

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA

“Evaluación de la calidad de las mezclas diésel-biodiésel para su uso comercial como combustible en Costa Rica”

PROYECTO DE GRADUACIÓN

Hazel Paola Esquivel Murillo

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San Pedro, San José, Costa Rica.

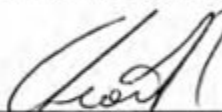
2019

“Este proyecto de graduación fue aceptado por la Escuela de Química y la Facultad de Ciencias de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química”.

Aprobado por el comité examinador:



Dr. Javier Trejos Zelaya
Decano Facultad de Ciencias, Presidente del Tribunal



Dr. Carlos León Rojas
Director del proyecto



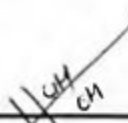
M.Sc. Paola Fuentes Schweizer
Lector



Mag. Jairol Bustos Carmona
Lector



Cristian Campos Fernández
Miembro del Tribunal



Hazel Paola Esquivel Murillo
Postulante

Dedicatoria

Le dedico este trabajo a mi familia.

Principalmente a Sandra, Alexis, Luis y Yerlin.

Han sido mi mayor fuerza para lograr cada paso en mi vida.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mi familia que siempre me han apoyado en mis estudios y me han dado las fuerzas para concluir las etapas más importantes de mi vida. A mi mamá, Sandra, por apoyarme en todo. A mi abuelo Alexis que ha sido mi fuerza y motivación. A mi papá Luis que siempre luchó por darme la mejor educación. A mis familiares, tía Ana, tía Norma, abuela Maruja, tío Randall, tía Nani, Roberth y Stacy que han sido mi inspiración y motivación. A Marcela y Lucía que han sido un apoyo incondicional. Y a Yerlin por el apoyo, motivación y paciencia en este proceso.

A mi director de proyecto, Carlos León, por el apoyo en todos los aspectos para poder finalizar el proyecto y a mis asesores, Paola Fuentes y Jairol Bustos por brindarme siempre el espacio para enseñarme y orientarme en el desarrollo del proyecto. A todas las personas que siempre estuvieron disponibles para consultas, María Elena Sibaja, Alexander Davis, Paula Valverde, Emmanuel Badilla, Javier Durán, Luis Diego Gutiérrez y todos los asistentes del Laboratorio de Hidrocarburos del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), y a las empresas productoras que colaboraron con las muestras de biodiésel.

¡Gracias!

Índice General

Contenido	Página
Índice de figuras.....	vii
Índice de cuadros.....	ix
Índice de Abreviaturas	x
1. Capítulo 1. Antecedentes.....	13
1.1. Generalidades del biodiésel.....	14
1.1.1. Ventajas del biodiésel ^{12,13,14,15,16}	19
1.1.2. Desventajas del biodiésel ^{10,13,17}	20
1.1.3. Especificaciones técnicas del B100.....	20
1.2. Mezclas diésel-biodiésel	23
1.2.1. Uso de mezclas de diésel con biodiésel a nivel mundial	25
1.3. Marco legal y uso del B100 y sus mezclas con diésel en Costa Rica	26
2. Capítulo 2. Objetivos.....	32
2.1 Objetivo general	32
2.2. Objetivos específicos.....	32
3. Capítulo 3. Metodología.....	33
3.1. Investigación de la situación legal del uso y producción del biodiésel y sus mezclas	33
3.2. Síntesis de biodiésel	33
3.1.1. Reactivos	35
3.2.1. Muestras de biodiésel analizadas	36
3.3. Mezclas de diésel-biodiésel.....	36
3.4. Resumen de procedimientos y normas utilizados en los análisis del biodiésel y las mezclas	38
3.5. Análisis de biodiésel.....	39
3.5.1. Determinación del contenido de agua y sedimentos	40

3.5.2.	Determinación de la corrosividad al cobre	40
3.5.3.	Determinación de la viscosidad cinemática	41
3.5.4.	Determinación del punto de inflamación (flash point).....	42
3.5.5.	Determinación de la densidad a 15,56 °C	42
3.5.6.	Determinación del residuo de carbón Conradson.....	42
3.5.7.	Determinación de azufre total	43
3.5.8.	Determinación del contenido de cenizas sulfatadas	43
3.5.9.	Determinación del contenido de ésteres (FAME)	44
3.5.10.	Estabilidad a la oxidación a 110 °C.....	45
3.5.11.	Determinación de la glicerina total y libre	46
3.5.12.	Número ácido total (TAN)	47
3.5.13.	Determinación del punto de enturbiamiento	47
3.5.14.	Determinación del contenido de potasio (K) + sodio (Na), calcio (Ca) + magnesio (Mg)	48
3.6.	Análisis de mezclas diésel-biodiésel	49
3.6.1.	Determinación de aromáticos totales	50
3.6.2.	Curva de destilación.....	50
3.6.3.	Determinación del color ASTM.....	50
3.6.4.	Determinación del contenido de cenizas totales.....	51
3.6.5.	Índice de cetano calculado	51
3.6.6.	Determinación de la temperatura de escurrimiento.....	52
4.	Capítulo 4. Resultados y discusión	53
4.1.	Síntesis de biodiésel en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ	53
4.2.	Resultados de los análisis del biodiésel.....	55
4.2.1.	Contenido de ésteres.....	55
4.2.2.	Glicerina libre y total.....	57

4.2.3.	Contenido potasio y sodio	59
4.2.4.	Contenido de azufre total	60
4.2.5.	Número ácido total	61
4.2.6.	Estabilidad a la oxidación	62
4.2.7.	Densidad a 15,56 °C y viscosidad cinemática a 40 °C	64
4.2.8.	Punto de inflamación.....	65
4.2.9.	Punto de enturbiamiento.....	65
4.3.	Resultados de las mezclas diésel-biodiésel	66
4.3.1.	Mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3	66
4.3.2.	Mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3	69
4.3.3.	Análisis estadístico	82
5.	Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones	86
6.	Capítulo 6. Bibliografía.....	88
7.	Capítulo 7. Anexos.....	92

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de los triglicéridos.	15
Figura 2. Composición de la materia prima utilizada en la producción de biodiésel. ⁷	17
Figura 3. Reacción de transesterificación. ¹⁰	18
Figura 4. Tipos de transesterificación. ¹¹	19
Figura 5. Procedimiento de elaboración del biodiésel CELEQ 2 y 3 por medio de transesterificación básica. ^{38,39,40}	34
Figura 6. Equipo usado en la elaboración de biodiésel en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ.	35
Figura 7. Separación del biodiésel y la glicerina.	36
Figura 8. Determinación de la corrosividad al cobre en muestras de biodiésel.	40
Figura 9. Estándares de comparación ASTM de las tiras de cobre utilizadas en la determinación de corrosividad al cobre.	41
Figura 10. Determinación de la viscosidad cinemática.	41
Figura 11. Digestión de muestras de biodiésel para la determinación de las cenizas sulfatadas.	44
Figura 12. Equipo similar al utilizado en determinación del punto de enturbiamiento en biodiésel.	48
Figura 13. Prueba inicial de elaboración de biodiésel.	53
Figura 14. Contenido FAME determinado en las muestras de biodiésel.	56
Figura 15. Porcentaje en masa de la glicerina libre determinada en las muestras de biodiésel.	58
Figura 16. Porcentaje en masa de la glicerina total determinada en las muestras de biodiésel.	58
Figura 17. Contenido de sodio + potasio en las muestras de biodiésel.	60
Figura 18. Contenido de azufre en las muestras de biodiésel.	61
Figura 19. Número ácido total (TAN) en las muestras de biodiésel (mg KOH/g).	62
Figura 20. Estructura química de los ácidos: oleico, linoleico y linolénico, respectivamente de arriba hacia abajo.	63

Figura 21. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3.....	67
Figura 22. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3.....	67
Figura 23. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).....	70
Figura 24. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).	71
Figura 25. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).	72
Figura 26. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).....	73
Figura 27. Temperatura de escurrimiento en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).	74
Figura 28. Curva de destilación en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).	76
Figura 29. Índice de cetano calculado en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20)...	77
Figura 30. Punto de inflamación en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).	79
Figura 31. Contenido de azufre en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).....	80
Figura 32. Aromáticos totales en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).	81
Figura 33. Resultados de LSD para el análisis de aromáticos totales.	83

Índice de cuadros

<i>Cuadro I. Ácidos grasos de los aceites.⁶</i>	16
<i>Cuadro II. Número de cetano de los ácidos grasos puros.⁸</i>	16
<i>Cuadro III. Especificaciones técnicas del biodiésel (B100) según el RTCA 75.02.43:07.¹⁹</i>	21
<i>Cuadro IV. Definiciones de algunos parámetros de calidad del diésel y biodiésel.</i>	22
<i>Cuadro V. Especificaciones técnicas del diésel según el RTCA 75.02.17:13.²⁰</i>	24
<i>Cuadro VI. Diferencia porcentual promedio con respecto al diésel del rendimiento mecánico del motor diésel, utilizando las mezclas B5, B10 y B20.</i>	25
<i>Cuadro VII. Mandatos de mezcla diésel-biodiésel en diversos países.²⁵</i>	25
<i>Cuadro VIII. Principales productores de biodiésel en Costa Rica.³⁰</i>	26
<i>Cuadro IX. Diferencias entre los lotes de biodiésel elaborados en el CELEQ.</i>	34
<i>Cuadro X. Procedimientos CELEQ y normas ASTM utilizadas en los ensayos efectuados.</i>	39
<i>Cuadro XI. Tiempos de retención relativos para la identificación de picos por comparación con estándares.</i>	46
<i>Cuadro XII. Resultados de los análisis realizados al biodiésel CELEQ 1.</i>	53
<i>Cuadro XIII. Resultados de los análisis de calidad en las muestras de biodiésel.</i>	64
<i>Cuadro XIV. Resultados de estabilidad a la oxidación y número ácido total para las mezclas de diésel y biodiésel de la Empresa 3.</i>	68
<i>Cuadro XV. Resultados de ANOVA para las mezclas de B2 a B20 en diversos parámetros.</i>	83
<i>Cuadro XV. Prueba estadística T de Student de los resultados de los ensayos con respecto a los resultados del diésel.</i>	84

Índice de Abreviaturas

ANOVA: Análisis de la Varianza.

ASTM: American Society For Testing Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)

ARESEP: Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos.

CELEQ: Centro de Electroquímica y Energía Química.

EIB : Escuela de Ingeniería de Biosistemas.

FAME: Fatty Acid Methyl Ester (Ésteres Metílicos de los Ácidos Grasos).

INTECO: Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica.

LSD: Least Significant Differenc (Mínima Diferencia Significativa).

MAG: Ministerio de Agricultura y Ganadería.

MINAE: Ministerio de Ambiente y Energía.

RECOPE: Refinadora Costarricense de Petróleo S. A.

RTCA: Reglamento Técnico Centroamericano.

TEC: Instituto Tecnológico de Costa Rica.

UCR: Universidad de Costa Rica.

Resumen

Se elaboraron tres lotes de biodiésel por medio de transesterificación alcalina homogénea, utilizando metanol, e hidróxido de potasio como catalizador. Las muestras de biodiésel obtenidas y las muestras de tres empresas productoras de Costa Rica fueron caracterizadas de acuerdo con las especificaciones indicadas en el Reglamento Técnico centroamericano (RTCA) 75.02.43:07. Se determinó que el biodiésel de las empresas productoras evaluadas no cumplen con la normativa vigente, por lo que éste no podría comercializarse mezclado con diésel. De las muestras de biodiésel analizadas, se eligieron dos para realizar las mezclas (B2 a B20) con diésel.

Con el fin de proponer recomendaciones técnicas sobre el uso de las mezclas diésel-biodiésel para su comercialización, se evaluaron las mezclas de acuerdo con las especificaciones del combustible diésel indicadas en el RTCA 75.02.17:13. Se determinó que todas cumplieron con las especificaciones evaluadas, por lo que hasta con un 20 % de biodiésel presente en la mezcla no se incumplen las especificaciones del diésel. Además, se debe reforzar la normativa en cuanto a la evaluación de las mezclas, ya que no existe regulación de parámetros importantes de análisis, como los análisis de metales y la estabilidad a la oxidación.

Se realizaron diferentes pruebas estadísticas para estudiar el comportamiento de las mezclas. Se determinó por medio de la prueba de análisis de la varianzas (ANOVA), que en todos los parámetros estudiados existe diferencia significativa entre las mezclas. Se complementó este resultado con la prueba de mínima diferencia significativa (LSD, por sus siglas en inglés), determinando específicamente los pares de mezclas que presentaron diferencia significativa. Se utilizó la prueba T de Student para determinar la relación entre los resultados del diésel y los parámetros en los cuales no se reportan especificaciones en el RTCA 75.02.17:13; se determinó que la densidad es el parámetro donde las mezclas presentan mayor diferencia significativa con respecto al diésel, mientras que los resultados del punto inicial y final de la curva de destilación de las mezclas exhiben mayor similitud con respecto a los resultados del diésel.

1. Capítulo 1. Antecedentes

Según las estadísticas reportadas por la Refinadora Costarricense de Petróleo S. A (RECOPE) sobre el consumo de combustibles, el consumo total aumentó en un 4,2 % en el primer semestre del 2018, pasando de 1 667 335 L en el primer semestre del 2017 a 1 737 622 L en el primer semestre del 2018. El consumo total de diésel se incrementó en un 2 % en ese mismo periodo.¹

El incremento continuo de la demanda de los combustibles derivados de petróleo y el control de la contaminación del medio ambiente, conlleva a un planeamiento de producción sostenible. Una de las alternativas al respecto, es diversificar la matriz energética para reducir la dependencia del petróleo, mediante el empleo de los combustibles renovables, como lo es el biodiésel. La incorporación de este biocombustible en el mercado de los combustibles, conlleva a establecer e implementar nuevos esquemas de control de calidad, para generar mezclas que cumplan con las especificaciones técnicas de calidad y las normas correspondientes.

Estos son precisamente algunos motivos por los que se deben fortalecer los proyectos que contribuyan a llevar a cabo los objetivos fundamentales del actual Programa Nacional de Biocombustibles en Costa Rica: aumentar la seguridad energética, mitigar el problema de cambio climático, reactivación del sector agropecuario y el desarrollo social. Debido a la necesidad de implementar el uso de biodiésel en Costa Rica, es de gran importancia estudiar las características del biodiésel elaborado por distintas empresas, así como los parámetros de calidad de sus mezclas con combustibles fósiles, para evaluar su potencial desarrollo comercial.

En el presente trabajo, se realizaron mezclas de diésel con diferentes proporciones de biodiésel, las cuales fueron sometidas a una caracterización mediante diversos análisis químicos realizadas en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ, con el fin de evaluar su calidad y definir la proporción óptima para el uso en motores de combustión.

1.1. Generalidades del biodiésel

El interés en los biocombustibles surgió como respuesta a los cortes de suministro de petróleo procedente de países miembros de la OPEP (Organización de Países Árabes Exportadores de Petróleo) en 1973, al elevado precio del petróleo debido a la revolución iraní en 1978 y al comienzo de la guerra entre Irán e Irak en 1980. En 1983 se completa el proceso de transesterificación de aceites vegetales para su uso como combustible en Sudáfrica. En 1987 la empresa austriaca Gaskoks construye la primera planta piloto de biodiésel en Silberberg, Austria. En 1989, esta compañía establece la primera planta industrial. En ese mismo país en el año 1988 se crea el primer biodiésel comerciable, el cual se elaboró a partir de aceite de canola.²

De acuerdo con la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), el biodiésel se define como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivados de aceites vegetales o grasas animales que se emplean en motores de ignición-compresión (diésel) o calderas de calefacción. Es decir, es un combustible alternativo al diésel, elaborado a partir de grasa o aceite que se somete a diferentes procesos físicos y químicos para eliminar los subproductos de la reacción. El término biodiésel alude al combustible puro (el contenido de biodiésel se representa como BX, donde X corresponde al porcentaje de volumen de biodiésel presente en una mezcla) que ha sido designado como combustible alternativo por los Departamentos de Energía y de Transporte de los Estados Unidos.³ Puede utilizarse puro (B100), pero se usa con mayor frecuencia mezclado con el diésel en diferentes proporciones.⁴

Los aceites y grasas están formados principalmente por triglicéridos, es decir, ésteres con tres cadenas de ácidos grasos unidas a una molécula de glicerina. Cada triglicérido está compuesto por tres ácidos grasos de cadena larga de 8 a 22 carbonos (ver **Figura 1**).

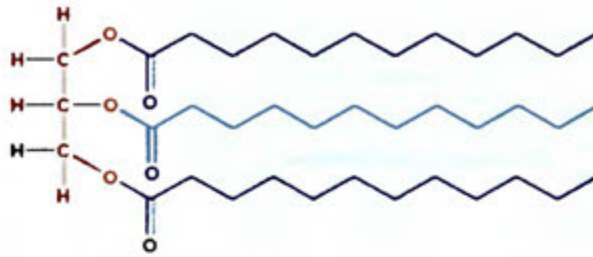


Figura 1. Estructura de los triglicéridos.

Cuando las cadenas de ácidos grasos se separan del triglicérido, se conocen como ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés). Los FFA requieren diferentes procesos de conversión (transesterificación ácida) en comparación con los triglicéridos.

La materia prima del biodiésel se clasifican en función de su contenido de ácidos grasos libres de la siguiente manera:⁵

- Aceites refinados, como soja o aceite de canola refinado (FFA < 1,5 %)
- Grasas bajas en ácidos grasos libres y grasas animales (FFA < 4 %)
- Grasas altas en ácidos grasos libres y grasas animales (FFA ≥ 20 %)

Los aceites vegetales y grasas animales pueden contener diversos tipos de ácidos grasos, tal y como se muestra en el *Cuadro 1*.

Cuadro I. Ácidos grasos de los aceites.⁶

Ácido graso	Nomenclatura
Caprílico	C8
Cáprico	C10
Laúrico	C12
Mirístico	C14
Palmítico	C16:0
Palmitoléico	C16:1
Esteárico	C18:0
Oléico	C18:1
Linoléico	C18:2
Linolénico	C18:3
Araquídico	C20:0
Eicosenóico	C20:1

La cantidad de compuestos insaturados de los ácidos grasos presentes en la materia prima usada en la elaboración del B100 influye en algunas propiedades del biocombustible elaborado. Por ejemplo, el incremento del contenido de ácidos grasos saturados aumenta la estabilidad y el punto de enturbiamiento, y el incremento de la cantidad de ácidos grasos insaturados disminuye el número de cetano (ver *Cuadro II*). La longitud de las cadenas también tiene gran impacto, por ejemplo, los ácidos grasos con cadenas cortas provoca mayores puntos de enturbiamiento con respecto a los que tienen cadenas largas.⁷

Cuadro II. Número de cetano de los ácidos grasos puros.⁸

Ácidos grasos	Número de cetano
Laúrico	61,1
Mirístico	69,9
Palmítico	76,6
Esteárico	85,9
Oleico	56,9
Linoleico	39,2
Linolénico	28,0

La especificación para el biodiésel (ASTM D6751) permite que se utilicen una variedad de materias primas (ver **Figura 2**) y procesos de elaboración, para obtener B100 con las propiedades deseadas.⁷

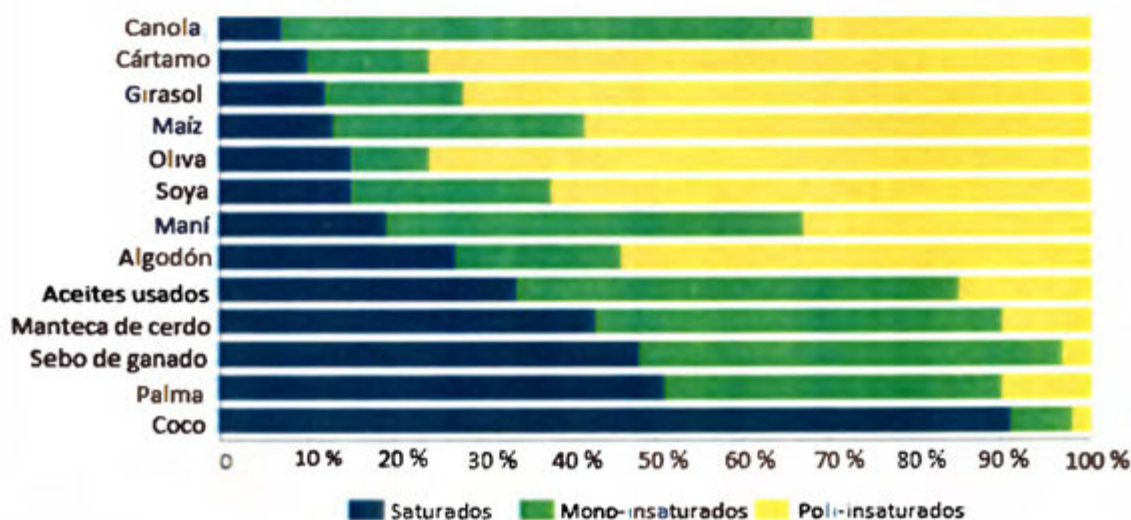


Figura 2. Composición de la materia prima utilizada en la producción de biodiésel.⁷

Los ésteres pueden obtenerse a partir de diferentes procesos (a partir de cloruros de ácido, anhídridos de ácido, sales de ácido y haluros de alquilo, etc.), y usando diferentes técnicas, sin embargo, el método más común para obtener biodiésel es la transesterificación. En la transesterificación, los triglicéridos reaccionan con un alcohol, y usualmente la reacción es catalizada por bases, ácidos o enzimas. La transesterificación consiste en tres reacciones reversibles consecutivas en las que se van esterificando cada uno de los ácidos grasos unidos al glicerol. Los triglicéridos son convertidos a diglicéridos, luego los diglicéridos a monoglicéridos, y finalmente de monoglicéridos a glicerina. Según la estequiometría, se necesitan tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, generándose un mol de éster por cada glicérido en cada una de las reacciones consecutivas (ver **Figura 3**). Los productos en mayor proporción son los ésteres de ácidos grasos (biodiésel) y la glicerina. Esta reacción es reversible y requiere exceso de alcohol para desplazar los equilibrios hacia la obtención de los productos.^{9,10}

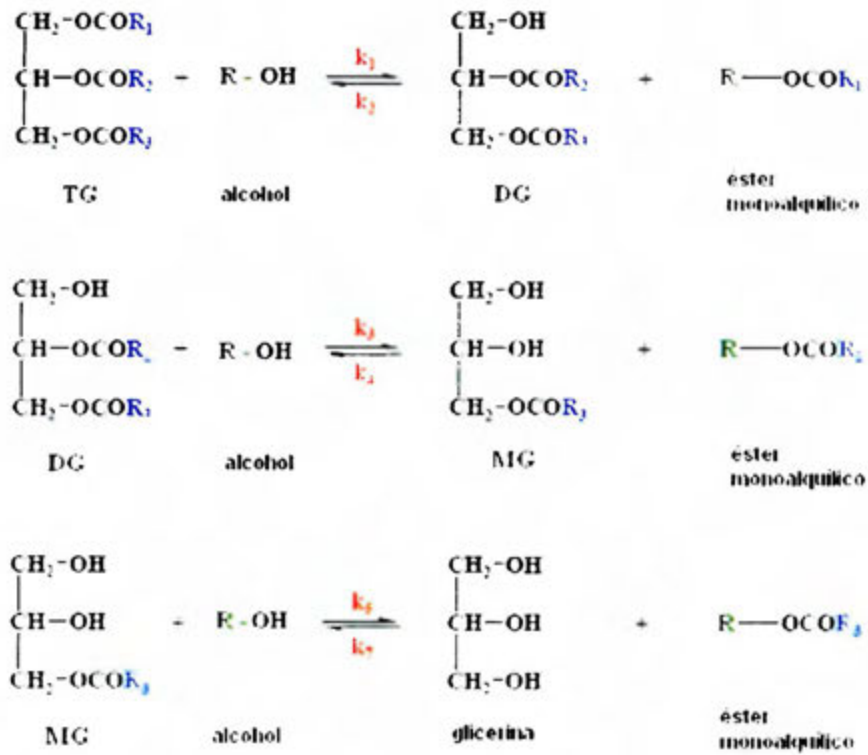


Figura 3. Reacción de transesterificación.¹⁰

La transesterificación puede ser homogénea o heterogénea, tal y como se muestra en la Figura 4.

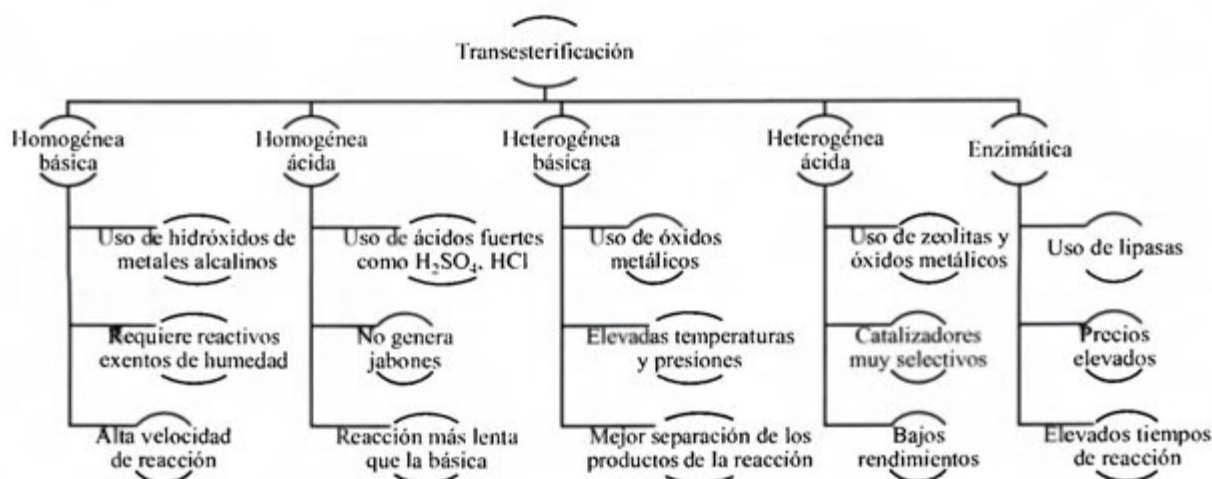


Figura 4. Tipos de transesterificación.¹¹

1.1.1. Ventajas del biodiésel^{12,13,14,15,16}

El biodiésel es una fuente de energía alternativa debido a que es biodegradable y menos inflamable que el diésel. Las ventajas del biodiésel dependen principalmente de la materia prima utilizada para su elaboración. Las principales ventajas de utilizar B100 o mezclas con diésel con respecto al uso del diésel son:

- Se reducen las emisiones de la mayoría de los contaminantes con el uso del B100:
 - 100 % de dióxido de azufre (SO_2), dependiendo de la materia prima.
 - 60 % de hollín.
 - 50 % de monóxido de carbono (CO).
 - Aproximadamente el 78 % de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs, por sus siglas en inglés).
 - 50 % de hidrocarburos (HC).
- No se requieren modificaciones significativas en los motores diésel.
- Se mejora la seguridad en el transporte y almacenamiento, dado el alto punto de inflamación del biodiésel.
- Se incrementa la lubricidad del diésel.

- Se mejora el punto de ignición.
- Se mejora la calidad del tanque del combustible y el sistema de inyección, dado que el biodiésel disuelve los sedimentos producidos por el diésel.

1.1.2. Desventajas del biodiésel^{10,13,17}

Existe evidencia de que los resultados del uso del biodiésel como combustible alternativo varían dependiendo de la materia prima, la composición en la mezcla con diésel, y la antigüedad del motor. Las principales desventajas de utilizar B100 o mezclas con diésel con respecto al uso del diésel son:

- Se disminuye la eficiencia energética.
- Se pueden incrementar las emisiones de NOx.
- Se presentan problemas de congelamiento y fluidez a bajas temperaturas.¹⁸
- Se disminuye la estabilidad oxidativa.

1.1.3. Especificaciones técnicas del B100

Es de gran importancia analizar las especificaciones del B100 para determinar el impacto de cada parámetro del biocombustible en las mezclas con diésel. En el siguiente cuadro se observan las especificaciones técnicas del biodiésel de acuerdo con el RTCA 75.02.43:07.

Cuadro III. Especificaciones técnicas del biodiésel (B100) según el RTCA 75.02.43:07.¹⁹

Característica	Unidad	Valores*
Contenido de esteres	% masa	96,5 mín.
Gravedad API a 15,56 °C	°API	Reportar
Densidad a 15 °C	kg/m ³	Reportar
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	h	6,0 mín.
Punto de inflamación (Flash point)	°C	130,0 mín
Agua y sedimentos	% volumen	0,050 máx.
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	(1,9 a 6,5)
Ceniza sulfatada	% masa	0,020 máx.
Contenido de azufre total	mg/kg	15 máx.
Corrosión tira de cobre, 3 h, 50 °C	-----	Nº 3 máx.
Punto de enturbiamiento	°C	Reportar
Residuo de carbón	% masa	0,050 máx.
Numero ácido	mg KOH / g	0,5 máx.
Glicerina libre	% masa	0,020 máx.
Glicerina total	% masa	0,240 máx.
Contenido de fosforo	% masa	0,001 máx.
Temperatura de destilación	°C	360 máx.
Sodio (Na) y potasio (K) combinados	mg/kg	5 máx.
Calcio (Ca) y magnesio (Mg) combinados	mg/kg	5 máx.

A continuación se definen algunos parámetros de calidad del diésel y biodiésel de acuerdo con los reglamentos: RTCA 75.02.43:07 y RTCA 75.02.17:13.^{19,20}

Cuadro IV. Definiciones de algunos parámetros de calidad del diésel y biodiésel.

Característica	Definición
API (gravedad API)	Es una función especial de la densidad relativa (gravedad específica) a 15,56 °C/15,56 °C (60 °F/60 °F), definida como la relación de la masa de un volumen igual de agua pura a la misma temperatura.
Cenizas sulfatadas	Residuo remanente después de que la muestra ha sido carbonizada y subsecuentemente tratada con ácido sulfúrico, calentar hasta sequedad y llevar hasta peso constante.
Densidad	Razón masa/volumen medida a una determinada temperatura cuya unidad de medida es kg/m ³ .
Glicerina libre	Es la cantidad de glicerina remanente en el combustible.
Glicerina total	Es la suma de la glicerina libre y la porción de glicerina de un aceite o grasa que no ha reaccionado o que ha reaccionado parcialmente.
Número de cetano	Es la fracción de volumen o porcentaje en volumen de n-hexadecano (cetano) en mezcla con 1-metil-naftaleno, que produce un combustible con la misma calidad de ignición que una muestra. Físicamente el número de cetano representa el retardo de la ignición, es decir un mayor número de cetano implica un menor retardo de la autoignición del combustible.
Índice de cetano calculado	Representa una estimación del número de cetano (calidad de ignición) para combustibles destilados calculados a partir de la densidad o gravedad API y de la temperatura de destilación al obtener el 0,50 fracción de volumen (50 % volumen/volumen) de evaporado.
Número ácido	Valor que expresa la acidez de una sustancia, equivalente al número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de sustancia.
Punto de enturbiamiento	Es la menor temperatura en que se observa niebla o turbidez en la muestra, indicando el inicio de la cristalización de la misma, cuando es sometida a enfriamiento continuo.
Punto de escurrimiento	Es la menor temperatura en números múltiplos de 3 °C, en la cual la muestra todavía fluye, cuando es sometida a enfriamiento bajo condiciones definidas.
Punto de inflamación	Es la menor temperatura a la cual el producto se vaporiza en cantidad suficiente para formar con el aire una mezcla capaz de inflamarse instantáneamente cuando se le acerca una llama.
Viscosidad absoluta	Es la medida de la resistencia de una sustancia al fluir o la fuerza por unidad de área requerida para mantener el fluido a una velocidad constante en un espacio considerado.
Viscosidad cinemática	Es el cociente de la viscosidad absoluta entre la densidad o el tiempo necesario para que un volumen dado de sustancia recorra una longitud dada.

1.2. Mezclas diésel-biodiésel

El biodiésel es completamente miscible con diésel y la mezcla (mezclas más comunes: B20, B5 y B2) se efectúa en cualquier proporción para mejorar las cualidades del combustible.²¹

En Estados Unidos, el biodiésel que se va a utilizar en las mezclas, primero debe cumplir con las especificaciones establecidas de la norma ASTM D675. Las mezclas ya terminadas B5 y de grados inferiores deben cumplir con la norma ASTM D975, la cual establece que las mezclas deben cumplir con las mismas especificaciones de calidad que el combustible diésel. Asimismo, las mezclas ya terminadas, entre B6 a B20, deben cumplir con la norma ASTM D7467. En Centroamérica, el biodiésel debe cumplir con las especificaciones del RTCA 75.02.43:07: "Biocombustibles. Biodiésel B100 y sus mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones." Este reglamento indica que las mezclas B5 o inferiores deben cumplir con las especificaciones del RTCA 75.02.17:06: "Productos de Petróleo. Aceite Combustible Diésel. Especificaciones" (éste reglamento está obsoleto, el vigente se muestra en el *Cuadro V*, el RTCA 75.02.43:07 aún no se ha actualizado). Además establece que las mezclas superiores a la B5 deben cumplir con las especificaciones establecidas por el Ente Nacional Competente de cada país miembro de la Región Centroamericana. La ASTM D7467 incluye todos los análisis del RTCA 75.02.17:13 del diésel excepto: apariencia, aditivos, color, densidad a 15 °C y punto de escurrimiento, sin embargo incluye ensayos que no están en el RTCA 75.02.17:13: determinación del número ácido, contenido de biodiésel, estabilidad a la oxidación y lubricidad.

En Costa Rica, el Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica (INTECO) es el Ente Nacional encargado de emitir las normas, que el Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE) puede acoger y declarar como uso obligatorio para el proveedor de combustibles, y actualmente no existe una regulación nacional para el uso de mezclas mayores a B5.

Cuadro V. Especificaciones técnicas del diésel según el RTCA 75.02.17:13.²⁰

Característica	Unidad	Valores
Apariencia	-----	Claro y brillante.*
Aditivos	-----	Reportar
Color	-----	Reportar
Índice de cetano calculado	-----	45 mín.
Número de cetano	-----	45 mín.
Gravedad API a 15,56 °C	°API	Reportar
Densidad a 15 °C	kg/m ³	Reportar
Agua y sedimentos	Fracción en volumen (% volumen)	0,00050 (0,050) máx.
Punto de inflamación (Flash point)	°C	52 mín.
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	1,9-4,1
Punto de escurrimiento	°C	Reportar
Punto de enturbiamiento	°C	10 máx.
Contenido de cenizas	Fracción en masa (% masa)	0,0001 (0,01) máx.
Contenido de azufre total	Fracción en masa (% masa)	0,05 máx.
Corrosión tira de cobre, 3 h, 50 °C	-----	Nº 2 máx.
Aromáticos	Fracción en masa (% masa)	Reportar
Residuo de carbón Conradson en 10% residuo o	Fracción de masa (% masa)	0,0010 (0,10) máx.
Residuo de carbón Ramsbottom en 10% residuo		0,0013 (0,13) máx.
Destilación:		Reportar
10% recuperados	°C	Reportar
50% recuperados	°C	Reportar
90% recuperados	°C	360 máx
Punto final de ebullición	°C	Reportar

Un estudio realizado por la Universidad Autónoma Metropolitana de México reveló que al utilizar las mezclas B5, B10 y B20 se obtiene un mejor rendimiento mecánico, ya que se aumenta la potencia del motor por encima del 9 % (ver Cuadro VI), y se obtiene una disminución del consumo específico de combustible (CEC). La mezcla con el mejor desempeño fue la B10 debido a que registró la mayor potencia, el mejor torque, el mínimo CEC y la mejor eficiencia térmica.²²

Cuadro VI. Diferencia porcentual promedio con respecto al diésel del rendimiento mecánico del motor diésel, utilizando las mezclas B5, B10 y B20.

Mezcla	Potencia (%)	Torque (%)	CEC (%)	Eficiencia térmica (%)
B5	13,1	12,8	-20,9	22,3
B10	21,3	22,4	-27,2	33,2
B20	9,0	6,4	-12,3	12,5

1.2.1. Uso de mezclas de diésel con biodiésel a nivel mundial

Es importante recalcar que en otros países productores de biodiésel se utilizan mezclas comerciales de diésel-biodiésel como combustible. Por ejemplo, en el 2004 en Brasil fue autorizada la mezcla de 2 % de biodiésel en el diésel convencional, y según la Ley del Biodiésel (Ley 11,097/05), a partir del 2008 este porcentaje de mezcla fue obligatorio. Asimismo, a partir del 2013, la mezcla B5 fue obligatoria según la Ley 11.116/2005 y el Decreto No. 5297.^{23,24} En mayo del 2016 se anunció que Brasil incrementaría la cantidad de biodiésel en la mezcla a 6 % en julio y a 7 % en noviembre. El biodiésel puro (B100) es obligatoriamente agregado al diésel de petróleo en proporciones que aumentan según la legislación en vigor. El Consejo Nacional de Política Energética (CNPE) de Brasil definió en el 2018 el cronograma para la evolución del B10 (definido en el 2018) hasta B15 en el año 2023 a razón de 1 % de aumento por año. Así, en el 2019 ya se tendría el B11 como mandato de mezcla obligatorio. Las proporciones de mezcla definidas en diversos países se muestran en el *Cuadro VII*.

Cuadro VII. Mandatos de mezcla diésel-biodiésel en diversos países.²⁵

País	Mezcla	Año de estipulación
Argentina	B10	2016
Colombia	B10	2018
Ecuador	B5	2015
Brasil	B10	2018
Noruega	B3,5	2012
Indonesia	B20	2016
Malasia	B10	2016
Sudáfrica	B5	2019
Corea del sur	B2,5	2015

1.3. Marco legal y uso del B100 y sus mezclas con diésel en Costa Rica

En el 2008, el MINAE y el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) establecieron el Programa Nacional de Biocombustibles, en el cual se señaló que Costa Rica contaba con un marco legal que le permitía el empleo de biodiésel en mezclas con combustibles fósiles, mientras no se alteren las especificaciones técnicas del diésel.^{26,27,28}

En el 2009 se aprobó el Reglamento de Biocombustibles (decreto 35091-MAG-Minaet), el cual señala en el artículo 4: “Los combustibles de origen fósil que se comercialicen en Costa Rica, deberán contener componentes oxigenados tales como Bioetanol o Biodiésel, en la cantidad y calidad que se establezca por el Poder Ejecutivo”. Asimismo en el artículo 8 se indica que el MAG y el MINAET serán las entidades responsables de promover, organizar, implementar, asegurar y fiscalizar el desarrollo y seguimiento del Programa Nacional de Biocombustibles.²⁹

Según un estudio realizado por el Instituto Tecnológico de Costa Rica (TEC) en el 2013, el crecimiento promedio del consumo de hidrocarburos en los últimos 20 años en Costa Rica fue del 4,7 % anual, por lo concluyen que la demanda de hidrocarburos se duplicará en 15 años. Si se toma en cuenta el consumo total de diésel en el 2018 (1 233 244 814 L), se ocuparían 61 662 240 L de biodiésel para realizar mezclas B5, y tomando en cuenta la cantidad total de producción de biodiésel mostrada en el *Cuadro VIII* (3 650 322 L por año), los aceites reciclados aportarían apenas un 6 % de la demanda anual para mezclar solo un 5 % de biodiésel con el combustible diésel.³⁰

*Cuadro VIII. Principales productores de biodiésel en Costa Rica.*³⁰

Productor	Ubicación	Materia Prima	Producción	Capacidad instalada
Energías Biodegradables S.A.	El Alto, Ochomogo	Aceites usados	22957,9 – 34436,8 bbl/año	229578,5 bbl/año
Biocombustibles H&M	Santa Clara, San Carlos	Aceites usados y grasas animales	4528,7 – 4906,1 bbl/año	22957,8 bbl/año
Coopevictoria R.L.	San Isidro, Grecia	Aceites usados	490,6 bbl/año	1 132,2 bbl/año

bbl: barriles.

En Costa Rica, pocas empresas se han integrado a la producción de biodiésel, entre éstas se encuentran: Biodiésel H&M, Energías Biodegradables de Costa Rica, Coopevictoria, Diesello Verde, entre otras. Energías Biodegradables produce de 10 000 L a 15 000 L diarios de biodiésel (ver *Cuadro VIII*), y uno de sus clientes es el Consorcio Operativo del Este (Cesmag), que opera las rutas de buses de San Pedro, Sabanilla y Zapote.^{31,32} En el presente año (2019), la empresa de Autotransportes Cesmag cuenta con un convenio que consiste en la compra de biodiésel a la empresa Energías Biodegradables para mezclarlo con diésel y utilizarlo como combustible en los buses que operan. Según una entrevista realizada al gerente de Energías Biodegradables, Eladio Madriz, la compañía utiliza mezclas B30 en los 160 buses y los resultados han sido muy satisfactorios. Además señaló que los automotores no han presentado ningún problema por el uso de éste combustible. Adicionalmente, indicó que el costo del mantenimiento de los vehículos se redujo, debido a que la frecuencia del cambio de aceite de las unidades se redujo hasta en un 30 %. Entre los obstáculos mencionó la escasez de materia prima, lo que ocasiona que no se pueda incrementar el porcentaje de biodiésel en la mezcla.

En el 2015 se brindó un comunicado donde se indicó que la estación Servicentro Cristo Rey, Ochoмого, era la primera en el país en vender libremente el biodiésel a nivel nacional, la cual se vio obligada a culminar la comercialización de este producto por orden del MINAE, debido a la falta de información de la calidad del producto y la falta de los permisos correspondientes; además la comercialización de biodiésel solo puede realizarse por medio de mezclas suministradas por RECOPE, como se mencionó anteriormente.³³

En el VII Plan Nacional de Energía del 2015 al 2030 se menciona que, a pesar de que existían iniciativas para la producción e implementación del biodiésel en el 2015, no existía respaldo técnico suficiente que permitiera su incorporación total como combustible comercializable en el país. Además, en el plan se propone que para cumplir los objetivos relacionados con el uso de los biocombustibles, es necesario establecer las condiciones óptimas de producción, así como las especificaciones técnicas de las mezclas. En el 2016, la Asamblea Legislativa inició dos proyectos relacionados con la temática: la Ley de Biocombustibles (expediente número 18 789) y la modificación a la Ley de RECOPE

(expediente número 19 492), donde se establecen las actividades de RECOPE vinculadas a la implementación de los biocombustibles en la matriz energética nacional.³⁴

La Ley de Biocombustibles (expediente número 18 789), establece algunas condiciones relacionadas con la producción y comercialización de los biocombustibles y sus respectivas mezclas. El artículo 13 se menciona que el porcentaje inicial de biodiésel mezclado con los combustibles fósiles deberá ser de un 5 % en volumen como mínimo. Según el artículo 14, RECOPE será la entidad facultada para la elaboración de las mezclas para su comercialización, para realizar esto, RECOPE tendrá que comprar los biocombustibles a los productores del país. El artículo 17 señala que las mezclas realizadas podrán ser vendidas únicamente por RECOPE, a las estaciones de servicio del país. Algunas infracciones a la ley se indican en el artículo 28, por ejemplo: la producción, transporte y distribución de biocombustibles sin la debida autorización, la alteración de las mezclas elaboradas y el incumplimiento en las especificaciones técnicas.²⁹

En febrero del 2017, varios medios de comunicación nacionales publicaron que el Poder Ejecutivo dio la luz verde a RECOPE para la producción de los biocombustibles como aditivos del etanol (en gasolinas) y del biodiésel (en diésel). En el mismo mes se publicó en la gaceta el Decreto Ejecutivo 40050-MINAE-MAG, que sustituyó al decreto del 2009, el cual fortalece los lineamientos en el proceso de regulación y elaboración de los biocombustibles en el país. Por ejemplo, el artículo 8 menciona que MINAE será responsable de la coordinación del Programa Nacional de Biocombustibles, el Registro de Productores de Biocombustibles y el establecimiento de la proporción de mezcla de los biocombustibles con combustibles fósiles efectuadas por RECOPE. Además el artículo 9 indica que el MAG será el encargado de velar por la promoción de la producción agroindustrial de materias primas para la elaboración de biocombustibles. En el artículo 10, se reconsideran las funciones de RECOPE mencionadas anteriormente en el 35091-MAG-Minaet: la mezcla de combustibles fósiles con biocombustibles de conformidad con lo dispuesto en la Ley N° 7356: "Monopolio en favor del Estado para la importación, refinación y distribución al mayoreo de petróleo crudo, sus combustibles derivados, asfaltos y naftas" y la Ley N° 7593: "Ley de la Autoridad Reguladora de los Servicios

Públicos". Asimismo, se señala que RECOPE deberá adquirir los biocombustibles que cumplan con los Reglamentos Técnicos Centroamericanos RTCA 75.02.46:07 y RTCA 75.02.43:07 o los reglamentos técnicos nacionales que apliquen. En el artículo 12 se mencionan nuevamente las responsabilidades de RECOPE en cuanto a la elaboración de las mezclas, así como el establecimiento de las proporciones de las mezclas bajo la responsabilidad del MINAE. Adicionalmente, se mencionan los decretos específicos para el precio, almacenamiento y transporte de los biocombustibles.

En Julio del 2017 se emitió en Costa Rica la norma INTE E3:2016: "Combustibles. Diésel. Especificaciones", y en febrero del 2017 se emitió la norma INTE E44:2017: "Biodiésel para motores y equipos industriales"; ambas introducidas por INTECO, en las cuales se describen las especificaciones técnicas de dichos combustibles. Sin embargo estas normas no se han incorporado en la legislación del país para utilizarlas de forma obligatoria en la caracterización de los combustibles; además ninguna de las normas emitidas en Costa Rica hace referencia a las especificaciones de las mezclas diésel-biodiésel. Los principales diferencias de la INTE E44:2017 con respecto al RTCA 75.02.43:07 del biodiésel son: la incorporación del análisis de metanol, y las especificaciones del punto de inflamación (101,0 °C mínimo), el azufre total (10 mg/kg máximo), el número de cetano (51 mínimo) y el contenido de fósforo (4,0 mg/kg máximo). Del mismo modo, la INTE E3:2016 incluye todos los análisis del RTCA 75.02.17:13 del diésel. Sin embargo, la INTE E3:2016 incluye los ensayos para uso automotriz: poliaromáticos, lubricidad, conductividad, contenido de Ésteres Metílicos de los Ácidos Grasos (FAME, por sus siglas en inglés) y contenido de manganeso, y cambia las especificaciones técnicas: número de cetano (51 mínimo), contenido de azufre total (0,005 máximo) y la viscosidad cinemática (2 mm²/s a 4,5 mm²/s).

En cuanto al estudio de biocombustibles, a nivel nacional se han realizado varios proyectos. En el 2006 se realizó un estudio en el TEC que tenía como objetivo principal la síntesis del biodiésel a partir del aceite de palma. Se analizaron aspectos como la derivatización del aceite de palma, la purificación del biodiésel, pruebas de biodiésel en un motor diésel, valoración de emisiones, derivatización de la glicerina, entre otros. En este trabajo se obtuvo biodiésel a partir del aceite de palma y etanol, y se comprobó una

disminución de emisiones de gases tóxicos con respecto al diésel, al probar el biodiésel en un motor diésel. En el 2013, se llevó a cabo un proyecto en la Universidad de Costa Rica que consistía en la optimización del proceso de transesterificación metílica de aceite de palma en una planta experimental en RECOPE. Por medio de un diseño factorial se determinó que la principal influencia en los rendimientos volumétricos del biodiésel fue la cantidad de metanol y catalizador. Al finalizar los experimentos del proyecto se concluyó que el producto no cumple con las especificaciones del RTCA 75.02.43:07 del biodiésel, por lo tanto no es apto para su comercialización a nivel nacional.^{35,36}

En el TEC se desarrolló un proyecto en el 2013 que buscaba aprovechar el aceite de cocina usado para producir biodiésel. El propósito del trabajo fue explorar la capacidad del TEC de producir biodiésel a partir del aceite de cocina usado en el comedor institucional, que cumpla con las normas de calidad establecidas a nivel nacional y genere beneficios tanto educativos como económicos a la institución. Según los resultados obtenidos, el proceso generó alto rendimiento volumétrico en la producción, así como biodiésel de buena calidad al realizar algunos de los análisis especificados en el RTCA 75.02.43:07 del biodiésel; no obstante, se recomendó realizar el protocolo de análisis completo para asegurar la calidad del producto.³⁷

En el 2018 se puso en práctica una iniciativa creada desde el 2016. Se trata de un plan piloto que pone a prueba los resultados del proyecto denominado *Producción de biodiésel: análisis de su potencial como biocombustible y su desempeño en motores de combustión interna*, el cual gestiona la Escuela de Ingeniería de Biosistemas (EIB). La planta de producción del biodiésel está ubicada en la Estación Experimental de Ganado Lechero Alfredo Volio Mata de la Universidad de Costa Rica (UCR), en Ochomogo de Cartago y el tema de la producción de biodiésel fue analizado en una actividad académica en la que participaron especialistas de la UCR, RECOPE y el MAG, en febrero del 2018. El proceso consiste en la reacción de aceite reciclado de cocina o aceite de palma con metanol en un reactor, donde se obtiene biodiésel y glicerina. El biodiésel se separa de la glicerina y se pasa por un sistema de filtración para limpiarlo, la glicerina se trata con un equipo de destilación al vacío que se maneja con un controlador automático y de forma segura para el ambiente para evitar emisiones de sustancias contaminantes, de esta forma

se obtiene glicerina con alto grado de purificación. Se están realizando estudios para determinar el futuro de los subproductos de la reacción (glicerina y metanol). La capacidad de producción es de aproximadamente 100 galones de biodiésel. Actualmente un automóvil tipo *pick up* y un autobús de la línea de transporte interno de la UCR utilizan como combustible, 15 % y 5 % de biodiésel respectivamente, y pronto se sumará un autobús más a esta nueva modalidad.

La Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos (ARESEP) es la entidad encargada de la evaluación de la calidad de los combustibles en Costa Rica; para ello, contrata al CELEQ como laboratorio encargado del desarrollo de dicha función. Hasta el 2019 no se han diseñado protocolos para la verificación de la calidad del biodiésel producido, ni de las mezclas de biocombustibles y combustibles fósiles; por lo que es de interés para el CELEQ, valorar por medio de análisis fisicoquímicos, la calidad de las mezclas diésel-biodiésel, y diseñar un protocolo de análisis para estas mezclas, las cuales podrían ser comercializadas a corto plazo en las estaciones de combustible de Costa Rica. Con este trabajo se pretende generar recomendaciones técnicas de las proporciones de las mezclas diésel-biodiésel adecuadas para su uso como combustible, sin alterar significativamente las propiedades del diésel.

2. Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Proponer recomendaciones técnicas sobre el uso de las mezclas diésel-biodiésel potencialmente comerciáveis.

2.2. Objetivos específicos

- 1) Investigar los antecedentes legales y la situación actual del uso y producción de biodiésel y sus respectivas mezclas en Costa Rica.
- 2) Comparar los resultados de la caracterización del biodiésel analizado contra las especificaciones del RTCA 75.02.43:07.
- 3) Determinar las proporciones de mezclas diésel-biodiésel que alteran los parámetros de calidad del combustible diésel, según las especificaciones indicadas en el RTCA 75.02.17:13.
- 4) Realizar un análisis estadístico apropiado a los resultados de los análisis obtenidos con mezclas diésel-biodiésel.

3. Capítulo 3. Metodología

Las muestras de biodiésel fueron brindadas por tres diferentes empresas productoras de biodiésel en Costa Rica. Las mezclas de diésel-biodiésel se efectuaron con diésel facilitado por el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ. La síntesis de biodiésel, y los ensayos efectuados a las mezclas y a las muestras de biodiésel se llevaron a cabo en el mismo laboratorio, con la colaboración del personal capacitado.

3.1. Investigación de la situación legal del uso y producción del biodiésel y sus mezclas

Se realizó un estudio exhaustivo de los principales proyectos, leyes y decretos que se relacionan con el uso del biodiésel y sus mezclas con combustibles fósiles en Costa Rica. Los resultados se muestran en el punto 1.3.

3.2. Síntesis de biodiésel

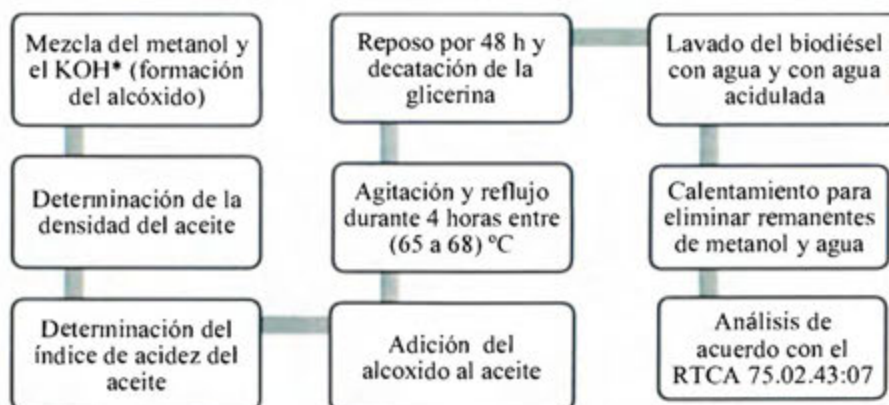
La elaboración y análisis del biodiésel en el laboratorio fue indispensable para evaluar los resultados de los parámetros con respecto a las especificaciones del RTCA 75.02.43:07. Esto con el objetivo de compararlos con los resultados de las muestras de biodiésel de las empresas evaluadas, y escoger las muestras utilizadas en la elaboración de las mezclas con diésel.

Se sintetizaron tres lotes de biodiésel (CELEQ 1, 2 y 3). Las condiciones y los procesos de reacción se muestran en el *Cuadro IX*. El primer lote fue de prueba, y solo se evaluaron los siguientes parámetros de calidad: agua y sedimentos, azufre, contenido FAME, estabilidad a la oxidación, número ácido total y flash point. A los lotes 2 y 3 se les efectuaron la mayoría de ensayos del RTCA 75.02.43:07 mostrados en el punto 3.4.

Cuadro IX. Diferencias entre los lotes de biodiésel elaborados en el CELEQ.

Condiciones de reacción	CELEQ 1	CELEQ 2	CELEQ 3
Relación molar metanol: aceite	6:1	6:1	9:1
Temperatura de reacción (°C)	60	65-68	65-68
Sistema de reacción	Erlenmeyer expuesto a la intemperie	Reflujo	Reflujo
Calentamiento	Plantilla	Baño con agua	Baño con aceite
Tiempo de reacción y separación respectivamente (h)	2 y 3	4 y 48	4 y 48
Lavado	Agua destilada	Agua destilada y acidulada	Agua destilada y acidulada
Separación	Centrífuga	Embudo de separación y calentamiento	Embudo de separación y calentamiento

La transesterificación del aceite se efectuó por el método de catálisis alcalina homogénea, empleando hidróxido de potasio como catalizador. La síntesis de biodiésel se realizó con el procedimiento indicado en la **Figura 5**.



*1 % en masa con respecto al aceite

Figura 5. Procedimiento de elaboración del biodiésel CELEQ 2 y 3 por medio de transesterificación básica.^{38,39,40}

3.1.1. Reactivos:

- Etanol absoluto lote E48 B28, marca J.T. Beker.
- Hidróxido de potasio, lote ab1, marca Technompex, pureza 73 %.
- Hidróxido de sodio ($0,1011 \pm 0,0004$) mol/L, lote SyR 1287945-1, marca Sandug Route.
- Ácido fosfórico 85%, lote SV0103, marca Spectrum.
- Metanol absoluto, lote 1230, marca Riede, 1- de Haën, pureza 99,8 %.
- Methanol for liquid chromatography, lote I783218 522, marca Merk KGaA, pureza 99,8 %.
- Aceite de cocina, 100 % girasol, marca Clover, lote 04 08 18.
- Aceite de cocina, 100 % girasol, marca Clover, lote 10 10 18.

Se efectuaron los siguientes ensayos en el aceite usado como materia prima en la elaboración del biodiésel (CELEQ 2 y 3): índice de acidez (método: AOAC method 940.28 fatty acids free in crude and refined oil), densidad y contenido de agua por Karl Fisher. Se obtuvo un índice de acidez de 0,028 % en masa, una densidad de 0,92 g/mL y un contenido de agua disuelta de (484 ± 11) mg/kg para ambos aceites. Seguidamente se armó el sistema de reflujo mostrado en la **Figura 6**, se adicionó el alcóxido al aceite en agitación, y se dejó reaccionar por 4 h entre $(63 \text{ a } 67)^\circ\text{C}$.



Figura 6. Equipo usado en la elaboración de biodiésel en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ.

Al terminar la reacción, se colocó el producto obtenido en embudos de separación por 2 días, para separar la glicerina del biodiésel (**Figura 7**). Después de separar la glicerina, se realizaron lavados al biodiésel con agua y agua acidulada (20 mL de agua destilada con 2 gotas de ácido fosfórico concentrado) hasta alcanzar un pH entre 6 y 7, y finalmente se evaporó el metanol y el agua remanente en una plantilla de calentamiento a 110 °C (a mayores temperaturas el biodiésel tiende a oxidarse).³⁸



Figura 7. Separación del biodiésel y la glicerina.

3.2.1. Muestras de biodiésel analizadas

- Muestras externas:
 - Empresa 1 (Lote: 30-03-2018, materia prima: aceites usados de origen vegetal y animal, método: transesterificación básica).
 - Empresa 2 (Lote: 12-04-2018, materia prima: aceites usados de origen vegetal y animal, método: transesterificación ácida).
 - Empresa 3 (Lote: 21-06-2018, materia prima: aceite usado de origen vegetal, método: transesterificación básica).
- Elaborado en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ (1, 2 y 3).

3.3. Mezclas de diésel-biodiésel

Después de revisar los resultados del biodiésel contra las especificaciones del RTCA 75.02.43:07, se procedió a realizar las mezclas de diésel con biodiésel de la

Empresa 3 (6 incumplimientos) y con el biodiésel CELEQ 3 (2 incumplimientos), con la finalidad de comparar los resultados de los parámetros de las mezclas elaboradas a partir de biodiésel con diferentes condiciones de calidad.

Se elaboraron las mezclas B2, B5, B7, B10 y B20 con biodiésel del CELEQ 3 y B2, B5 y B20 con biodiésel de la empresa 3. Se analizaron los parámetros del RTCA 75.02.17:13 y se compararon los resultados de los análisis contra las especificaciones establecidas en dicho reglamento. Las proporciones de biodiésel están definidas tomando en cuenta las mezclas comúnmente utilizadas en otros países.

Para la preparación de la mezcla, se colocó aproximadamente la mitad del volumen a utilizar de diésel en un recipiente, se añadió la mitad del biodiésel correspondiente (todas las mediciones de volumen se realizaron con probeta), se tapó y se procedió a agitar de forma manual por un lapso de cinco a diez minutos. Posteriormente se añadió el biodiésel y diésel restante respectivamente, se tapó y se procedió a agitar nuevamente. Por último se selló el recipiente.⁴¹

Se analizaron las mezclas de acuerdo con los parámetros definidos en el RTCA 75.02.17:13 del diésel y se determinó si cumplen con las especificaciones establecidas. Se aplicaron las pruebas ANOVA (95 % de confianza), T de Student y LSD para comparar estadísticamente los resultados obtenidos, utilizando la herramienta de Microsoft Excel *Data Analysis*. La prueba estadística ANOVA prueba la hipótesis de que no hay diferencia entre las medias de las mezclas (hipótesis nula). Esta prueba se aplicó para los resultados de todas las mezclas en cada parámetro de análisis, por lo que se calculó considerando un factor.⁴²

En aquellos casos donde se rechazó la hipótesis nula de acuerdo con la prueba ANOVA, fue necesario determinar la relación entre todos los posibles pares de medias. Para esto, se aplicó la prueba LSD, que consiste en determinar la diferencia mínima que debe existir entre dos medias muestrales (comparación de los resultados de todas las mezclas entre sí). Así, cada diferencia de medias muestrales en valor absoluto que sea mayor al número LSD (ver ecuación [1]) se declaró significativa.⁴²

$$\text{LSD} = t_{\frac{\alpha}{2}, N-k} \sqrt{\frac{2CM_E}{n}} \quad [1]$$

donde,

$t_{\frac{\alpha}{2}, N-k}$ = T de Student con $N-K$ grados de libertad.

CM_E = cuadrado medio del error, obtenido de la prueba ANOVA.

n = número de réplicas.

La prueba T de Student sirve para hacer inferencias sobre las medias. En este caso se utilizó para determinar si existe diferencia significativa entre la media de cada mezcla y la media del diésel (considerando el diésel como valor de referencia) en los parámetros que no tienen un valor de comparación establecido en el reglamento. Para realizar la comparación se utilizó la T crítica de dos colas, asumiendo que las varianzas siempre son diferentes.

3.4. Resumen de procedimientos y normas utilizados en los análisis del biodiésel y las mezclas

En el *Cuadro X* se muestran los procedimientos y normas ASTM para los respectivos análisis efectuados.

Cuadro X. Procedimientos CELEQ y normas ASTM utilizadas en los ensayos efectuados.

Análisis	Procedimiento CELEQ o norma
Agua y sedimentos	P-14:IT-12
Corrosividad al cobre	P-14:IT-11
Viscosidad Cinemática	P-14:IT-20
Punto de inflamación	P-14:IT-05
Densidad a 15,56 °C	P-14:IT-21
Residuo de Carbón	P-14:IT-03
Azufre	P-14:IT-22
Cenizas totales sulfatadas	P-14:IT-34
Contenido de ésteres	EN 14103
Estabilidad a la oxidación	EN 14214
Glicerina total y libre	ASTM D6584
Número de ácido total	ASTM D664
Punto de enturbiamiento	ASTM D2500
Contenido de potasio (K) + sodio (Na), calcio (Ca) + magnesio (Mg)	ASTM D5863
Aromáticos totales	P-14:IT-33
Curva de destilación	P-14:IT-02
Color ASTM	P-14:IT-07
Índice de cetano	P-14:IT-08
Temperatura de escurrimiento	P-14:IT-47

Los métodos y especificaciones ASTM indicados en los anexos, son los utilizados como referencias en los respectivos procedimientos CELEQ. El personal del Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ colaboró en el desarrollo de todos los análisis efectuados.

3.5. Análisis de biodiésel

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ utilizando métodos normalizados y no normalizados basados en las normas ASTM y las Normas Europeas (EN) indicadas en el RTCA 75.02.43:07 del biodiésel. Al finalizar los análisis, se compararon los resultados obtenidos contra las especificaciones definidas en el RTCA correspondiente. Se realizaron todos los análisis indicados en el reglamento, excepto la determinación de fósforo, debido a que el método aún no ha sido implementado, y la temperatura de destilación, dado que el laboratorio no cuenta con el equipo de destilación al vacío requerido. En la mayoría de los análisis se calculó la

incertidumbre del análisis, la cual se tomó en cuenta a la hora de comparar los resultados obtenidos con las especificaciones del RTCA 75.02.43:07.

3.5.1. Determinación del contenido de agua y sedimentos

El método consistió en determinar la cantidad de agua y sedimentos en los combustibles por medio de la separación de los mismos luego de centrifugar la muestra. Inicialmente se verificó que la temperatura de la muestra se encontrara entre 21 °C y 32 °C, una vez verificada, se agitó por 10 min. Seguidamente se centrifugó por 10 min a una velocidad entre 1720 rpm a 1770 rpm. Al terminar de centrifugar, se midió la cantidad de agua y sedimentos; esta cantidad se utilizó para calcular el porcentaje en volumen con respecto a la cantidad de muestra centrifugada.

3.5.2. Determinación de la corrosividad al cobre

Este método es usado para determinar el grado relativo de corrosividad (debido a la presencia de azufre elemental o H_2S) de un producto de petróleo. Para realizar el análisis se tuvo que preparar una cinta de cobre removiendo imperfecciones y puliendo, para producir asperezas o rugosidad en la superficie de la cinta. Al tener la cinta lista se sumergió en la muestra (contenida en un tubo de ensayo tapado con tapón de corcho) la cual se introdujo en un baño de dibutil ftalato a 50 °C. Después de 3 h se examinó la cinta para determinar evidencia de corrosión o decoloración mediante la comparación con los estándares de referencia (ASTM Copper Strip Corrosion Standard, ver **Figura 9**).



Figura 8. Determinación de la corrosividad al cobre en muestras de biodiésel.



Figura 9. Estándares de comparación ASTM de las tiras de cobre utilizadas en la determinación de corrosividad al cobre.

3.5.3. Determinación de la viscosidad cinemática

El análisis consistió en medir el tiempo necesario para que un volumen fijo de líquido fluya bajo gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado a una temperatura controlada y conocida. La viscosidad cinemática (mm^2/s) es el producto del tiempo de flujo medido (s) y la constante del viscosímetro (mm^2/s^2). Para llevar a cabo el análisis, primero se ajustó la temperatura del baño del viscosímetro a $40\text{ }^\circ\text{C}$, luego se verificó que las muestras no tuvieran sedimentos. Se procedió a cargar viscosímetro adecuado con la muestra y se colocó dentro del baño por al menos 20 min. Por medio de succión se ajustó el nivel de la muestra a 10 mm por encima de la primera marca en la que se empieza a tomar el tiempo. Con la muestra fluyendo libremente se midió el tiempo (en segundos) para que el menisco pase de la primera a la segunda marca en el viscosímetro. A partir de estos datos, se calcularon los valores de viscosidad cinemática y el promedio respectivo.

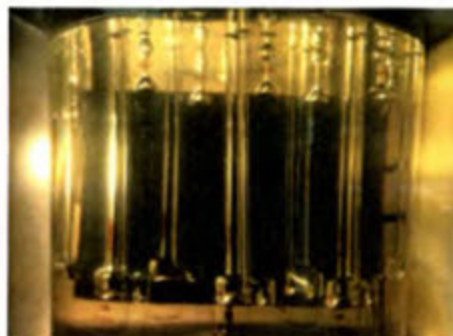


Figura 10. Determinación de la viscosidad cinemática.

3.5.4. Determinación del punto de inflamación (flash point)

El método (Pensky-Martens Copa Cerrada) se utilizó para detectar una posible contaminación de los materiales relativamente no volátiles o no inflamables con sustancias volátiles o inflamables. Se desarrolló por medio de un equipo de determinación automático, cuyo ámbito de aplicación de temperatura de inflamación está definido entre (60 a 190) °C para el biodiésel. Posteriormente se llenó la copa del equipo con la muestra hasta la marca de aforo, se colocó en el bloque de calentamiento, se cubrió y se inició la medición. Cuando se alcanzó el punto de inflamación, el equipo lo anunció por medio de una alarma y seguidamente se imprimió el resultado de temperatura corregida (corrección por presión barométrica).

3.5.5. Determinación de la densidad a 15,56 °C

El método ASTM D1298 se fundamenta en el principio de Arquímedes. Se colocó en una probeta de 250 mL la cantidad de muestra necesaria para que el hidrómetro flotara (elegido según el valor de densidad esperada), sin tocar las paredes y el fondo de la probeta. Se introdujo el hidrómetro en la probeta con la muestra, al estabilizarse la temperatura, se procedió a realizar la lectura de la temperatura, e inmediatamente se leyó la escala del hidrómetro.

3.5.6. Determinación del residuo de carbón Conradson

La determinación del residuo de carbón se realizó por medio de la evaporación y pirólisis de la muestra, a través del calentamiento gradual a 500 °C de la muestra contenida en un tubo de ensayo (previamente preparado y pesado), en un horno de calcinación, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Las sustancias volátiles formadas son extraídas por el nitrógeno. Al terminar la calcinación, se pesó el residuo contenido en el tubo de ensayo y se obtuvo el porcentaje en masa con respecto a la masa de la muestra original.

En el caso del diésel antes de realizar este procedimiento fue necesario destilar la muestra hasta un 10 % del volumen, del cual se utilizaron 5 g para realizar la determinación del residuo de carbón.

3.5.7. Determinación de azufre total

El RTCA 75.02.43:07 indica el uso de la norma D5453 para este método, sin embargo, por disponibilidad del equipo, el análisis se realiza con base en la norma ASTM D4294, la cual también es apropiada para esta determinación. El método consiste en el uso de un equipo de fluorescencia de rayos X. La presencia de azufre o compuestos azufrados en el combustible emite una radiación característica resultante de la excitación de rayos X, la cual se mide e interpola en una curva de calibración (concentración en función de la intensidad de emisión), de la cual se obtiene la cantidad de azufre total. Para realizar la determinación fue necesario primero acondicionar el equipo por medio de algunas verificaciones del sistema. Luego, se preparó la cantidad adecuada de muestra en las celdas, utilizando una película de policarbonato. Se tomaron aproximadamente 7 g de muestra a temperatura ambiente y se colocaron en la celda respectiva. Al colocar la muestra en el equipo, se seleccionó el método adecuado en el sistema y se procedió a medir. Las intensidades de las muestras se interpolaron en una curva de calibración elaborada en el laboratorio, mientras que para el diésel y para cada mezcla se utilizó el método de adición estándar para obtener los mg/kg de azufre, a partir de la extrapolación en cada curva.

3.5.8. Determinación del contenido de cenizas sulfatadas

Inicialmente se prepararon los crisoles para el análisis. Se homogenizó la muestra y se pesaron por triplicado aproximadamente 100 g en un crisol, luego se quemó la muestra con la llama, como se muestra en la **Figura 11**, hasta observar un residuo carbonoso, el cual se humedeció con ácido sulfúrico concentrado. Seguidamente se calentaron los crisoles suavemente en la plantilla con calentamiento suave y moderado, y se colocaron en la mufla a $(775 \pm 25) ^\circ\text{C}$. Luego se enfriaron a temperatura ambiente y se

añadieron 3 gotas de agua y 10 de ácido sulfúrico (1+1); se volvieron a calentar a temperatura moderada y a enfriar a temperatura ambiente. Por último se pesaron los crisoles con el residuo. A partir de las masas obtenidas se calculó el contenido de cenizas sulfatadas (% en masa).



Figura 11. Digestión de muestras de biodiésel para la determinación de las cenizas sulfatadas.

3.5.9. Determinación del contenido de ésteres (FAME)

El método consiste en la determinación del porcentaje total de ésteres metílicos de ácidos grasos mediante cromatografía de gases de acuerdo con la norma EN 14103, utilizando calibración interna (heptadecanoato metílico). Se pesaron 250 mg de muestra en un vial de 10 mL y se añadieron 5 mL de heptadecanoato metílico (10 mg/mL). Se ajustaron las condiciones cromatográficas adecuadas para el método y se procedió a realizar la corrida cromatográfica. Posteriormente se realizó la integración de los picos desde el miristato metílico (C_{14}) hasta el éster metílico del $C_{24:1}$. El contenido de éster C se obtuvo mediante la ecuación [2].

$$C = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100 \quad [2]$$

donde,

$\sum A$ = área total de los picos desde el el miristato metílico (C_{14}) hasta el éster metílico del $C_{24:1}$.

A_{EI} = área del heptadecanoato metílico.

C_{EI} = concentración del heptadecanoato metílico en miligramos por mililitro.

V_{EI} = volumen adicionado de heptadecanoato metílico en mililitros.

m = masa de la muestra en miligramos.

3.5.10. Estabilidad a la oxidación a 110 °C

La estabilidad a la oxidación de las muestras se analizó mediante el método Rancimat, método de ensayo especificado en la norma europea EN 14214 para la determinación de ésteres metílicos de ácidos grasos a 110 °C.

El método se basa en provocar la oxidación de la muestra pasando una corriente de aire a través de la misma a una temperatura constante (110 °C). Los volátiles derivados de la degradación pasan a una cubeta con agua destilada, modificando su conductividad. La conductividad aumenta y por medio de mediciones constantes se obtiene una curva. La tasa máxima de oxidación se expresa como el tiempo de inducción.

Se pesaron aproximadamente 3 g de muestra en el vial de reacción. A este vial se le incorporó un capilar que llega hasta el fondo del tubo, pero sin contacto con el mismo, que hizo llegar el aire burbujeado a la muestra. Mediante el tapón de sellado que se coloca a cada vial, se conectó el extremo del capilar con la entrada de aire proveniente del equipo. Se usó una goma de conexión (de material inerte y flexible) para conectar la salida de los volátiles de la muestra con la cubeta de medición. Estas cubetas se rellenaron con 50 ml de agua destilada y se cerraron con los correspondientes tapones que llevan incorporados los electrodos responsables de la medición de la conductividad del agua. El vial se introdujo en el bloque calefactor y se procedió a analizar. La corriente de salida de aire contenía ácidos orgánicos volátiles que pasaron a las cubetas de medición, de manera que aumentó la conductividad del agua destilada.

El equipo realizó la monitorización de la conductividad del agua destilada contenida en las cubetas de medición. El periodo de inducción corresponde a la primera fase de la oxidación y en él se da la formación de peróxidos. Este periodo finalizó cuando

se presenta el cambio máximo en la tasa de oxidación. Matemáticamente es calculado como el máximo de la segunda derivada de la conductividad con respecto al tiempo.

3.5.11. Determinación de la glicerina total y libre

La glicerina libre es el remanente de glicerina derivado de la reacción de transesterificación. Para determinar la glicerina en el biodiésel se utilizó la técnica de cromatografía de gases. Se pesaron aproximadamente 100 mg de biodiésel en un vial, se le adicionaron 100 μ L de los estándares internos (butanotriol y tricaprín), 100 μ L de MSTFA (derivatizante), 8 mL de heptano y se agitó fuertemente. Se preparó el equipo con el software y método correspondiente y se procedió a inyectar la muestra en el cromatógrafo. También se analizaron los patrones necesarios para obtener una curva de calibración. Posteriormente se procedió a identificar los analitos con respecto a los tiempos de retención, tomando en cuenta los valores del *Cuadro XI*.

Cuadro XI. Tiempos de retención relativos para la identificación de picos por comparación con estándares.

Componente	Uso de estándar interno	Tiempo de retención relativo ASTM	Tiempo de retención relativo experimental
1, 2, 4 Butanotriol (S1)	-	1,00	1,00
Glicerina	S1	0,85	0,86
Tricaprin (S2)	-	1,00	1,00
Monoacilglicéridos	S2	0,83 - 0,86	0,86
Diacilglicéridos	S2	1,05 - 1,09	1,08
Triacilglicéridos	S2	1,16 - 1,31	1,27

Con base en los tiempos de retención se ubicaron los picos y las áreas de los analitos requeridos, con las cuales se obtuvieron las concentraciones de cada uno de los acilglicéridos (mono, di y tri) y de la glicerina libre. Con el porcentaje en masa de cada uno de los acilglicéridos se calculó el porcentaje en masa de la glicerina ligada. La suma de la glicerina ligada y la glicerina libre corresponde a la glicerina total.

3.5.12. Número ácido total (TAN)

El análisis se realiza de acuerdo con el procedimiento B establecido en la ASTM D664, desarrollado específicamente para mezclas de diésel y biodiésel con baja acidez, y solubilidad ligeramente diferente. Consiste en determinar la cantidad de una base específica (expresada en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra) requerida para realizar una valoración potenciométrica de una muestra. Inicialmente se estandarizó el hidróxido de potasio (KOH) alcohólico (alcohol isopropílico) 0,01 mol/L con el patrón primario ftalato ácido de potasio (KHP) 0,01 mol/L. Luego se pesaron aproximadamente 5 g de biodiésel, y se le adicionaron 50,00 mL de alcohol isopropílico. Se prepararon los electrodos en el potenciómetro para la valoración (se utilizaron los electrodos de referencia Ag/AgCl), se colocó el recipiente con la muestra en el soporte y se ajustó de manera que los electrodos estuvieran sumergidos hasta aproximadamente la mitad. Se inició la agitación y valoración de la muestra y del blanco (alcohol isopropílico) con el KOH previamente valorado. Se encontraron varios puntos de inflexión, asociados a la formación de ácidos orgánicos producto de la oxidación de biodiésel. La determinación del número ácido se obtuvo mediante la ecuación [3].

$$\text{Número ácido (mg KOH/g)} = \frac{(A-B) \times M \times 56,1}{W} \quad [3]$$

donde,

A= Volumen de KOH consumido en la valoración en el último punto de inflexión.

B= Volumen del blanco de la valoración.

M= Concentración de KOH en mol/L.

W= Masa de la muestra en gramos.

3.5.13. Determinación del punto de enturbiamiento

El análisis se desarrolla tomando como referencia la ASTM D2500, y consiste en el uso de un termómetro líquido en vidrio (en este caso ASTM 6C) para determinar la temperatura bajo la cual la parafina o cera contenida en el biodiésel forma un aspecto

turbio. La muestra se enfría y se examina periódicamente, en un equipo como el que se muestra en la **Figura 12**.

Inicialmente, se llevó la temperatura de la muestra (libre de humedad) a aproximadamente $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima del punto de enturbiamiento esperado. Se colocó la muestra en el recipiente de prueba y se ajustó el equipo para hacer las mediciones de temperatura correspondientes, manteniendo la temperatura del baño de enfriamiento a $(0,0 \pm 1,5)\text{ }^{\circ}\text{C}$. En cada medición del termómetro múltiplo de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ se sacó la muestra para verificar si mostraba un aspecto turbio. La temperatura a la que se observó por primera vez una nube en el fondo del recipiente se registró como el punto de enturbiamiento.

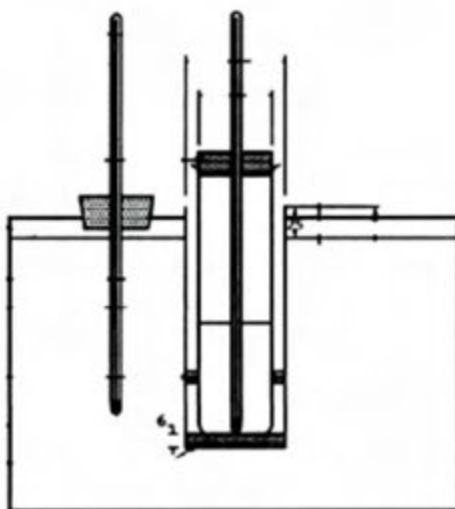


Figura 12. Equipo similar al utilizado en la determinación del punto de enturbiamiento en biodiésel.

3.5.14. Determinación del contenido de potasio (K) + sodio (Na), calcio (Ca) magnesio (Mg)

El RTCA 75.02.43:07 establece que la determinación de estos metales en el biodiésel se realiza de acuerdo con la norma europea EN 14538. Dado que dicha norma recomienda la utilización de espectroscopia de plasma ICP OES y en el laboratorio no se cuenta con el equipo, se evaluaron las recomendaciones relacionadas con la determinación de los analitos requeridos y se optó por el uso de la ASTM D5863 como guía. El análisis se realizó por medio de espectroscopia de absorción atómica. La técnica consiste en lo

siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Las gotas formadas son conducidas a una llama (en este caso aire/acetileno), donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben la radiación emitida por la lámpara, la cantidad de dicha radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que pasa por la llama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

La muestra se disolvió con una mezcla de xilenos, obteniendo una concentración de 20 % en masa de la muestra. Luego se procedió a analizar con la técnica descrita anteriormente, para obtener los datos de absorción de los analitos requeridos. Las intensidades de absorción medidas se interpolaron en una curva de calibración, la cual se realizó utilizando aceite mineral en la misma proporción del biodiésel (20 % en masa), con la finalidad de obtener una viscosidad similar al biodiésel. La curva de calibración se preparó con patrones de todos los elementos a analizar.

3.6. Análisis de mezclas diésel-biodiésel

Los análisis de las mezclas de igual manera fueron realizados en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ, utilizando métodos normalizados y no normalizados basados en las normas ASTM indicadas en el RTCA 75.02.17:13 del diésel. Se realizaron todos los métodos indicados en el reglamento, excepto la apariencia y número de cetano, este último se sustituye por el índice de cetano calculado, dado que no se cuenta con el equipo necesario. Al finalizar los análisis, se compararon los resultados obtenidos contra los definidos en el RTCA correspondiente. En la mayoría de los análisis se calculó la incertidumbre del análisis, la cual se tomó en cuenta a la hora de comparar los resultados obtenidos con las especificaciones correspondientes.

Se realizaron los procedimientos indicados en los puntos 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3, 3.5.4, 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7, 3.5.8 y 3.5.12, ajustando los equipos y las condiciones adecuadas para las determinaciones en diésel.

3.6.1. Determinación de aromáticos totales

El método utilizado consiste en el uso de un analizador (PetroSpec) que aplica como técnica de análisis la espectroscopia infrarroja para diferenciar y cuantificar los compuestos individuales del combustible, y una serie de modelos matemáticos que predice la concentración de algunos ensayos definidos. Al final, da un reporte impreso con todos los componentes posibles y su respectiva concentración. La muestra analizada no requirió ningún tratamiento previo, solo se colocaron aproximadamente 20 mL en el PetroSpec y se procedió a analizar el diésel. El equipo dio los resultados de concentración de los aromáticos totales en porcentaje en masa.

3.6.2. Curva de destilación

Se utiliza la micro destilación automática, donde se recolectan datos que se expresan como porcentaje recuperado (% volumen) de líquido contra la correspondiente temperatura de destilación. Estas temperaturas se corrigen por presión barométrica. Para ejecutar el método se colocaron 10,0 mL de la muestra en el balón de destilación del compartimiento de calentamiento y se ajustó lo necesario para empezar la destilación de la muestra. Cuando el proceso finalizó, automáticamente se imprimieron los resultados de porcentaje en volumen y las temperaturas correspondientes.

3.6.3. Determinación del color ASTM

La determinación del color de los productos del petróleo puede servir como un indicativo del grado de refinación del material. Cuando se conoce el ámbito del color de un producto en particular, una variación fuera del ámbito establecido puede indicar una posible contaminación con otro producto. Sin embargo, el color no es siempre una guía segura de la calidad del producto y no se debe usar indiscriminadamente en sus especificaciones. La determinación se realizó colocando la mezcla en un beaker, el cual se colocó en un Colorímetro Oberco-Hellige, luego se giró el disco de referencia del colorímetro a contra luz, hasta obtener un color igual o similar a la mezcla. El resultado de

color se reportó de acuerdo con la designación del vidrio (valores entre (0,5 a 8,0) UC ASTM) que más se pareció a la muestra.

3.6.4. Determinación del contenido de cenizas totales

El procedimiento aplicado se basó en la norma ASTM D482, que consiste en la determinación de cualquier ceniza considerada como impureza o contaminante presente en las muestras. Inicialmente se prepararon los crisoles para el análisis. La muestra se homogenizó, se pesó (aproximadamente 100 g), se colocó en un crisol, se sometió a una fuente de calor (plantilla y mechero), y se quemó hasta que solo permaneciera ceniza y carbón. El residuo carbonáceo se redujo a ceniza por el calentamiento en una mufla a 775 °C, se enfrió y se pesó para calcular el porcentaje en masa de ceniza.

3.6.5. Índice de cetano calculado

El índice de cetano funciona como un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna; cuanto más elevado es el índice de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. El índice de cetano se calculó a partir de la densidad y la temperatura de recuperación del 50 % volumen de la destilación del combustible, utilizando la ecuación [4].

$$CCI = 454,74 - 1641,416 D + 774,74 D^2 - 0,554 B + 97,803 (\log B) \quad [4]$$

donde,

CCI = Índice de cetano calculado.

D = Densidad a 15 °C, g/mL determinada por el método ASTM D1298 o D4052.

B = Temperatura de recuperación del 50 % volumen en °C, medida por el método ASTM D86 o D7345.

3.6.6. Determinación de la temperatura de escurrimiento

La temperatura o el punto de escurrimiento para los productos de petróleo, es un índice que muestra la temperatura más baja de fluidez o de manejabilidad en determinadas aplicaciones. Para su determinación, se colocaron en un tubo de ensayo aproximadamente 5 mL de la mezcla y un termómetro que mejor se ajustara al valor esperado. Se preparó un baño de nitrógeno líquido en un deawar, donde se sumergió el tubo de ensayo con la muestra. Se dejó por el tiempo necesario hasta verificar que la muestra no fluyera o estuviera congelada. Se retiró el tubo con la muestra del nitrógeno, se inclinó hasta observar el movimiento de la muestra en las paredes del termómetro y se registró la temperatura en la cual se empezó a dar el movimiento del líquido.

4. Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis de biodiésel en el Laboratorio de Hidrocarburos del CELEQ

En el proceso de elaboración del biodiésel, se presentaron varios problemas para poder obtener un biodiésel en las condiciones de calidad deseadas. En el caso del biodiésel CELEQ 1, la transesterificación se realizó en un Erlenmeyer expuesto a la intemperie tal y como se muestra en la **Figura 13**. Se usó una relación molar de 6:1, KOH como catalizador (1 % con respecto al aceite), metanol y una temperatura de reacción de 60 °C. El tiempo de reacción y de separación fue de dos y tres horas respectivamente. Se realizaron lavados con agua destilada, la cual posteriormente fue removida por medio de centrifugación. Se evaluaron algunos parámetros, mostrados en el *Cuadro XII*.

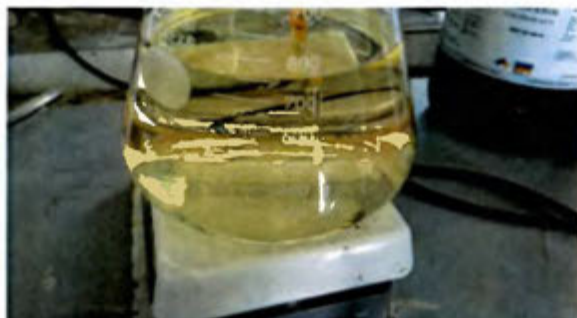


Figura 13. Prueba inicial de elaboración de biodiésel.

Cuadro XII. Resultados de los análisis realizados al biodiésel CELEQ 1.

Análisis	B100	Normativa	Cumplimiento
Agua y sedimentos (% volumen)	< 0,05	Máximo 0,05	SI
Azufre (mg/kg)	< 10	Máximo 15	SI
Porcentaje FAME (% en masa)	86,6 ± 0,5	Mínimo 96,5	NO
Estabilidad a la oxidación a 110 °C (h)	Oxidado	Mínimo 6	NO
TAN (mg KOH/g)	0,21 ± 0,01	Máximo 0,50	SI
Flash point (°C)	< 40	Mínimo 130,0	NO

Los resultados obtenidos de porcentaje FAME, estabilidad a la oxidación y flash point están fuera de especificación con respecto al RTCA 75.02.43:07. Posiblemente el tiempo de reacción no fue el suficiente para lograr una eficiente transesterificación, ya

que se demostró que al aumentar el tiempo de reacción aumentó el porcentaje de conversión. El método de purificación no fue adecuado, ya que el valor de flash point indica la presencia de metanol remanente.

Estos resultados se utilizaron para determinar los factores que influyen considerablemente en la elaboración de un biodiésel adecuado. Por lo que se decidió cambiar el método de elaboración haciendo las siguientes modificaciones:

-Se utilizó un sistema de reflujo con el fin de evitar contaminaciones y pérdida de metanol.

-Se aumentó el tiempo de reacción para asegurar una transesterificación completa.

-Se realizaron lavados con agua acidulada y se determinó el pH de los lavados para eliminar residuos de glicerina, metanol y catalizador.

-Se utilizó un embudo para mejorar la separación de fases y se calentó el biodiésel para eliminar los remanentes de agua y metanol.

Estos cambios lograron aumentar el porcentaje de conversión considerablemente (de 86,6 % a 93,0 %) y aumentar la temperatura de inflamación logrando que estuviera por encima de la especificación establecida. Sin embargo el biodiésel obtenido (CELEQ 2) aún no se encontraba con las condiciones de calidad requeridas (ver resultados en anexo 7.1.4). Por lo que se volvió a sintetizar biodiésel efectuando algunas modificaciones en el método.

En el *Cuadro IX* se observa que al cambiar la relación molar y el tipo de baño de calentamiento, se obtiene un mejor porcentaje de conversión. El cambio de agua a aceite en el baño de calentamiento se realizó debido a que en el proceso de elaboración del biodiésel CELEQ 2 se detectaron muchas variaciones en la temperatura de la reacción. Los cambios efectuados de lote 2 (CELEQ 2) al 3 (CELEQ 3) mejoraron el porcentaje de conversión y disminuyeron el contenido de glicerina total, sin embargo se obtuvo un aumento considerable del contenido de potasio en el biodiésel (ver anexo 7.1.5), y no se logró mejorar la estabilidad a la oxidación. Por lo que se recomienda estudiar el uso de aditivos para evitar la oxidación del biodiésel, y de anticoagulantes para evitar la formación de emulsiones con alto contenido de potasio, como se detalla más adelante.

4.2. Resultados de los análisis del biodiésel

Para determinar si el biodiésel es adecuado para realizar las mezclas potencialmente comerciadas, es necesario evaluar la calidad del biodiésel que se produce en el país. Se analizó un lote de biodiésel de tres de las empresas productoras más conocidas en Costa Rica. Los resultados obtenidos indican que ninguna cumplió con los todos los parámetros de calidad evaluados, establecidos en el RTCA 75.02.43:07, lo que implica que de acuerdo con la reglamentación nacional, aun no son competentes para producir biodiésel usado en mezclas con diésel para uso como combustible en Costa Rica. Para verificar esto es importante muestrear y analizar más lotes de producción durante un tiempo específico, principalmente si las empresas modifican los métodos de producción. Los lotes elaborados en el CELEQ tampoco cumplieron con todos los parámetros evaluados, de acuerdo con el RTCA 75.02.43:07. Los incumplimientos más frecuentes se obtuvieron en los análisis: contenido de azufre, FAME, estabilidad a la oxidación, glicerina total y libre, número ácido total, y contenido de sodio y potasio, el resto de resultados obtenidos se muestran en los anexos.

4.2.1. Contenido de ésteres

El bajo contenido de ésteres indica que la conversión de ácidos grasos a ésteres no fue satisfactoria en las muestras externas de biodiésel. El reglamento técnico 75.02.43:07 establece un mínimo de 96,5 % de FAME, y de acuerdo con los datos obtenidos en la **Figura 14**, las muestras externas resultaron fuera de especificación. Es posible que el bajo rendimiento obtenido se debiera a condiciones de reacción no apropiadas, o la presencia de impurezas. Se propone como una posible causa del bajo rendimiento en el porcentaje de transesterificación, la presencia de ácidos grasos libres, los cuales pueden reaccionar con el catalizador para producir jabones.⁴³ Existen causas secundarias como la presencia de humedad en la materia prima, este factor causa un aumento en la probabilidad de que la reacción dé como resultado un menor porcentaje de FAME y un mayor porcentaje de jabones.⁴⁴ El biodiésel del CELEQ 2 no se considera fuera de especificación debido a que al tomar en cuenta la incertidumbre ($\pm 5\%$), estaría por encima del valor permitido.

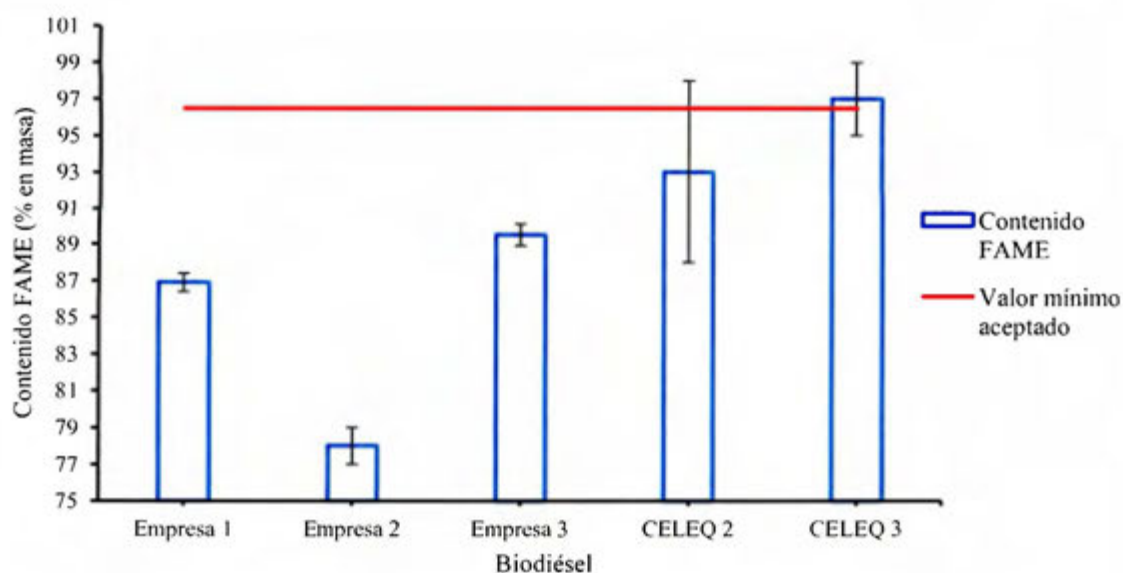


Figura 14. Contenido FAME determinado en las muestras de biodiésel.

Las tres empresas externas producen biodiésel a partir de aceites reciclados, por lo que se puede relacionar el bajo porcentaje de conversión con la procedencia de la materia prima utilizada. Sin embargo según un estudio realizado en la Universidad de Amazonia, el contenido total de ésteres metílicos de ácidos grasos es de 99,53 % para el biodiésel elaborado a partir de aceite usado (recolectado en hogares y restaurantes); además de FAME, se evaluaron parámetros como cenizas sulfatadas, y corrosividad al cobre en las muestras de biodiésel, obteniéndose resultados favorables, por lo que se concluyó que la calidad del aceite usado no tiene un efecto sustancial sobre la calidad de los ésteres metílicos producidos, siempre y cuando se les efectúen los análisis y tratamientos previos necesarios, entre ellos, deshumedecer la materia prima con materiales desecantes, el uso de resinas iónicas para la eliminación de los ácidos grasos libres y un proceso de transesterificación ácida.^{45,46}

El contenido FAME es muy importante bajo condiciones de almacenamiento prolongado. El biodiésel que contiene un bajo porcentaje FAME, tiene una mayor tendencia a oxidarse (hasta un 25 % en 2 meses), lo que resulta en una disminución importante de su capacidad como combustible. Esto a raíz de la acción de las lipasas y lipoxigenasas presentes en el biodiésel las cuales se encargan de separar las cadenas de los

ácidos grasos en varios segmentos, de los cuales se pueden obtener alquenos, aldehídos, polímeros y radicales libres.⁴⁷

4.2.2. Glicerina libre y total

La glicerina ligada es la glicerina unida a las moléculas de los mono-, di- y triacilglicéridos, que corresponde a la materia prima no transformada o parcialmente reaccionada (aceite vegetal, aceite de cocina residual o grasa animal). La glicerina total corresponde a la suma de glicerina libre más la glicerina ligada. El RTCA 75.02.43:07 establece que para la glicerina libre se permite un máximo de 0,02 % en masa y para la glicerina total un máximo de 0,24 % en masa. Las muestras analizadas de la Empresa 1 y la Empresa 2 presentaron un bajo contenido de glicerina libre. A pesar de que el biodiésel de la Empresa 3 no cumple con la normativa, el valor continúa siendo bajo (ver **Figura 15**). Asimismo, todas las muestras analizadas, mostradas en la **Figura 16**, resultaron con un contenido de glicerina total superior al indicado en la normativa. Esto indica que el alto valor de glicerina total se debe a la presencia de grandes cantidades de glicerina ligada, es decir, mono-, di, y triglicéridos, y no a la glicerina remanente de la reacción de transesterificación. Los altos contenidos de glicerina total están altamente relacionados con la ineficiencia de la reacción de transesterificación, reflejado en los valores de FAME obtenidos. Al comparar los resultados mostrados en las **Figura 14** y **Figura 16** se puede observar que la muestra con mayor contenido de ésteres obtuvo el valor de glicerina total más bajo (CELEQ 3).

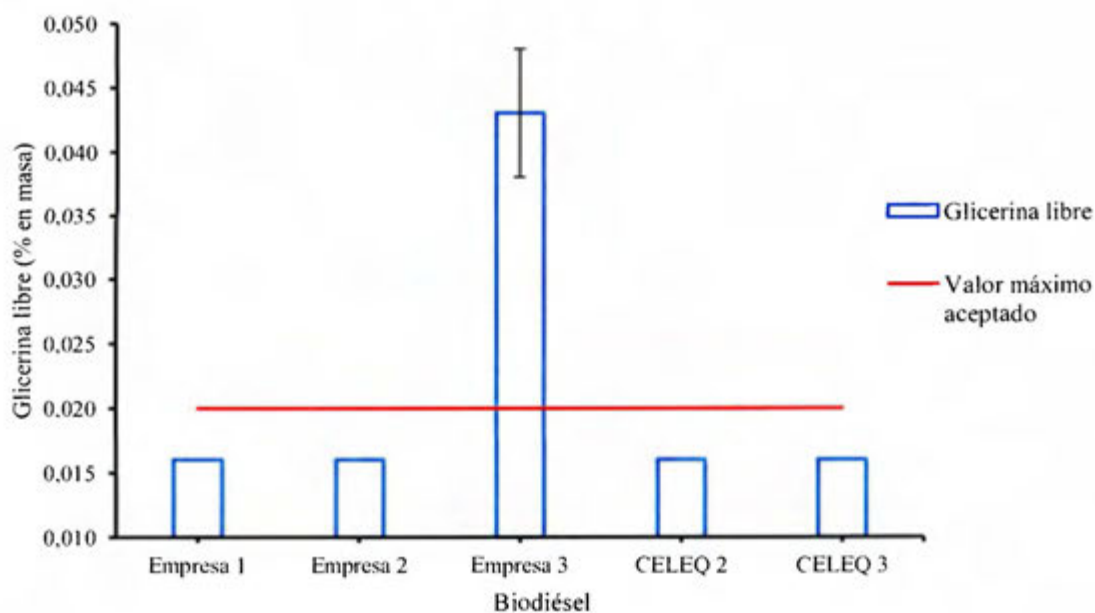


Figura 15. Porcentaje en masa de la glicerina libre determinada en las muestras de biodiésel.

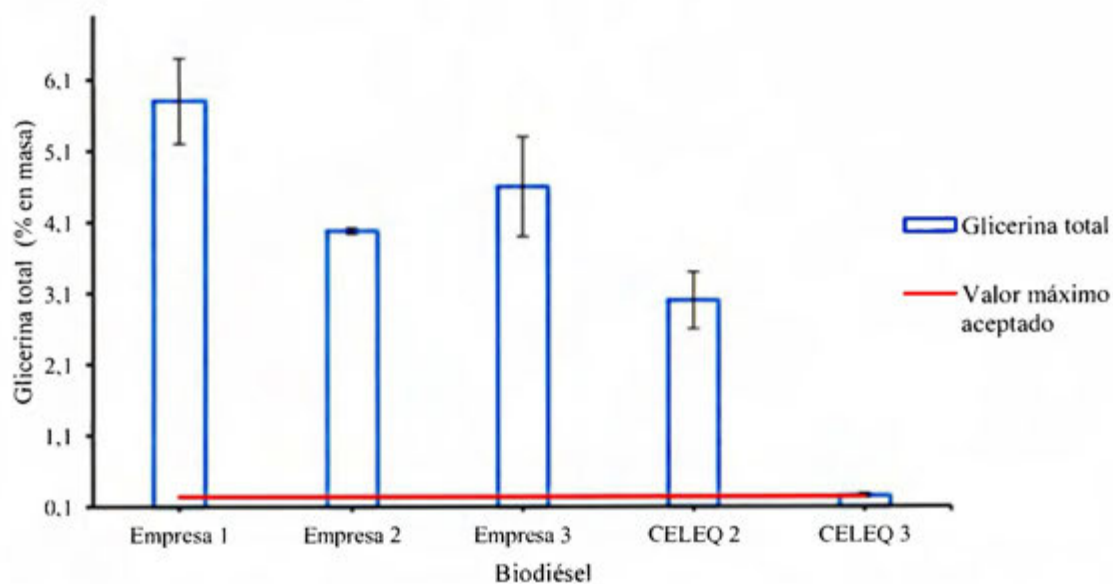


Figura 16. Porcentaje en masa de la glicerina total determinada en las muestras de biodiésel.

La presencia de glicerina en los biocombustibles se considera un problema principalmente por las emisiones de acroleína producto de su combustión. Esta sustancia se reporta tóxica e irritante en concentraciones de 7,5 µg/día por kilogramo de peso corporal.⁴⁸

4.2.3. Contenido potasio y sodio

El contenido de sodio y potasio se evalúan por absorción atómica, según la recomendación ASTM D5863; el RTCA 75.02.43:07 del biodiésel establece un valor máximo aceptado de sodio + potasio de 5 mg/kg. Las muestras externas analizadas no cumplen con la especificación establecida, siendo la muestra de la Empresa 1 la que más se aleja (ver **Figura 17**), con aproximadamente el doble de contenido de estos metales. La muestra CELEQ 3 contiene un elevado contenido de sodio + potasio, este valor se debe principalmente al potasio, ya que corresponde al metal utilizado como catalizador (KOH) en la elaboración del biodiésel. Se propone que el alto contenido de potasio es causado por una emulsión presente en el biodiésel con alto contenido de linoleato de potasio, este compuesto es muy común en el biodiésel elaborado a partir de materia prima que contiene ácido linoleico, y es muy difícil de separar; normalmente se observa como una suspensión de color blanco, sin embargo no siempre es fácilmente visible. Se recomienda utilizar un floculante o centrifugar el biodiésel para eliminar este tipo de emulsiones.

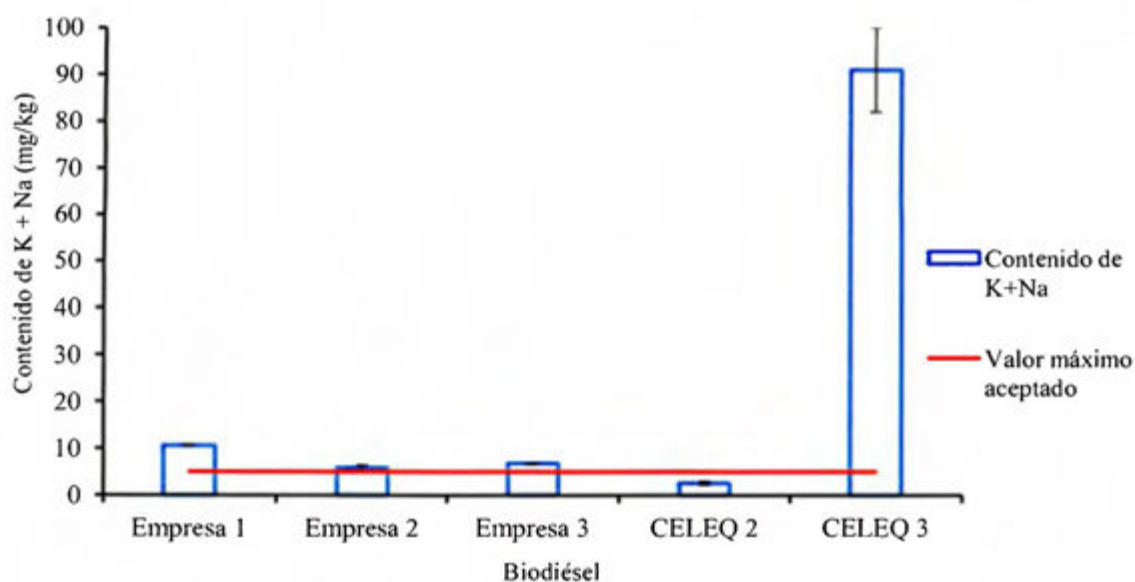


Figura 17. Contenido de sodio + potasio en las muestras de biodiésel.

El resultado obtenido de sodio y potasio en el biodiésel CELEQ 3 es relevante al tomar en cuenta que altos contenidos de estos metales generan depósitos abrasivos que deterioran el motor. También pueden catalizar reacciones de polimerización no deseadas.^{49,50}

4.2.4. Contenido de azufre total

El biodiésel que se obtiene a partir de aceites vegetales normalmente presenta contenidos de azufre próximos a cero, sin embargo el biodiésel preparado a partir de aceites usados o mediante catálisis ácida puede presentar cantidades considerables de azufre. Una de las muestras externas analizadas presentó aproximadamente el doble de azufre especificado en el RTCA 75.02.43:07 del biodiésel. A pesar de que el biodiésel mejora la lubricidad del diésel, altos contenidos de azufre contribuyen a la aparición de depósitos en el motor. También pueden afectar al funcionamiento del sistema de control de emisiones (tecnologías que se utilizan para reducir las causas de contaminación del aire producida por los automóviles) y a los límites medioambientales establecidos.

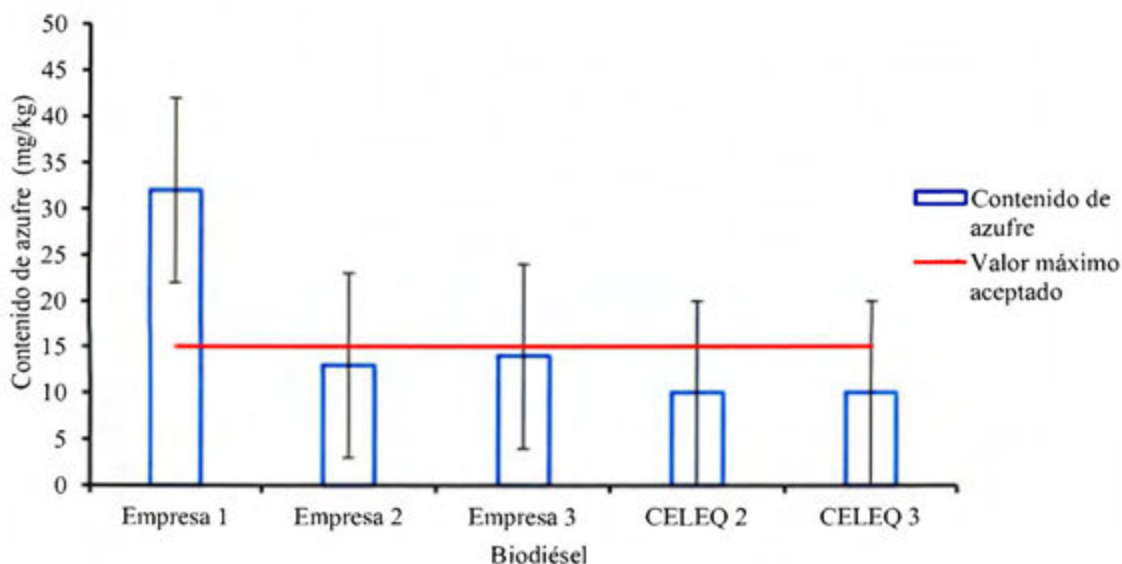


Figura 18. Contenido de azufre en las muestras de biodiésel.

Los compuestos más comunes de azufre presentes en la materia prima (aceites y grasas) son los mercaptanos. Pueden ser mercaptanos complejos de alto peso molecular con cadenas principales de anillos aromáticos, o especies simples de peso molecular más bajo, con cadenas lineales principalmente. Se pueden encontrar otros productos más complejos que contienen azufre cuando hay una degradación significativa de la proteína animal. La materia prima con altas concentraciones de ácidos grasos libres contiene especies de azufre solubles en aceite que requieren de procesamiento adicional para producir biodiésel que cumpla con la especificación de azufre (15 mg/kg máximo). Por ejemplo, la destilación al vacío es una alternativa para separar ésteres metílicos de las especies de azufre, la cual ha tenido éxito en una reducción significativa en biocombustibles.^{51,52}

4.2.5. Número ácido total

El análisis del número ácido total se realizó tomando como recomendación la norma ASTM D664, el valor máximo aceptado según el RTCA 75.02.43:07 corresponde a 0,5 mg KOH/g. De acuerdo con los datos mostrados en la **Figura 19**, 2 de las 5 muestras de biodiésel no cumplen con lo especificado en la normativa vigente. La acidez

es una medida de la concentración de ácidos grasos libres. Esta propiedad se eleva con la degradación del combustible, y reduce la vida de la bomba del combustible y los filtros.⁵³ La acidez aumenta cuando los restos de agua en el biodiésel provocan la hidrólisis de los ésteres, produciendo ácidos grasos libres.⁵⁴ Debido a que el biodiésel evaluado presenta bajo contenido de agua, se sugiere que la acidez de las muestras evaluadas es producto de procesos oxidativos y no hidrolíticos.⁵⁵

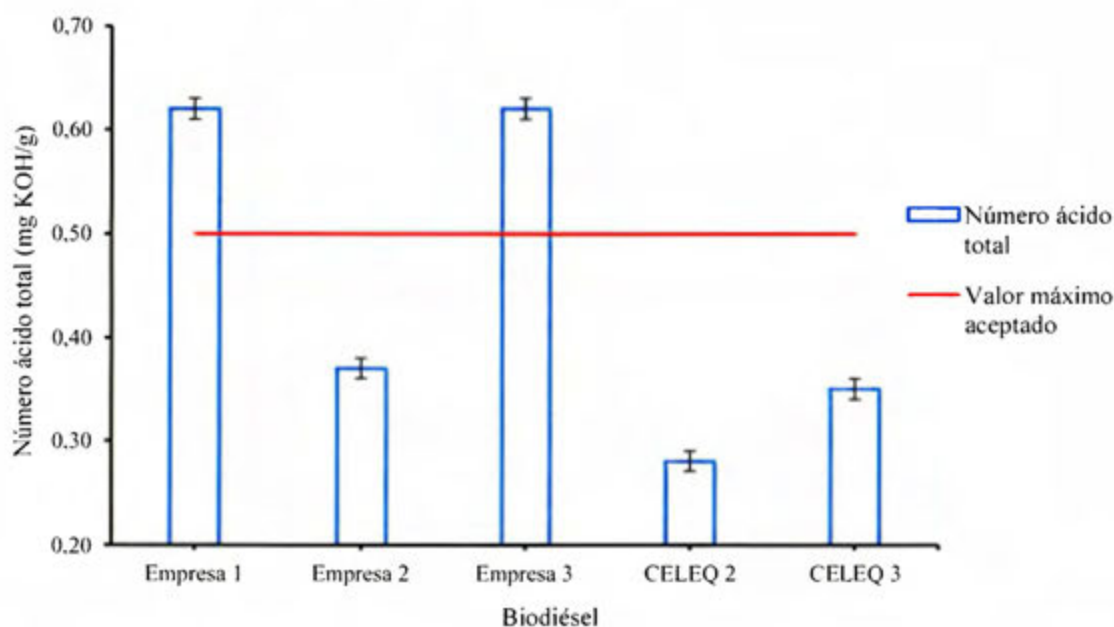


Figura 19. Número ácido total (TAN) en las muestras de biodiésel.

4.2.6. Estabilidad a la oxidación

La autooxidación es un fenómeno crítico que afecta la calidad del B100. Las cadenas insaturadas reaccionan con oxígeno en el aire para formar hidroperóxidos, normalmente seguido de reacciones de oxidación secundarias que conducen a una variedad de productos como ácidos grasos libres, aldehídos, cetonas y otros. Además de eso, puede ocurrir la polimerización oxidativa. La materia prima que contenga alto número de compuestos insaturados, serán más susceptibles a sufrir este tipo de reacciones.¹¹

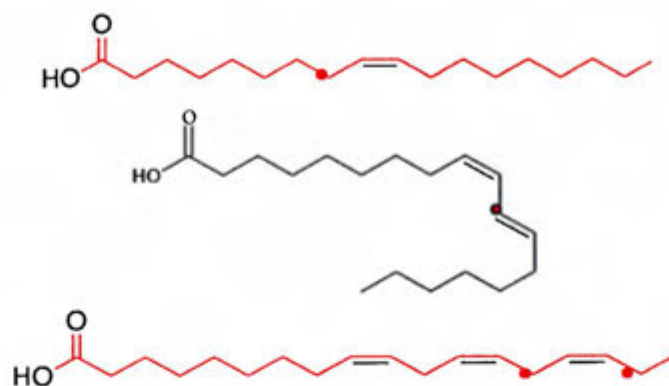


Figura 20. Estructura química de los ácidos: oleico, linoleico y linolénico, respectivamente de arriba hacia abajo.

En la literatura se han reportado porcentajes de hasta 55% de compuestos insaturados en el biodiésel obtenido a partir de aceite usado, por lo tanto es predecible que las muestras externas estudiadas hayan resultado con incumplimiento (ver *Cuadro XIII*) en la estabilidad a la oxidación. El resultado de estabilidad a la oxidación obtenido para la muestra CELEQ 3 también es predecible al considerar la presencia de ácidos linoleico y linolénico (52 g/100 g y 1 g/100 g respectivamente) en el aceite de cocina girasol utilizado como materia prima para la transesterificación.⁵⁶ La susceptibilidad a la oxidación de los compuestos grasos está en función de la cantidad grupos con insaturaciones y de su posición en la molécula. Los grupos metileno alílicos generalmente son más susceptibles a sufrir reacciones de oxidación por medio de radicales libres. Por ejemplo, si se comparan las estructuras de los ácidos mostradas en la **Figura 20**, se observa que el ácido oleico posee un grupo metileno adyacente a un doble enlace (posición alílica), mientras que el ácido linoleico posee un grupo metileno en posición alílica con respecto a los dos dobles enlaces (posición doble alílica), por lo tanto el ácido linoleico es más propenso a la oxidación. Asimismo, el ácido linolénico es aún más susceptible a la degradación oxidativa al tener dos grupos metileno en doble posición alílica.⁵⁷

Debido a que la mayoría de las muestras de biodiésel en la industria contienen cantidades significativas de oleato de metilo o de ésteres más insaturados y reactivos como linoleato de metilo y linolenato de metilo, en la mayoría de los casos será necesaria

la adición de un antioxidante para retardar la oxidación y degradación del combustible. Los antioxidantes pueden actuar de diversas formas, entre ellas, unión competitiva con el oxígeno, retardo de la etapa de iniciación, bloqueo de la propagación, destruyendo o uniendo radicales libres, inhibición de los catalizadores, estabilización de los hidroperóxidos, etc. Uno de los principales grupos de sustancias antioxidantes son los grupos fenólicos naturales o sintéticos, por ejemplo hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) y galato de propilo (PG).¹¹

Cuadro XIII. Resultados de los análisis de calidad en las muestras de biodiésel.

Análisis	Empresa 1	Empresa 2	Empresa 3	CELEQ 3	Normativa
Contenido de agua y sedimentos (% en volumen)	< 0,05	< 0,05	0,01	0,02	Máximo 0.05
Contenido de cenizas sulfatadas (% en masa)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02	Máximo 0.02
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	1a	1a	1a	1a	Máximo No. 3
Densidad a 15,56 °C (kg/m ³)	883,5	879,8	884,3	886,9	Reportar
Gravedad API a 15,56 °C (°API)	28,5	29,2	28,4	28,2	Reportar
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C (h)	<u>Oxidado</u>	<u>Oxidado</u>	<u>Oxidado</u>	<u>0,5 h</u>	Mínimo 6,0
Punto de enturbiamiento (°C)	2,0	13,3	4	8	Reportar
Punto de inflamación (°C)	<u>≤ 60</u>	160	170	174	Mínimo 130
Residuo de carbón Conradson (% en masa)	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	Máximo 0,050
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	4,95	5,59	5,11	4,28	(1,9 a 6,5)
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg) (mg/kg)	< 0,6	< 0,5	< 0,6	< 1	Máximo 5

Valores subrayados indican incumplimientos.

Los resultados de los ensayos realizados a la muestra CELEQ 2 se muestran en el anexo 7.1.4.

4.2.7. Densidad a 15,56 °C y viscosidad cinemática a 40 °C

El RTCA 75.02.43:07 no menciona límites para la densidad a 15 °C, por lo tanto se comparan los resultados contra las especificaciones indicadas en la Norma Europea EN 14214, cuyo intervalo de densidad delimitado para el B100 es de 860 kg/m³ a 900 kg/m³.

Todos los valores de densidad obtenidos para las muestras de biodiésel analizadas, mostrados en el *Cuadro XIII* se encuentran dentro del ámbito mencionado.

La viscosidad y la densidad son medidas indirectas de la eficiencia de la transformación de los mono, di y triglicéridos en metilésteres. Los aceites que se utilizan para la producción de biodiésel poseen densidades entre 920 kg/m^3 a 940 kg/m^3 y viscosidades entre $33 \text{ mm}^2/\text{s}$ y $37 \text{ mm}^2/\text{s}$. Una viscosidad alta, en comparación con los valores típicos esperados para el biodiésel, presupone un proceso de transesterificación insuficiente. Según los resultados mostrados en el *Cuadro XIII*, el valor más bajo de viscosidad lo obtuvo el biodiésel CELEQ 3, mientras que el más alto lo obtuvo el biodiésel de la Empresa 2. En la **Figura 14** se observa como el valor de FAME más alto corresponde al biodiésel CELEQ 3, mientras que el más bajo lo obtuvo el biodiésel de la Empresa 2, por lo tanto se verifica lo mencionado anteriormente.

4.2.8. Punto de inflamación

El ensayo del punto de inflamación se realiza de acuerdo con la norma ASTM D93 y se relaciona con el contenido de alcohol residual en el biodiésel. De las muestras analizadas, el biodiésel de la Empresa 1 resultó fuera de especificación en esta prueba (ver *Cuadro XII*). El punto de inflamación es un factor determinante para calcular la inflamabilidad de las sustancias, normalmente el punto de inflamación de los ésteres metílicos es mayor a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, clasificándose como “no inflamable”. Por tanto una temperatura baja indica que durante el proceso de producción y purificación del biodiésel no se removió el metanol remanente de la reacción adecuadamente. El exceso de metanol en los combustibles puede afectar los sellos del motor, los elastómeros y los componentes metálicos.^{41,58}

4.2.9. Punto de enturbiamiento

En el *Cuadro XIII* se muestran los resultados de este ensayo, efectuado de acuerdo con la ASTM D2500. El biodiésel elaborado en la Empresa 1 obtuvo el valor de temperatura más bajo, mientras que la Empresa 2 obtuvo el valor más alto. A medida que

aumenta la longitud de las cadenas de carbonos de los ésteres y la cantidad de *grupos* insaturados en el B100, disminuye el punto de enturbiamiento. Por lo tanto los valores obtenidos indican que las muestras CELEQ 3 y la Empresa 2 tienen menor cantidad de ésteres insaturados (o aceites, considerando el bajo contenido de FAME de las muestras) o cadenas más cortas, en comparación con las muestras de las empresas 1 y 3.

Los productores de biodiésel pueden modificar el punto de enturbiamiento de dos maneras. Una a través del uso de aditivos que retardan la formación de cristales sólidos, y la otra, mediante el uso de mezclas de materia prima que poseen ácidos grasos saturados e insaturados.

4.3. Resultados de las mezclas diésel-biodiésel

Para preparar las mezclas diésel-biodiésel, se eligieron las muestras de biodiésel de la Empresa 3 y CELEQ 3. Es importante mencionar que la comparación de los resultados obtenidos de mezclas con biodiésel comercial contra las mezclas con biodiésel preparado en el laboratorio de hidrocarburos del CELEQ se realiza de manera adicional, ya que no es parte de los objetivos del proyecto.

4.3.1. Mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3

Se evaluó la calidad de las mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3. Los resultados se muestran en los anexos 7.1.6, 7.1.7, 7.1.8 y 7.1.9. Todos los resultados de los ensayos cumplen con las especificaciones del RTCA 75.02.17:13. Se eligieron los parámetros de densidad, viscosidad, número ácido total y estabilidad a la oxidación para discutir los resultados, por ser los parámetros más significativos.

En las **Figura 21** y **Figura 22** se muestran los resultados de las mezclas para la densidad a 15,56 °C y viscosidad cinemática a 40 °C. Todas las mezclas cumplieron con los parámetros del RTCA 75.02.17:13 del diésel analizados.

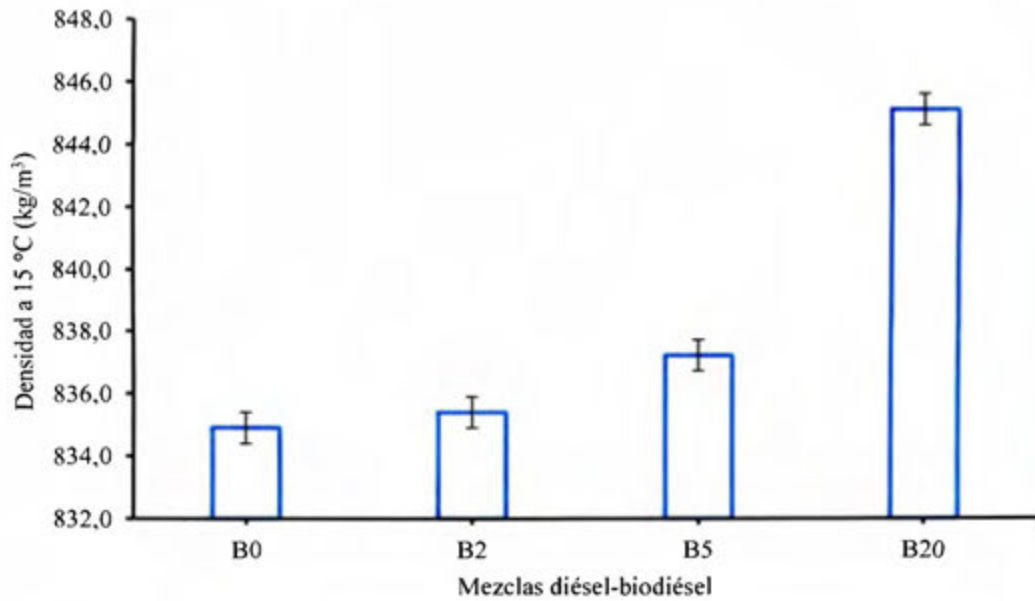


Figura 21. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3.

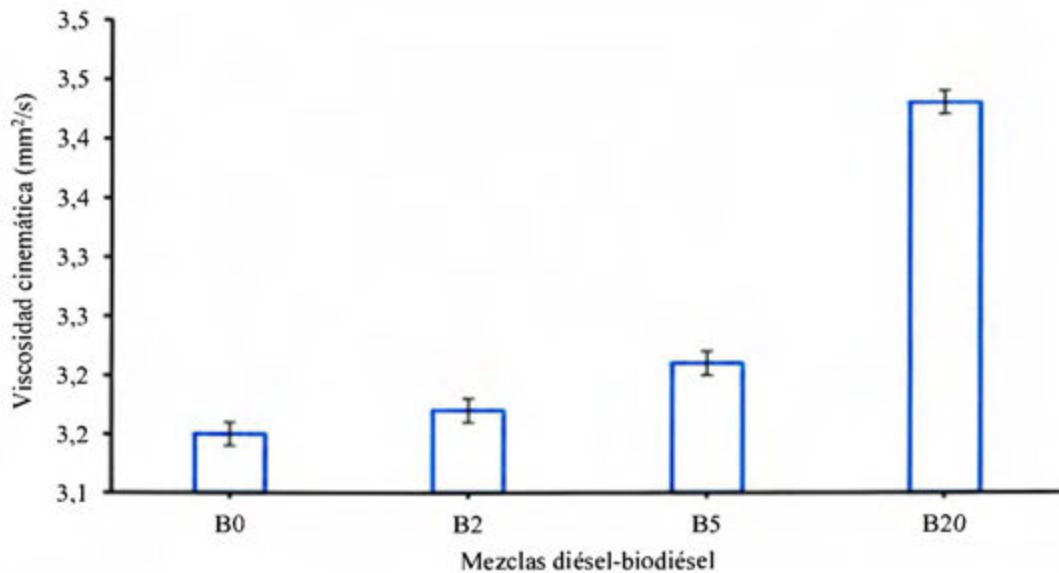


Figura 22. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel de la Empresa 3.

De acuerdo con los datos mostrados en las **Figura 21** y **Figura 22**, la densidad y la viscosidad de las mezclas aumentan conforme aumenta la proporción de biodiésel. Esta tendencia se debe a que ambos parámetros son más altos para el B100 usado en la

elaboración de las mezclas. El B100 tiene valores de densidad entre (870 a 890) kg/m³ y de viscosidad entre (4 a 6) mm²/s, mientras que el diésel cuenta con una densidad aproximadamente de 835 kg/m³ y una viscosidad de 3 mm²/s.

Los resultados de viscosidad cinemática en todas las mezclas se encuentran dentro de la normativa indicada en el RCTA 75.02.17:13 del diésel (1,9 mm²/s a 4,1 mm²/s). Dado que las especificaciones técnicas de calidad del RTCA 75.02.43:07 y del RTCA 75.02.17:13 (biodiésel y diésel, respectivamente) no mencionan intervalos de densidad, se pueden considerar los límites establecidos por las especificaciones técnicas EN 14214 (biodiésel) y EN 590 (diésel) para comparación. Por lo tanto, la densidad para el biodiésel según esta normativa, se encuentra en un intervalo comprendido entre 860 kg/m³ y 890 kg/m³, mientras que la normativa del diésel establece un intervalo comprendido entre 820 kg/m³ y 845 kg/m³.¹⁷ Tomando en cuenta esto, los valores de densidad para las mezclas mostrados en las **Figura 21** y **Figura 22** se encontrarían dentro de la especificación mencionada, incluyendo la B20, cuyo valor de densidad se encuentra 0,1 kg/m³ por encima del límite superior establecido para la normativa del diésel, sin embargo, dicha diferencia está dentro de la incertidumbre del ensayo (0,5 kg/m³)

Además de dichos parámetros, se analizó la estabilidad a la oxidación y el número de ácido total, tomando como referencia la ASTM D7467: *Standard Specification for Diesel Fuel Oil, Biodiesel Blend (B6 to B20)*, para evaluar todos los resultados de los análisis mostrados en el *Cuadro XIV*.

Cuadro XIV. Resultados de estabilidad a la oxidación y número ácido total para las mezclas de diésel y biodiésel de la Empresa 3.

Análisis	Unidades	B2	B5	B20	Diésel	Normativa ASTM D7467
Estabilidad a la oxidación a 110 °C	h	6,2	3,9	1,2	> 19	6
Número ácido total	mg KOH / g	0,15	0,15	0,25	0,69	0,3

Las mezclas B5 y B20 resultaron fuera de especificación en la estabilidad a la oxidación a 110 °C (norma EN 15751), mientras que las tres mezclas resultaron dentro de

la especificación establecida para el número ácido total (norma ASTM D664). Esto es congruente al considerar que el biodiésel utilizado para elaborar la mezcla resultó fuera de especificación para el análisis de la estabilidad a la oxidación (ver *Cuadro XIII*), por lo tanto, al aumentar la proporción del biodiésel en la mezcla es de esperarse que se disminuya la estabilidad a la oxidación. A pesar de que la norma ASTM D7467 aplica solamente para mezclas mayores a B6, se utilizó para comparar todos los resultados de los análisis mostrados en el *Cuadro XIV*, debido a que el RTCA 75.02.17:13 del diésel no contempla dichos parámetros.

4.3.2. Mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3

Se analizaron los parámetros del RTCA 75.02.17:13 del diésel en las mezclas elaboradas con diésel brindado por el Laboratorio del CELEQ y biodiésel CELEQ 3 elaborado en el mismo laboratorio. Los resultados se muestran en los anexos 7.1.10, 7.1.11, 7.1.12, 7.1.13, 7.1.14 y 7.1.15, y las figuras mostradas a continuación. Se prepararon y evaluaron las mezclas B0, B2, B5, B7, B10 y B20, definidas tomando en cuenta las usadas comúnmente a nivel mundial. Todas las mezclas analizadas cumplen con los parámetros evaluados de acuerdo con el RTCA 75.02.17:13 del diésel.

Es importante señalar una inconsistencia detectada en los resultados del residuo de carbón. Los valores obtenidos en este ensayo para el biodiésel CELEQ 3 y el diésel utilizados en la elaboración de la mezcla fueron menores a 0,10 % en masa. Por lo tanto, se esperaría que todas las mezclas elaboradas a partir de estos componentes obtuvieran resultados similares. Los valores de las mezclas B2 a B10 obtenidos fueron menores a 0,10 % en masa, sin embargo, la mezcla B20 obtuvo un valor de $(0,17 \pm 0,10)$ % en masa. Esta diferencia se puede considerar irrelevante al estar contemplada dentro de la incertidumbre del análisis (0,10 % en masa). Sin embargo es interesante señalar que esta misma inconsistencia se dio también en la mezcla B20 elaborada a partir de biodiésel de la empresa 3. Para esta mezcla, se obtuvo un valor de residuo de carbón de $(0,15 \pm 0,10)$ % en masa, cuyo valor también es mayor a las demás mezclas. Asimismo los valores de residuo de carbón obtenidos para el diésel y biodiésel usado en la elaboración de la mezcla también son inferiores a 0,10 % en masa.

El residuo de carbón se utiliza para determinar el material sólido carbonoso que queda después de que el combustible ha sido sometido a evaporación completa, lo cual sirve como una aproximación de la tendencia del combustible a formar depósitos en los quemadores de vaporización del vehículo.

4.3.2.1. Densidad a 15,56 °C

En las **Figura 23** y **Figura 24** se observan los datos graficados de densidad a 15,56 °C. Generalmente, aquellos parámetros que posean un coeficiente de regresión lineal superior a 0,95 serán de utilidad para predecir los resultados de diferentes mezclas por interpolación.

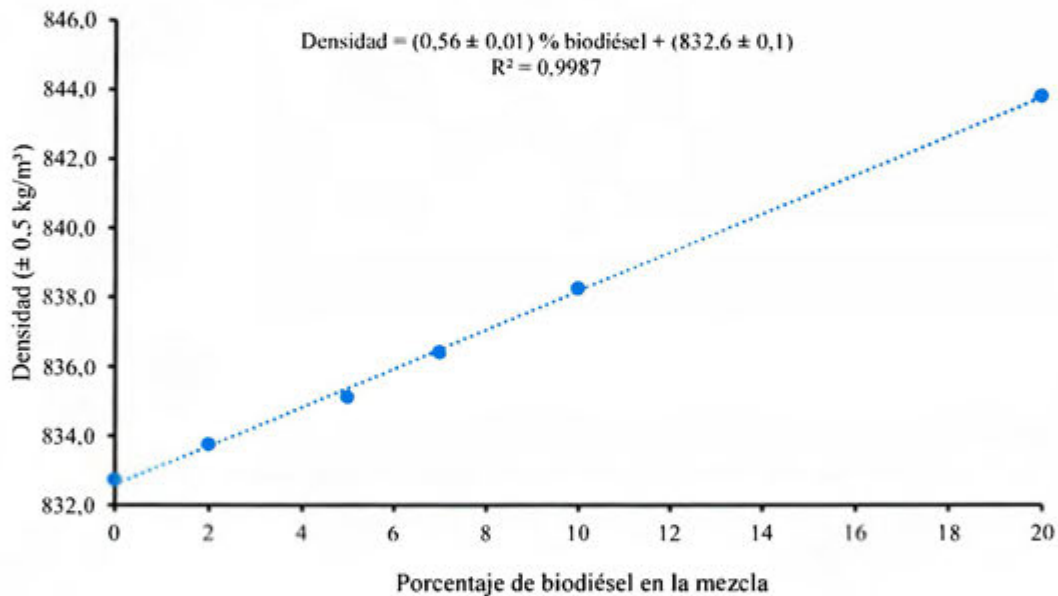


Figura 23. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

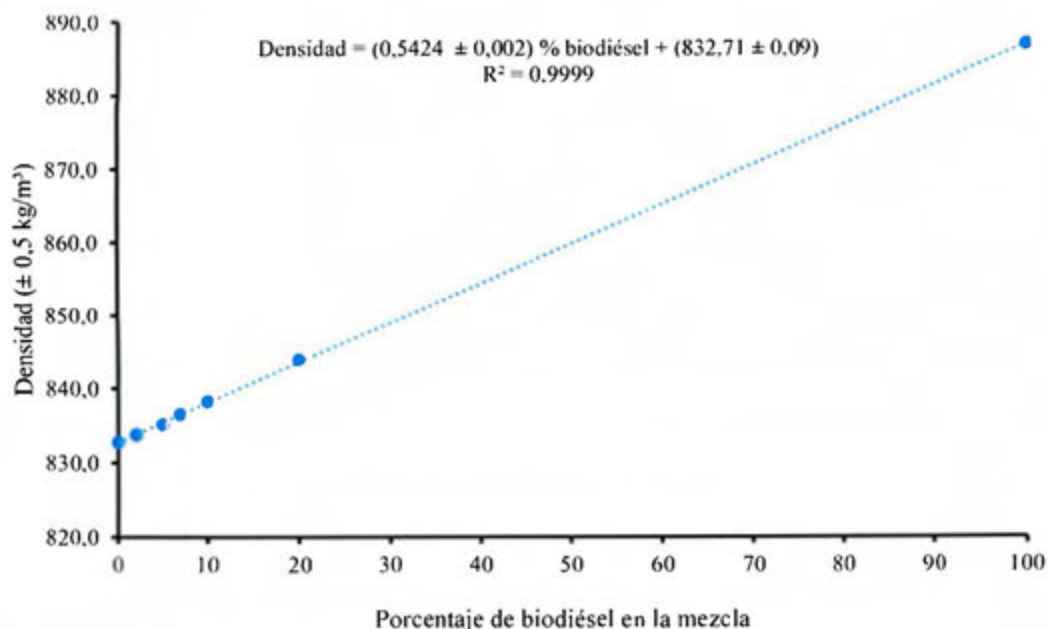


Figura 24. Densidad a 15,56 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).

Como se puede observar, la densidad del biodiésel es mucho mayor que la del diésel; por lo tanto esta propiedad es aditiva; es decir; la densidad irá en aumento en las mezclas a medida que el porcentaje de biodiésel crece. La razón de crecimiento de la densidad es de aproximadamente $0,55 \text{ kg/m}^3$ por cada 1 % de biodiésel que se adicione a la mezcla.

Los valores de densidad de las mezclas están dentro del rango establecido por la norma europea EN 590 (diésel), cuyos límites están entre 820 kg/m^3 y 845 kg/m^3 . Cabe resaltar que esto se considera de forma alternativa para comparar los resultados de este parámetro, sin embargo, el RTCA 75.02.17:13 del diésel no indica especificación para este análisis.

Dado que los datos mostrados en la **Figura 23** presentan carácter lineal, se podrían interpolar otros porcentajes de mezcla para obtener sus respectivos datos de densidad. Por ejemplo para una mezcla B15, se obtendría una densidad de $841,0 \text{ kg/m}^3$. En la **Figura 24** se observa que al tomar en cuenta la densidad del B100, mejora el coeficiente de regresión lineal. En este caso se podrían interpolar los datos que se encuentren entre 20 % y 100 %

de biodiésel, sin embargo, los datos obtenidos serían una aproximación no muy certera del valor real, debido a que es incorrecto interpolar en una gráfica donde existan pocos datos. Por ejemplo para las mezclas B30 y B50 se obtendrían densidades aproximadas de 849,0 kg/m³ y 859,8 kg/m³ respectivamente. Estos valores ya no estarían dentro del rango indicado en la norma EN 590.

4.3.2.2. Viscosidad cinemática

En la **Figura 25** se muestran los datos de viscosidad cinemática a 40 °C obtenidos para las mezclas B0 a B20. Este parámetro aumenta a medida que crece la cantidad de biodiésel en la mezcla, por lo tanto esta propiedad también es aditiva. En este caso, la viscosidad aumenta en 0,01 mm²/s por cada 1 % de incremento de biodiésel en la mezcla.

El RTCA 75.02.17:13 establece que los valores de viscosidad deben estar en el intervalo de (1,9 a 4,1) mm²/s. Por lo tanto, todas las mezclas cumplen con la especificación establecida.

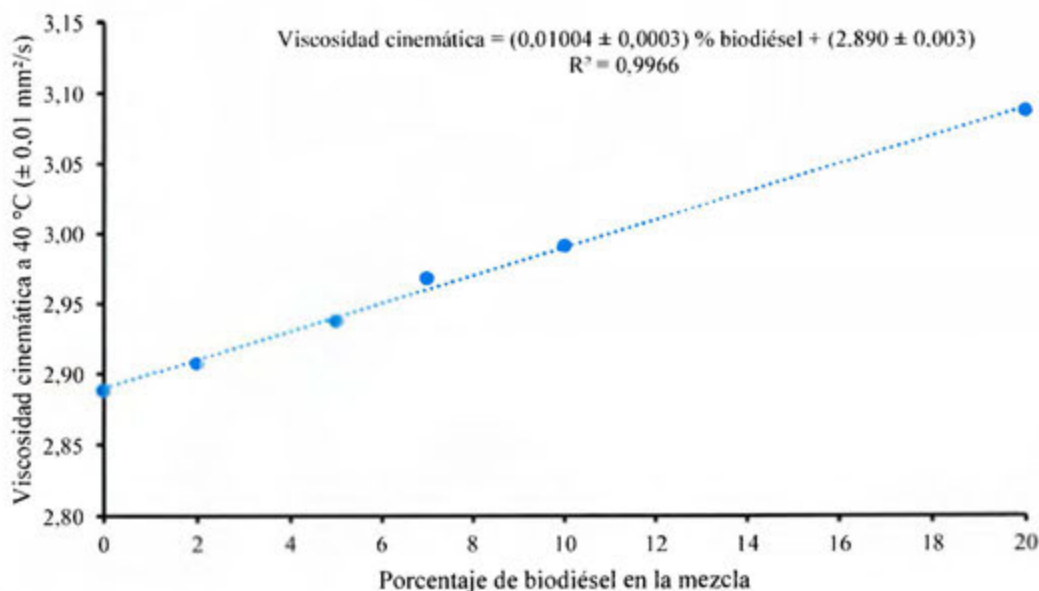


Figura 25. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

La viscosidad cinemática es otro parámetro que muestra una tendencia lineal, por lo que también es posible determinar los valores para otros porcentajes de mezcla, interpolando los datos en la recta de mejor ajuste. Por ejemplo, la B12 tendría una viscosidad de 3,01 mm²/s, mientras que la B18 de 3,07 mm²/s.

Esta propiedad muestra la misma tendencia que la densidad, se mejora el coeficiente de regresión lineal al considerar la mezcla B100 en el gráfico (ver **Figura 26**). Sin embargo al no tener datos entre 20 % y 100 % de biodiésel, también se obtendrían resultados poco certeros. Por ejemplo, para las mezclas B25 y B35 se obtienen viscosidades de 3,21 mm²/s y 3,36 mm²/s respectivamente. Ambos datos están dentro del intervalo establecido en el RTCA 75.02.17:13 del diésel. A partir de 85 % de biodiésel, los valores de viscosidad no estarían dentro del rango establecido en el reglamento.

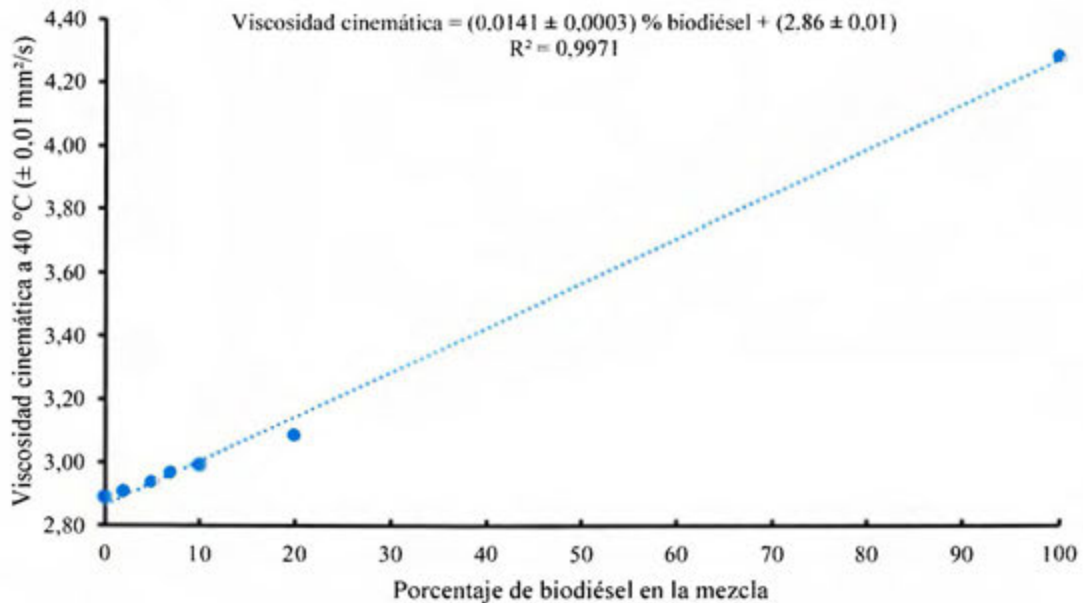


Figura 26. Viscosidad cinemática a 40 °C en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).

4.3.2.3. Temperatura de escurrimiento

La temperatura de escurrimiento es un parámetro que indica la temperatura a la cual el combustible deja de fluir debido a la formación de geles de las parafinas del combustible o biocombustible, formando un aspecto turbio. Los datos obtenidos para las muestras analizadas se grafican en la **Figura 27**. Se observa que la temperatura de escurrimiento desciende conforme aumenta la cantidad de biodiésel en la mezcla (solo de B2 a B5 se mantiene constante), sin embargo ese decrecimiento no adquiere una tendencia lineal como los parámetros analizados anteriormente. Según el RTCA 75.02.17:13 del diésel, este valor no tiene normativa o especificación, por lo que solo debe ser reportado.

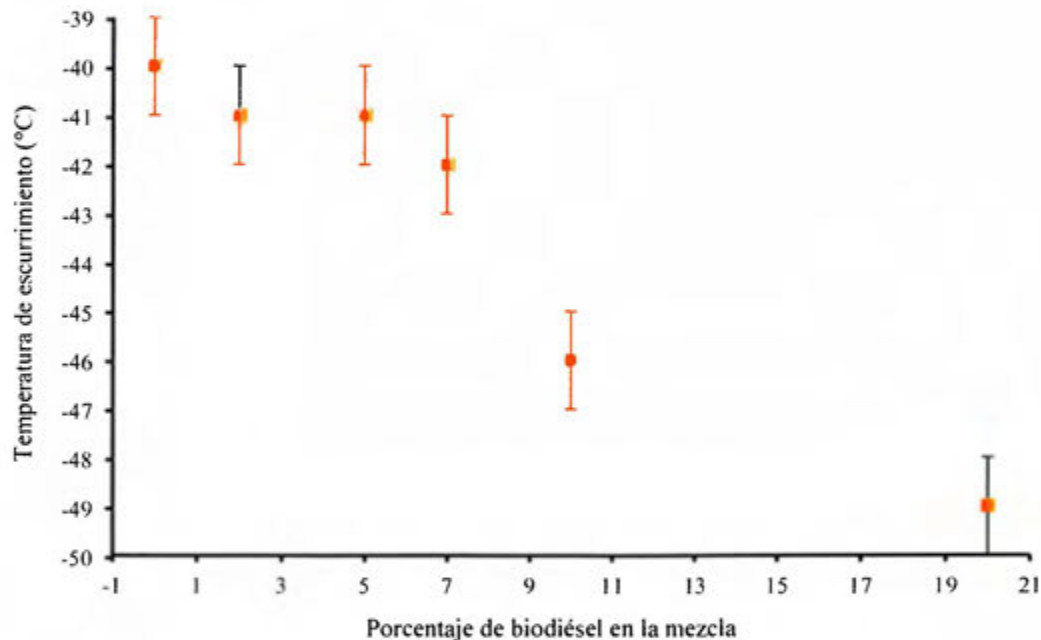


Figura 27. Temperatura de escurrimiento en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

La formación de geles en los combustibles ocasiona que los sistemas de filtrado del combustible tiendan a presentar obstrucciones al flujo de combustible y, por consiguiente, ocasione daños severos al sistema de inyección, principalmente en los elementos móviles.²²

Esta propiedad permite conocer el límite mínimo de temperatura a la que se puede manipular el combustible. Por lo tanto entre menor sea la temperatura de escurrimiento de la mezcla, mejor es su uso como combustible. En este caso la mezcla B20 obtuvo la temperatura más baja.

El biodiésel normalmente se congela o deja de fluir a temperaturas más altas que el diésel, lo que significa que a bajas temperaturas los motores que utilizan biodiésel como combustible pueden tener dificultades para arrancar, ya que puede formar cristales sólidos, que pueden bloquear los conductos de combustible.⁵⁹ En este caso se observa el fenómeno contrario, ya que la presencia de biodiésel provoca un descenso de la temperatura. Esta variante se debe a que el biodiésel utilizado en la mezcla contiene menos de 10 % de compuestos saturados y alto contenido de compuestos insaturados, lo que provoca que el acomodo molecular sea menos compacto, y por lo tanto la formación de cristales o geles se dificulte en la mezcla. Este parámetro se ve afectado por las condiciones climáticas del lugar, principalmente en lugares sumamente fríos, por lo tanto en Costa Rica no sería un problema considerable.

4.3.2.4. Curva de destilación

La curva de destilación de las mezclas se muestra en la **Figura 28**. Las mezclas expresan diferencias poco significativas en las temperaturas de destilación; excepto, en la B20, en la cual se registran importantes variaciones de la curva principalmente en 10 % y 50 % de volumen recuperado. Este factor es indicativo de la presencia de compuestos con mayor punto de ebullición en el biodiésel, lo cual es congruente con lo esperado, ya que los ésteres en general son compuestos con interacciones intermoleculares más fuertes que las interacciones presentes en compuestos presentes en el diésel (compuesto de parafinas principalmente).

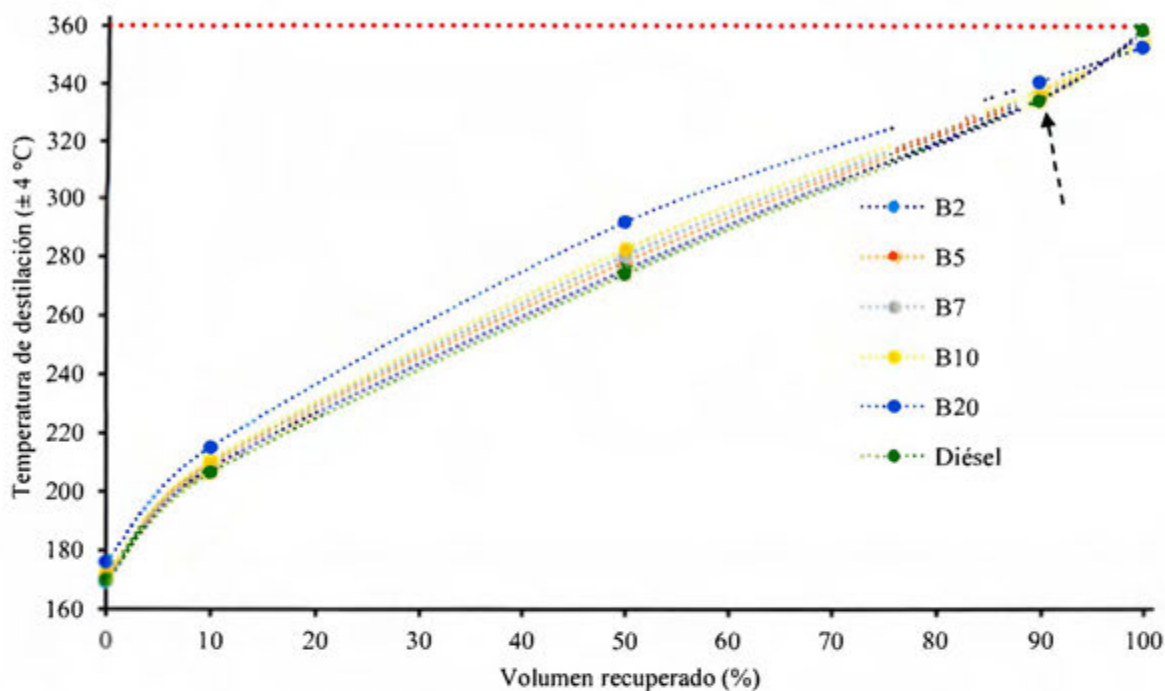


Figura 28. Curva de destilación en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

El RTCA 75.02.17:13 del diésel no establece límites para las temperaturas de destilación, excepto para el 90 % de volumen destilado, donde se especifica una temperatura de destilación máxima de 360 °C. En la **Figura 28** se señala con una flecha los puntos correspondientes al 90 % de volumen recuperado, y según se observa, las temperaturas no sobrepasan el límite establecido, por lo que todas las mezclas cumplen con la normativa correspondiente.

4.3.2.5. Índice de cetano

De acuerdo con los resultados reflejados en la **Figura 29**, todas las mezclas cumplen con la especificación establecida para el índice de cetano, ya que el RTCA 75.02.17:13 indica que el valor mínimo que se debe obtener corresponde a 45. Asimismo en la gráfica obtenida se observa como al aumentar el porcentaje de biodiésel en la mezcla, disminuye ligeramente el índice de cetano (solo la mezcla B5 muestra un leve aumento), excepto la mezcla B20 que muestra una disminución significativa. A pesar de

que muchas investigaciones han concluido que el índice de cetano del biodiésel es levemente mayor con respecto al diésel, los valores están altamente ligados a la materia prima utilizada para la producción del biodiésel. Es importante obtener mayor cantidad de datos en este parámetro y con otro tipo de materia prima para verificar la tendencia obtenida.

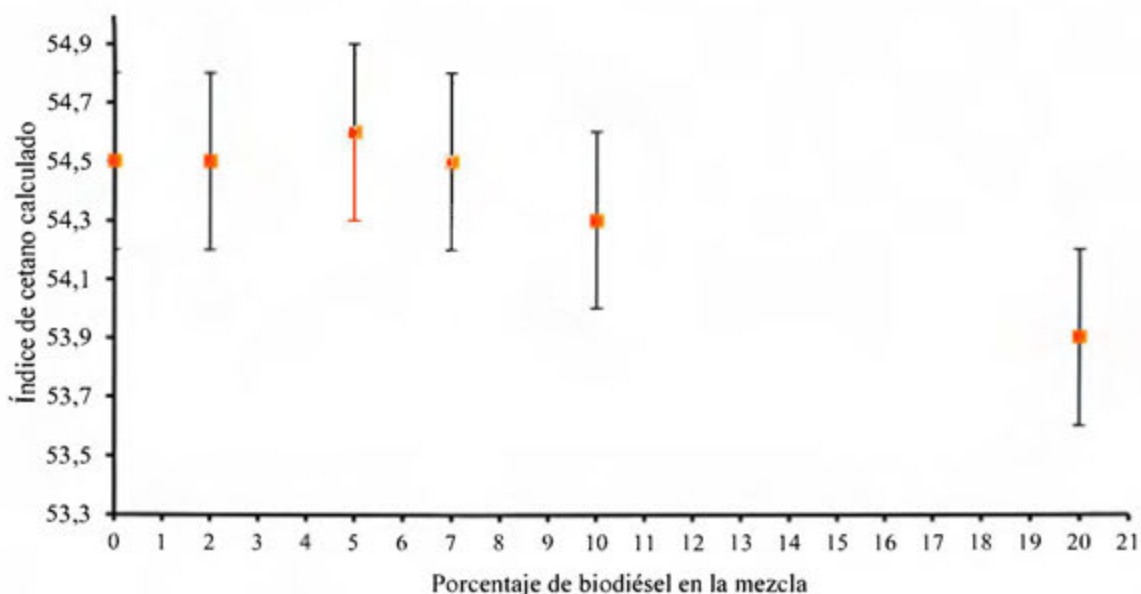


Figura 29. Índice de cetano calculado en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

La disminución del índice de cetano está relacionada con el alto contenido de ésteres insaturados presentes en el biodiésel utilizado en la mezcla. De hecho, en un estudio realizado por la Universidad Libre de Colombia, se obtuvo que el índice de cetano del biodiésel obtenido a partir del aceite de girasol es de 45,5.⁶⁰ Esto es congruente con los resultados obtenidos, tomando en cuenta que el índice de cetano del diésel es mayor al del B100, el aumento de la cantidad de biodiésel CELEQ 3 (elaborado a partir de aceite de girasol) en la mezcla provoca una disminución del índice de cetano, reflejado principalmente en la B20. Las diferencias entre los resultados de las mezclas B0 a B10 no son significativas ya que se contemplan dentro de la incertidumbre del ensayo (0,3), sin embargo, de acuerdo con la prueba estadística LSD mostrada en el anexo 7.8.3, la

diferencia del índice de cetano de la mezcla B20 con respecto a las demás mezclas, sí es significativa.

4.3.2.6. Punto de inflamación

Los puntos de inflamación obtenidos para las mezclas se grafican en la **Figura 30**. Los datos no reflejan una diferencia muy marcada, sin embargo sí hay un leve crecimiento de la temperatura al aumentar la proporción de biodiésel en la mezcla, principalmente en la B20. Este fenómeno se presenta debido a la composición del biodiésel, pues al igual que en el caso de la destilación, las fuerzas intermoleculares juegan un papel importante. Las interacciones dipolo-dipolo entre los oxígenos de los ésteres y la cadena de hidrocarburos, sumado a las fuerzas de London presentes en la cadena de hidrocarburos, son más fuertes que las interacciones presentes en las cadenas de hidrocarburos del diésel (fuerzas de London), por lo que se necesita mayor temperatura para romper las interacciones presentes y por ende, vaporizar el combustible necesario para formar una mezcla con el aire capaz de inflamarse instantáneamente, cuando se le acerca una llama. En presencia de mayores proporciones de biodiésel, la diferencia en el punto de inflamación es más evidente, debido al incremento de las fuerzas intermoleculares, como es el caso del B100.

La normativa indica que la temperatura mínima de inflamación debe ser de 52 °C, por lo que todas las mezclas cumplen con la especificación.

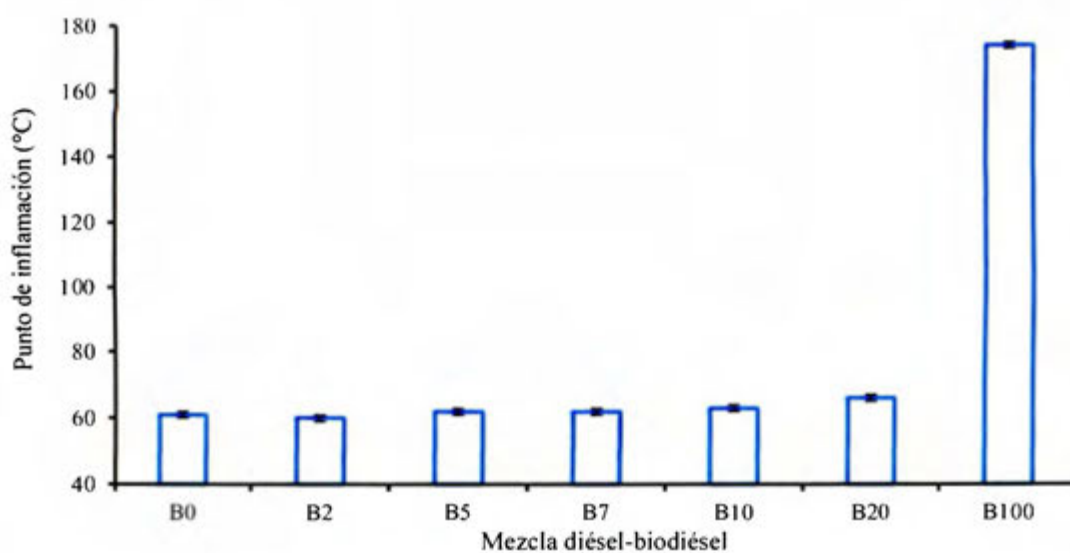


Figura 30. Punto de inflamación en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20 y B100).

4.3.2.7. Contenido de azufre

En algunos estudios realizados, el contenido de azufre disminuye conforme se incrementan las proporciones de biodiésel en las mezclas con diésel (dependiendo de la materia prima), lo cual es un logro importante en el ámbito ambiental.⁴¹ Sin embargo, a pesar de que no se obtuvieron incumplimientos en este ensayo, no se logró obtener una disminución del azufre en las mezclas.

Para la determinación del contenido de azufre en la mezclas se aplicó el método de adición estándar para eliminar los efectos de matriz provocados por la presencia de los distintos componentes de las mezclas. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 31**. Considerando la incertidumbre del análisis (± 7 mg/kg), la variación de los datos obtenidos se relaciona posiblemente con la variación del método y no a aspectos técnicos de las mezclas. La diferencia entre el mayor y menor valor de azufre (B5 y B10) es de 7 mg/kg, la cual está dentro de la incertidumbre del análisis.

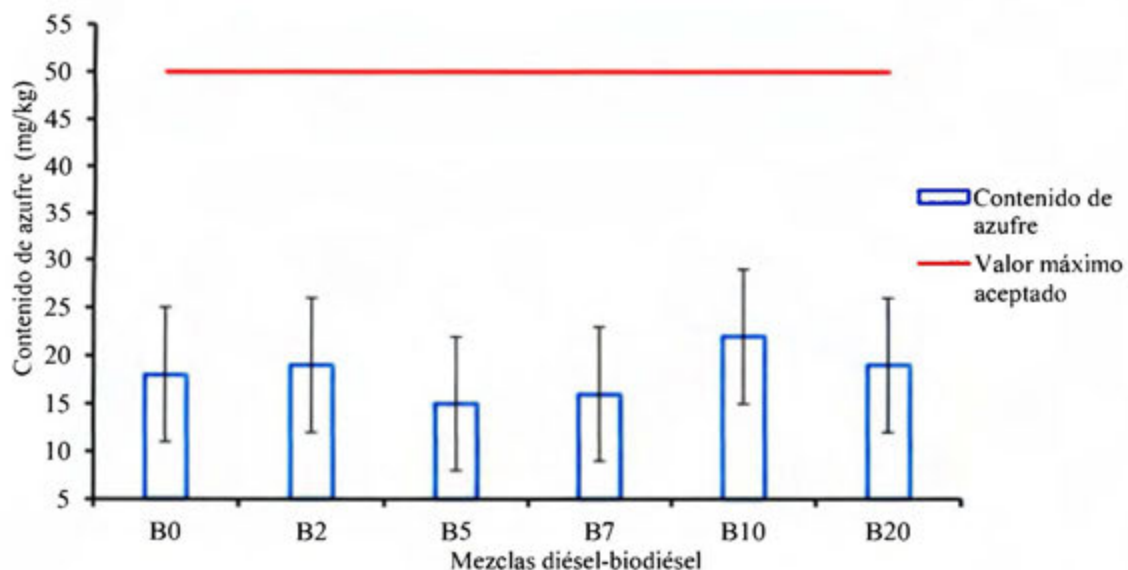


Figura 31. Contenido de azufre en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

Es recomendable realizar el análisis con otra técnica cuantitativa, por ejemplo la técnica de análisis de espectroscopia de emisión atómica por acoplamiento de plasma inductivo y detección óptica (ICP-OES), para comparar los resultados y verificar la tendencia obtenida.

En febrero del 2011 Costa Rica cambió la especificación del contenido de azufre permitido en el diésel (Decreto Ejecutivo N° 36372-MINAET), pasando de 500 mg/kg establecido en el RTCA 75.02.17:13 a 50 mg/kg; colocando al país a nivel de Europa y otras naciones del mundo como Japón.

Todas las mezclas analizadas resultaron dentro de la especificación establecida en el Costa Rica para el contenido de azufre en diésel.

4.3.2.8. Aromáticos totales

El contenido de aromáticos en el diésel tiene un efecto significativo en la masa específica de partículas emitidas, al incrementarse el contenido de aromáticos en un 10 % puede originar hasta 40 % más de masa de partículas.⁶¹

En la **Figura 32** se exhiben los resultados del análisis de aromáticos totales para las mezclas B0 a B20. Se percibe como el diésel tiene el mayor contenido de aromáticos; en las mezclas B2 y B5 se disminuye significativamente, a partir de la mezcla B7 se incrementa levemente, y en la mezclas B10 y B20 se incrementa significativamente hasta alcanzar un contenido de aromáticos similar al diésel. En la gráfica obtenida se reflejan dos fenómenos: una disminución del contenido de aromáticos al mezclar diésel con biodiésel y también un aumento del contenido de aromáticos al aumentar la proporción del biodiésel en la mezcla. A pesar de que el biodiésel se ha caracterizado por disminuir la cantidad de los aromáticos en la mezclas con diésel,³ en este ensayo no es posible dar una conclusión definitiva del efecto de mezclar diésel con biodiésel. Sin embargo es importante señalar que la mezcla B5 obtuvo el mejor resultado para este parámetro.

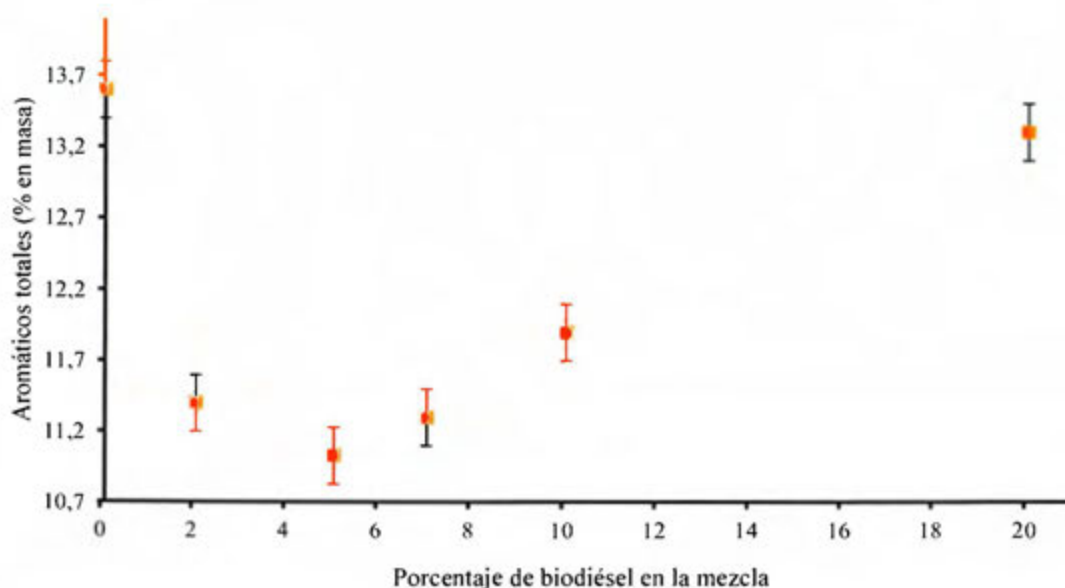


Figura 32. Aromáticos totales en mezclas de diésel con biodiésel CELEQ 3 (B0 a B20).

De acuerdo con el anexo 7.8.1, existen diferencias significativas entre las mezclas B2 a B10 con respecto a la B20, y la B5 con respecto a la B10. Asimismo, el diésel también tiene diferencia significativa con respecto a todas las mezclas, a excepción de la B20. La diferencia entre los valores de todas las mezclas supera la incertidumbre del ensayo (0,2 % en masa), por lo tanto existe un factor que provoca una variación entre los datos que no es congruente con lo esperado.

El funcionamiento del petrospec (equipo usado en la determinación de los aromáticos totales) consiste en la comparación de absorbancias de los compuestos del combustibles con respecto a una base de datos, en este caso calibrado para los compuestos del diésel; por lo tanto, la inconsistencia de los resultados, se pueden justificar por medio de un efecto de matriz generado por el biodiésel, que altera la calibración del equipo, generando valores inciertos en mezclas, principalmente con altas proporciones de biodiésel.

4.3.2.9. Número de ácido total

En cuanto a la determinación del número ácido total en las mezclas, a pesar de que el RTCA 75.02.17:13 del diésel no incluye este parámetro, se evaluó de forma adicional, utilizando como referencia la especificación ASTM D7467. Al igual que el biodiésel, se utiliza el método de ensayo ASTM D664. La normativa ASTM D7467 indica que el valor de número ácido total en las mezclas B6 a B20 no debe superar el valor de 0,30 mg KOH/g. En este caso se compararon todos los resultados de las mezclas con ese valor y se determinó que cumplen satisfactoriamente con la especificación establecida, ya que todas las mezclas obtuvieron un valor de 0,14 mg KOH/g (ver resultados en anexos 7.1.10 a 7.1.14).

4.3.3. Análisis estadístico

Se aplicaron diferentes pruebas estadísticas para determinar las diferencias entre los resultados obtenidos de cada mezcla diésel-biodiésel preparadas a partir del biodiésel CELEQ 3. Los datos resultantes de la prueba ANOVA se muestran en el *Cuadro XV*. El numerador del estadístico F es una estimación de la varianza poblacional basada en la variabilidad existente entre las medias de cada grupo. Si F es mayor a la F crítica, se rechaza la hipótesis nula y hay diferencia significativa entre las medias de las mezclas de B2 a B20. En este caso, todos los parámetros tienen diferencias significativas en sus respectivos resultados. Se puede observar como la densidad obtiene el valor de F más alto, lo cual se relaciona con la marcada tendencia lineal obtenida en los datos de este

parámetro. Asimismo, el punto final en la curva de destilación y el índice de cetano obtuvieron el valor de F más bajo, por lo tanto la variación entre las medias de las mezclas es menor en esos análisis.⁴²

Cuadro XV. Resultados de ANOVA para las mezclas de B2 a B20 en diversos parámetros.

Parámetro		ANOVA		Diferencia significativa
		F	F crítica	
Curva de destilación	Punto inicial	9,11	3,48	SI
	10 %	18,01		SI
	50 %	120,43		SI
	90 %	47,70		SI
	Punto final	7,78		SI
Densidad		13809,30		SI
Temperatura de escurrimiento		61,67		SI
Aromáticos totales		16,99		SI
Índice de cetano		8,13		SI
Punto de inflamación		30,36		SI

A pesar de que ANOVA indica que existe diferencia significativa en los ensayos evaluados, es importante determinar en cuales pares de medias se refleja la principal diferencia, para ello, se aplica la prueba LSD. La **Figura 33** ejemplifica la forma de obtener los pares de mezclas que presentan diferencia significativa. Los resultados para los demás parámetros se observan en el anexo 7.8.

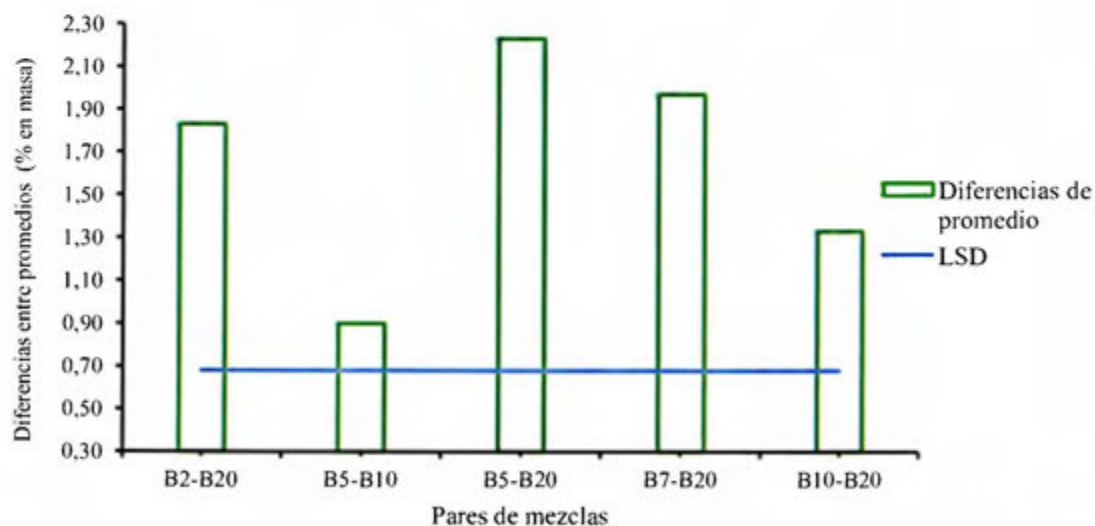


Figura 33. Resultados de LSD para el análisis de aromáticos totales.

Las mezclas que obtuvieron una diferencia de promedios mayor al valor de LSD son las que difieren significativamente entre sí. Para este análisis, la mezcla B20 tuvo diferencia significativa con todas las demás mezclas.

Aunque las pruebas estadísticas muestran una diferencia significativa, los resultados de los siguientes pares de mezclas se encuentran dentro de la incertidumbre del ensayo. Por lo tanto, la significancia estadística no indica significancia práctica.

-Índice de cetano: B5-B10

-Punto inicial de la curva de destilación: B5-B10 y B2-B10.

-10 % de la curva de destilación: B2-B7.

-90 % de curva de destilación: B5-B10, B5-B7, B10 B20 y B2-B10.

-Punto final de la curva de destilación: B5-B20, B7-B20, B10-B20 y B2-B10.

Por otro lado, la T de Student se empleó para comparar las medias de las mezclas y el diésel, considerando este último como un valor de referencia. Esto se debe a que algunos parámetros del RTCA 75.02.17:13 del diésel no tienen normativa de comparación, por lo que el valor solo se debe reportar.

Cuadro XVI. Prueba estadística T de Student de los resultados de los ensayos de las mezclas con respecto a los resultados del diésel.

Parámetro	B2		B5		B7		B10		B20		
	T ₀	T _c	T ₀	T _c	T ₀	T _c	T ₀	T _c	T ₀	T _c	
Temperatura de escurrimiento	1,00	3,18	2,12	2,78	<u>4,24</u>	2,78	<u>12,73</u>	2,78	<u>12,00</u>	3,18	
Aromáticos totales	<u>9,07</u>	4,30	<u>11,03</u>	4,30	<u>9,19</u>	3,18	<u>6,48</u>	3,18	0,73	3,18	
Curva de destilación	Punto inicial	1,00	3,18	0,63	3,18	1,58	3,18	2,65	2,78	<u>4,65</u>	3,18
	10 %	1,58	3,18	<u>3,55</u>	3,18	<u>3,48</u>	3,18	<u>3,47</u>	2,78	<u>8,22</u>	3,18
	50 %	<u>4,24</u>	2,78	<u>9,90</u>	2,78	<u>14,14</u>	2,78	<u>12,07</u>	3,18	<u>19,09</u>	3,18
	90 %	1,00	3,18	2,50	3,18	3,00	3,18	<u>5,50</u>	3,18	<u>10,00</u>	3,18
	Punto final	0,89	2,78	2,00	3,18	2,00	3,18	3,20	4,30	<u>4,37</u>	3,18
Densidad	<u>13,86</u>	3,18	<u>32,20</u>	3,18	<u>49,64</u>	3,18	<u>74,24</u>	3,18	<u>148,92</u>	3,18	

Los valores subrayados indican que existe diferencia significativa.

Las mezclas que obtuvieron un valor de T_0 mayor al T crítico (T_c) son las que presentan resultados con diferencia significativa con respecto a los valores obtenidos para el diésel. Por ejemplo para la temperatura de escurrimiento, las mezclas B7, B10 y B20 difieren significativamente del diésel, mientras que para los aromáticos totales, solo la mezcla B20 no presenta variación significativa. En el *Cuadro XVI* se observa que existen diferentes valores de T crítico en un mismo análisis. Esta variación está relacionada con la desviación de las varianzas entre la mezcla y el diésel. Por lo tanto, las varianzas que sean iguales o se asemejen más, tienen el valor de T crítico más bajo (2,78), mientras las que difieren más, tienen el valor más alto (4,30).

La densidad es el parámetro donde las mezclas presentan mayor diferencia significativa con respecto al diésel, mientras que las mezclas del punto inicial y final de la curva de destilación exhiben mayor similitud con respecto al diésel, a excepción de la B20.

En el 50 % de la curva de destilación, todas las mezclas presentan diferencia significativa al comparar los resultados con el diésel, lo cual se refleja adecuadamente en la **Figura 28**. En general, la mezcla B20 es la que demuestra mayor desviación con respecto al diésel en los análisis evaluados.

5. Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

De acuerdo con el estudio de antecedentes ejecutado, se corroboró que en Costa Rica se ha hecho un esfuerzo por establecer un orden jurídico en el uso de los biocombustibles, sin embargo en los últimos años no se ha dado énfasis en el estudio y uso de los mismos. Además, no se le ha dado la importancia requerida en la normativa (tanto legal como técnica) para el uso de mezclas de diésel con biodiésel en Costa Rica.

Al sintetizar biodiésel y comparar los resultados de todas las muestras de biodiésel analizadas con el RTCA 75.02.43:07, se determinó que ninguna de las muestras analizadas cumplen con dicho reglamento, por lo que no son potencialmente comerciables como combustible en mezclas con diésel en Costa Rica. Asimismo, es recomendable evaluar más muestras en diferentes periodos, ya que las empresas pueden cambiar el método de producción y por ende la calidad del biodiésel elaborado puede variar. Todas las muestras de biodiésel analizadas resultaron fuera de especificación en la estabilidad a la oxidación, por lo que se recomienda utilizar un antioxidante en la elaboración de este biocombustible.

Al evaluar los parámetros de las mezclas diésel-biodiésel, se determinó que las mezclas elaboradas con biodiésel de la Empresa 3 y CELEQ 3 cumplen con todas las especificaciones del RTCA 75.02.17:13 en los ensayos efectuados. Hasta con un 20 % de biodiésel presente en la mezcla no se alteran las especificaciones del combustible diésel.

Los análisis realizados de acuerdo con las especificaciones del RTCA 75.02.17:13 del diésel no se ven modificados por el estado de calidad del biodiésel, ya que las mezclas analizadas fueron elaboradas con biodiésel que no cumple con todas las condiciones de calidad requeridas, y aun los parámetros del diésel resultaron satisfactorios con las especificaciones respectivas, por lo que estos parámetros no son suficientes para evaluar la calidad de las mezclas para su uso como combustible. Es recomendable complementar los resultados de este proyecto con estudios en motores diésel para valorar el verdadero impacto en los motores.

Se concluye que existe diferencia significativa entre los resultados de las mezclas para cada parámetro evaluado, principalmente con la mezcla B20, de acuerdo con las pruebas estadísticas ANOVA y LSD. Asimismo, al estudiar los análisis que no presentan especificaciones en el reglamento 75.02.17:13, la densidad resultó ser el parámetro en el cual las mezclas presentan mayor diferencia significativa con respecto al diésel, mientras que las mezclas del punto inicial y final de la curva de destilación exhiben mayor similitud con respecto al diésel, a excepción de la B20. Al aumentar la cantidad de biodiésel en las mezclas se afectan los parámetros significativamente en algunos casos, sin embargo, estas diferencias no causan incumplimiento de las especificaciones del RTCA 75.02.17:13 por ser especificaciones permisivas (reportar).

Se recomienda evaluar si es necesario establecer límites en los parámetros de las mezclas diésel-biodiésel que no tienen especificaciones en el RTCA 75.02.17:13 y resultaron con diferencia significativa con respecto al diésel.

6. Capítulo 6. Bibliografía

1. Recope. <https://www.recope.go.cr/aumenta-consumo-combustibles/> (accesado 12 de Junio, 2019).
2. Elsolh, N. The Manufacture of Biodiesel from the used vegetable oil, thesis of Master, Cairo University, 2011.
3. Astm International. https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.htm (accessed October 9, 2018).
4. Araya, P. Efecto de la utilización de biodiésel sobre las emisiones de vehículos pesados. Tesis de Maestría, Universidad de Chile, 2009.
5. Kinast, J. *Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blend*. Final report for Gas Technology Institute: Illinois, 2003.
6. Davahiva, B.; Martínez, J.; Cardona, L. Composición de ácidos grasos en algunos alimentos fritos y aceites de fritura y factores relacionados, en un sector universitario de Medellín-Colombia. *Perspectivas en Nutrición Humana*. **2014**, 159-173.
7. Alleman, T.; McCormick, R. *Biodiésel Handling and Use Guide*; Technical Report; National Renewable Energy Laboratory: USA, 2016.
8. Predicción del número de cetano de biocombustibles a partir de su composición de ácidos grasos. *Ingeniería Mecánica*. **2012**, 147-147.
9. Sánchez, N. Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceite de ricino y grasas animales. Aprovechamiento energético de la glicerina como subproducto del proceso. Tesis doctoral, Universidad de Extremadura, 2015.
10. Lusilla, L. Determinación del punto de enturbiamiento y punto de congelación de muestras de biodiésel. Puesta en marcha y optimización del equipo instrumental necesario. Tesis, Universidad de Zaragoza, 2010.
11. Serrano, M. Estudio de la influencia de las materias primas en la producción y propiedades de biodiésel como combustible. Tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 2016.
12. Bajpai, D.; Tyagi, V. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. *Journal of Oleo Science*. **2006**, 487-502.
13. Barbosa, C.; Ramírez, N.; Morales, N. Obtención de biodiésel (etil-éster) mediante catálisis básica a nivel planta piloto derivado de aceites usados de la industria alimenticia. *Revista Especializada en Ingeniería*. **2013**, 100-116.

14. European Biodiésel Board Home Page. <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (accessed October 9, 2018).
15. Labeckas, G.; Slavinskas, S. The effect of rapessed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management*. **2006**, 1954–1967.
16. Pisarello, L. Producción de biodiésel: equilibrio fisicoquímico y cinética de esterificación y transesterificación con diferentes catalizadores y alcoholes. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2010.
17. Espinoza, M. Propuesta para optimizar el proceso de mezclado de diésel y biodiésel, considerándola densidad como parámetro de control. Tesis, Universidad Nacional de Ingeniería, 2013.
18. Moser, B. Impact of fatty ester composition on low temperature properties of biodiesel-petroleum diesel blends. *Fue*. **2014**, 500-506.
19. Biocombustibles. Biodiésel (B100) y sus Mezclas con Aceite Combustible Diésel. Especificaciones. *Reglamento Tecnico Centroamericano*, RTCA 75.02.43:07, 2007.
20. Productos de Petróleo. Aceite Combustible Diésel. Especificaciones. *Reglamento Tecnico Centroamericano*, RTCA 75.02.17:13, 2014.
21. Silitonga, A.; Masjuki, H.; Mahlia, T.; Ong, H.; Chong, W.; Boosroh, M. Overview properties of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2013**, 22, 346-360.
22. Martín, R. Producción y caracterización del biodiésel y de las mezclas biodiésel-diésel y evaluación en el motor diésel y sus emisiones. Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana, 2012.
23. Ajila, V.; Chilingua, B. Análisis de Legislación sobre Biocombustibles en América Latina. *OLADE*. **2007**, 1-26
24. Martínez, J.; Lora, E. *Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad*; CYTED: Bogotá, 2014.
25. Biofuels mandates around the world 2019. <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2019/01/01/biofuels-mandates-around-the-world-2019/2/> (accesed January 4, 2019).
26. Ley del Monopolio Estatal de Hidrocarburos administrado por RECOPE N°7356. *Asamblea Legislativa*, Expediente N. ° 19.888, 1993.
27. Ley de la Autoridad Reguladora de los Servicios Públicos N°7593. *ARESEP*, 2008.
28. *Programa Nacional de Biocombustibles*; Ministerio de Ambiente y Energía; Ministerio de Agricultura y Ganadería: San José, 2008.
29. Ley de Biocombustibles. *La Gaceta*, Expediente N.° 18.789, Artículo 14-22, Vol. 132, 2013.

30. García, A. Estimación del potencial de producción de biocombustibles en Costa Rica a partir de cultivos energéticos, agroenergéticos y aceites usados, al 2021. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2013.
31. Alcázar, F. Primera estación de biocombustible opera en el país. *Semanario Universidad*, 7 de Octubre, 2015.
32. Quirós, L. Productores de biodiésel no logran crecer más por falta de materia prima y de apoyo. *El financiero*, 28 de Junio 2016, p 1-4.
33. Madrigal, C. Minae prohíbe venta de biodiésel a gasolinera en Ochomogo. *La Prensa Libre*, 13 de Octubre, 2015.
34. *VII Plan Nacional De Energía*; Ministerio de Ambiente; Energía; Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo: San José, 2015.
35. Quesada, A. Optimización del proceso de transesterificación metílica de aceite de palma en una planta experimental en lotes en Recope. Tesis de Licenciatura, Universidad de Costa Rica, 2013.
36. Stradi, B. Producción de Biodiésel, Instituto tecnológico de Costa Rica, 2006.
37. Steinvorth, A. Aprovechamiento del aceite de cocina usado en el Instituto Tecnológico de Costa Rica para la producción de biodiésel. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Cartago, 2013.
38. Avellana, F. Producción Y Caracterización De Biodiésel De Palma Y De Aceite Reciclado Mediante Un Proceso Lotes Y Un Proceso Continuo Con Un Reactor Helicoidal. Tesis doctoral, Universitat Rovira I Virgili, 2010.
39. Bajpai, D.; Tyagi, V. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and its Benefits. *Journal of Oleo Science*. **2006**, 487-502.
40. Ganduglia, F. Manual de Biocombustibles; Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura: San José, 2009.
41. Borbor, V.; Velasteguí, J. Caracterización de mezclas de diésel biodiésel a diferentes proporciones con el fin de minimizar los impactos ambientales generados por el consumo de combustibles fósiles. Tesis, ESPOL, 2017.
42. Gutiérrez, H; Salazar, R. *Análisis y diseño de experimentos*. McGraw Hill: México, 2008, 32-69.
43. Taufiq-Yup, Y.; Lee, H.; Yunus, R.; Juan, J. Transesterification of nonedible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 342-347.
44. Freedman, B.; Pryde, R.; Mounts, T. Variables affecting the yields of fatty esters from tranesterified vegetable oils, *J Am Oil Chem Soc*. **1984**.
45. Mazubert, A.; Poux, M.; Aubin, J. Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 201–223.
46. Ramírez, I.; Vela, N.; Rincón, J. Biodiésel, un combustible renovable. *Investigación y Ciencia*. **2012**, 62-70.

47. Kleinová, A.; Cvengrošová, Z.; Cvengroš, J. Oxidative stability of FAME prepared from oxidatively degraded rapeseed oils. *Fuel*. **2013**, 749–756.
48. McNeil, J.; Day, P.; Sirovski, F. Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. *Process Safety and Environmental Protection*. **2012**, 180–188.
49. Martín, R. Producción y caracterización del biodiésel y de las mezclas biodiésel-diésel y evaluación en el motor diésel y sus emisiones. Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana, 2012.
50. Zuleta, E.; Ríos, L.; Calderón, J. Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiésel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices. *Ingeniería y Competitividad*. **2012**, 83-90.
51. Titipong, A. Biodiesel from Vegetable Oils . *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2014**, 446-471.
52. Tejada, C.; Tejada, L.; Villabona, A.; Monroy, L, Obtención de biodiésel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal. *Luna Azul*. **2013**, 10-25.
53. Dinis, A. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Tesis doctoral, Universidad de Extremadura, 2012.
54. Dunn, R. Effects of Monoacylglycerols on the cold flow properties of biodiesel. *JAm Oil Chem Soc*. **2012**, 1509-1520.
55. Mahajan, S.; Konor, S.; Boocock, D. Determining the Acid Number of Biodiesel. *JAOCS*. **2006**, 597-570.
56. Ramírez, C.; Davahiva, B.; Martínez, J.; Cardona, L. Perfil de ácidos grasos en aceites de cocina de mayor venta en Medellín-Colombia. *Perspectivas en Nutrición Humana*. **2014**, 175-185.
57. Benjumea, P; Agudelo, J. *Biodiésel: Producción calidad y caracterización*. Ciencia y Tecnología: Colombia, 2009.
58. Dorado, M.; Pinzi, S.; Haro, A.; Font, R.; García, J. (2011). Visible and NIR Spectroscopy to asses' biodiesel quality: Determination of alcohol and glycerol traces. *Fuel*. **2011**, 2321-2325.
59. Castro, P; Coello, J; Castillo, L. *Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú*; Soluciones Prácticas: Perú, 2007.
60. Arias, E.; Teuta, C.; Parra, J. Caracterización de las propiedades del biodiésel de girasol bajo la Norma NTC de 100/04 y medición de poder calorífico. *ANCES Investigación en Ingeniería*. **2011**, 73-80.
61. Payri, G.; Bermúdez, V. Caracterización de las emisiones de partículas de un motor diésel de inyección directa. *Revista Ciencia e Ingeniería*. **2002**, 26-30.

7. Capítulo 7. Anexos

7.1. Resultados de los análisis de todas las muestras analizadas

7.1.1. Análisis del biodiésel realizado por la Empresa 1

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	< 0,05	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SÍ
Contenido de azufre	ASTM D4294	32	±	10	mg/kg	2	Máximo 15	NO
Contenido de cenizas sulfatadas	ASTM D874	< 0,02	±	---	% masa	3	Máximo 0,02	SÍ
Contenido de ésteres (FAME)	EN 14103	86,9	±	0,5	% masa	3	Mínimo 96,5	NO
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 3	SÍ
Densidad a 15,56 °C	ASTM D4052	883,5	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Gravedad API a 15,56 °C	ASTM D287	28,5		---	°API	1	Reportar	N.A.
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C	EN 14112	Oxidado (no se observó punto de inflexión)	±	---	h	2	Mínimo 6,0	NO
Glicerina libre (GC)	ASTM D6584	< 0,016	±	---	% masa	3	Máximo 0,020	SÍ
Glicerina total (GC)	ASTM D6584	5,8	±	0,6	% masa	3	Máximo 0,24	NO
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,62	±	0,01	mg KOH/g	3	Máximo 0,50	NO
Punto de enturbiamiento (Cloud point)	ASTM D2500	2,0	±	0,5	°C	3	Reportar	N.A.
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	< 60	±	---	°C	3	Mínimo 130,0	NO
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,050	N.A.
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	4,95	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 6,5)	SÍ
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg)	Espectros copia AA	< 0,6	±	---	mg/kg	6	Máximo 5	SÍ
Contenido de potasio (K) + sodio (Na)	Espectros copia AA	10,6	±	0,1	mg/kg	6	Máximo 5	NO

7.1.2. Análisis del biodiésel realizado por realizado por la Empresa 2

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	0,01	±	0,01	% volumen	1	Máximo 0,05	SI
Contenido de azufre	ASTM D4294	13	±	10	mg/kg	2	Máximo 15	SI
Contenido de cenizas sulfatadas	ASTM D874	< 0,02	±	---	% masa	3	Máximo 0,02	SI
Contenido de ésteres (FAME)	EN 14103	78	±	1	% masa	3	Mínimo 96,5	NO
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 3	SI
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	879,8	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Gravedad API a 15,56 °C	ASTM D287	29,2		---	°API	1	Reportar	N.A.
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C	EN 14112	Oxidado, no se observa punto de inflexión	±	---	h	3	Mínimo 6,0	NO
Glicerina libre (GC)	ASTM D6584	< 0,016	±	---	% masa	3	Máximo 0,020	SI
Glicerina total (GC)	ASTM D6584	3,98	±	0,04	% masa	3	Máximo 0,24	NO
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,37	±	0,01	mg KOH/g	2	Máximo 0,50	SI
Punto de enturbiamiento (Cloud point)	ASTM D2500	13,3	±	0,5	°C	3	Reportar	N.A.
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	160	±	1	°C	1	Mínimo 130,0	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,050	N.A.
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	5,59	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 6,5)	SI
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg)	Espectroscopia AA	< 0,5	±	---	mg/kg	9	Máximo 5	SI
Contenido de potasio (K) + sodio (Na)	Espectroscopia AA	5,8	±	0,6	mg/kg	9	Máximo 5	NO

7.1.3. Análisis del biodiésel realizado por realizado por la Empresa 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	< 0,05	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SI
Contenido de azufre	ASTM D4294	14	±	10	mg/kg	2	Máximo 15	SI
Contenido de cenizas sulfatadas	ASTM D874	< 0,02	±	---	% masa	3	Máximo 0,02	SI
Contenido de ésteres (FAME)	EN 14103	89,5	±	0,6	% masa	3	Mínimo 96,5	NO
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 3	SI
Densidad a 15,56 °C	ASTM D4052	884,3	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Gravedad API a 15,56 °C	ASTM D287	28,4		---	°API	1	Reportar	N.A.
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C	EN 14112	Oxidado (no se observó punto de inflexión)	±	---	h	2	Mínimo 6,0	NO
Glicerina libre (GC)	ASTM D6584	0,043	±	0,005	% masa	3	Máximo 0,020	NO
Glicerina total (GC)	ASTM D6584	4,6	±	0,7	% masa	3	Máximo 0,24	NO
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,62	±	0,01	mg KOH/g	3	Máximo 0,50	NO
Punto de enturbiamiento (Cloud point)	ASTM D2500	4	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	170	±	1	°C	3	Mínimo 130,0	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,050	N.A.
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	5,11	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 6,5)	SI
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg)	Espectros copia AA	< 0,6	±	---	mg/kg	6	Máximo 5	SI
Contenido de potasio (K) + sodio (Na)	Espectros copia AA	6,7	±	0,1	mg/kg	2	Máximo 5	NO

7.1.4. Análisis del biodiésel CELEQ 2

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	0,01	±	0,01	% volumen	1	Máximo 0,05	SÍ
Contenido de azufre	ASTM D4294	10	±	10	mg/kg	2	Máximo 15	Sí
Contenido de cenizas sulfatadas	ASTM D874	0,01	±	0,01	% masa	3	Máximo 0,02	SÍ
Contenido de ésteres (FAME)	EN 14103	93	±	5	% masa	3	Mínimo 96,5	SÍ
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 3	SÍ
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	883,2	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C	EN 14112	0,5 h	±	0,3	h	2	Mínimo 6,0	NO
Glicerina libre (GC)	ASTM D6584	< 0,016	±	---	% masa	3	Máximo 0,020	SÍ
Glicerina total (GC)	ASTM D6584	3,0	±	0,4	% masa	3	Máximo 0,24	NO
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,28	±	0,01	mg KOH/g	2	Máximo 0,50	SÍ
Punto de enturbiamiento (Cloud point)	ASTM D2500	0	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	161	±	1	°C	1	Mínimo 130,0	SÍ
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,050	N.A.
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	4,25	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 6,5)	SÍ
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg)	Espectros copia AA	< 0,5	±	---	mg/kg	3	Máximo 5	SÍ
Contenido de potasio (K) + sodio (Na)	Espectros copia AA	2,6	±	0,4	mg/kg	3	Máximo 5	Sí

7.1.5. Análisis del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D2709	0,02	±	0,01	% volumen	2	Máximo 0,05	SÍ
Contenido de azufre	ASTM D4294	10	±	10	mg/kg	3	Máximo 15	SÍ
Contenido de cenizas sulfatadas	ASTM D874	0,02	±	0,01	% masa	3	Máximo 0,02	SÍ
Contenido de ésteres (FAMES)	EN 14103	97	±	2	% masa	3	Mínimo 96,5	SÍ
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 3	SÍ
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	886,9	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Estabilidad a la Oxidación a 110 °C	EN 14112	0,5	±	0,3	h	2	Mínimo 6,0	NO
Glicerina libre (GC)	ASTM D6584	< 0,016	±	---	% masa	3	Máximo 0,020	SÍ
Glicerina total (GC)	ASTM D6584	0,25	±	0,03	% masa	3	Máximo 0,24	SÍ
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,35	±	0,01	mg KOH/g	2	Máximo 0,50	SÍ
Punto de enturbiamiento (Cloud point)	ASTM D2500	8	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	174	±	1	°C	1	Mínimo 130,0	SÍ
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	2	Máximo 0,050	N.A.
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	4,28	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 6,5)	SÍ
Contenido de calcio (Ca) + magnesio (Mg)	Espectros copia AA	< 1	±	---	mg/kg	3	Máximo 5	SÍ
Contenido de potasio (K) + sodio (Na)	Espectros copia AA	91	±	9	mg/kg	3	Máximo 5	NO

7.1.6. Análisis de la mezcla B2 elaborada a partir del biodiésel de la Empresa 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SÍ
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SÍ
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 2	SÍ
Curva de destilación	ASTM D7345	---	--	---	---	1	---	---
Punto inicial		173	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		212	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		281	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		337	±	3	°C		Máximo 360	SÍ
Punto final		364	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,80	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,8	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C		ASTM D1298	835,4	±	0,5		kg/m ³	1
Índice de cetano calculado	ASTM D976	55,0	±	0,3		1	Mínimo 45	SÍ
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	59	±	1	°C	1	Mínimo 52	SÍ
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SÍ
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,17	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SÍ
Aromáticos totales	P-14:IT-33	11,5	±	0,2	% masa	1	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-46	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Estabilidad a la oxidación	EN 14112	6,2	±	0,3	h	2	---	---
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,15	±	0,01	mg KOH / g	2	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.7. Análisis de la mezcla B5 elaborada a partir del biodiésel de la Empresa 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	--	---	---	1	---	---
Punto inicial		172	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		213	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		283	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		340	±	3	°C		Máximo 360	SI
Punto final		365	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,80	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,9	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	837,2	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,7	±	0,3		1	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	60	±	1	°C	1	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,21	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14:IT-33	11,2	±	0,2	% masa	1	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-46	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Estabilidad a la oxidación	EN 14112	3,9	±	0,3	h	2	---	---
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,15	±	0,01	mg KOH / g	2	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.8. Análisis de la mezcla B20 elaborada a partir del biodiésel de la Empresa 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SÍ
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SÍ
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 2	SÍ
Curva de destilación	ASTM D7345	---	--	---	---	1	---	---
Punto inicial		180	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		220	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		294	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		347	±	3	°C		Máximo 360	SÍ
Punto final		365	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		2,00	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,7	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C		ASTM D1298	845,1	±	0,5		kg/m ³	1
Índice de cetano calculado	ASTM D976	53,9	±	0,3		1	Mínimo 45	SÍ
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	65	±	1	°C	1	Mínimo 52	SÍ
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	0,15	±	0,10	% masa	1	Máximo 0,10	SÍ
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,43	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SÍ
Aromáticos totales	P-14:IT-33	11,8	±	0,2	% masa	1	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-43	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Estabilidad a la oxidación	EN 14112	1,2	±	0,3	h	2	---	---
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,25	±	0,01	mg KOH / g	2	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 1.0	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.9. Análisis del diésel utilizado en las mezclas con biodiésel de la Empresa 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	1	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	1	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	--	---	---	1	---	---
Punto inicial		170	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		211	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		279	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		337	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		364	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,9	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	834,9	±	0,5	kg/m ³	1	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,8	±	0,3		1	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	59	±	1	°C	1	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,15	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14:IT-33	13,2	±	0,2	% masa	1	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-43	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Estabilidad a la oxidación	EN 14112	> 19	±	---	h	2	---	---
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,69	±	0,01	mg KOH / g	2	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.10. Análisis de la mezcla B2 elaborada a partir del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	-	---	---	3	---	---
Punto inicial		169	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		208	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		276	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		335	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		357	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		88,0	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	833,8	±	0,5	kg/m ³	3	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,5	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	60	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,91	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14; IT-33	11,4	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-41	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	19	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.11. Análisis de la mezcla B5 elaborada a partir del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	-	---	---	3	---	---
Punto inicial		171	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		210	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		278	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		336	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		356	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,8	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	835,1	±	0,5	kg/m ³	3	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,6	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	62	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,94	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14; IT-33	11,0	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-41	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	15	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.12. Análisis de la mezcla B7 elaborada a partir del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	-	---	---	3	---	---
Punto inicial		172	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		210	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		280	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		337	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		356	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		87,8	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	836,4	±	0,5	kg/m ³	3	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,5	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	62	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,97	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14: IT-33	11,3	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-42	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	16	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.13. Análisis de la mezcla B10 elaborada a partir del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	- - -	---	---	3	---	---
Punto inicial		172	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		211	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		283	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		338	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		355	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		88,0	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C		ASTM D1298	838,3	±	0,5		kg/m ³	3
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,3	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	63	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,99	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14: IT-33	11,9	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-46	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	22	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

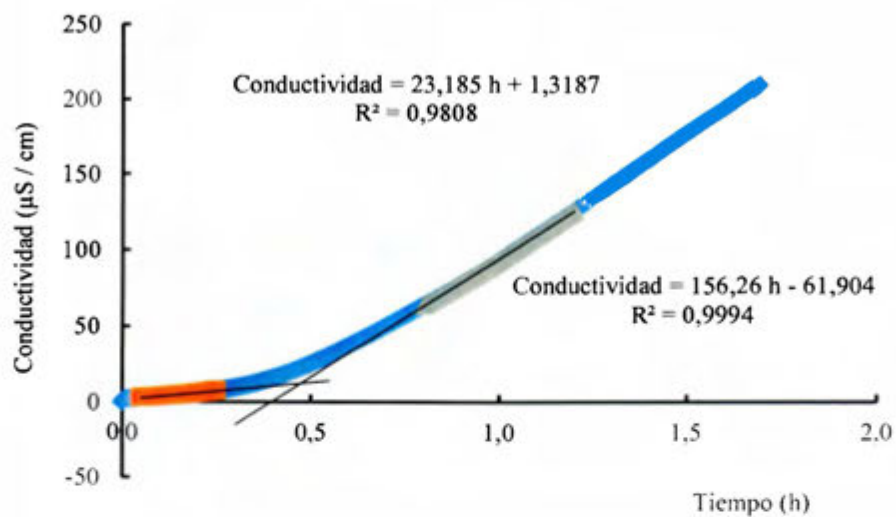
7.1.14. Análisis de la mezcla B20 elaborada a partir del biodiésel CELEQ 3

Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	-	---	---	3	---	---
Punto inicial		176	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		215	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		292	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		341	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		353	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		88,0	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	843,8	±	0,5	kg/m ³	3	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	53,9	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	66	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	0,17	±	0,10	% masa	3	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	3,09	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14: IT-33	13,3	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-49	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	19	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.1.15. Análisis del diésel utilizado en las mezclas con biodiésel del CELEQ 3

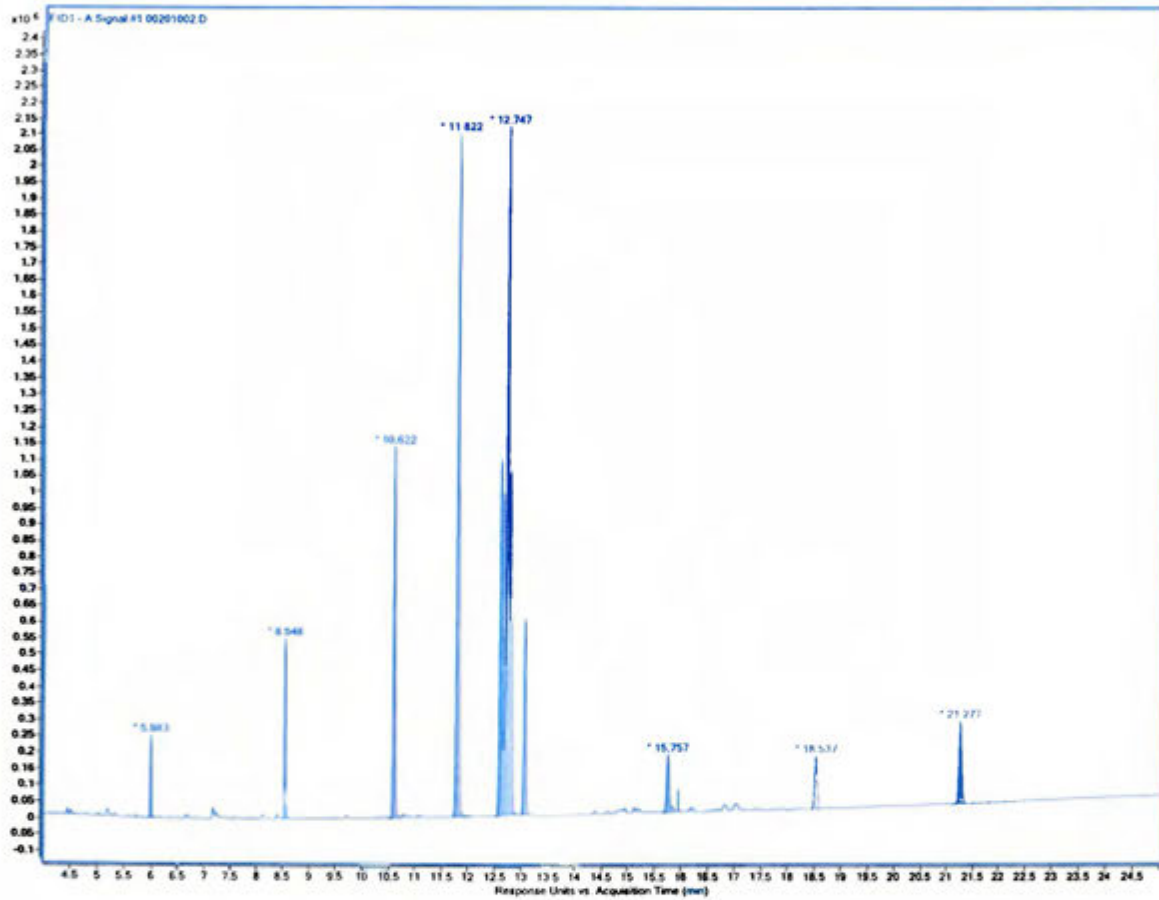
Análisis	Método	Resultado	±	Incertidumbre	Unidades	Repeticiones	Normativa	Cumplimiento
Contenido de agua y sedimento	ASTM D2709	< 0,01	±	---	% volumen	3	Máximo 0,05	SI
Contenido de cenizas totales	ASTM D482	< 0,002	±	---	% masa	3	Máximo 0,010	SI
Corrosión al cobre (3 h, 50 °C)	ASTM D130	1a	±	---	---	3	Máximo No. 2	SI
Curva de destilación	ASTM D7345	---	-	---	---	3	---	---
Punto inicial		170	±	3	°C		N.A.	N.A.
10 % volumen		206	±	2	°C		Reportar	N.A.
50 % volumen		274	±	1	°C		Reportar	N.A.
90 % volumen		334	±	3	°C		Máximo 360	
Punto final		359	±	4	°C		Reportar	N.A.
Residuo de destilación		1,70	±	0,03	% volumen		N.A.	N.A.
Presión		88,1	±	---	kPa		---	---
Densidad a 15,56 °C	ASTM D1298	832,7	±	0,5	kg/m ³	3	Reportar	N.A.
Índice de cetano calculado	ASTM D976	54,5	±	0,3		3	Mínimo 45	SI
Punto de inflamación (Flash point)	ASTM D93	61	±	1	°C	3	Mínimo 52	SI
Residuo de carbón Conradson	ASTM D4530	< 0,10	±	---	% masa	1	Máximo 0,10	SI
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	2,89	±	0,01	mm ² /s	3	(1,9 a 4,1)	SI
Aromáticos totales	P-14: IT-33	13,6	±	0,2	% masa	3	Reportar	N.A.
Temperatura de escurrimiento	ASTM D97	-40	±	1	°C	3	Reportar	N.A.
Contenido de azufre	ASTM D4294	18	±	7	mg/kg	1	Máximo 50	SI
Número ácido total (TAN)	ASTM D664	0,14	±	0,01	mg KOH / g	3	---	---
Color ASTM	ASTM D1500	L 0,5	±	---	---	1	Reportar	N.A.

7.2. Conductividad en función del tiempo para la determinación de la estabilidad de la oxidación del biodiésel del CELEQ 3.

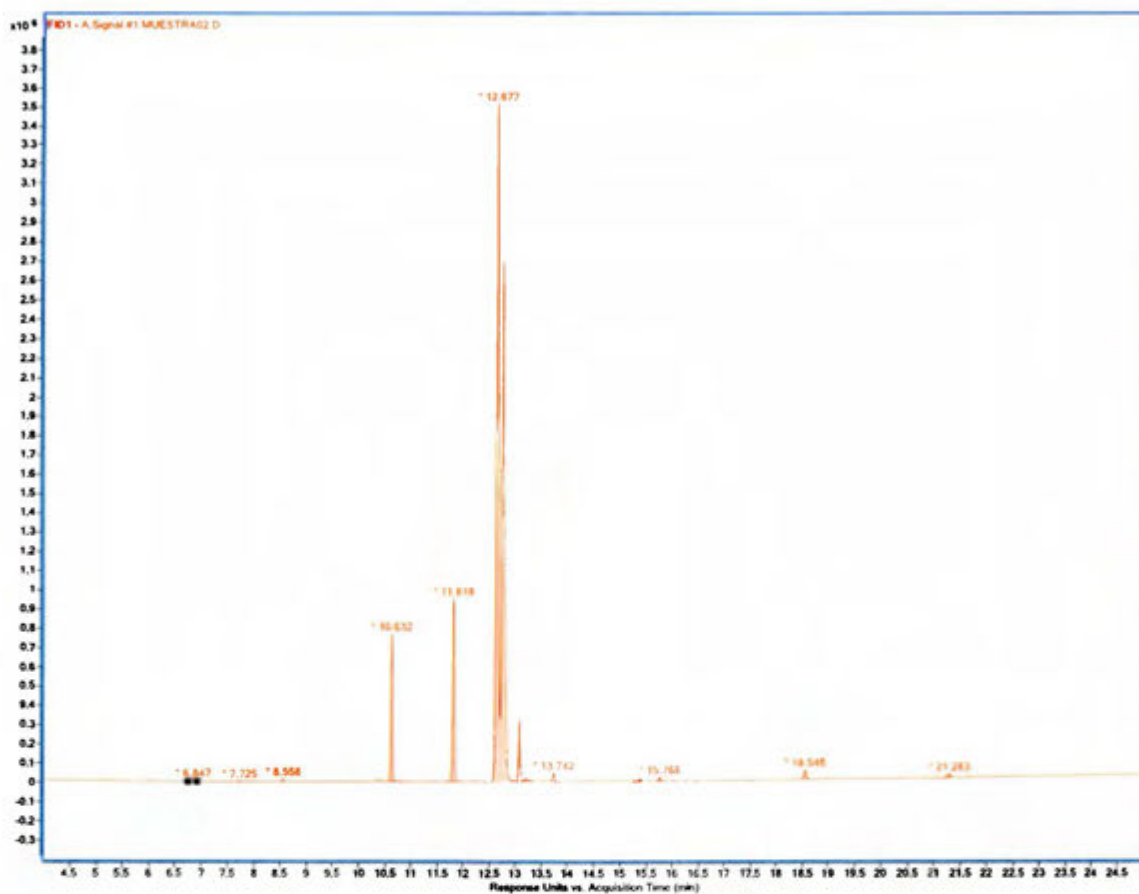


7.3. Cromatogramas obtenidos para la determinación del contenido de ésteres

7.3.1. Cromatograma del patrón (mix C12 a C24)



7.3.2. Cromatograma de la muestra de biodiésel CELEQ 2

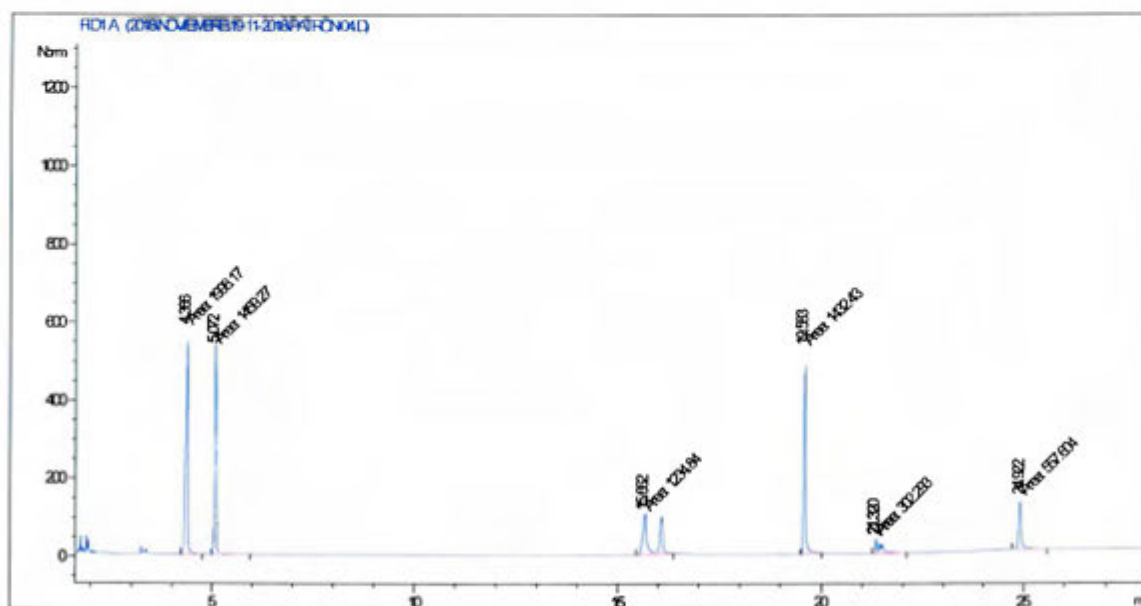


7.4. Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos de las muestras de biodiésel analizadas

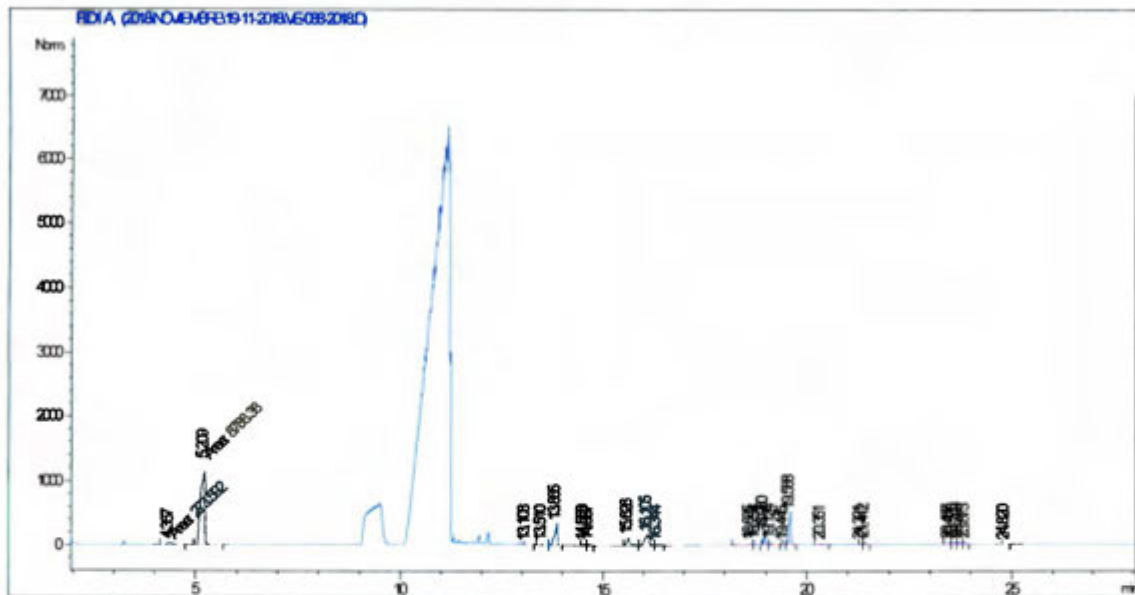
	% en masa			
	Empresa 1	Empresa 3	Empresa 2	CELEQ 2
C12	---	---	---	---
C14	0,5	1,5	0,1	0,1
C15	2,2	1,2	0,1	0,2
C16:1	---	36,2	0,1	---
C16	20,8	58,2	10,7	7,0
C18 in	70,0	0,6	83,4	86,5
C18	5,3	0,4	4,6	4,2
C20 in	0,9	1,2	0,2	0,6
C20	0,3	0,7	0,3	0,3
C22	---	---	0,3	0,6
C24	---	---	0,1	0,2

7.5. Cromatogramas obtenidos en la determinación de la glicerina total

7.5.1. Cromatograma del patrón 04 de la curva de calibración

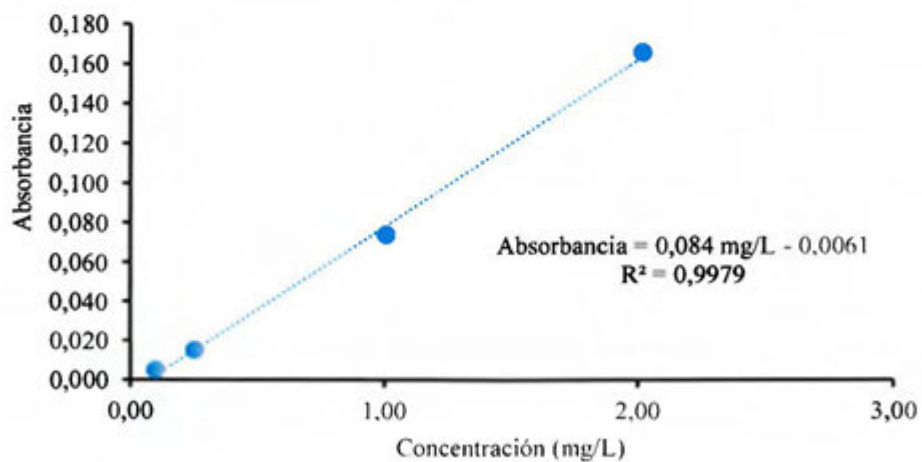


7.5.2. Cromatograma obtenido para el biodiésel CELEQ 3

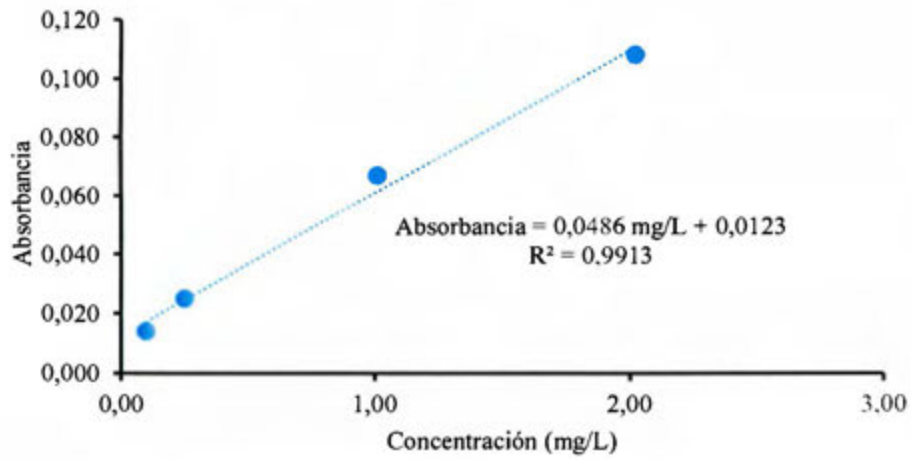


7.6. Curvas de calibración utilizadas en la determinación de Na y K en el biodiésel CELEQ 3

7.6.1. Curva de calibración de la determinación de Na

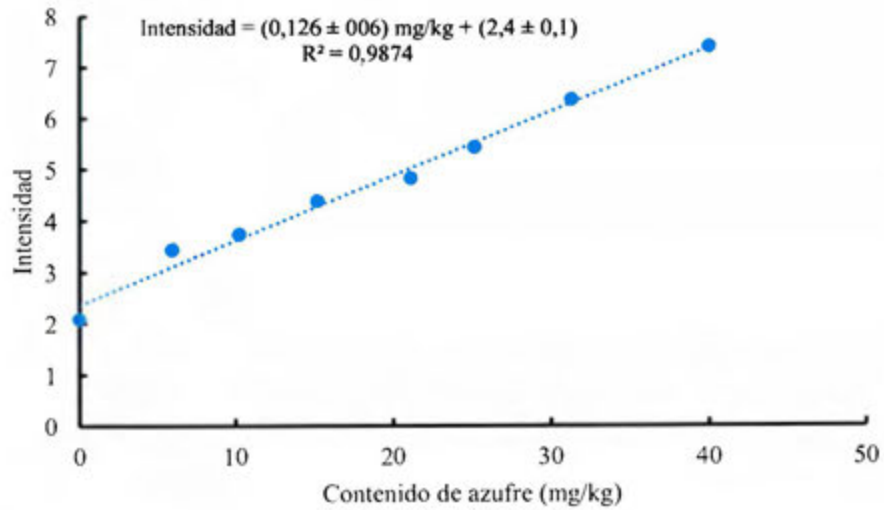


7.6.2. Curva de calibración de la determinación de K

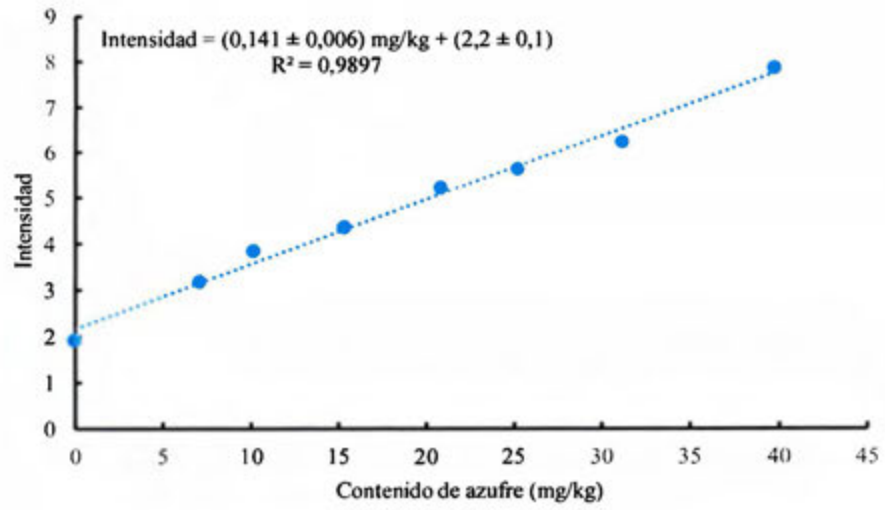


7.7. Curvas de adición estándar utilizadas en la determinación de azufre de las mezclas diésel-biodiésel

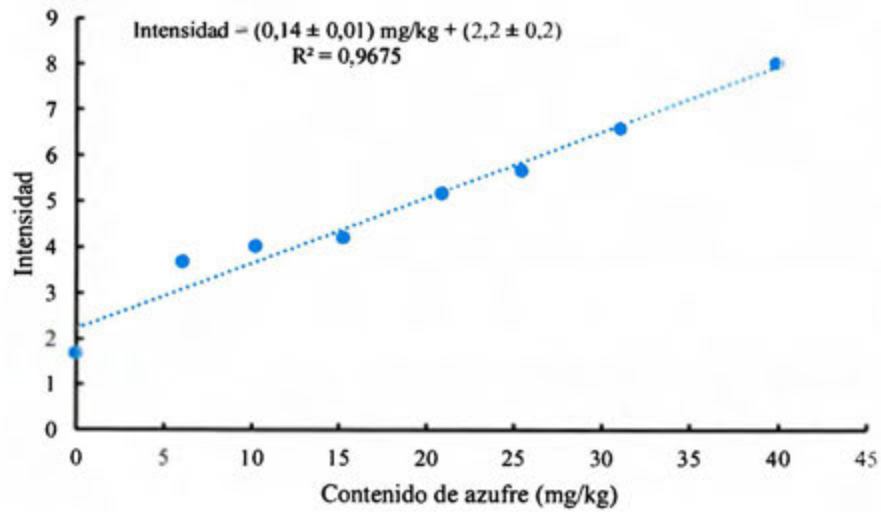
7.7.1. Curva de adición estándar de la mezcla B2



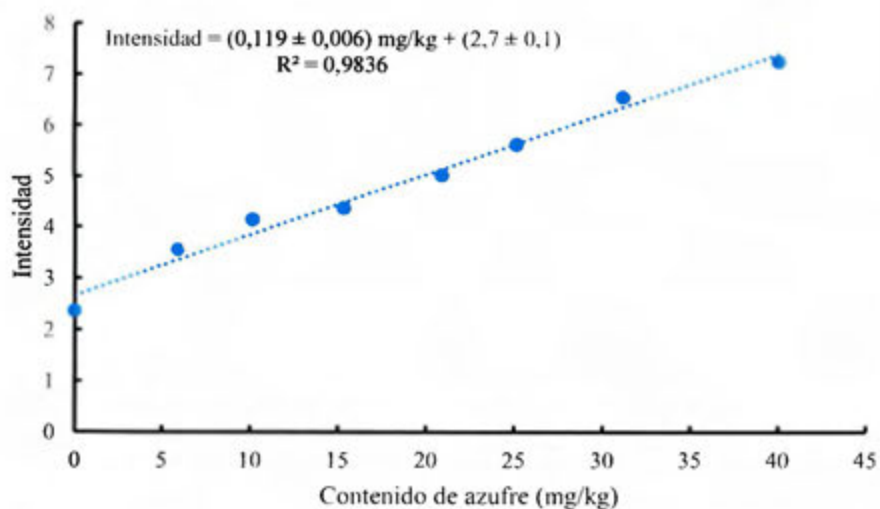
7.7.2. Curva de adición estándar de la mezcla B5



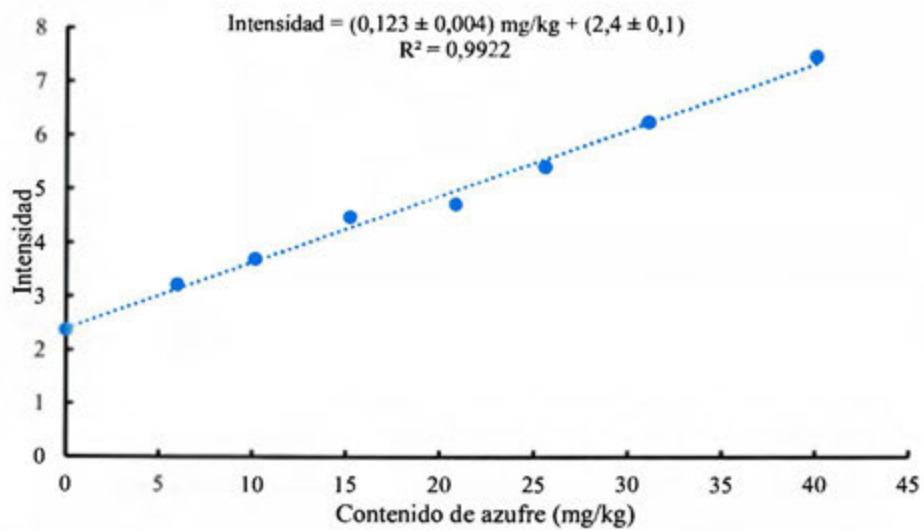
7.7.3. Curva de adición estándar de la mezcla B7



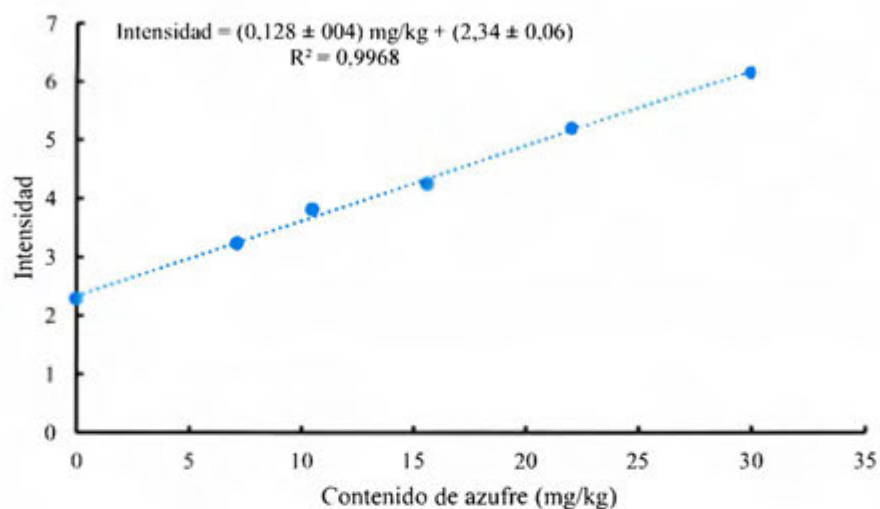
7.7.4. Curva de adición estándar de la mezcla B10



7.7.5. Curva de adición estándar de la mezcla B20



7.7.6. Curva de adición estándar del diésel



7.8. Resultados de la prueba estadística LSD

7.8.1. LSD para aromáticos totales

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (% en masa)	LSD
Aromáticos totales	B2-B20	1,83	0,68
	B5-B10	0,90	
	B5-B20	2,23	
	B7-B20	1,97	
	B10-B20	1,33	
	B2-B5	0,40	
	B2-B7	0,13	
	B5-B7	0,27	
	B2-B10	0,50	
	B7-B10	0,63	

7.8.2. LSD para el punto de inflamación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
Punto de inflamación	B2-B20	6,00	1,24
	B5-B10	0,67	
	B5-B20	3,67	
	B7-B20	4,00	
	B10-B20	3,00	
	B2-B5	2,33	
	B2-B7	2,00	
	B5-B7	0,33	
	B2-B10	3,00	
	B7-B10	1,00	

7.8.3. LSD para el índice de cetano

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio	LSD
Índice de cetano	B2-B20	0,60	0,29
	B5-B10	0,30	
	B5-B20	6,63	
	B7-B20	0,53	
	B10-B20	0,33	
	B2-B5	0,03	
	B2-B7	0,07	
	B5-B7	0,10	
	B2-B10	0,27	
	B7-B10	0,20	

7.8.4. LSD para el punto inicial de destilación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
Punto inicial de destilación	B2-B20	1,67	2,62
	B5-B10	3,00	
	B5-B20	5,33	
	B7-B20	4,33	
	B10-B20	3,67	
	B2-B5	1,33	
	B2-B7	2,33	
	B5-B7	1,00	
	B2-B10	3,00	
	B7-B10	0,67	

7.8.5. LSD para el 10 % de volumen de destilación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
10 % volumen de destilación	B2-B20	7,00	1,94
	B5-B10	1,00	
	B5-B20	5,33	
	B7-B20	5,00	
	B10-B20	4,33	
	B2-B5	1,67	
	B2-B7	2,00	
	B5-B7	0,33	
	B2-B10	2,67	
	B7-B10	0,67	

7.8.6. LSD para el 50 % de volumen de destilación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
50 % volumen de destilación	B2-B20	16,00	1,76
	B5-B10	4,33	
	B5-B20	13,33	
	B7-B20	11,33	
	B10-B20	9,00	
	B2-B5	2,67	
	B2-B7	4,67	
	B5-B7	2,00	
	B2-B10	7,00	
	B7-B10	2,33	

7.8.7. LSD para el 90 % de volumen de destilación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
90 % volumen de destilación	B2-B20	6,00	1,05
	B5-B10	2,00	
	B5-B20	5,00	
	B7-B20	4,00	
	B10-B20	3,00	
	B2-B5	1,00	
	B2-B7	2,00	
	B5-B7	1,00	
	B2-B10	3,00	
	B7-B10	1,00	

7.8.8. LSD para el punto final de destilación

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
Punto final de destilación	B2-B20	4,67	1,99
	B5-B10	1,33	
	B5-B20	3,33	
	B7-B20	3,33	
	B10-B20	2,00	
	B2-B5	1,33	
	B2-B7	1,33	
	B5-B7	0,00	
	B2-B10	2,67	
	B7-B10	1,33	

7.8.9. LSD para la temperatura de escurrimiento

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (°C)	LSD
Temperatura de escurrimiento	B2-B20	8,00	1,40
	B5-B10	5,00	
	B5-B20	7,67	
	B7-B20	6,67	
	B10-B20	2,67	
	B2-B5	0,33	
	B2-B7	1,33	
	B5-B7	1,00	
	B2-B10	5,33	
	B7-B10	4,00	

7.8.10. LSD para la densidad a 15,6 °C

Parámetro	Par de mezcla diferente	Diferencia de resultados promedio (kg/m ³)	LSD
Azufre	B2-B20	10,07	0,10
	B5-B10	3,13	
	B5-B20	8,70	
	B7-B20	7,40	
	B10-B20	5,57	
	B2-B5	1,37	
	B2-B7	2,67	
	B5-B7	1,30	
	B2-B10	4,50	
	B7-B10	1,83	