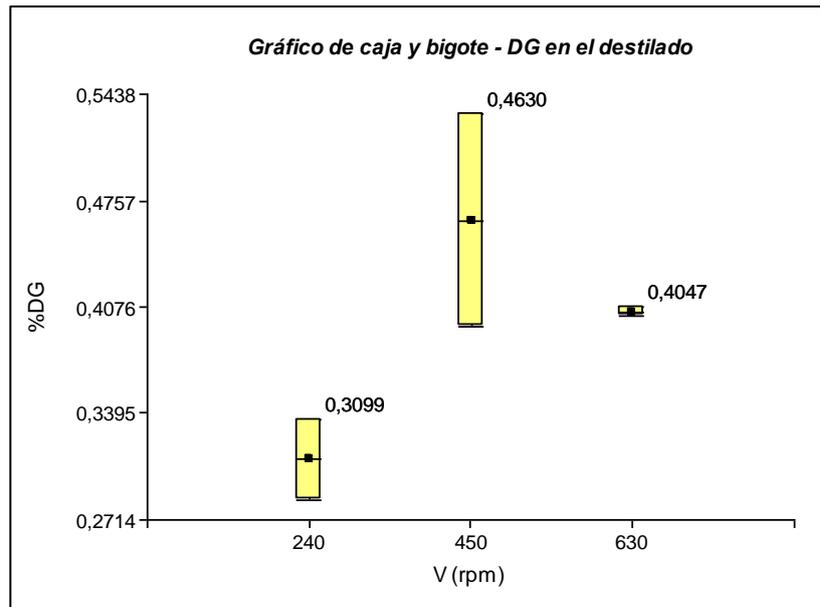


Figura A-19: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de DG en el destilado.

No se observa un patrón que indique que la variable V afecte significativamente a la concentración de MG en el destilado.

Concentración de TG en el destilado

A continuación se muestran las medidas de resumen y el gráfico de caja y bigote (Figura A-20) obtenidos en InfoStat para la variable dependiente concentración de TG en el destilado.

Medidas resumen							
V (rpm)	Variable	n	Media	D.E.	E.E.	Mín	Máx
240	%TG	2	0,04	2,3E-03	1,6E-03	0,03	0,04
450	%TG	2	0,03	2,6E-03	1,9E-03	0,03	0,03
630	%TG	2	0,03	5,7E-04	4,0E-04	0,03	0,03

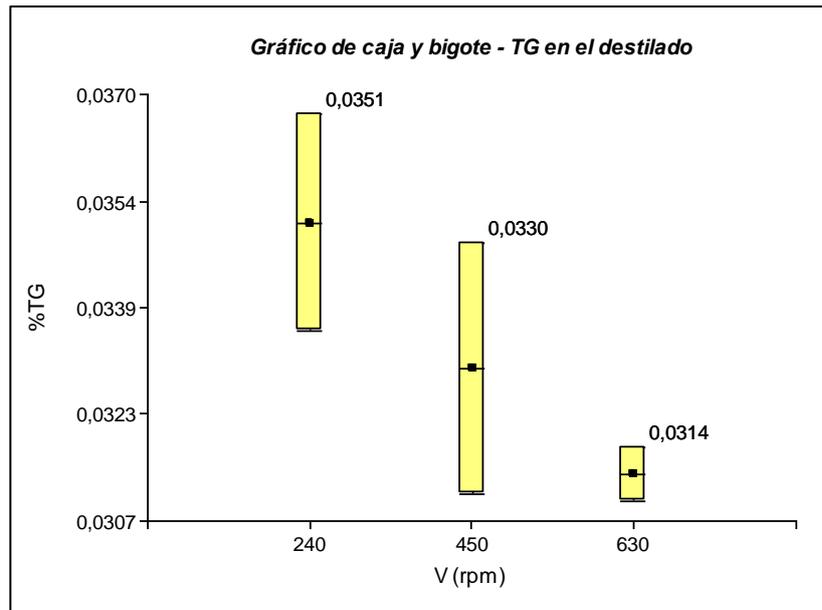


Figura A-20: Gráfico de caja y bigote de la variable concentración de TG en el destilado.

No se observan evidencias que indiquen que la variable V afecte significativamente a la concentración de TG en el destilado.

A.2.3. Tercer estudio: Análisis mediante diseño factorial de dos factores**A.2.3.1. Verificación de supuestos y Análisis de la Varianza**

Variable dependiente: Masa de residuo

A continuación, en la Tabla A-8 se muestran los valores de los residuos (RDUO), residuos absolutos (RABS) y los predichos (PRED) del ANOVA clásico realizado para la variable independiente masa de residuo (Masa_R). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-8: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: Masa de residuo.

Orden	T (°C)	V (rpm)	Masa_R [g]	RDUO Masa_R	RABS Masa_R	PRED Masa_R
1	100	1	57,31	-3,0333	3,0333	60,3433
2	70	2	71,35	-0,0850	0,0850	71,4350
3	100	1	61,33	0,9867	0,9867	60,3433
4	150	2	4,69	0,1800	0,1800	4,5100
5	70	1	74,89	0,1700	0,1700	74,7200
6	150	1	6,35	0,3500	0,3500	6,0000
7	70	2	71,52	0,0850	0,0850	71,4350
8	150	1	5,65	-0,3500	0,3500	6,0000
9	150	2	4,33	-0,1800	0,1800	4,5100
10	100	2	31,05	-0,5100	0,5100	31,5600
11	100	2	32,07	0,5100	0,5100	31,5600
12	100	1	62,39	2,0467	2,0467	60,3433
13	70	1	74,55	-0,1700	0,1700	74,7200

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-21 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

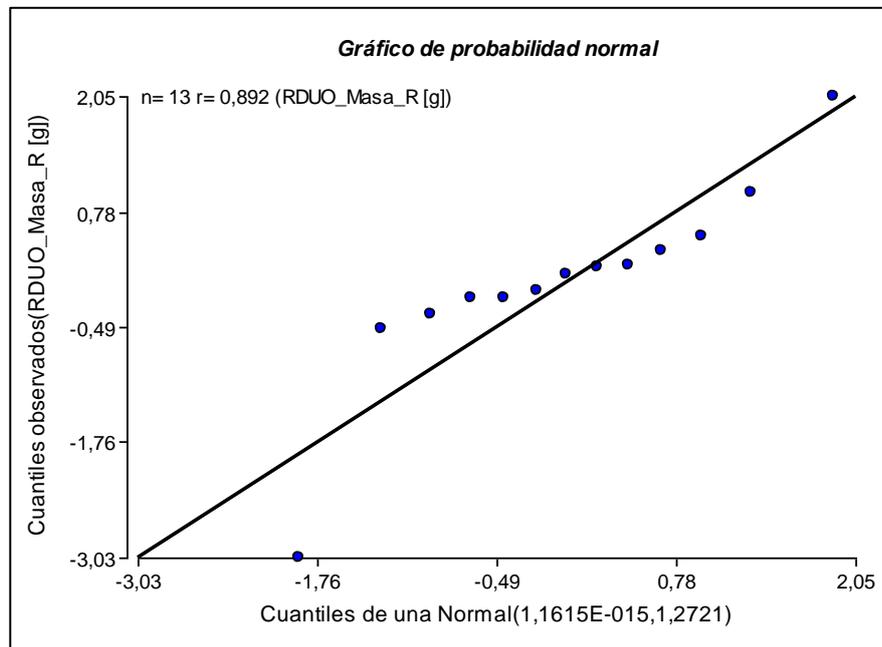


Figura A-21. Gráfico de probabilidad normal. Variable: Masa de residuo.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)					
Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO Masa [g]	13	0,00	1,13	0,88	0,1323

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,1323, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-22 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

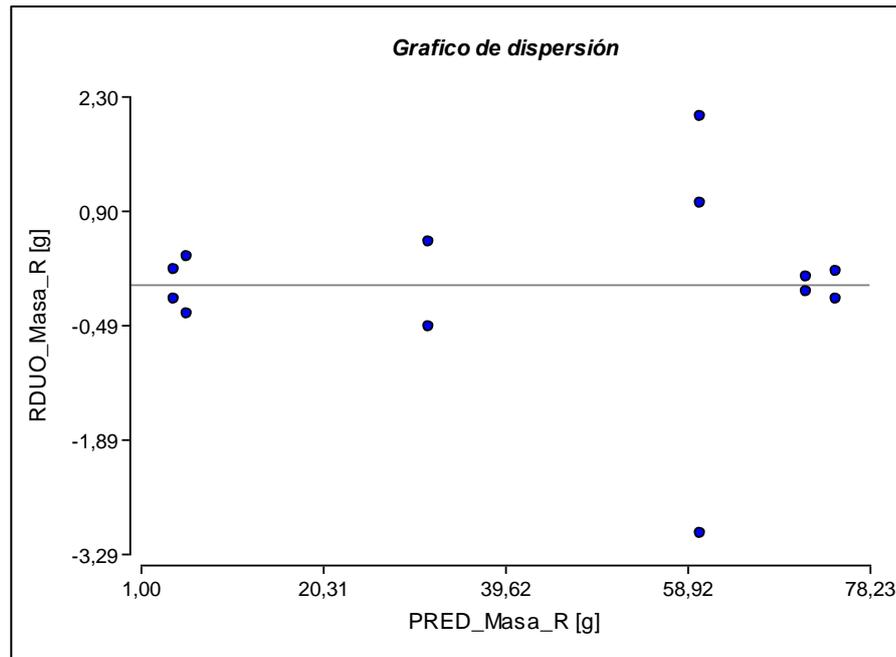


Figura A-22. Gráfico de dispersión. Variable: Masa de residuo.

En el gráfico de residuos versus predichos no se observa ninguna estructura o patrón, por lo cual al parecer se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS Masa [g]	13	0,63	0,50	94,14

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	5,96	3	1,99	5,06	0,0253
T (°C)	4,11	2	2,06	5,23	0,0311
V (rpm)	1,34	1	1,34	3,41	0,0980
Error	3,54	9	0,39		
Total	9,50	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,0253 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados

mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-23 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

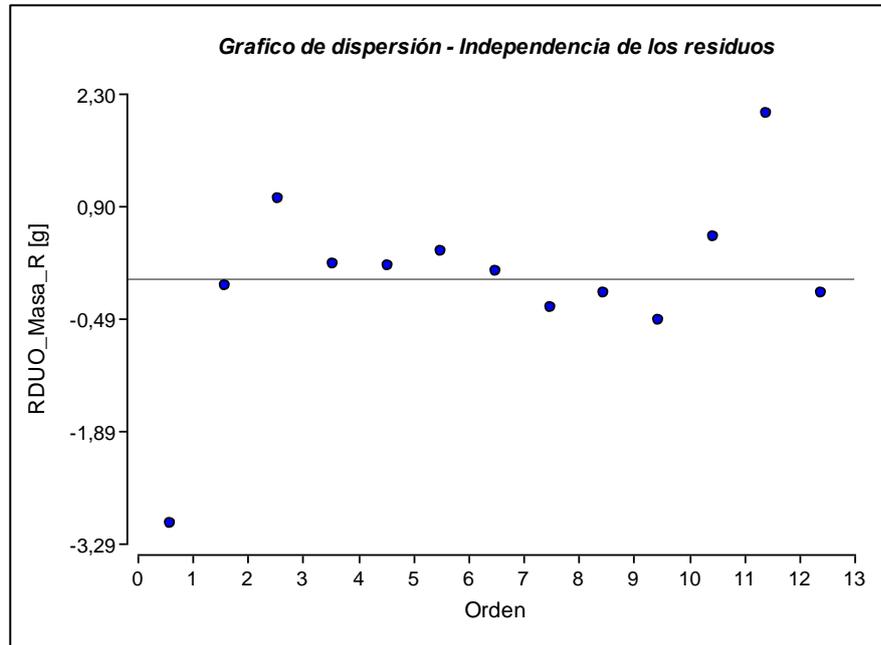


Figura A-23. Gráfico de dispersión. Variable: Masa de residuo.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

Variable dependiente: Concentración de GL en el residuo (GL_R)

A continuación en la Tabla A-9 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de GL en el residuo (GL_R). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG):

Tabla A-9: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de GL en el residuo.

Orden	T (°C)	V (rpm)	%GL_R	RDUO GL_R	RABS _GL_R	PRED _GL_R
1	100	1	0,0031	-0,0010	0,001	0,0041
2	70	2	0,0039	0,0002	0,0002	0,0037
3	100	1	0,0036	-0,0005	0,0005	0,0041
4	150	2	0,0225	0,0006	0,0006	0,0219
5	70	1	0,0046	-0,0003	0,0003	0,0049
6	150	1	0,0572	0,0081	0,0081	0,0491
7	70	2	0,0035	-0,0002	0,0002	0,0037
8	150	1	0,041	-0,0081	0,0081	0,0491
9	150	2	0,0213	-0,0006	0,0006	0,0219
10	100	2	0,0037	-0,0014	0,0014	0,0051
11	100	2	0,0065	0,0014	0,0014	0,0051
12	100	1	0,0056	0,0015	0,0015	0,0041
13	70	1	0,0052	0,0003	0,0003	0,0049

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-24 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

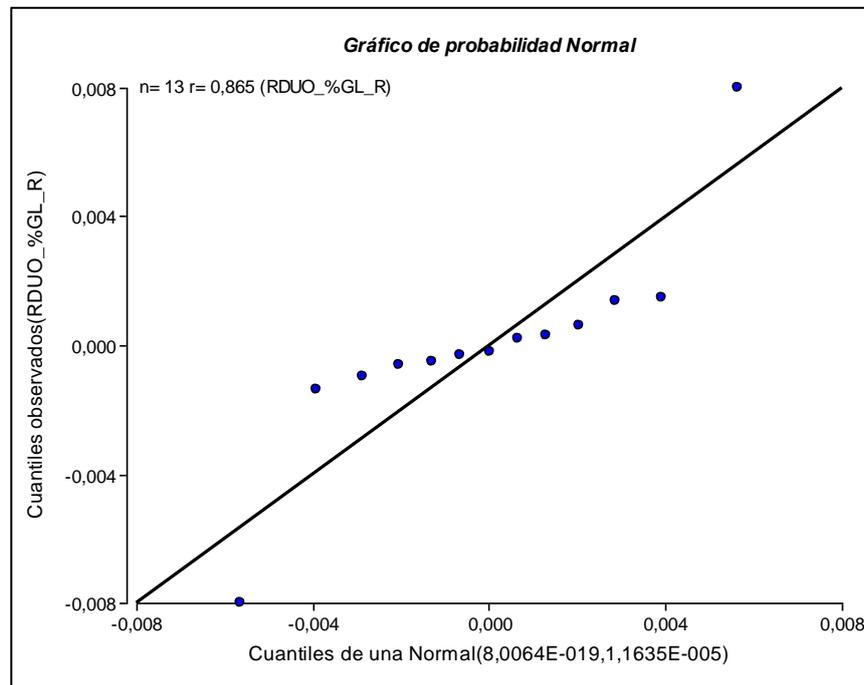


Figura A-24. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de GL en el residuo.

El gráfico muestra desviaciones moderadas de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal, debido a que el ANOVA clásico es robusto respecto al supuesto de normalidad es probable que las desviaciones no sean significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Para verificar se realiza la prueba de Shapiro-Wilks; el software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)					
Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO GL R	13	0,00	3,4E-03	0,85	0,0533

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,0533, mayor al nivel de significancia 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

3- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-25 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

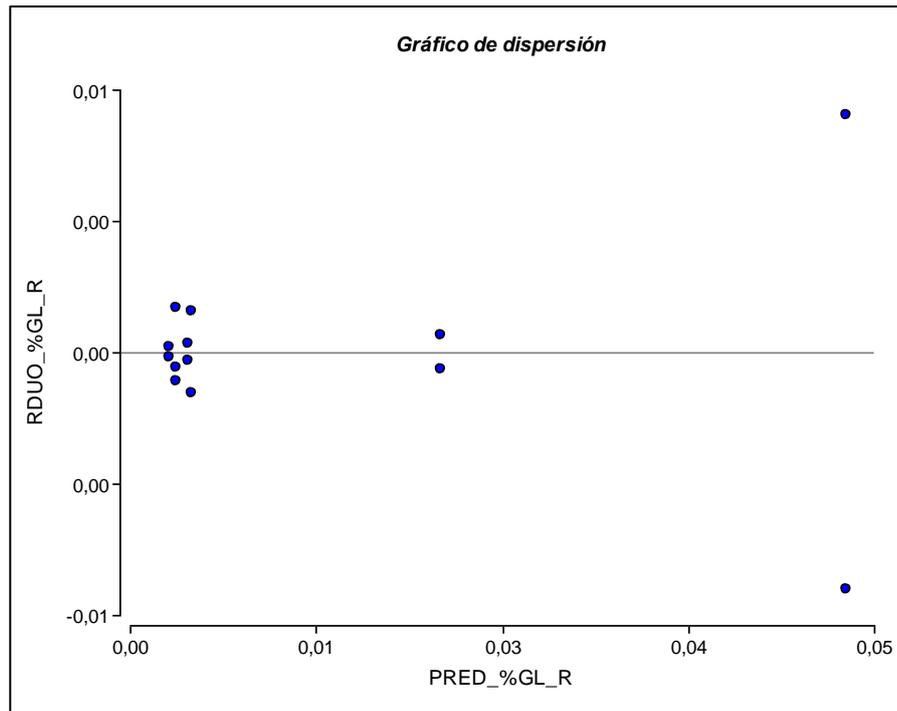


Figura A-25. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el residuo.

Al parecer el gráfico de residuos versus predichos no presenta estructura o patrón, por lo cual se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS %GL R	13	0,57	0,42	114,81

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	5,3E-05	3	1,8E-05	3,90	0,0488
T (°C)	3,9E-05	2	2,0E-05	4,30	0,0489
V (rpm)	1,6E-05	1	1,6E-05	3,47	0,0955
Error	4,1E-05	9	4,6E-06		
Total	9,5E-05	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,0488 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

4- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-26 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

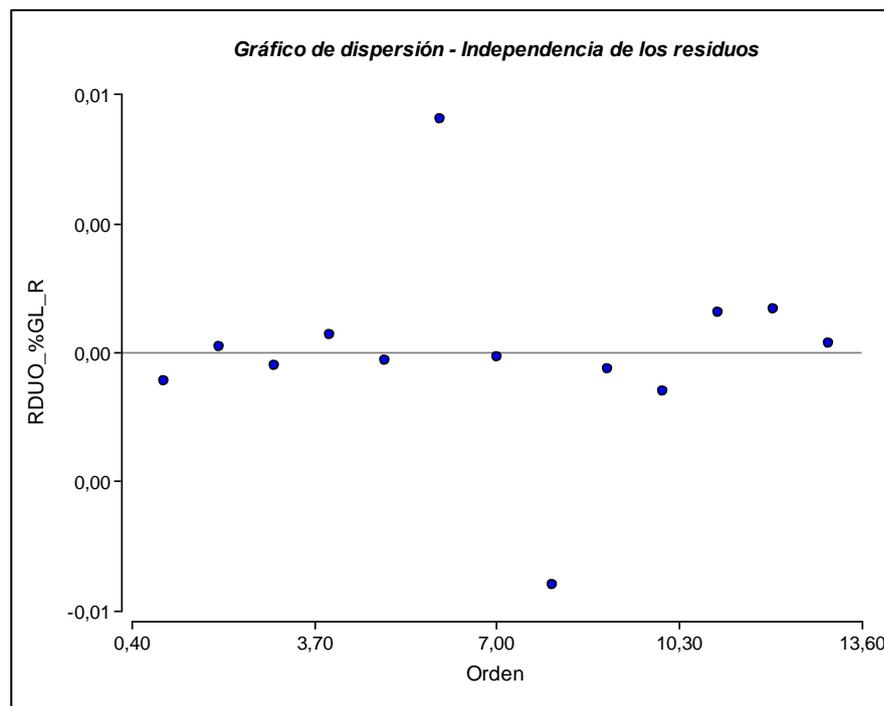


Figura A-26. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el residuo.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico basado en el MLG. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

Variable dependiente: Concentración de MG en el residuo (MG_R)

A continuación en la Tabla A-10 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de MG en el residuo (MG_R). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-10: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de MG en el residuo.

Orden	T (°C)	V (rpm)	MG_R	RDUO _MG_R	RABS _MG_R	PRED _MG_R
1	100	240	0,067	-0,0015	0,0015	0,0685
2	70	630	0,0661	-0,0028	0,0028	0,0689
3	100	240	0,0669	-0,0016	0,0016	0,0685
4	150	630	0,7977	0,0478	0,0478	0,7499
5	70	240	0,0664	-0,0005	0,0005	0,0669
6	150	240	1,2221	0,1061	0,1061	1,1160
7	70	630	0,0718	0,0029	0,0029	0,0689
8	150	240	1,0098	-0,1061	0,1061	1,1160
9	150	630	0,702	-0,0478	0,0478	0,7499
10	100	630	0,0714	-0,0003	0,0003	0,0717
11	100	630	0,0719	0,0002	0,0002	0,0717
12	100	240	0,0716	0,0031	0,0031	0,0685
13	70	240	0,0673	0,0004	0,0004	0,0669

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-27 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

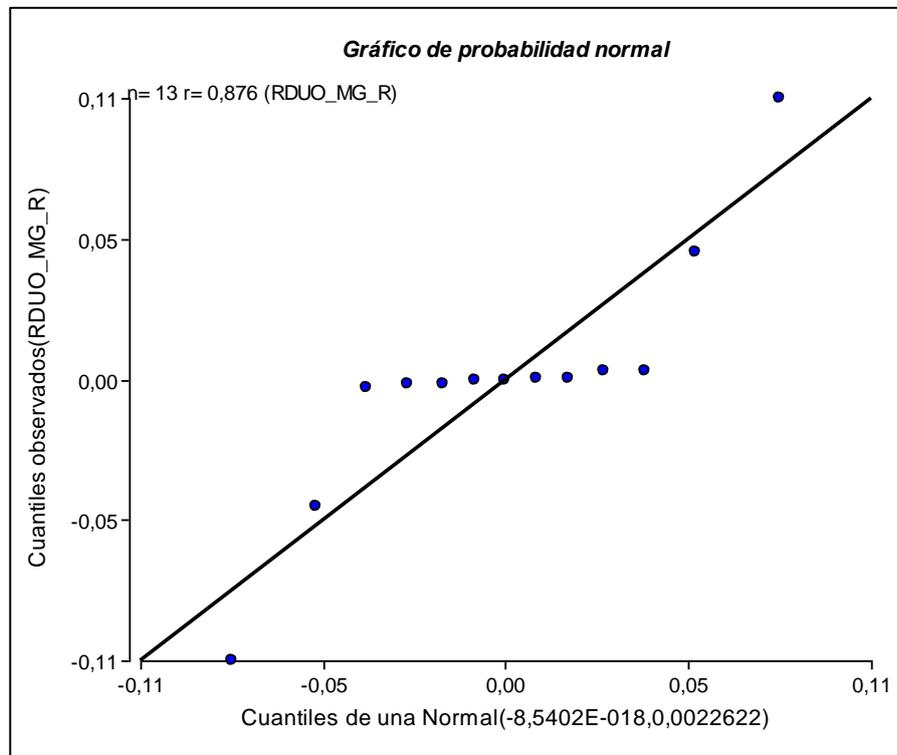


Figura A-27. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de MG en el residuo.

El gráfico muestra desviaciones moderadas de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal, debido a que el ANOVA clásico es robusto respecto al supuesto de normalidad es probable que las desviaciones no sean significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Para verificar se realiza la prueba de Shapiro-Wilks; el software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO MG R	13	0,00	0,05	0,85	0,0509

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,0509, mayor al nivel de significancia 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

4- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-28 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

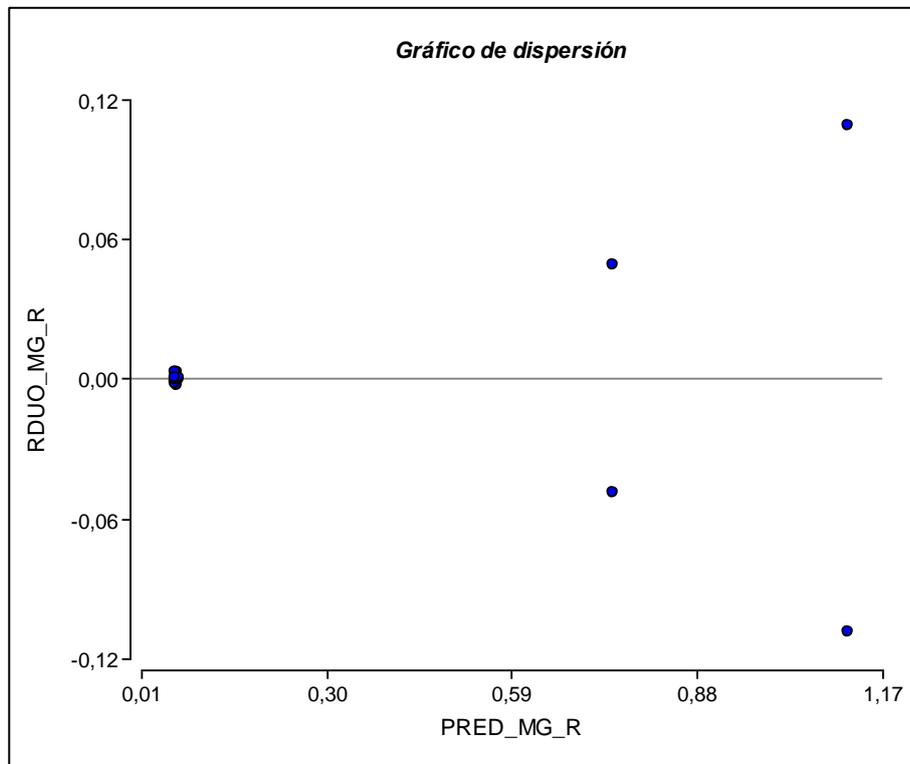


Figura A-28. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el residuo.

El gráfico de residuos versus predichos presenta estructura en forma de cono, por lo cual no se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
RABS MG R	13	0,88	0,84	65,46	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,02	3	0,01	21,45	0,0002
T (°C)	0,02	2	0,01	30,91	0,0001
V (rpm)	1,1E-03	1	1,1E-03	4,03	0,0757
Error	2,4E-03	9	2,6E-04		
Total	0,02	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,0002 que es menor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores no son homogéneas.

5- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-29 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

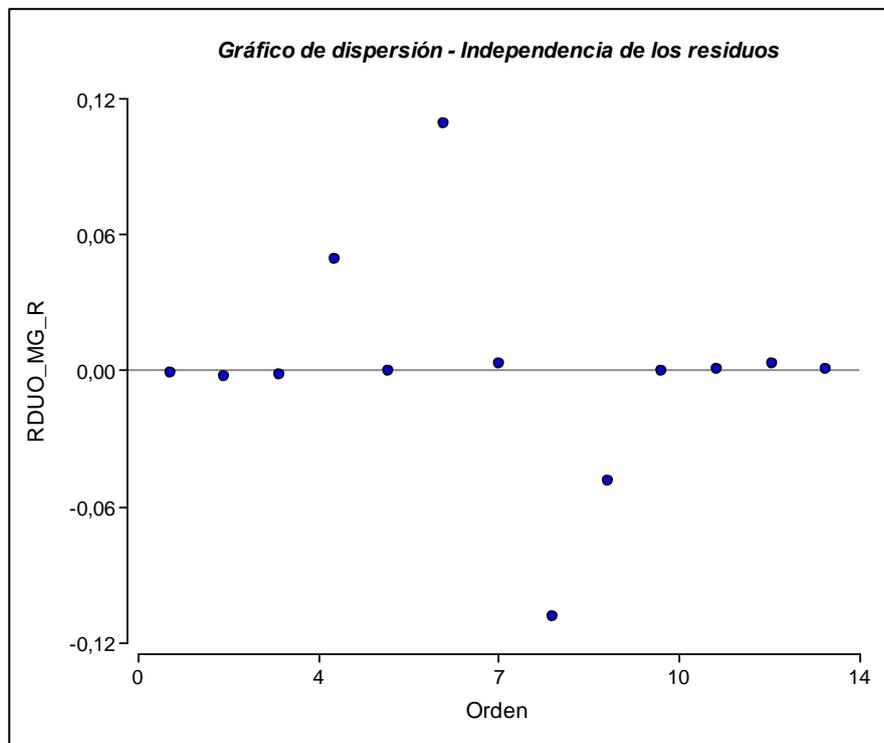


Figura A-29. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el residuo.

Dado que de los tres supuestos no se cumple con el criterio de homogeneidad de varianzas, debe usarse un Modelo Lineal Mixto para corregir la heteroscedasticidad de los errores. El método de estimación usado es el de máxima verosimilitud restringida (REML). Se prueban diferentes modelos y mediante medidas de ajuste se comparan. *AIC* hace referencia al criterio de Akaike, *BIC* al criterio Bayesiano de Información, *logLik* al logaritmo de la

verosimilitud y Σ a la desviación estándar residual. Los criterios AIC y BIC son buenos indicadores para seleccionar el modelo más parsimonioso (ver sección 2.4.3.).

Variable dependiente: Concentración de DG en el residuo (DG_R)

A continuación en la Tabla A-11 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de DG en el residuo (DG_R). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-11: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de DG en el residuo.

Orden	T (°C)	V (rpm)	DG_R	RDUO _DG_R	RABS _DG_R	PRED _DG_R
1	100	240	1,7872	-0,0046	0,0046	1,7918
2	70	630	1,6660	-0,0375	0,0375	1,7035
3	100	240	1,7728	-0,0190	0,0190	1,7918
4	150	630	11,2925	-0,4617	0,4617	11,7542
5	70	240	1,6061	-0,0043	0,0043	1,6104
6	150	240	13,2276	-0,2189	0,2189	13,4465
7	70	630	1,7411	0,0376	0,0376	1,7035
8	150	240	13,6654	0,2189	0,2189	13,4465
9	150	630	12,2159	0,4617	0,4617	11,7542
10	100	630	2,0456	0,0813	0,0813	1,9643
11	100	630	1,8829	-0,0814	0,0814	1,9643
12	100	240	1,8154	0,0236	0,0236	1,7918
13	70	240	1,6148	0,0044	0,0044	1,6104

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-30 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

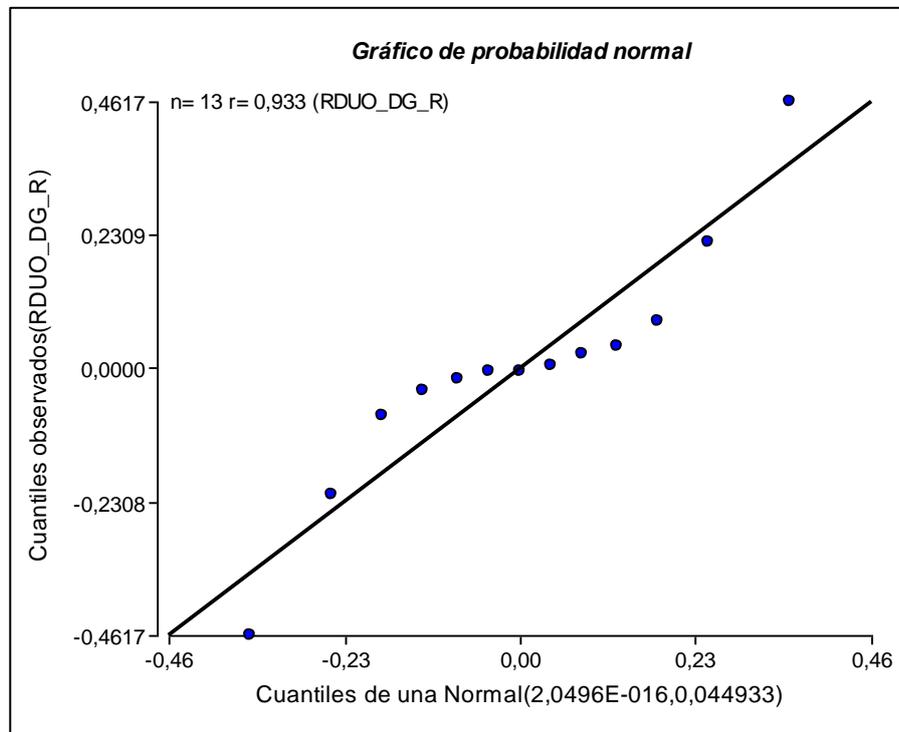


Figura A-30. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de DG en el residuo.

El gráfico muestra desviaciones moderadas de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal, debido a que el ANOVA clásico es robusto respecto al supuesto de normalidad es probable que las desviaciones no sean significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Para verificar se realiza la prueba de Shapiro-Wilks; el software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO DG R	13	0,00	0,21	0,94	0,5811

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,5811, mayor al nivel de significancia 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

4- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-31 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

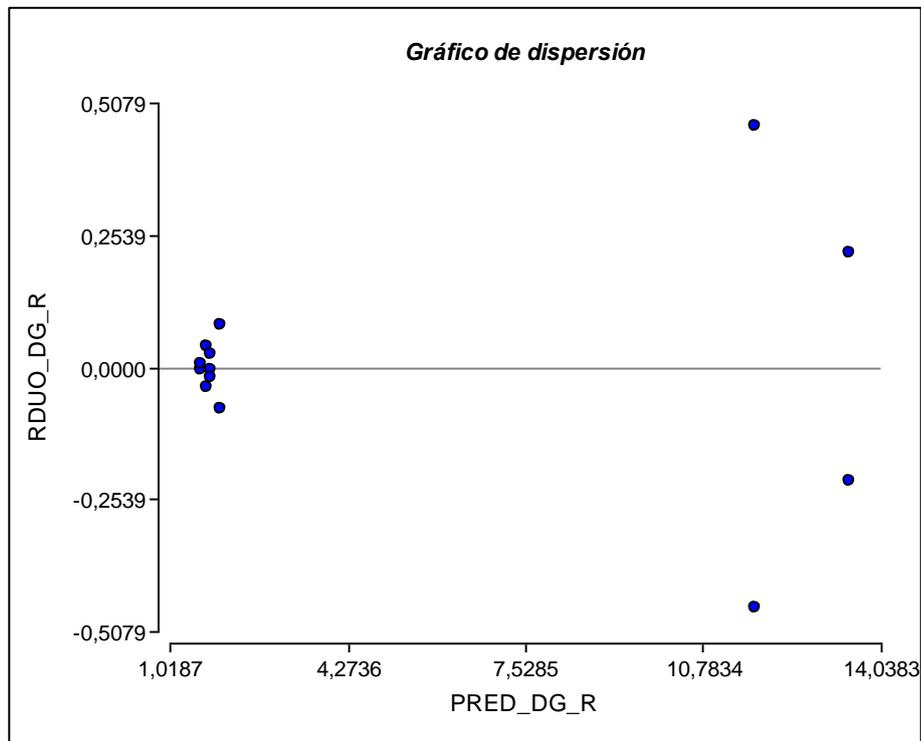


Figura A-31. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el residuo.

El gráfico de residuos versus predichos presenta estructura en forma de cono, por lo cual no se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS DG R	13	0,92	0,89	42,30

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,30	3	0,10	34,77	<0,0001
T (°C)	0,25	2	0,13	43,73	<0,0001
V (rpm)	0,04	1	0,04	13,56	0,0051
Error	0,03	9	2,9E-03		
Total	0,33	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor <0,0001 que es menor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores no son homogéneas.

5- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-32 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

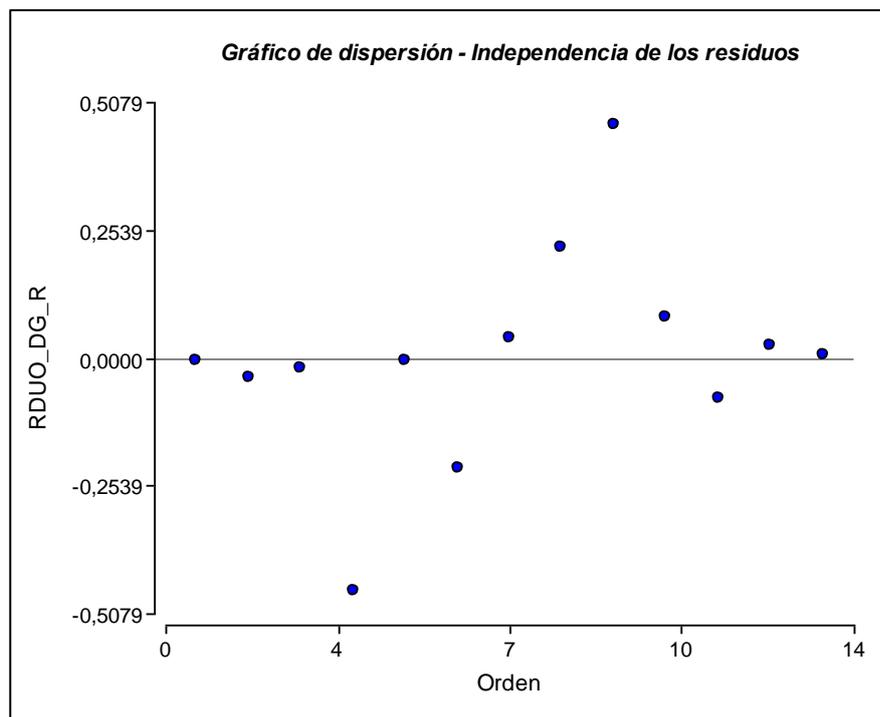


Figura A-32. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el residuo.

Dado que los datos no cumplen con el criterio de homogeneidad de varianzas, debe usarse un MLM para corregir la heteroscedasticidad de los errores. El método de estimación usado es el de máxima verosimilitud restringida (REML). Se prueban diferentes modelos y mediante medidas de ajuste se comparan (ver sección 2.4.3.).

Variable dependiente: Concentración de TG en el residuo (TG_R)

A continuación en la Tabla A-12 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de TG en el residuo (TG_R).

Tabla A-12: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable dependiente concentración de TG en el residuo.

Orden	T (°C)	V (rpm)	%TG_R	RDUO _%TG_R	RABS _%TG_R	PRED _%TG_R
1	100	240	1,6701	0,15	0,15	1,52
2	70	630	1,3163	0,01	0,01	1,31
3	100	240	1,5479	0,03	0,03	1,52
4	150	630	4,8312	-0,33	0,33	5,16
5	70	240	1,1664	0	0	1,16
6	150	240	4,1181	-0,47	0,47	4,59
7	70	630	1,2963	-0,01	0,01	1,31
8	150	240	5,0532	0,47	0,47	4,59
9	150	630	5,487	0,33	0,33	5,16
10	100	630	1,5616	0,08	0,08	1,48
11	100	630	1,4019	-0,08	0,08	1,48
12	100	240	1,3436	-0,18	0,18	1,52
13	70	240	1,1627	0	0	1,16

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-33 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

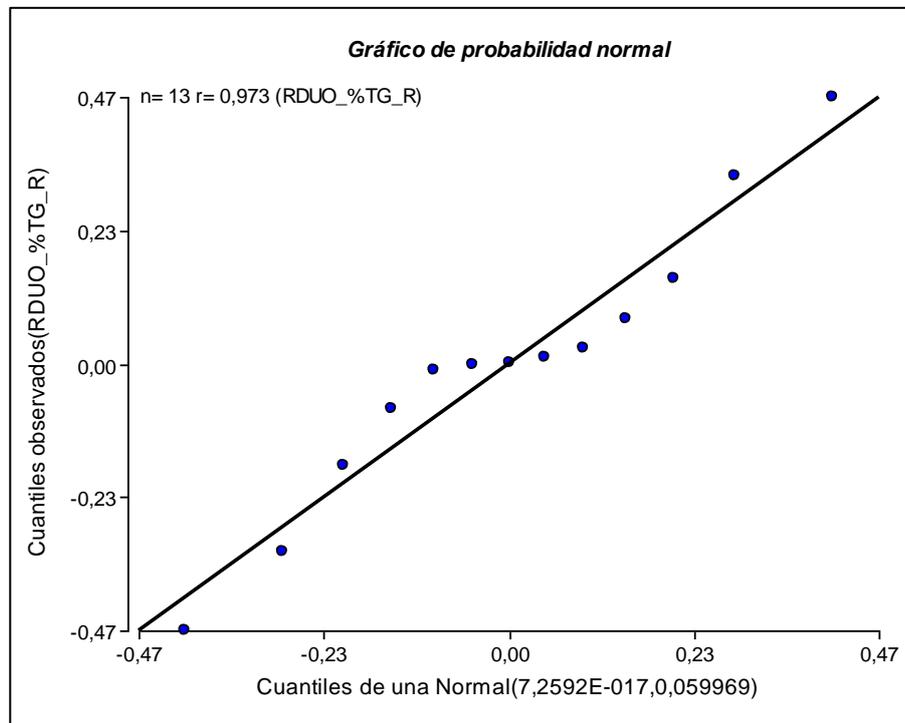


Figura A-33. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de TG en el residuo.

El gráfico no muestra desviaciones significativas de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal. Para verificar se realiza la prueba de Shapiro-Wilks; el software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO_%TG_R	13	0,00	0,24	0,96	0,8462

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,8462, mayor al nivel de significancia 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

3- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-34 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

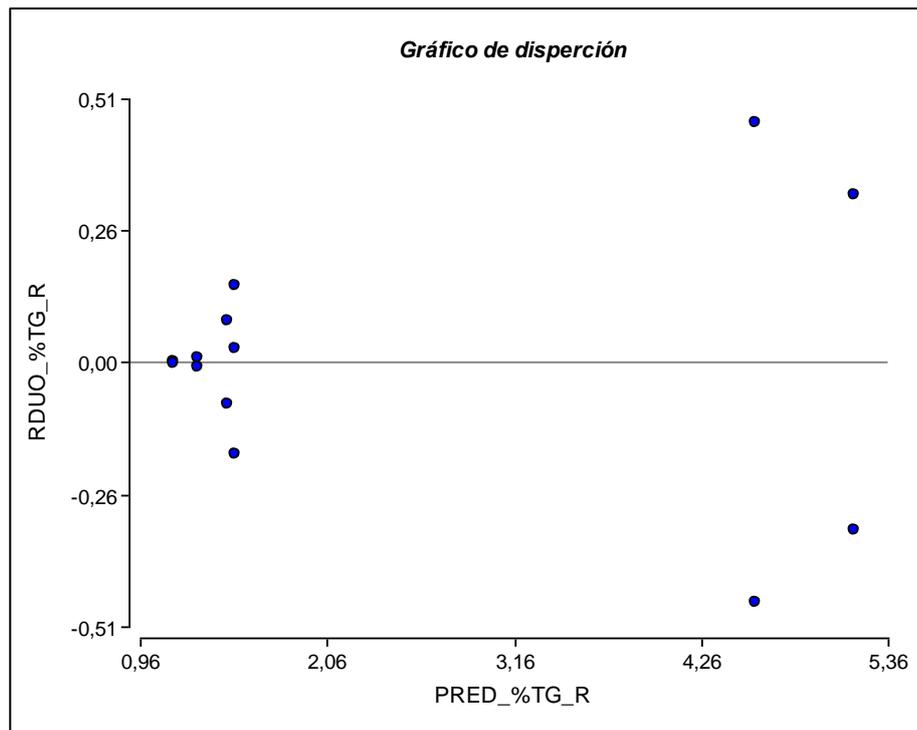


Figura A-34. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el residuo.

El gráfico de residuos versus predichos presenta estructura en forma de cono, por lo cual no se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS %TG R	13	0,93	0,91	31,66

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,35	3	0,12	43,06	<0,0001
T (°C)	0,34	2	0,17	63,35	<0,0001
V (rpm)	0,01	1	0,01	3,65	0,0883
Error	0,02	9	2,7E-03		
Total	0,37	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor <0,0001 que es menor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se rechaza la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores no son homogéneas.

4- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-35 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

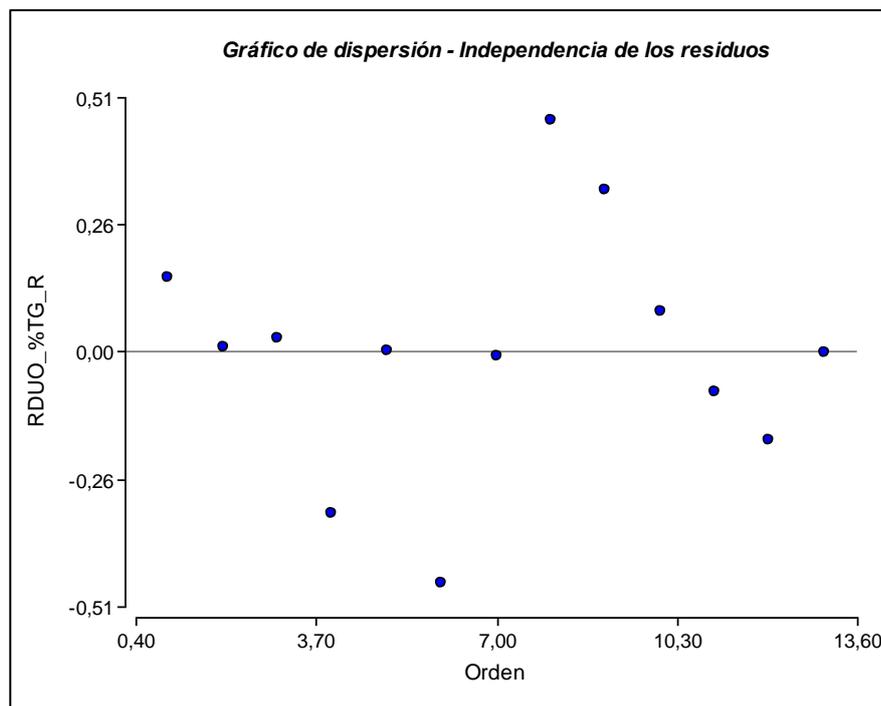


Figura A-35. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el residuo.

Dado que no se cumple con el criterio de homogeneidad de varianzas, debe usarse un MLM para corregir la heteroscedasticidad de los errores.

Variable dependiente: Concentración de GL en el destilado

A continuación en la Tabla A-13 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de GL en el destilado (GL_D). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-13: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de GL en el destilado.

Orden	T (°C)	V (rpm)	GL_D	RDUO _GL_D	RABS _GL_D	PRED _GL_D
1	100	240	0,0790	-0,01	0,01	0,08
2	70	630	0,1019	0,01	0,01	0,09
3	100	240	0,0841	0,00	0,00	0,08
4	150	630	0,0793	-0,01	0,01	0,09
5	70	240	0,0297	0,00	0,00	0,03
6	150	240	0,1068	0,01	0,01	0,10
7	70	630	0,0759	-0,01	0,01	0,09
8	150	240	0,0844	-0,01	0,01	0,10
9	150	630	0,0917	0,01	0,01	0,09
10	100	630	0,0834	0,00	0,00	0,09
11	100	630	0,0881	0,00	0,00	0,09
12	100	240	0,0896	0,01	0,01	0,08
13	70	240	0,0382	0,00	0,00	0,03

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-36 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

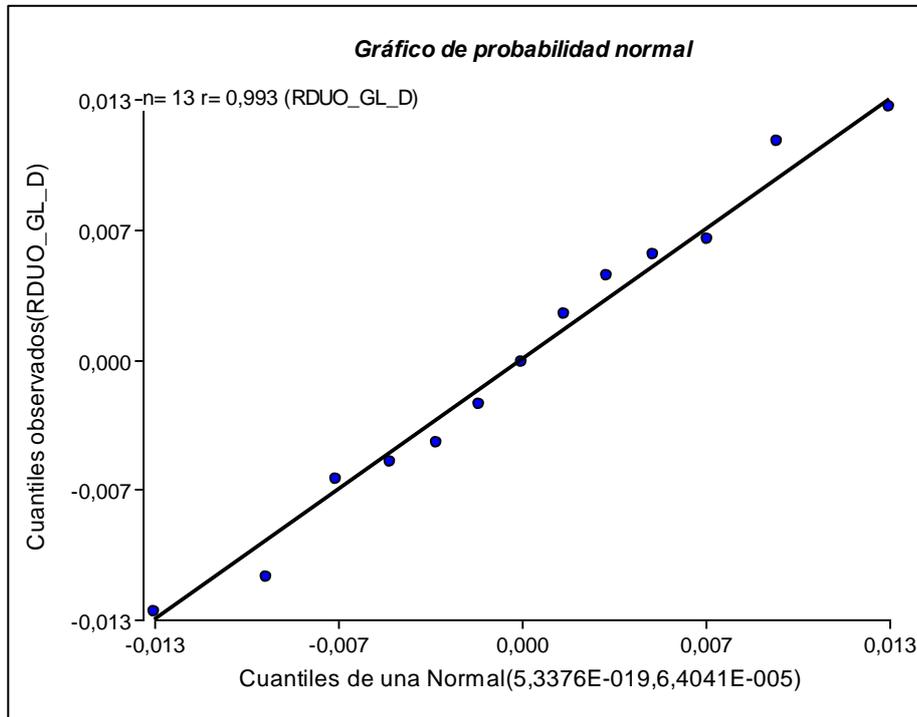


Figura A-36. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de GL en el destilado.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO GL R	13	0,00	0,01	0,95	0,7282

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,7282, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-37 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

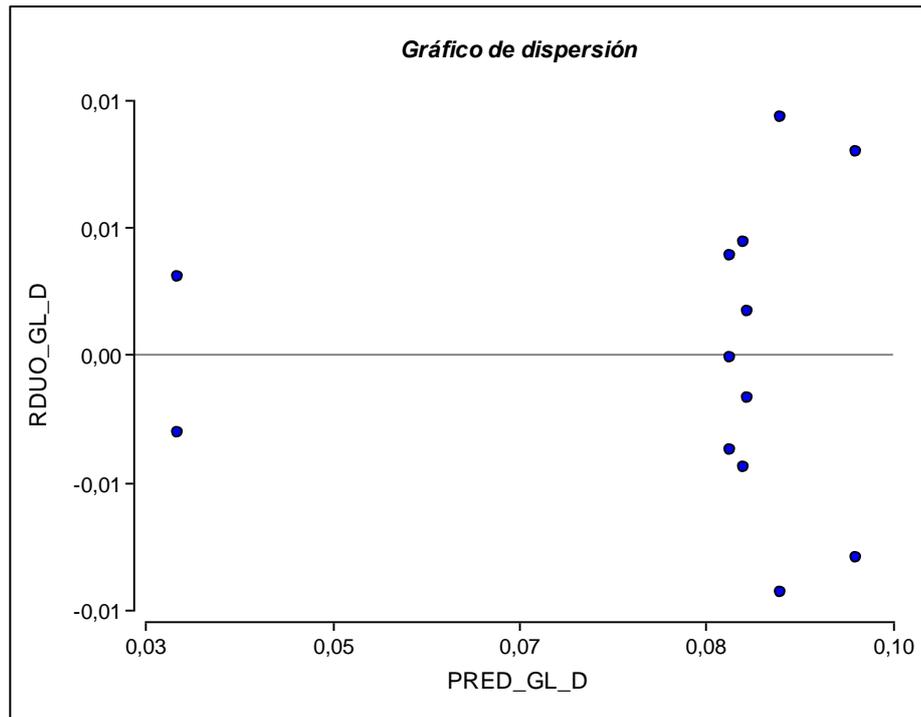


Figura A-37. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el destilado.

Al parecer el gráfico de residuos versus predichos no presenta estructura o patrón, por lo cual se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS GL D	13	0,45	0,26	55,90

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	9,7E-05	3	3,2E-05	2,43	0,1327
T (°C)	9,2E-05	2	4,6E-05	3,46	0,0769
V (rpm)	1,6E-06	1	1,6E-06	0,12	0,7402
Error	1,2E-04	9	1,3E-05		
Total	2,2E-04	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,1327 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-38 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

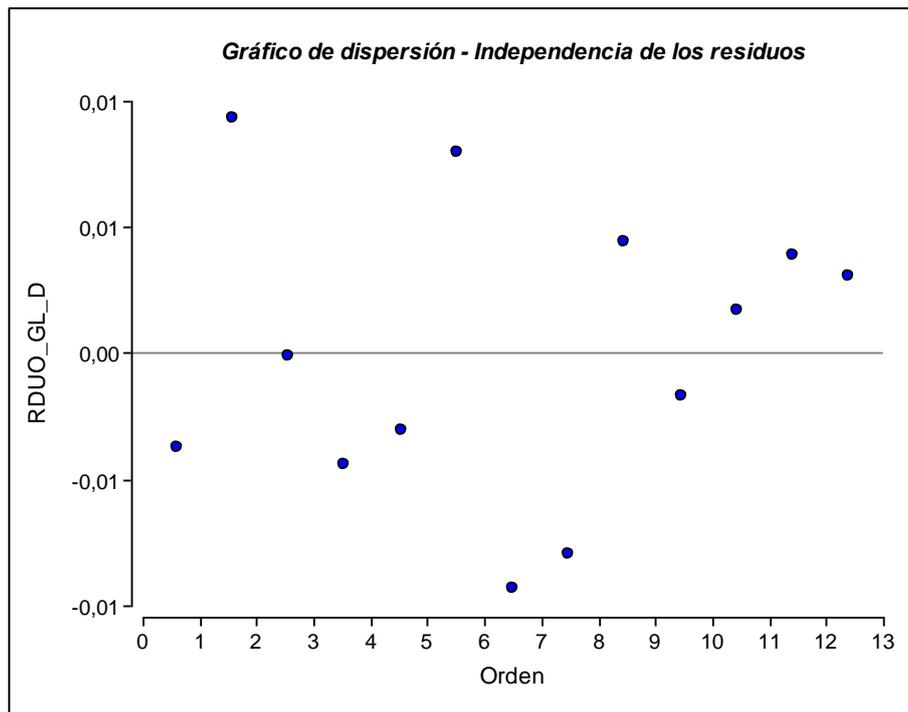


Figura A-38. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de GL en el destilado.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico basado en el MLG. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

Variable dependiente: Concentración de MG en el destilado

A continuación en la Tabla A-14 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de MG en el destilado (MG_D). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-14: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de MG en el destilado.

Orden	T (°C)	V (rpm)	MG_D	RDUO _MG_D	RABS _MG_D	PRED _MG_D
1	100	240	0,0561	0,0048	0,0048	0,0513
2	70	630	0,0639	0,0025	0,0025	0,0613
3	100	240	0,0537	0,0024	0,0024	0,0513
4	150	630	0,0501	0,0001	0,0001	0,0500
5	70	240	0,0548	-0,0036	0,0036	0,0584
6	150	240	0,0455	0,0024	0,0024	0,0431
7	70	630	0,0588	-0,0025	0,0025	0,0613
8	150	240	0,0407	-0,0024	0,0024	0,0431
9	150	630	0,0500	-0,0001	0,0001	0,0500
10	100	630	0,0611	-0,0013	0,0013	0,0623
11	100	630	0,0636	0,0013	0,0013	0,0623
12	100	240	0,0441	-0,0072	0,0072	0,0513
13	70	240	0,0620	0,0036	0,0036	0,0584

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-39 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

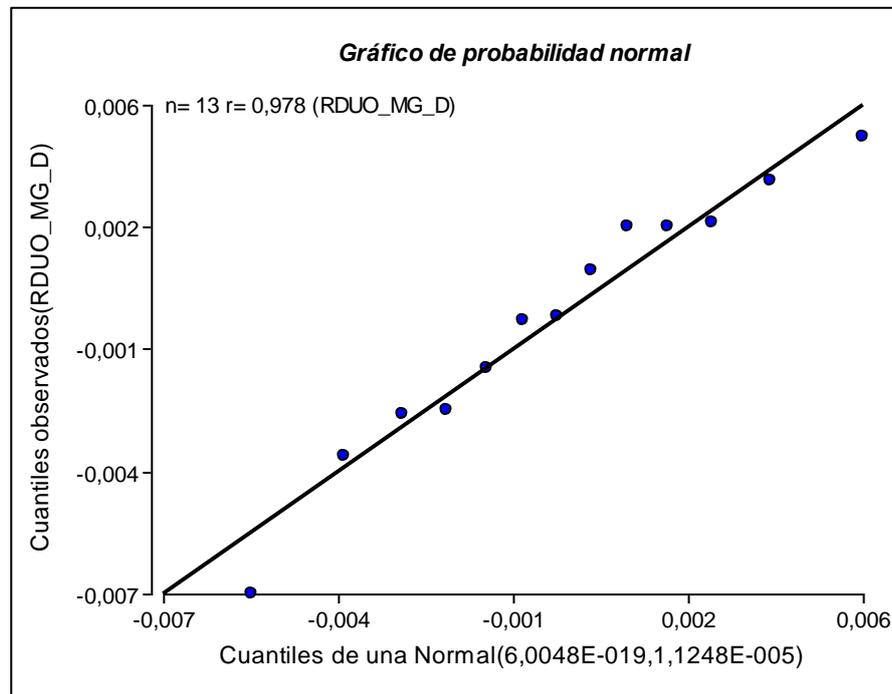


Figura A-39. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de MG en el destilado.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO MG D	13	0,00	3,4E-03	0,95	0,7348

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,7348, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-40 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

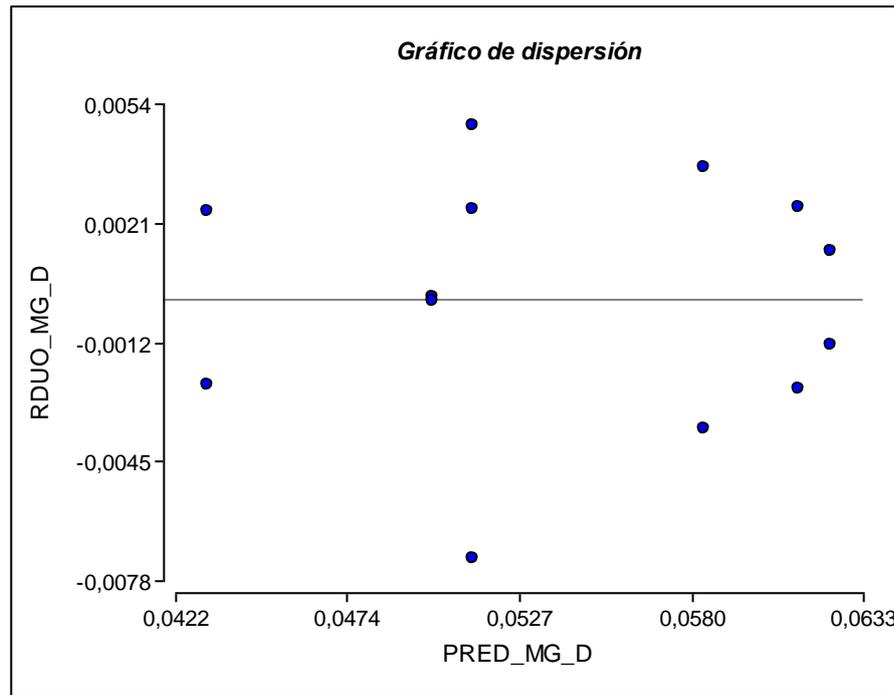


Figura A-40. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el destilado.

Al parecer el gráfico de residuos versus predichos no presenta estructura o patrón, por lo cual se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
RDUO MG D	13	0,00	0,00	580442858019783000,00	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,00	3	0,00	0,00	>0,9999
T (°C)	0,00	2	0,00	0,00	>0,9999
V (rpm)	0,00	1	0,00	0,00	>0,9999
Error	1,3E-04	9	1,5E-05		
Total	1,3E-04	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor >0,9999 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron

las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-41 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

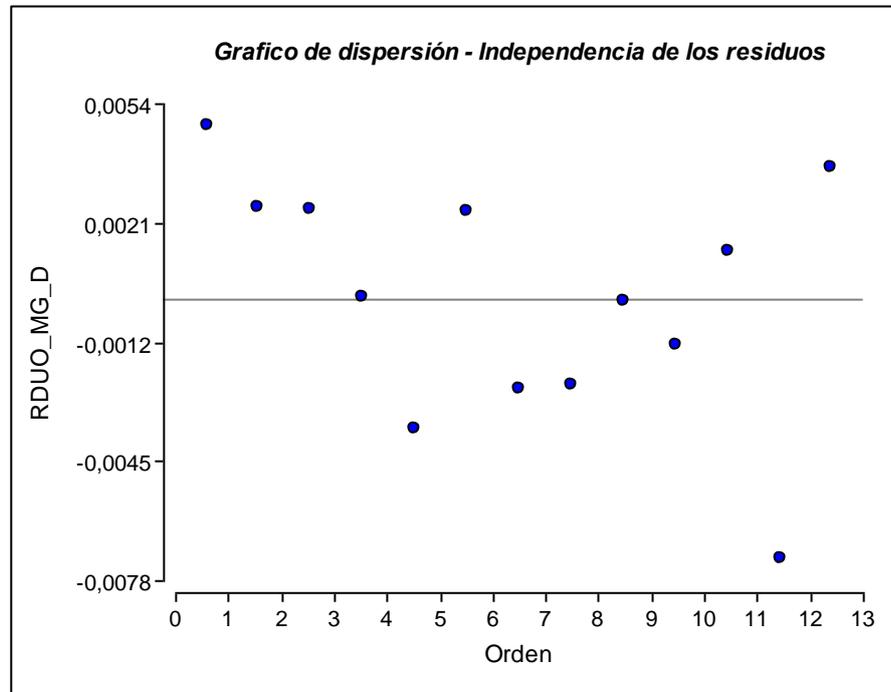


Figura A-41. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de MG en el destilado.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico basado en el MLG. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

Variable dependiente: Concentración de DG en el destilado

A continuación en la Tabla A-15 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de DG en el destilado (DG_D). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-15: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de DG en el destilado.

Orden	T (°C)	V (rpm)	DG_D	RDUO _DG_D	RABS _DG_D	PRED _DG_D
1	100	240	1,2649	0,2010	0,2010	1,0639
2	70	630	1,6045	0,0436	0,0436	1,5610
3	100	240	1,0662	0,0023	0,0023	1,0639
4	150	630	0,6484	0,0241	0,0241	0,6243
5	70	240	1,2653	0,0041	0,0041	1,2612
6	150	240	0,1601	-0,0254	0,0254	0,1854
7	70	630	1,5174	-0,0436	0,0436	1,5610
8	150	240	0,2108	0,0254	0,0254	0,1854
9	150	630	0,6003	-0,0241	0,0241	0,6243
10	100	630	1,5046	0,0298	0,0298	1,4748
11	100	630	1,4451	-0,0298	0,0298	1,4748
12	100	240	0,8606	-0,2033	0,2033	1,0639
13	70	240	1,2571	-0,0041	0,0041	1,2612

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-42 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

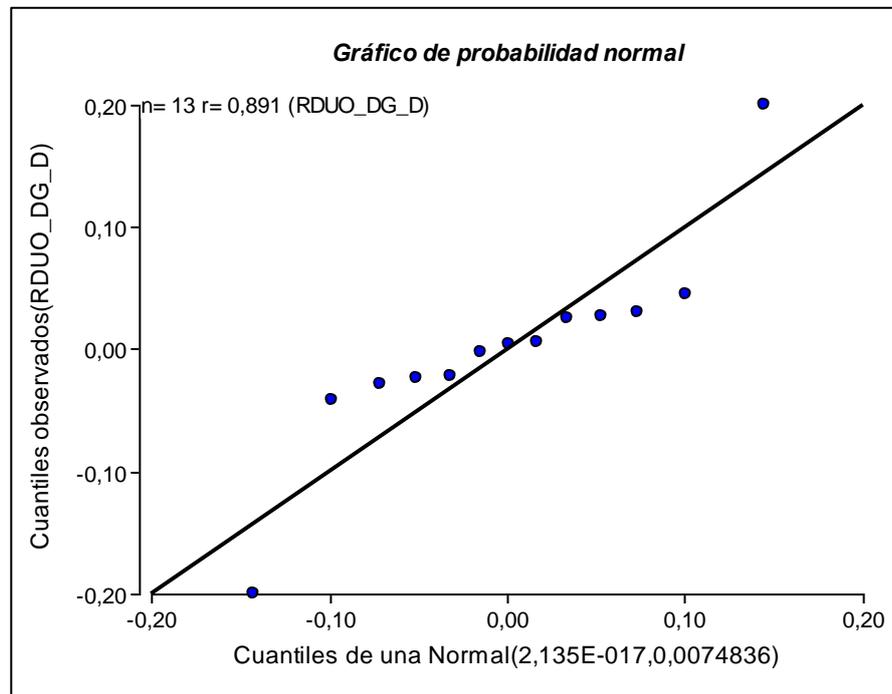


Figura A-42. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de DG en el destilado.

El gráfico muestra desviaciones moderadas de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal, debido a que el ANOVA clásico es robusto respecto al supuesto de normalidad es probable que las desviaciones no sean significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Para verificar se realiza la prueba de Shapiro-Wilks; el software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)

Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO DG D	13	0,00	0,09	0,89	0,1846

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,1846, mayor a 0,01 (p-valor > α), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-43 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

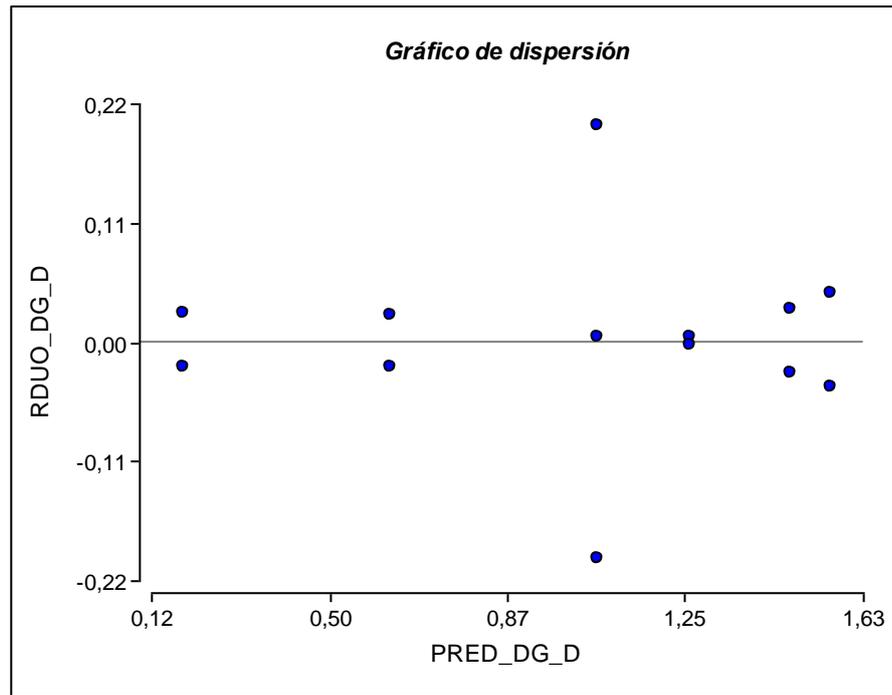


Figura A-43. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el destilado.

Al parecer el gráfico de residuos versus predichos no presenta estructura o patrón, por lo cual se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
RDUO DG D	13	0,00	0,00	379989992396402000,00	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,00	3	0,00	0,00	>0,9999
T (°C)	0,00	2	0,00	0,00	>0,9999
V (rpm)	0,00	1	0,00	0,00	>0,9999
Error	0,09	9	0,01		
Total	0,09	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor >0,9999 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

2- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron

las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-44 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

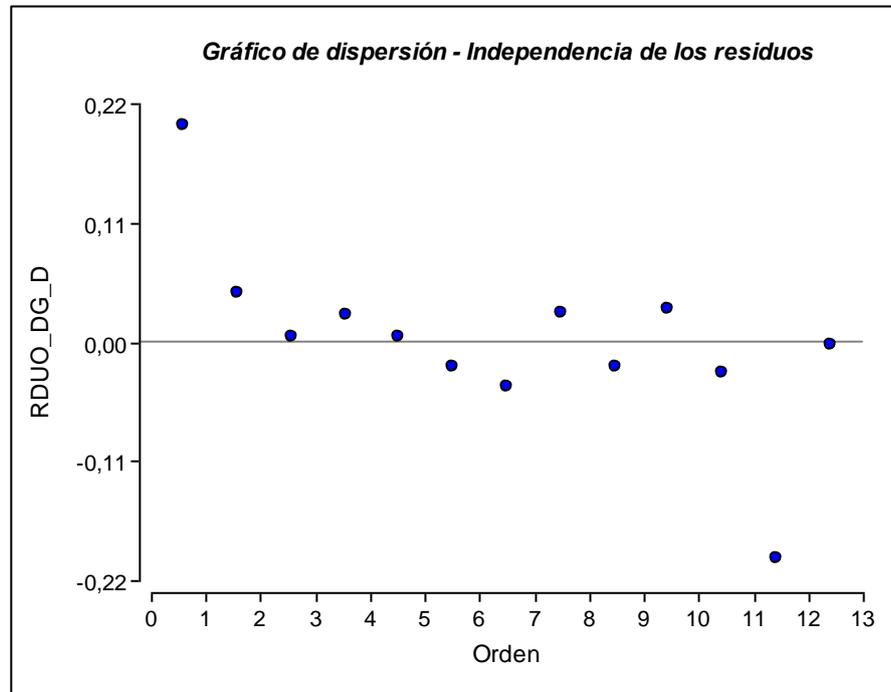


Figura A-44. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de DG en el destilado.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico basado en el MLG. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

Variable dependiente: Concentración de TG en el destilado

A continuación en la Tabla A-16 se muestran los valores de los residuos, residuos absolutos y los predichos del ANOVA clásico realizado para la variable independiente concentración de TG en el destilado (TG_D). Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla A-16: Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: concentración de TG en el destilado.

Orden	T (°C)	V (rpm)	TG_D	RDUO _TG_D	RABS _TG_D	PRED _TG_D
1	100	240	1,1569	0,2995	0,2995	0,8575
2	70	630	1,3548	0,1086	0,1086	1,2462
3	100	240	0,8670	0,0095	0,0095	0,8575
4	150	630	0,5070	0,0742	0,0742	0,4328
5	70	240	1,0101	0,0827	0,0827	0,9274
6	150	240	0,0526	-0,0157	0,0157	0,0683
7	70	630	1,1376	-0,1086	0,1086	1,2462
8	150	240	0,0840	0,0157	0,0157	0,0683
9	150	630	0,3586	-0,0742	0,0742	0,4328
10	100	630	1,1202	0,0297	0,0297	1,0905
11	100	630	1,0608	-0,0297	0,0297	1,0905
12	100	240	0,5485	-0,3090	0,3090	0,8575
13	70	240	0,8447	-0,0827	0,0827	0,9274

2- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura A-45 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

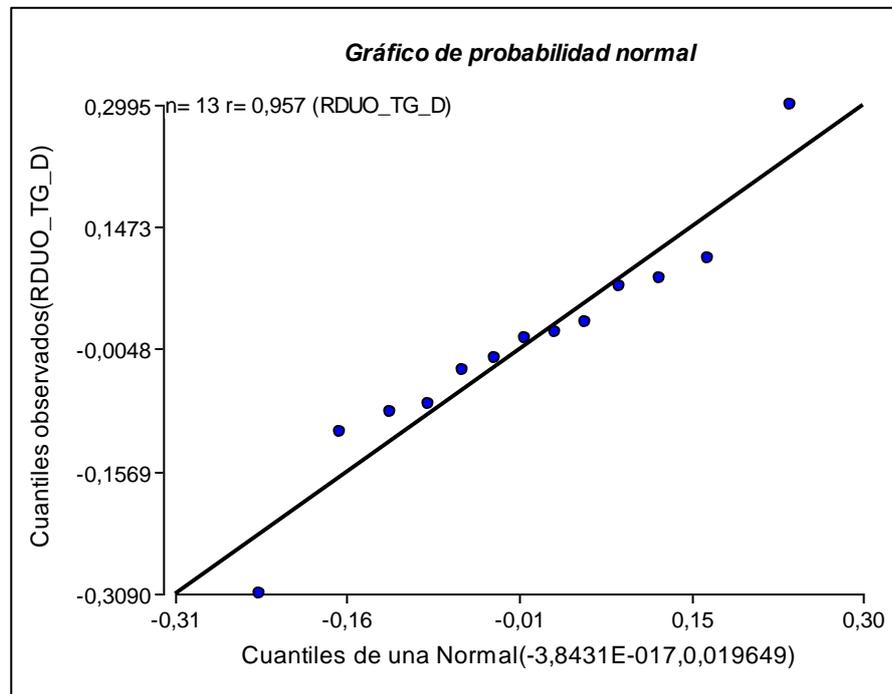


Figura A-45. Gráfico de probabilidad normal. Variable: concentración de TG en el destilado.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)					
Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO_TG_D	13	0,00	0,14	0,97	0,9321

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,9321, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura A-46 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

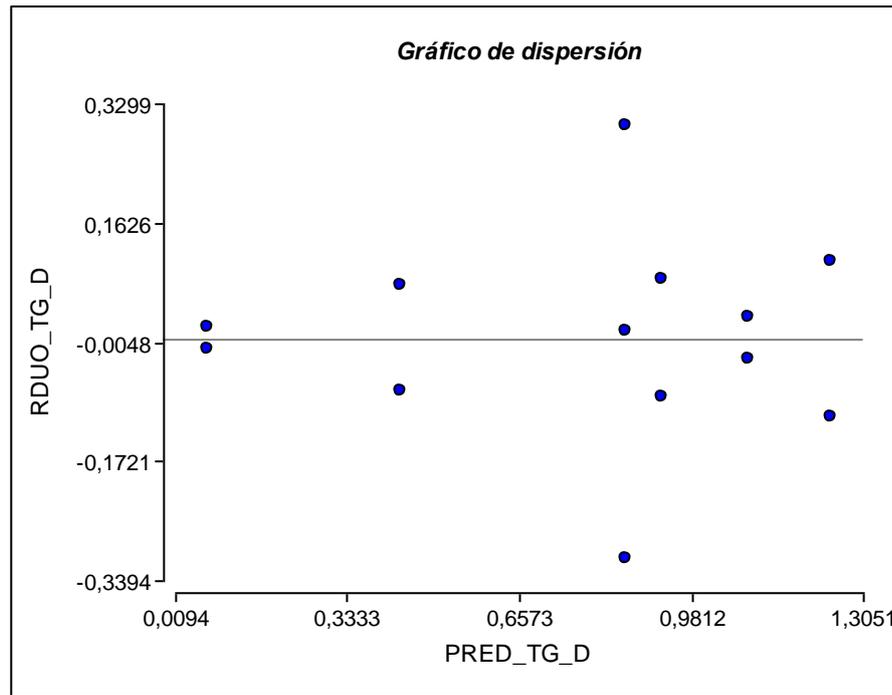


Figura A-46. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el destilado.

Al parecer el gráfico de residuos versus predichos no presenta estructura o patrón, por lo cual se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RDUO TG D	13	0,00	0,00	505404732546771000,00

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,00	3	0,00	0,00	>0,9999
T (°C)	0,00	2	0,00	0,00	>0,9999
V (rpm)	0,00	1	0,00	0,00	>0,9999
Error	0,24	9	0,03		
Total	0,24	12			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor >0,9999 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha=0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron

las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura A-47 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

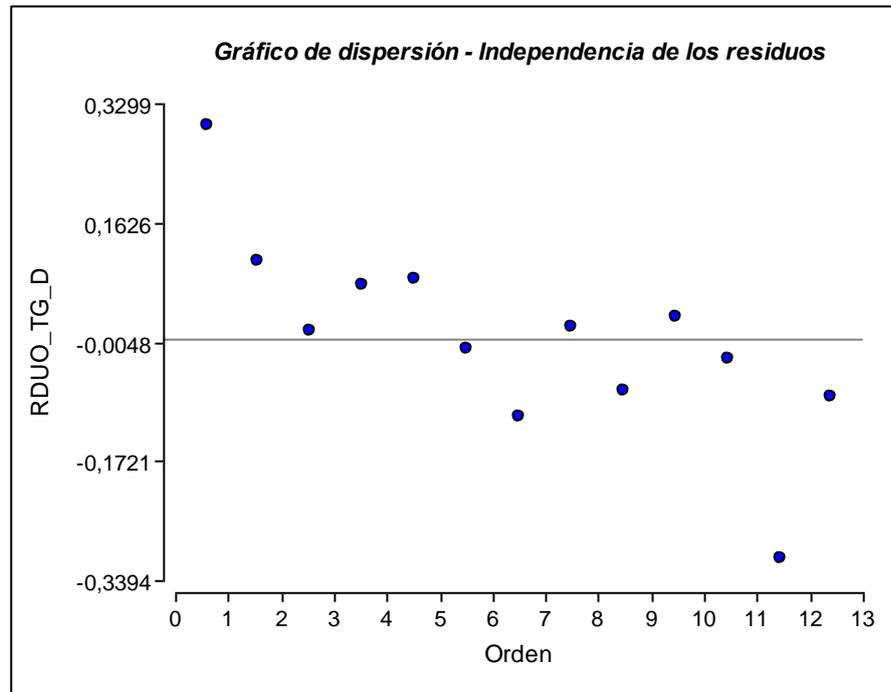


Figura A-47. Gráfico de dispersión. Variable: concentración de TG en el destilado.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico basado en el MLG. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

ANEXO B: Cálculo de propiedades de la mezcla
para la simulación de la destilación molecular de
biodiesel.

B.1. Cálculo de propiedades de la mezcla para la simulación de la destilación molecular de biodiesel

B.1.1. Peso molecular de FAEE (M_{FAEE})

Se calcula en base al peso molecular de los esteres que componen al biodiesel (PM_i) y su composición (X_i) según la ecuación B-1. En la Tabla B-1 se muestra la composición del biodiesel hecho a partir de etanol y aceite de soja.

$$PM_{bio} = PM_i * X_i \quad (B-1)$$

Tabla B-1. Composición del biodiesel hecho a partir de etanol y aceite de soja [1].

Tipo de FAEE	%p/p	Peso molecular (PM_i) [g/mol]
Palmitato de etilo	12,81	284,16
Estearato de etilo	6,52	312,18
Oleato de etilo	29,37	310,18
Linoleato de etilo	46,06	308,18
Linolenato de etilo	4,92	306,48
Araquidato de etilo	0,32	340,58

Finalmente el peso molecular de FAEE empleado en la simulación es: $PM_{bio} = 305,97 \text{ g/mol}$.

B.1.2. Camino libre medio de las moléculas (β)

Lamia Zuñiga Liñan [2] utilizan un método para la determinación del camino libre medio de las moléculas que consiste en mantener constantes el valor de todas las variables de la ecuación de Langmuir-Knudsen modificada (ecuación III-29) obteniendo de esta forma una ecuación de la tasa de evaporación en función del camino libre medio de las moléculas. El

propósito de este cálculo aproximado es ajustar la sensibilidad de la velocidad de evaporación con respecto camino libre medio de las moléculas y así determinar un valor único de β .

Para cada compuesto existe un valor de recorrido libre medio de las moléculas a partir del cual la tasa de evaporación es constante, es decir que a partir de cierto valor la tasa de evaporación se independiza del recorrido libre medio de las moléculas. Tanto para el GL como para los FAEE este valor es 0,015 m. Se debe seleccionar un valor de β que esté por encima de este valor límite, en este caso seleccionamos un valor de 0,02 m para ambos compuestos.

B.1.3. Cálculo de difusividad de la mezcla

Debido a que no se encontraron datos bibliográficos de la difusividad de la mezcla GL-FAEE la misma será estimada. Existen muchas más correlaciones para los coeficientes de difusión en fase líquida que en fase gaseosa, la mayoría, sin embargo, está restringida a la difusión binaria a dilución infinita D_{AB}^0 . Esto refleja la mayor complejidad de los líquidos a nivel molecular. Para concentraciones mayores de un porcentaje molar de A y B, se necesitan correcciones para obtener la verdadera difusividad, por lo cual, se requiere una cuidadosa consideración para producir una estimación razonable.

El punto de partida para muchas correlaciones es la ecuación de Stokes-Einstein. Esta ecuación se deriva de la mecánica de fluidos continuos y la termodinámica clásica para el movimiento de partículas esféricas grandes en un líquido. La ecuación de Stokes-Einstein es:

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\eta r_A \mu_B} \quad (\text{B-2})$$

Donde A se refiere al soluto y B se refiere al disolvente. Esta ecuación es aplicable a moléculas grandes no hidratadas (con peso molecular superior a 1000) en disolventes de bajo peso molecular o donde el volumen molar del soluto es superior a 500 cm³/mol. A pesar de su atractivo intelectual, esta ecuación rara vez se usa tal cual.

En este trabajo de tesis se emplea la correlación de Wilke-Chang (ecuación B-3) para mezclas líquidas binarias de no electrolitos diluidas [3].

$$D_{AB}^0 = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi_B M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (\text{B-3})$$

ANEXO B: Cálculo de propiedades de la mezcla para la simulación de la destilación molecular de biodiesel.

Donde D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión mutuo del soluto A en B en cm^2/s , M_B es el peso molecular del solvente B, T es la temperatura en $^\circ\text{K}$, μ_B es la viscosidad del solvente B en cp, V_A es el volumen molar del soluto A, a su temperatura normal de ebullición en cm^3/mol y Φ_B es un factor de asociación del solvente B, adimensional.

Esta correlación para la difusividad es una de las más ampliamente utilizadas, es una modificación empírica de la ecuación de Stokes-Einstein, y se aplica a la difusión de A muy diluido en B. El error absoluto promedio para 251 sistemas diferentes es de alrededor del 10 por ciento. Φ_B es un factor de asociación del disolvente B que explica el enlace de hidrógeno. En la Tabla B-1 se muestran factores de asociación para distintos componentes.

Tabla B-1. Factores de asociación [3].

Componente B	Φ_B
Agua	2,26
Metanol	1,9
Etanol	1,5
Propanol	1,2
Otros	1,0

Para solventes no asociados Wilke y Chang recomiendan $\phi = 1$.

Para el cálculo se considera una mezcla binaria de GL diluida en FAEE. El volumen molar del soluto A es $73,29 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [4].

B.2. Bibliografía

1. Lapuerta, M., et al., *Effect of fatty acid composition of methyl and ethyl esters on the lubricity at different humidities*. Fuel, 2016. **184**: p. 202-210.
2. Perry R., G.D., Maloney J., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, M. Hill, Editor. 1984.
3. Parra, J.G. and Y.R. Aray, *Predicción del volumen molar y la entalpía molar de vaporización de moléculas orgánicas usando variables determinadas mediante el modelo de apantallamiento tipo conductor (COSMO)*. Avances en Química, 2011. **6**(003): p. 79-88.

ANEXO C-I: Resultados de las experiencias de permeación de biodiesel crudo.

C.1.1. Resultados de retención de los diferentes PEG

Tabla C-I-1. Soluciones de PEG: peso molecular y porcentaje de retención ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Membrana	PEG MW (kDa)	%R (PEG)
PVDF-20-5	20	100
	10	98
	6	86
	4	47
	1,3	21
PSf-23-7	20	100
	10	100
	6	94
	4	83
	1,3	33

C.I.2. Variación de flujo de permeado en función del tiempo de operación para las distintas condiciones operacionales indicadas en la IV-4

C.I.2.2. Membrana de polifluoruro de vinilideno PVDF-20-5

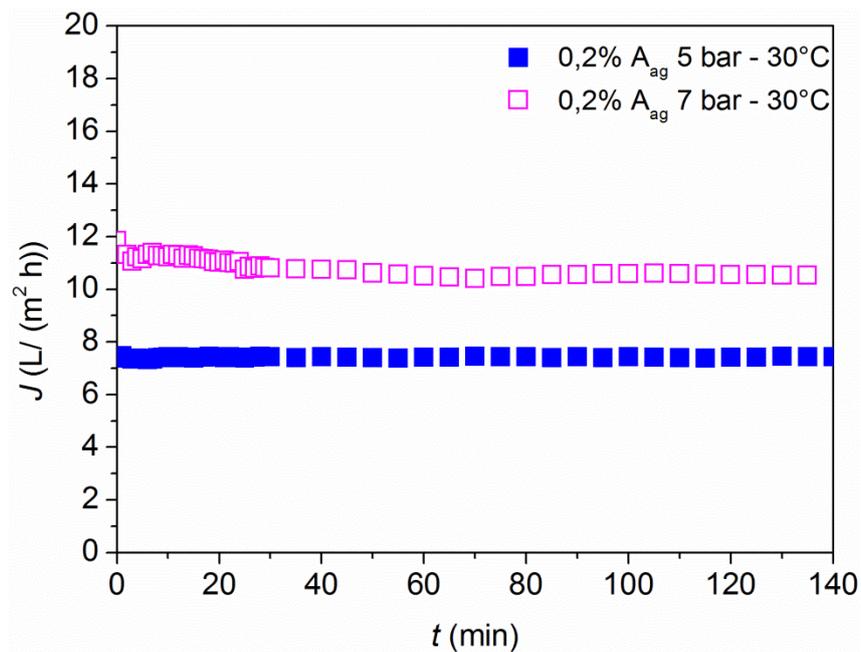


Figura C-I-1. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,2\% A_{ag}$).

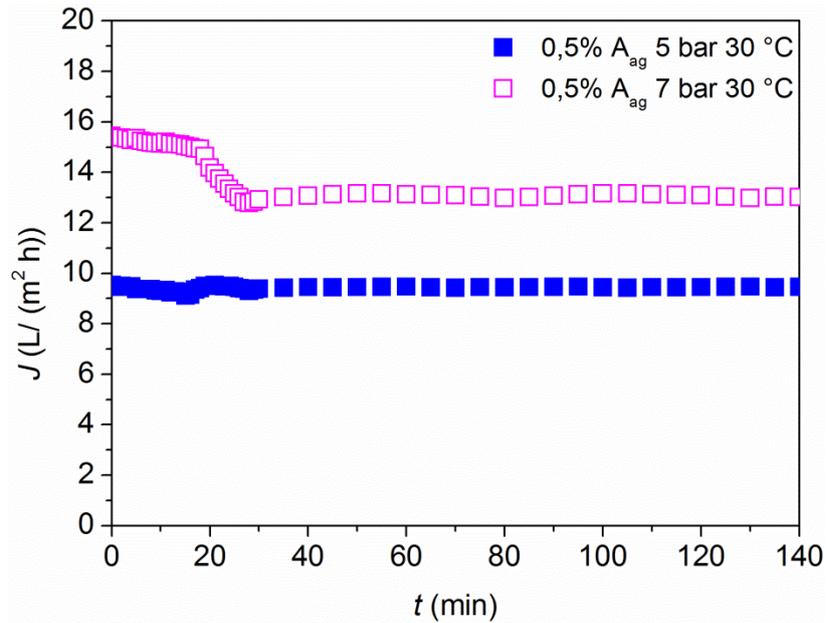


Figura C-I-2. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).

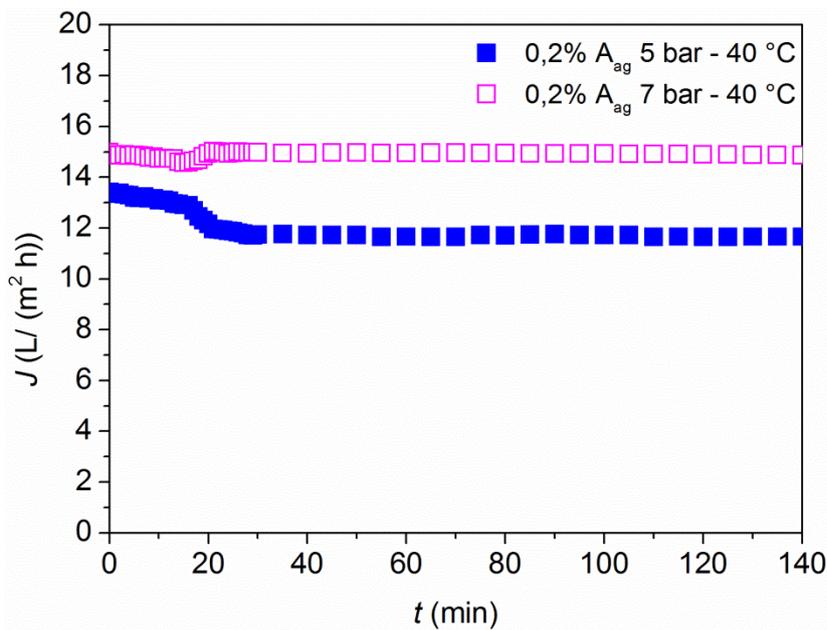


Figura C-I-3. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,2\% A_{ag}$).

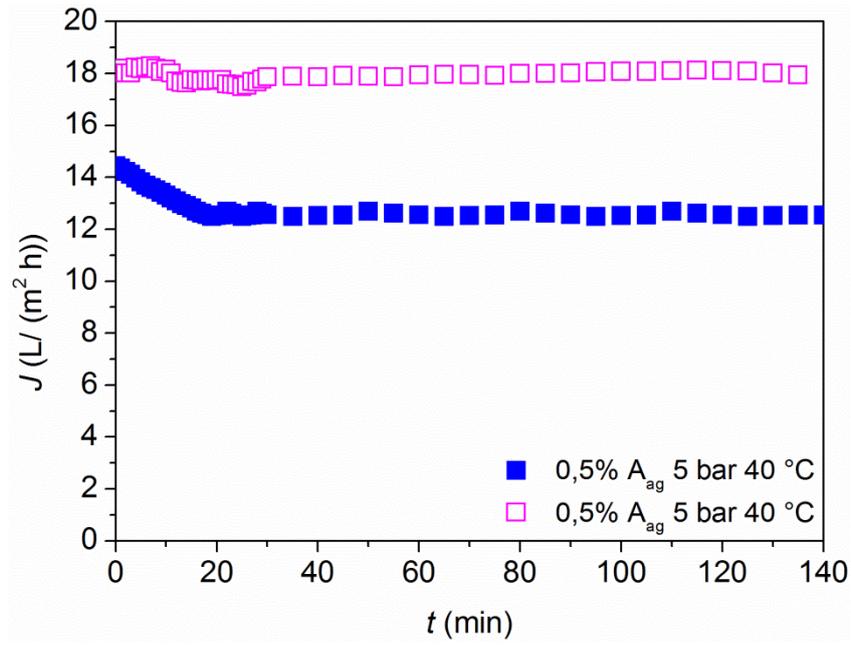


Figura C-I-4. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7\text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).

C.I.2.3. Membrana de polisulfona PSf-23-7

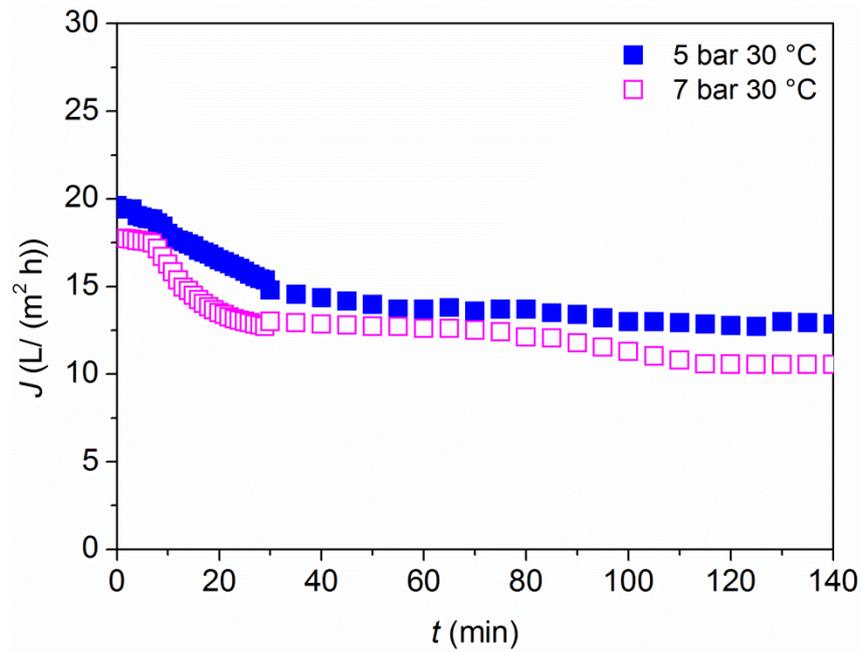


Figura C-I-5. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5$ - 7 bar, 0% A_{ag}).

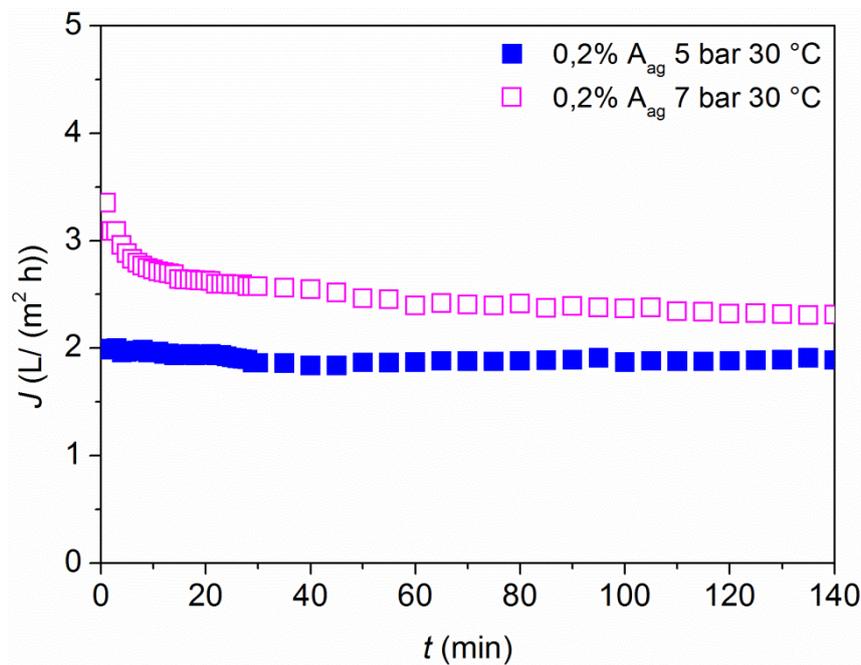


Figura C-I-6. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p = 5$ - 7 bar, 0,2% A_{ag}).

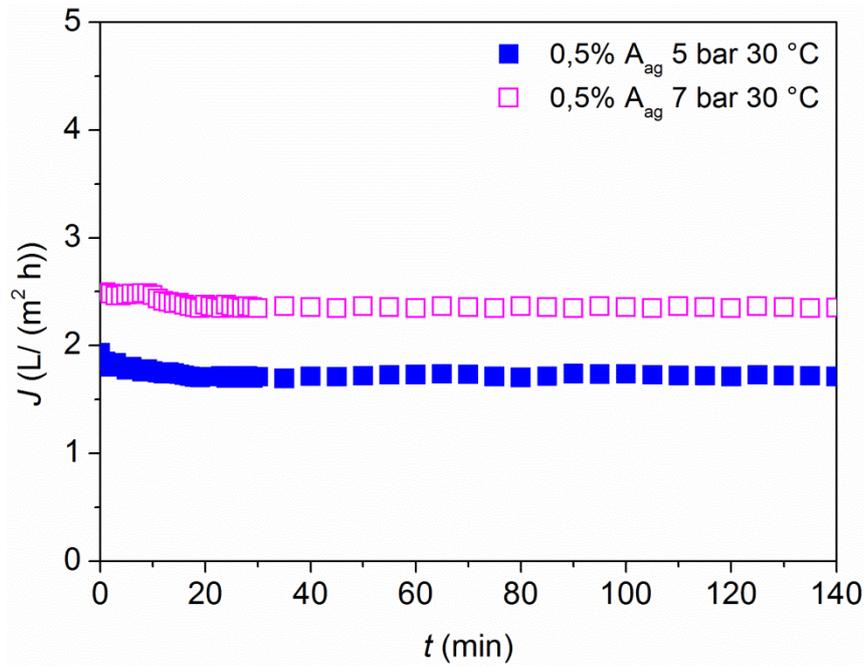


Figura C-I-7. Flujo de biodiesel en función del tiempo de operación ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta p = 5 - 7 \text{ bar}$, $0,5\% A_{ag}$).

**ANEXO C-II: Análisis estadísticos de las
experiencias de permeación de biodiesel crudo.**

C.II.1. Resultados de las experiencias de purificación de biodiesel crudo utilizando membranas de ultrafiltración resistentes a solventes orgánicos y álcalis

A continuación, en la Tabla C-II-1 se muestran los resultados obtenidos en las experiencias de permeación con las membranas PSf-23-7 y PVDF-20-5.

Tabla C-II-1. Resultados de las experiencias de permeación para las membranas PSf-23-7 y PVDF-20-5.

Membrana	%A _{ag}	T (°C)	ΔP	J*	Promedio	DE	%R _{GL}	%R _{GT}
PSf-23-7	0	30	5	10,96	10,51	0,44	16,2	13,7
				10,08				
				10,48				
			7	13,1	12,80	0,30	17	15,5
				12,79				
				12,51				
	0,2	30	5	1,82	1,94	0,12	18,9	22,7
				2,05				
				1,96				
			7	2,43	2,40	0,08	36,2	32,7
				2,31				
				2,47				
0,5	30	5	1,78	1,73	0,08	48	45,4	
			1,76					
			1,64					
		7	2,32	2,33	0,06	23,4	26,5	
			2,28					
			2,39					
PVDF-20-5	0,2	30	5	7,63	7,38	0,26	24,7	23,7
				7,12				

ANEXO C-II: Análisis estadísticos de las experiencias de permeación de biodiesel crudo.

				7,39		
				10,1		20,9 23,5
		7	10,47	10,46	0,36	
				10,81		
				11,05		14 13,9
		5	11,61	11,62	0,58	
				12,2		
	40			14,21		10,8 9,3
		7	14,82	14,86	0,68	
				15,56		
				9,74		67,3 60,3
		5	9,05	9,54	0,42	
				9,82		
	30			12,93		64,5 59,2
		7	13,7	13,06	0,59	
				12,55		
	0,5			12,41		61 61,6
		5	11,93	12,51	0,64	
				13,2		
	40			18,37		58,1 52
		7	17,35	18,12	0,68	
				18,65		

C.II.1.1. Análisis estadístico

C.II.1.1.1. Verificación de supuestos para la membrana PVDF-20-5

*Variable dependiente: Flujo J**

A continuación, en la Tabla C-II-2 se muestran los valores de los residuos (RDUO), residuos absolutos (RABS) y los predichos (PRED) del ANOVA clásico realizado para la variable independiente J*. Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la

ANEXO C-II: Análisis estadísticos de las experiencias de permeación de biodiesel crudo.

verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla C-II-2. Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente:
*J**. Membrana PVDF-20-5.

$\%A_{ag}$	$T (^{\circ}C)$	ΔP	J^*	$RDUO_J^*$	$RABS_J^*$	$PRED_J^*$
0,20	30,00	5,00		0,01	0,01	7,62
0,20	30,00	5,00		-0,50	0,50	7,62
0,20	30,00	5,00		-0,23	0,23	7,62
0,20	30,00	7,00		-0,12	0,12	10,22
0,20	30,00	7,00		0,25	0,25	10,22
0,20	30,00	7,00		0,59	0,59	10,22
0,20	40,00	5,00		-0,33	0,33	11,38
0,20	40,00	5,00		0,23	0,23	11,38
0,20	40,00	5,00		0,82	0,82	11,38
0,20	40,00	7,00		-0,89	0,89	15,10
0,20	40,00	7,00		-0,28	0,28	15,10
0,20	40,00	7,00		0,46	0,46	15,10
0,50	30,00	5,00		0,44	0,44	9,30
0,50	30,00	5,00		-0,25	0,25	9,30
0,50	30,00	5,00		0,52	0,52	9,30
0,50	30,00	7,00		-0,37	0,37	13,30
0,50	30,00	7,00		0,40	0,40	13,30
0,50	30,00	7,00		-0,75	0,75	13,30
0,50	40,00	5,00		-0,34	0,34	12,75
0,50	40,00	5,00		-0,82	0,82	12,75
0,50	40,00	5,00		0,45	0,45	12,75
0,50	40,00	7,00		0,49	0,49	17,88
0,50	40,00	7,00		-0,53	0,53	17,88
0,50	40,00	7,00		0,77	0,77	17,88

1- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura C-II-1 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

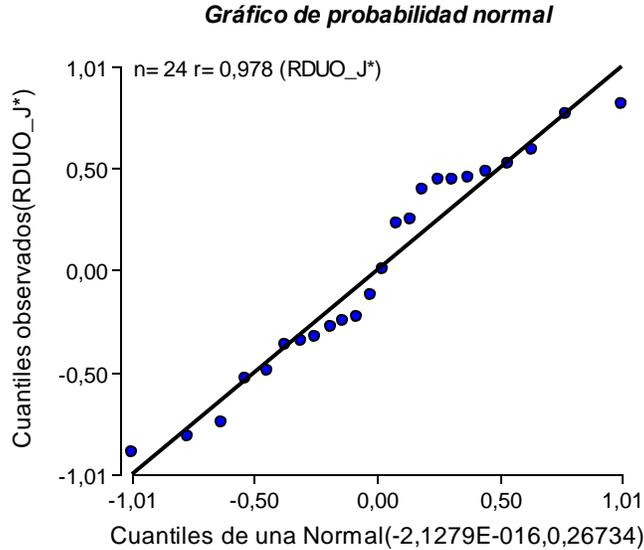


Figura C-II-1. Gráfico de probabilidad normal. Variable: J*. Membrana PVDF-20-5.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)					
Variable	n	Media	D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO J*	24	0,00	0,52	0,91	0,0997

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,0997, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura C-II-2 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

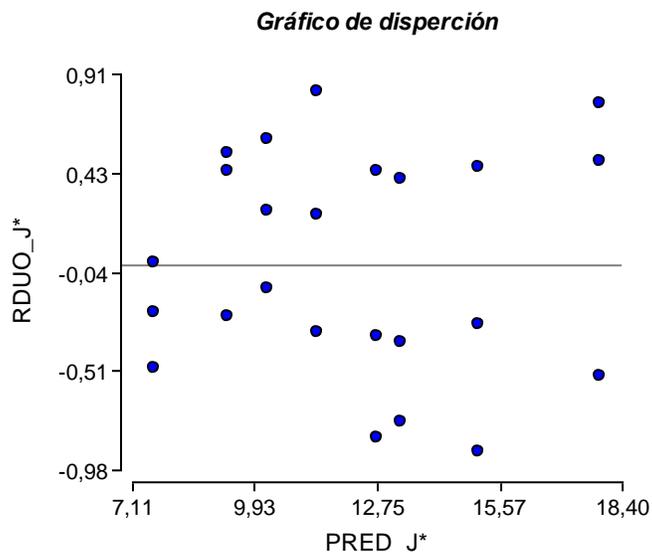


Figura C-II-2. Gráfico de dispersión. Variable: J^* . Membrana PVDF-20-5.

En el gráfico de residuos versus predichos no se observa ninguna estructura o patrón, por lo cual al parecer se cumple con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza - Prueba de Levene					
Variable	N	R ²	R ² Aj	CV	
RABS J^*	24	0,23	0,11	48,43	
Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)					
F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,29	3	0,10	1,98	0,1489
%water added	0,08	1	0,08	1,75	0,2004
T (°C)	0,16	1	0,16	3,41	0,0797
P (bar)	0,04	1	0,04	0,79	0,3846
Error	0,96	20	0,05		
Total	1,24	23			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,1489 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha = 0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura C-II-3 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

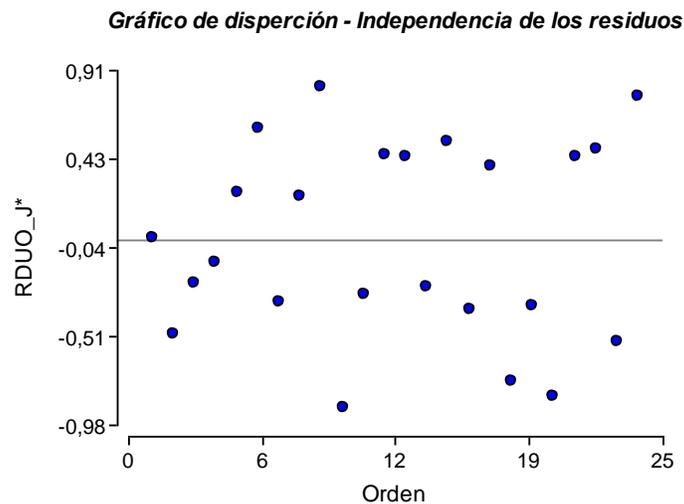


Figura C-II-3. Gráfico de dispersión. Independencia de los residuos. Variable: J. Membrana PVDF-20-5.*

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

C.II.1.1.2. Verificación de supuestos para la membrana PSf-23-7

*Variable dependiente: Flujo J^**

A continuación, en la Tabla C-II-3 se muestran los valores de los residuos (RDUO), residuos absolutos (RABS) y los predichos (PRED) del ANOVA clásico realizado para la variable independiente J^* . Estos valores se obtuvieron con InfoStat y se usan para la verificación de los supuestos del ANOVA clásico que responde al modelo Modelo Lineal General (MLG).

Tabla C-II-3. Residuos, residuos absolutos y predichos del ANOVA para la variable independiente: J^ . Membrana PSf-23-7.*

$\%W_{add}$	$T (^{\circ}C)$	ΔP	J^*	$RDUO_{J^*}$	$RABS_{J^*}$	$PRED_{J^*}$
0,00	30,00	5,00	10,96	0,45	0,45	10,51
0,00	30,00	5,00	10,08	-0,43	0,43	10,51
0,00	30,00	5,00	10,48	-0,03	0,03	10,51
0,00	30,00	7,00	13,10	0,30	0,30	12,80
0,00	30,00	7,00	12,79	-0,01	0,01	12,80
0,00	30,00	7,00	12,51	-0,29	0,29	12,80
0,20	30,00	5,00	1,82	-0,12	0,12	1,94
0,20	30,00	5,00	2,05	0,11	0,11	1,94
0,20	30,00	5,00	1,96	0,02	0,02	1,94
0,20	30,00	7,00	2,43	0,03	0,03	2,40
0,20	30,00	7,00	2,31	-0,09	0,09	2,40
0,20	30,00	7,00	2,47	0,07	0,07	2,40
0,50	30,00	5,00	1,78	0,05	0,05	1,73
0,50	30,00	5,00	1,76	0,03	0,03	1,73
0,50	30,00	5,00	1,64	-0,09	0,09	1,73
0,50	30,00	7,00	2,32	-0,01	0,01	2,33
0,50	30,00	7,00	2,28	-0,05	0,05	2,33
0,50	30,00	7,00	2,39	0,06	0,06	2,33

1- Prueba de normalidad de los errores

En la Figura C-II-4 se muestra el gráfico de probabilidad normal para la variable estudiada.

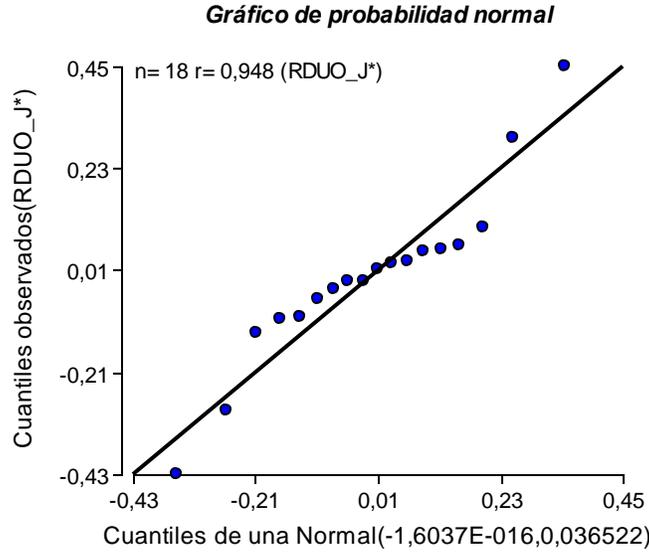


Figura C-II-4. Gráfico de probabilidad normal. Variable: J^* . Membrana PSf-23-7.

El gráfico muestra que las desviaciones de la distribución de los residuos respecto a una distribución normal no son significativas como para rechazar el supuesto de normalidad. Se realiza además un test de hipótesis de normalidad, la prueba de Shapiro-Wilks. El software arroja el siguiente resultado:

Shapiro-Wilks (modificado)				
Variable	n	Media D.E.	W*	p(Unilateral D)
RDUO J^*	18	0,00 0,19	0,94	0,5591

Se verifica que no hay evidencias para rechazar el supuesto de distribución normal, dado que el p-valor de la prueba es 0,5591, mayor a 0,01 ($p\text{-valor} > \alpha$), es decir los residuos cumplen con el supuesto de normalidad.

2- Prueba de homogeneidad de varianzas

En la Figura C-II-5 se muestra el gráfico de dispersión para la variable estudiada.

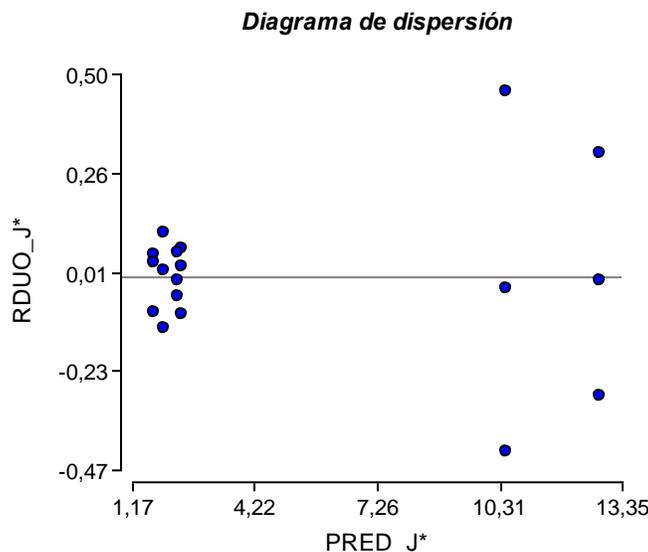


Figura C-II-5. Gráfico de dispersión. Variable: J*. Membrana PSf-23-7.

En el gráfico de residuos versus predichos se observa una forma de cono, por lo cual, en principio no se cumpliría con el criterio de homogeneidad. Para corroborar se realiza la prueba de Levene, a continuación se observa la salida de InfoStat.

Análisis de la varianza - Prueba de Levene

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
RABS J*	18	0,48	0,26	98,75

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo.	0,16	5	0,03	2,18	0,1248
%water added	0,15	2	0,07	4,89	0,0279
P (bar)	0,01	1	0,01	0,65	0,4348
%water added*P (bar)	0,01	2	3,5E-03	0,23	0,7969
Error	0,18	12	0,02		
Total	0,34	17			

Se observa que la prueba de Levene da un p-valor de 0,1248 que es mayor al nivel de significancia establecido ($\alpha = 0,01$), por lo cual se acepta la hipótesis nula, y se concluye que las varianzas de los errores son homogéneas.

3- Prueba de independencia

No hay una variable que se presume puede generar dependencias sobre las observaciones. Para asegurar que no haya dependencia con la secuencia en el tiempo en que se realizaron las observaciones (un ejemplo clásico de dependencia) los datos han sido recolectados mediante un diseño completamente aleatorizado lo cual asegura el cumplimiento del supuesto de independencia. En la Figura C-II-6 se observa que no hay dependencia respecto a la secuencia de toma de datos.

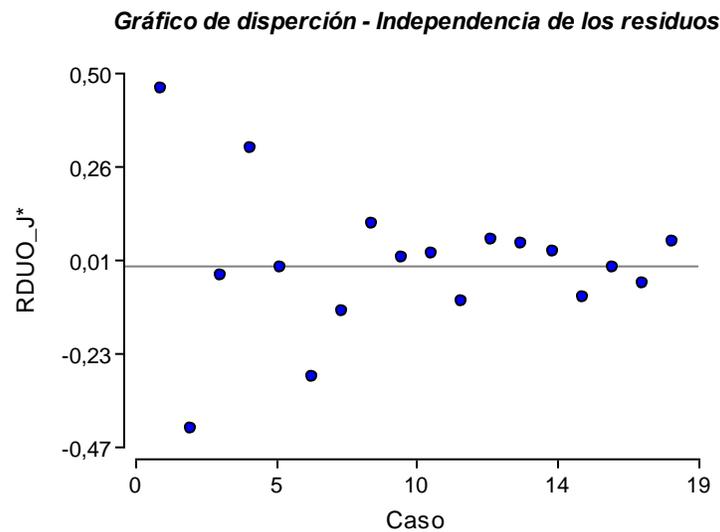


Figura C-II-6. Gráfico de dispersión. Independencia de los residuos. Variable: J^* . Membrana PSf-23-7.

Dado que se cumplen los supuestos puede realizarse un ANOVA clásico. El método de estimación usado es el de mínimos cuadrados. Luego se realizan comparaciones múltiples según el método de Fisher, con un nivel de significancia de 0,01.

ANEXO C-III: Resultados de las experiencias de
permeación de mezclas sintéticas.

C.III.1. Resultados de las experiencias de purificación de biodiesel con tecnología de membranas sin necesidad del paso de decantación

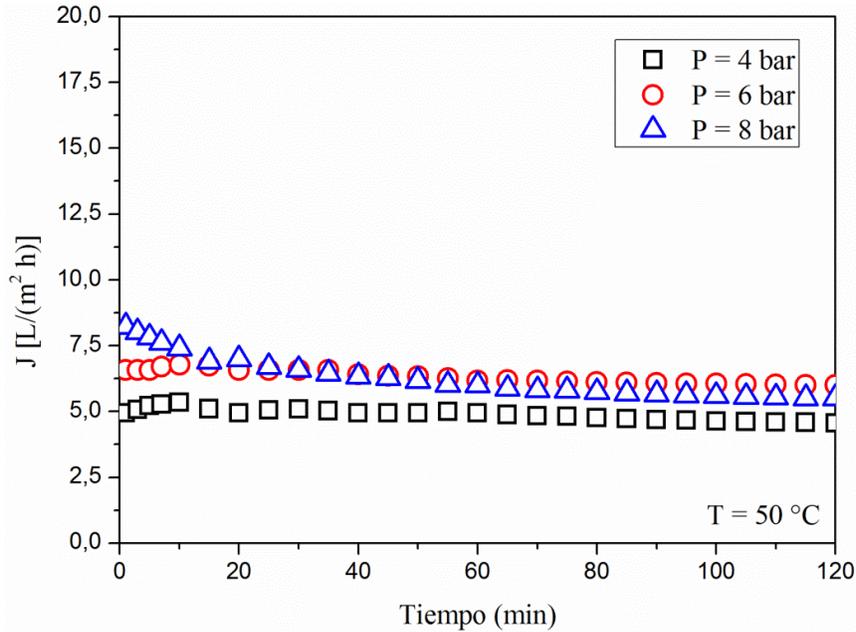


Figura C-III-1. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1 a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 4, 6$ y 8 bar .

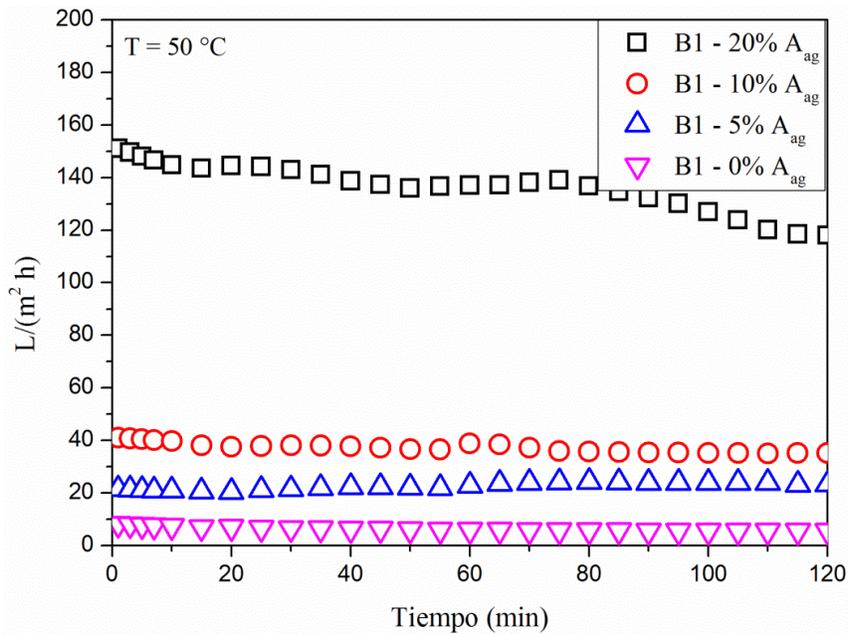


Figura C-III-2. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para B1 a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ bar}$ y $\%A_{ag} = 0, 5, 10$ y 20% .

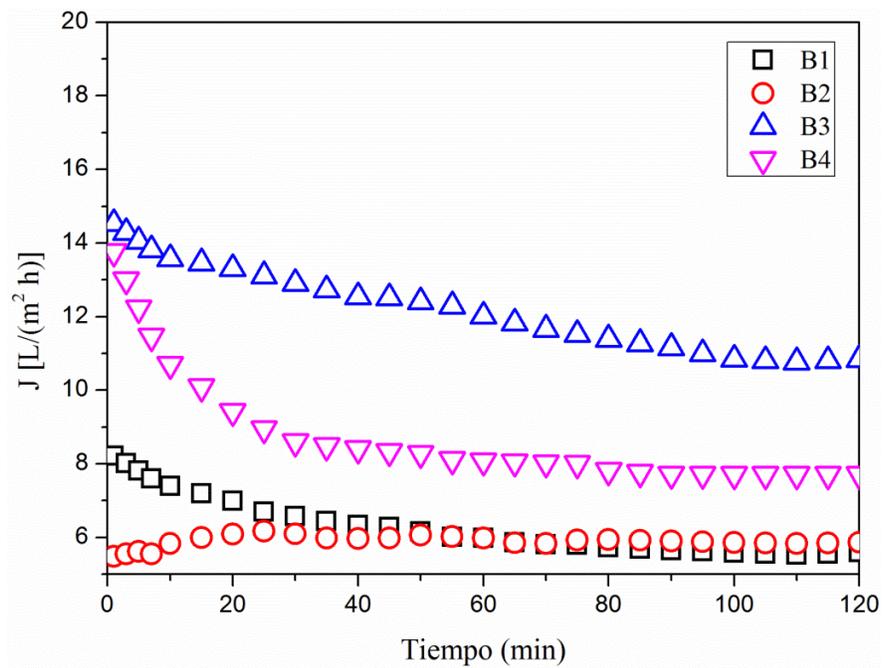


Figura C-III-3. Flujo de permeado como una función del tiempo de filtración para las cuatro mezclas sintéticas. $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta P = 8 \text{ bar}$.