

**UNIVERSIDAD MAYOR REAL Y PONTIFICIA DE SAN FRANCISCO
XAVIER DE CHUQUISACA**

CENTRO DE ESTUDIOS DE POSTGRADO E INVESTIGACIÓN



**EVALUACION EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL
BIODIESEL OBTENIDO POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA**

**TRABAJO EN OPCIÓN AL GRADO DE MAGISTER EN ENERGÍAS
RENOVABLES Y EFICIENCIA ENERGÉTICA**

MAESTRANTE: ARIEL GUSTAVO SANDOVAL ROJAS

SUCRE, OCTUBRE DEL 2025

**UNIVERSIDAD MAYOR REAL Y PONTIFICIA DE SAN FRANCISCO
XAVIER DE CHUQUISACA**

CENTRO DE ESTUDIOS DE POSTGRADO E INVESTIGACIÓN



**EVALUACION EXPERIMENTAL DE LA ESTABILIDAD OXIDATIVA DEL
BIODIESEL OBTENIDO POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE SOYA**

**TRABAJO EN OPCIÓN AL GRADO DE MAGISTER EN ENERGÍAS
RENOVABLES Y EFICIENCIA ENERGÉTICA**

MAESTRANTE: ARIEL GUSTAVO SANDOVAL ROJAS

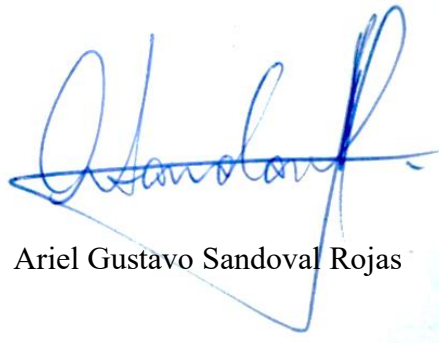
TUTOR: MSc. SIDNEY SALVATIERRA QUIROGA

SUCRE, OCTUBRE DEL 2025

CESIÓN DE DERECHOS

Al presentar este trabajo como requisito previo para la obtención del Título de Magister en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Universidad Mayor, Real y Pontificia de San Francisco Xavier de Chuquisaca, autorizo al Centro de Estudios de Posgrado e Investigación o a la Biblioteca de la Universidad, para que se haga de este trabajo u documento disponible para su lectura, según normas de la Universidad.

También cedo a la Universidad Mayor, Real y Pontificias de San Francisco Xavier de Chuquisaca, los derechos de publicación de este trabajo o parte de él, manteniendo mis derechos de autor hasta un periodo de 30 meses posterior a su aprobación.



Ariel Gustavo Sandoval Rojas

Sucre, Octubre de 2025

DEDICATORIA

A Dios, que me ha dado la fortaleza espiritual y física para continuar en este largo camino.

A mis padres, Raúl y Emilia, por su amor incondicional, por creer en mí desde el primer día, por sus sacrificios, su apoyo constante y por enseñarme a ser la persona que soy: mis principios, mis valores, mi perseverancia y mi empeño.

A mis hermanos, Ronald y Miguel, por estar siempre presentes y por el apoyo moral que me brindaron a lo largo de esta etapa de mi vida.

A mi querido abuelo Humberto, quien, aunque no está físicamente presente, sus enseñanzas y consejos siguen guiándome día a día.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis amigos y colegas, Sídney, Sergio, Carla, Jaime y Martha, quienes fueron guías y soporte intelectual en este proceso de investigación. Sin ellos esto no hubiese podido ser posible. Gracias por su esfuerzo, paciencia, y consideración.

A mis profesores y mentores por la guía y conocimientos compartidos durante este proceso de formación.

A todos aquellos que han sido una parte integral de mi camino académico y personal.

INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Formulación del problema (Hipótesis)	2
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivo	3
a. Objetivo general	3
b. Objetivos específicos	3
II. MARCO TEÓRICO	4
2.1. Estadísticas de biocombustibles	4
2.2. Biodiésel	4
2.3. Composición de los aceites vegetales	5
2.4. Composición del biodiésel	7
2.5. Transesterificación	9
2.5.1. Transesterificación catalítica ácida	9
2.5.2. Transesterificación catalítica alcalina	10
2.6. Efecto de diferentes parámetros en la producción de biodiesel	10
2.6.1. Efecto de la relación molar	10
2.6.2. Efecto de la humedad sobre el rendimiento del biodiesel	11
2.6.3. Efecto de la temperatura	11
2.6.4. Efecto de la agitación	11
2.6.5. Tiempo de reacción	11
2.6.6. Cantidad de catalizador	12
2.7. Estabilidad oxidativa del biodiesel	12
2.7.1. Efecto de la inestabilidad oxidativa	12
2.7.2. Medición de la estabilidad oxidativa	13
III. METODOLOGÍA	14
3.1. Diseño	14
3.2. Población, muestra y estadística	15
IV. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN	16
4.1. Propuesta	16
4.2. Análisis y desarrollo del tema de investigación	17

4.2.1.	Análisis del aceite de soya	17
4.2.2.	Procedimiento de obtención de biodiesel por transesterificación catalítica alcalina	18
4.2.3.	Preparación de las muestras de biodiesel con variación de parámetros.....	22
4.2.4.	Análisis físicoquímico del biodiesel.....	27
4.2.5.	Determinación de la estabilidad oxidativa mediante método de peróxidos.....	30
4.3.	Resultados	39
CONCLUSIONES		45
RECOMENDACIONES		46
BIBLIOGRAFÍA		47
ANEXOS.....		49

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Estructura química de ácidos grasos más comunes en los aceites vegetales.....	6
Tabla 2. Composición de ácidos grasos en los aceites vegetales.	7
Tabla 3. Comparación de las propiedades entre Diesel y biodiesel.....	8
Tabla 4.Composición del aceite de soya.	17
Tabla 5. Propuesta variación de parámetros.	23
Tabla 6. Parámetros operacionales muestra A.	23
Tabla 7. Parámetros operacionales muestra B.	24
Tabla 8. Parámetros operacionales muestra C.	24
Tabla 9. Parámetros operacionales muestra D.	25
Tabla 10. Denominación muestras.	25
Tabla 11. Rendimiento del proceso de transesterificación con modificación de parámetros operacionales.	26
Tabla 12. Resultados del análisis fisicoquímico al biodiesel.	30
Tabla 13. Volúmenes de titulación con tiosulfato.	32
Tabla 14. Formación de peróxidos en el biodiesel.	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso básico de esterificación.....	5
Figura 2. Reacción de la transesterificación del triglicérido.	9
Figura 3. Valoración del catalizador.	18
Figura 4. Preparación metóxido de sodio.....	19
Figura 5. Proceso de transesterificación.....	20
Figura 6. Separación del biodiesel.....	21
Figura 7. Lavado del biodiesel.....	22
Figura 8. Medición de la densidad del biodiesel.	27
Figura 9. Medición del punto de inflamación del biodiesel.	28
Figura 10. Medición de la viscosidad del biodiesel.	28
Figura 11. Medición del PH del biodiesel.....	29
Figura 12. Medición humedad del biodiesel.....	29
Figura 13. Gráfica de incremento de peróxidos en el tiempo.....	37
Figura 14. Muestras de biodiesel con diferente antigüedad.	38

RESUMEN

La sustitución de los combustibles denominados fósiles o tradicionales derivados del petróleo por otros de origen biológico representa uno de los grandes retos que actualmente enfrenta la humanidad. Una de las alternativas más factibles para reemplazar el diésel de petróleo es el biodiésel. Este es un combustible renovable producido a partir de aceites vegetales (comestibles o no comestibles; nuevos o usados) y grasas animales, que posee propiedades similares a las del petróleo.

El biodiesel es un biocombustible cada vez más utilizado en todo el mundo debido a su bajo contenido de emisiones, menor impacto ambiental y alto potencial energético. Además, se ha verificado que con el uso de biodiesel se logran reducir las emisiones de monóxido de carbono, azufre, hidrocarburos aromáticos y partículas sólidas al ambiente. La manera convencional de sintetizar biodiesel es mediante la transesterificación de aceites vegetales con metanol y catálisis homogénea básica.

En el presente proyecto se realizó un análisis exhaustivo del biodiesel producido a partir de aceites vegetales, mediante la evaluación de sus propiedades físicas, químicas y térmicas. El objetivo principal, evaluar la calidad del biodiesel producido y su estabilidad oxidativa, propiedad clave para la vida útil de este biocombustible, determinando así su viabilidad como fuente de energía renovable.

PALABRAS CLAVE: Biodiesel, estabilidad oxidativa, transesterificación, biocombustible.

ABSTRACT

The replacement of so-called fossil or traditional petroleum-derived fuels with bio-based fuels represents one of the greatest challenges currently facing humanity. One of the most feasible alternatives to petroleum diesel is biodiesel. This is a renewable fuel produced from vegetable oils (edible or non-edible; new or used) and animal fats, which has properties similar to those of petroleum.

Biodiesel is a biofuel increasingly used worldwide due to its low emissions, lower environmental impact, and high energy potential. Furthermore, it has been verified that the use of biodiesel reduces emissions of carbon monoxide, sulfur, aromatic hydrocarbons, and solid particles into the environment. The conventional method of synthesizing biodiesel is through the transesterification of vegetable oils with methanol and homogeneous basic catalysis.

In this project, a comprehensive analysis of biodiesel produced from vegetable oils was conducted, evaluating its physical, chemical, and thermal properties. The main objective is to evaluate the quality of the biodiesel produced and its oxidative stability, a key property for the useful life of this biofuel, thus determining its viability as a renewable energy source.

KEY WORDS: Biodiesel, oxidative stability, transesterification, biofuel.

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

Dado que se espera que el consumo mundial de energía aumente en un 54% entre 2001 y 2025, un enfoque importante es desarrollar fuentes de energía sostenibles y neutras en carbono para satisfacer las demandas futuras. Los biocombustibles son alternativas atractivas a los combustibles de petróleo actuales porque se pueden usar como combustibles para el transporte con solo cambios menores en las tecnologías actuales; también tienen un gran potencial para mejorar la sostenibilidad y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.(Hamelinck & Faaij, 2006)

Los problemas ambientales que genera la combustión de los derivados del petróleo, así como su alto precio, favorecen este desarrollo. Un ejemplo de ello es la bioenergía generada a partir de biomasa, donde los biocombustibles (biodiésel, bioetanol y biogás) ocupan un mercado importante y en expansión en el mundo. Varios países, incluido el nuestro, están impulsando políticas activas para su desarrollo a través de la utilización de mezclas con los combustibles fósiles en una primera etapa.

El uso de biocombustibles es un gran desafío para Bolivia, ya que las energías renovables están en transición hacia un suministro de energía seguro, rentable y ambientalmente sostenible. El desarrollo de metodologías para la obtención de biodiésel reducirá la dependencia sobre combustibles derivados de petróleo importado, el cual cada vez tiene menos disponibilidad y mayor costo en el mercado mundial.

La transesterificación es la reacción química más comúnmente utilizada para obtener biodiésel, en la cual un alcohol (metanol o etanol) reacciona reversiblemente con los triacilgliceroles de ácidos grasos (aceite vegetal o grasa animal) en presencia de un catalizador para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina.(Leung & Guo, 2006) No obstante, este proceso conlleva ciertas desventajas, entre las más importantes, la baja estabilidad oxidativa que genera una serie de problemas en el almacenamiento y transporte de este biocombustible.

El presente estudio tiene como objetivo principal el análisis de la estabilidad oxidativa del biodiésel obtenido del aceite de soya, realizando modificaciones en el proceso de transesterificación para, mediante la aplicación de técnicas de laboratorio y análisis químico, identificar las causas que degradan las propiedades fisicoquímicas en lo que refiere a la oxidación, afectando así al tiempo de vida útil del biocombustible.

1.1 Formulación del problema (Hipótesis)

El biodiesel producido a partir de aceite de soya presenta deficiencias en cuanto a su estabilidad oxidativa, lo que compromete su vida útil. Esta inestabilidad se atribuye principalmente al perfil de ácidos grasos insaturados presentes en la materia prima, los cuales son propensos a la degradación con el tiempo. Adicionalmente, factores externos como la presencia de contaminantes, la exposición a la luz solar, la temperatura y la interacción con el ambiente agravan este deterioro físico y químico (Monirul et al., 2015)..

En este contexto, surge la interrogante: ¿La identificación precisa de los factores que afectan la estabilidad oxidativa del biodiesel permitirá optimizar sus propiedades y garantizar su calidad según estándares internacionales?

El análisis detallado de las propiedades fisicoquímicas, las características de las materias primas y la influencia de factores externos, permitirá determinar con mayor precisión los elementos que inciden en la estabilidad oxidativa del biodiesel. Esto, a su vez, facilitará su adecuación a los parámetros de calidad y desempeño energético establecidos por la normativa internacional.

1.2 Justificación

Las energías renovables están en transición hacia un suministro de energía seguro, rentable y ambientalmente sostenible. Con el objetivo de abastecer el mercado interno de gasolina y diésel, y sobre todo de reducir la importación de carburantes a precios crecientes y subvencionados, la política interna estatal contempla la producción y comercialización de aditivos de origen vegetal para mezcla con los combustibles fósiles, con la finalidad de disminuir gradualmente la importación de combustibles líquidos, precautelando la seguridad alimentaria y energética del país. Es indispensable desarrollar un sistema de control de calidad y una norma que permita introducir biocombustibles al mercado boliviano, asegurando así que el usuario final cuente con un combustible de alta calidad. Si bien las pruebas realizadas con el biodiésel obtenido a partir de aceite de soya por transesterificación dieron resultados alentadores, aún queda un punto muy importante por analizar y determinar: la baja estabilidad oxidativa, desventaja asociada a la materia prima y proceso de preparación, que representa una serie de problemas en su ciclo de vida, transporte y almacenamiento en comparación con el diésel fósil.

Con la determinación de la estabilidad se podrán tomar medidas para contrarrestar los efectos negativos de la misma, como la selección de la materia prima, aplicación de aditivos y/o modificación de los procesos adicionales que sean capaces de mejorar las propiedades fisicoquímicas del biodiésel, colocándolo así dentro de los parámetros óptimos de funcionamiento indicados en normativas internacionales. La estandarización de un método para la obtención del biocombustible y determinación de la estabilidad oxidativa nos abre un abanico de posibilidades para la utilización de biodiésel a partir de diferentes materias primas alternativas a la soya.

1.3 Objetivo

a. Objetivo general

Realizar un estudio de la estabilidad oxidativa del biodiesel obtenido del aceite de soya mediante el proceso de transesterificación, para determinar su comportamiento frente a la degradación durante su almacenamiento.

b. Objetivos específicos

- Estudiar los fundamentos teóricos de la transesterificación y estabilidad oxidativa del biodiésel.
- Sintetizar biodiésel a partir de aceite de soya por transesterificación.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas y térmicas del biodiésel obtenido mediante técnicas analíticas.
- Realizar estudios experimentales de estabilidad oxidativa del biodiésel obtenido mediante ensayo de índice de peróxidos.
- Comparar la estabilidad oxidativa del biodiésel según la variación de la materia prima

CAPITULO II
MARCO TEÓRICO

II. MARCO TEÓRICO

Los biocombustibles son un sustituto atractivo de los combustibles derivados del petróleo actuales porque pueden utilizarse como combustibles para el transporte con cambios diminutos en las tecnologías actuales; también tienen un potencial significativo para mejorar la sostenibilidad y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Los biocombustibles líquidos (es decir, etanol, butanol, biodiesel) o gaseosos (es decir, metano o hidrógeno) generalmente se producen a partir de materiales orgánicos como almidón, semillas oleaginosas y grasas animales, o celulosa, cultivos agrícolas, o residuos (Dahman et al., 2019).

2.1. Estadísticas de biocombustibles

Las energías renovables son la fuente de mayor crecimiento en el mundo, con un 2,8 % anual y para 2035 crecerán hasta aproximadamente el 15 % del mercado energético mundial. A futuro, se espera un cambio profundo hacia el uso de biocombustibles líquidos debido a la subida de los precios del petróleo. Se estima que para el año 2035, los biocombustibles líquidos alcanzaran el 29% del consumo de energía global, lo que representará alrededor de 5 millones de barriles por día de producción de energía no convencional. Para acceder a grandes cantidades de biomasa, se prevé un aumento rápido en la dependencia de los biocombustibles. En el próximo siglo, se cree que la biomasa tendrá el potencial de convertirse en una fuente importante de energía (Hamelinck & Faaij, 2006).

2.2. Biodiésel

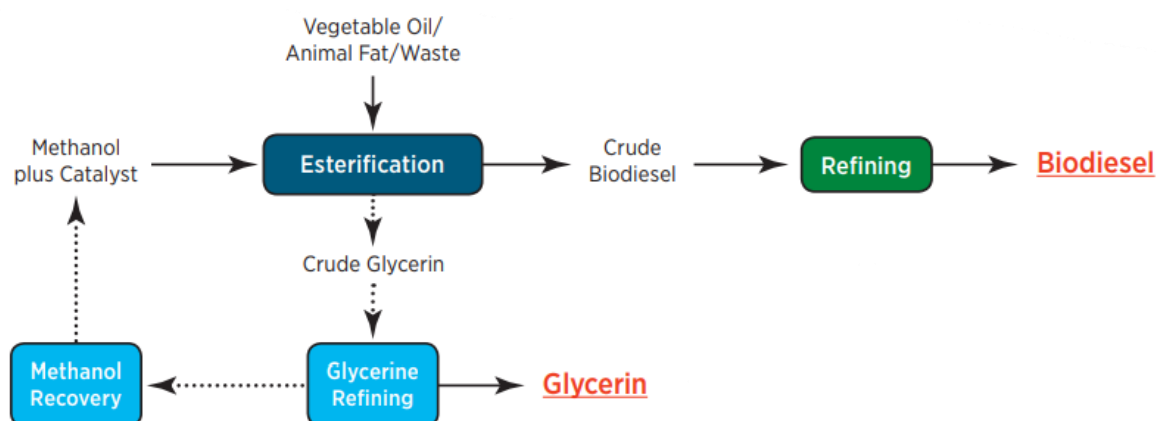
El biodiésel es un combustible de sustitución del diésel fósil para su uso en motores diésel. Se obtiene a partir de aceites vegetales (aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de maíz); grasas o aceites de cocina reciclados (grasa amarilla); o grasas animales (sebo de res, manteca de cerdo); y varias combinaciones de estas materias primas. Los aceites de cocina usados son en su mayoría de origen vegetal, pero también pueden contener grasas animales. Los aceites de cocina usados son reciclados y renovables.

A medida que aumenta la producción y el uso de biodiesel, se están desarrollando nuevas materias primas y es posible que pronto se introduzcan en el mercado. Algunos ejemplos incluyen

pennycress, camelina, cuphea, Brown, grasa y varias cepas de algas. Aunque actualmente hay poco biodiésel disponible a partir de estas nuevas especies, existe un gran potencial para que estas complementen el suministro actual de materias primas.

El proceso de obtención del biodiésel convierte los aceites y las grasas en sustancias químicas denominadas ésteres monoalquílicos de cadena larga o biodiésel. Estos productos químicos también se denominan ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), y el proceso se denomina esterificación. La figura 1 proporciona un diagrama simplificado del proceso de esterificación. En términos generales, 100 libras de aceite o grasa se hacen reaccionar con 10 libras de un alcohol de cadena corta (generalmente metanol) en la presencia de un catalizador (generalmente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio) para formar 100 libras de biodiesel y 10 libras de glicerina (o glicerol). La glicerina es un azúcar y es un coproducto del proceso del biodiesel (Alleman et al., 2016).

Figura 1. Proceso básico de esterificación



Fuente: Alleman et al, 2016.

2.3. Composición de los aceites vegetales

Los aceites de diferentes fuentes tienen una gran variedad de compuestos de ácidos grasos. Las sustancias que se encuentran comúnmente en los aceites vegetales se resumen en la Tabla 1. Los ácidos grasos varían según la longitud de la cadena de carbono, el número de enlaces insaturados que contienen o la presencia de diferentes grupos funcionales. Las grasas y los aceites están

compuestos por un mol de glicerol y tres moles de ácidos grasos como se presenta en la figura 2, comúnmente conocidos como triglicéridos (Singh & Singh, 2010).

Tabla 1. Estructura química de ácidos grasos más comunes en los aceites vegetales

Nombre de ácidos grasos	Nombre químico de los ácidos grasos	Estructura C:D*	Fórmula
Láurico	Dodecanoico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanoico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanoico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Palmitoleico	Cis-9-hexadecanoico	16:1	$C_{16}H_{30}O_2$
Estearico	Octadecanoico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Cis-9-oleico	Cis-9-octadecenoico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Cis-9, cis-12-linoleico	Cis-9-cis-12-octadecadienoico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolénico	Cis-9,cis-12-cis-15-octadecatrienoico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Araquidónico	Eicosanoico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behénico	Docosanoico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Erucico	Cis-13-docosenoico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$
Lignocerico	Tetracosanoico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$

Nota: C:D* (número de carbonos: número de dobles enlaces)

Fuente: Elaboración propia en base a Singh y Singh, 2010.

Las grasas y aceites químicos se componen de 90% a 98% de triglicéridos con cantidades más pequeñas de monoglicéridos y diglicéridos y ácidos grasos libres. Los aceites vegetales contienen, además de triglicéridos, ácidos grasos libres, fosfolípidos, caroteno, tocoferoles, compuestos de azufre y trazas de agua. Como se muestra en la Tabla 2, la composición de ácidos grasos de varios aceites vegetales varía (Marchetti et al., 2007).

Tabla 2. Composición de ácidos grasos en los aceites vegetales

Aceite vegetal	Composición de ácidos grasos y porcentaje en peso								
(C:D)	16:1	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
Maíz	11.7	1.9	0.2	0.0	0.0	25.2	0.0	60.6	
Algodón	28.3	0.9	0.0	0.0	0.0	13.3	0.0	57.5	0.0
Crambe	20.7	0.7	2.1	0.8	1.2	18.9	58.5	9.0	6.9
Cacahuates	11.4	2.4	1.3	2.5	1.2	48.3	0.0	32.0	0.9
Colza	3.4	0.9	0.0	0.0	0.0	64.4	0.0	22.3	8.2
Soya	11.8	3.2	0.0	0.0	0.0	23.7	0.0	55.5	6.3
Girasol	6.1	3.7	0.0	0.0	0.0	16.9	0.0	73.7	0.0

Fuente: Elaboración propia en base a Marchetti et al. 2007.

Las variaciones en la composición de ácidos grasos también están presentes en los aceites vegetales de la misma especie, pero de diferentes regiones, posiblemente debido a los métodos de cultivo y las condiciones climáticas (Pereyra-Irujo et al., 2009).

2.4. Composición del biodiésel

El biodiésel producido en base a diferentes materias primas conlleva a una diversidad de composiciones de ácidos grasos. Esta diferencia conduce a la variación de la química y propiedades físicas (Dwivedi & Sharma, 2013). Los ésteres de ácidos grasos en el biodiésel se pueden dividir en saturados e insaturados, y los insaturados se dividen en monoinsaturados o poliinsaturados (Monirul et al., 2015).

Los ácidos grasos saturados no tienen enlaces dobles entre dos átomos de carbono, por ejemplo, ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0) y ácido esteárico (C18:0). Los ácidos grasos monoinsaturados contienen un doble enlace simple a lo largo de la cadena de carbono, por ejemplo, ácido palmitoleico (C16:1), ácido oleico (C18:1) y ácido gadoleico (C20:1). Los ácidos grasos poliinsaturados contienen al menos dos enlaces dobles a lo largo de la cadena de carbono, como el ácido linoleico (C18:2) y el ácido linolénico (C18:3). Algunos ácidos grasos dominantes en los aceites comestibles y no comestibles incluyen ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2), ácido palmítico (C16) y ácido esteárico (C18:0) (Sajjadi et al., 2016).

La presencia de ácidos grasos saturados e insaturados en la materia prima del biodiesel afecta en gran medida sus propiedades de flujo en frío y su estabilidad oxidativa. Básicamente, ambas

propiedades se oponen entre sí, es decir, el biodiésel con buenas propiedades de fluidez en frío presenta una estabilidad oxidativa deficiente y viceversa (Monirul et al., 2015).

Las prácticas de almacenamiento y manipulación del B100 (biodiesel puro) difieren significativamente de las utilizadas para el B20, que es una mezcla compuesta por 20% de biodiesel y 80% diésel fósil, así como las empleadas en otras proporciones de biodiésel. Además varían notablemente de aquellas empleadas para el combustible diésel convencional. La Tabla 3 proporciona una lista de algunas de las propiedades químicas y físicas del B100 y el diésel fósil. El uso del B20 y otras mezclas más bajas en contenido de biodiésel reduce o elimina los efectos de estas divergencias en las propiedades para su uso como combustible en motores. Sin embargo, es valioso comprender bien las propiedades del B100 debido a que muchos distribuidores almacenan y manipulan este tipo de biodiésel antes de mezclarlo (Alleman et al., 2016).

Tabla 3. Comparación de las propiedades entre Diesel y biodiesel

Propiedades	Diesel	Biodiesel	Biodiesel
Norma	ASTM D975	ASTM D6751	EN14212
Poder calorífico sup-inf Btu/gal	138.490-129.488	127.960-119.550	-
Viscosidad cinemática 40°C ($mm^2 s^{-1}$)	1.3-4.1	4.0-6.0	3.5-5.0
Densidad (g/cm^3 a 15°C)	0.71	0.73	0.86-0.9
Gravedad específica	0.85	0.88	-
Agua (ppm)	161	50 Max.	50 Max
Carbono (% Peso)	87	77	-
Hidrogeno (% Peso)	13	12	-
Oxígeno (% peso)	0	11	-
Azufre (ppm)	15 Max	0.0-15	0.1 Max
Punto de ebullición (°C)	180-340	315-350	-
Punto de inflamación (°C)	60-80	100-170	120-180
Punto de fluidez (°C)	-35 a -15	-15 a 10	-
Estabilidad oxidativa (h)	3 Min	3 Min	6 Min

Fuente: elaboración propia en base a Alleman et al., 2016.

Específicamente, el biodiesel con mayor cantidad de ácidos grasos insaturados exhibe mejores propiedades de flujo en frío en comparación con aquellos con mayor cantidad de ácidos grasos

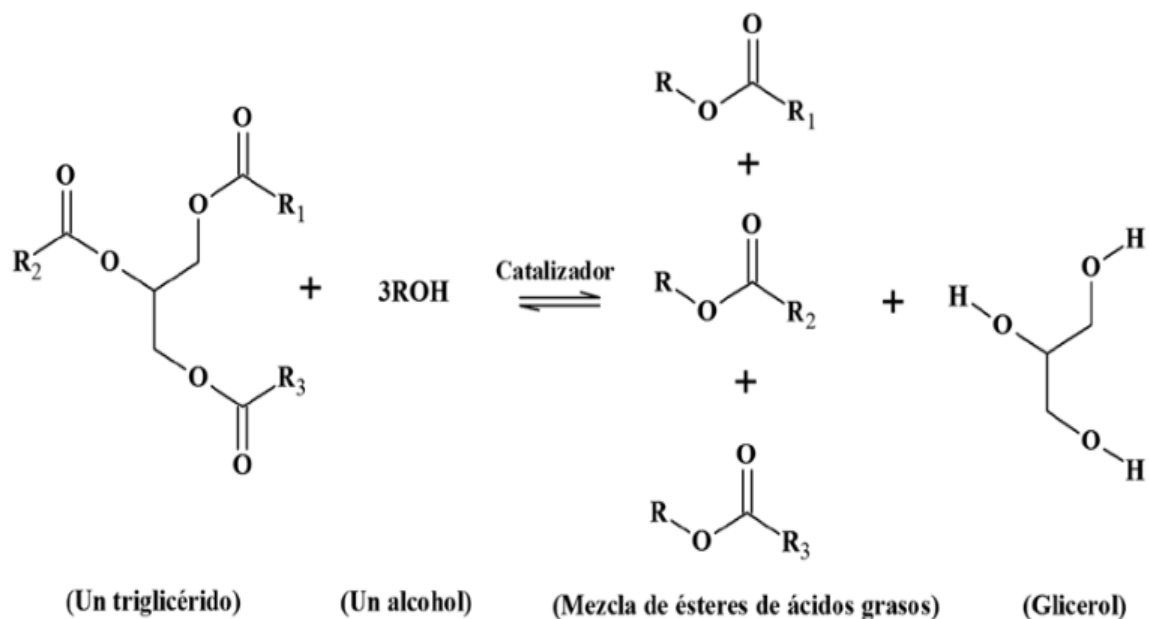
saturados (Pérez et al., 2010). Sin embargo, la presencia de una gran cantidad de ácidos grasos insaturados aumentará sus posibilidades de autooxidación (Rashed et al., 2015).

En la literatura, entre todos los ácidos grasos insaturados conocidos, los ácidos linolénico y linoleico muestran una mayor tendencia a la autooxidación. lo que reduce la estabilidad oxidativa del biodiesel (Monirul et al., 2015).

2.5. Transesterificación

La transesterificación del aceite es una solución muy prometedora al problema de la alta viscosidad. El proceso de transesterificación convierte los triglicéridos en diglicéridos, luego los diglicéridos se convierten en monoglicéridos y, finalmente, los monoglicéridos se convierten en ésteres y subproductos de glicerol. Los catalizadores comunes utilizados en el proceso son catalizadores de lipasa, ácido y álcali, y cada uno tiene sus propias ventajas y desventajas (Dahman et al., 2019)

Figura 2. Reacción de la transesterificación del triglicérido



Fuente: Castellar Ortega et al., 2014.

2.5.1. Transesterificación catalítica ácida

Cuando se utiliza la transesterificación catalítica ácida, la reacción puede ser catalizada por ácidos sulfúrico, fosfórico, clorhídrico y sulfónico orgánico. La ventaja del ácido para producir biodiesel es que se pueden obtener altos rendimientos (Dahman et al., 2019) .

2.5.2. Transesterificación catalítica alcalina

En la transesterificación catalítica alcalina, la reacción es catalizada por metales alcalinos alcóxidos e hidróxidos y carbonatos de sodio o potasio. La ventaja de álcalis es que la reacción es más rápida que los ácidos, las reacciones pueden ocurrir a bajas temperaturas con cantidades muy pequeñas de catalizadores, y hay poco o ningún oscurecimiento del color del aceite. Sin embargo, este proceso necesita mucho metanol y los álcalis son muy sensible a la presencia de agua y ácidos grasos libres. Si las materias primas tienen muchos ácidos grasos libres o agua, el álcali reacciona con los ácidos grasos libres para formar jabones (Dahman et al., 2019).

2.6. Efecto de diferentes parámetros en la producción de biodiesel

Los parámetros de operación son importantes para llevar a cabo una transesterificación exitosa. La relación molar alcohol/aceite y la temperatura son dos factores clave. Se recomienda una relación molar de 6:1 a 9:1 y temperaturas entre 30 y 65 grados Celsius para una conversión optima. Otros parámetros como los ácidos grasos libres, agitación, catalizador y tiempo de reacción también afectan la conversión y el rendimiento. En general se procura mantener la humedad, temperatura y tiempo de reacción lo más bajos posibles para minimizar la formación de subproductos no deseados (Alvarez, 2013).

2.6.1. Efecto de la relación molar

Actualmente, los autores informan diferentes relaciones molares para llevar a cabo la reacción de transesterificación entre aceite y alcohol, las cuales dependen del tipo de esterificación, ya sea ácida o alcalina (Alvarez, 2013).

Es crucial tener la cantidad adecuada de metanol (más de lo que se requiere según la estequiometría) durante la reacción de transesterificación para romper los vínculos entre la glicerina y los ácidos grasos presentes. Es importante evitar el exceso de metanol, ya que aumentar la cantidad de metanol con relación al aceite más allá de 6 a 1 no tiene ningún efecto en el rendimiento de obtención de ésteres metílicos. Al contrario, esto hace que el proceso de purificación del biodiésel sea más difícil y costoso en términos de la producción total (Sharma et al., 2008).

2.6.2. Efecto de la humedad sobre el rendimiento del biodiesel

La presencia de agua en el aceite puede afectar negativamente el rendimiento del biodiesel, debido a la producción de ácidos y formación de jabón. Por lo tanto, es importante que las materias primas grasas estén libres de humedad. Si hay exceso de humedad, se puede tratar térmicamente en un horno con una temperatura específica de 383K durante una hora para reducir el contenido de humedad. Este proceso puede mejorar la eficiencia y eficacia de los catalizadores, evitando así el consumo innecesario de los mismos y mejorando el proceso de producción de biodiesel (Kusdiana & Saka, 2004).

2.6.3. Efecto de la temperatura

Según diversas investigaciones, es recomendable trabajar el proceso de transesterificación a una temperatura entre 45 y 65°C, ya que el metanol se quema a temperaturas superiores al punto de ebullición y se produce un rendimiento menor. Además, se ha comprobado que temperaturas superiores a 50°C tienen un efecto negativo en la transesterificación cuando se utiliza aceite puro y un efecto positivo cuando se usa aceite usado con mayor viscosidad. En resumen, es importante controlar la temperatura durante el proceso de transesterificación para optimizar el rendimiento y obtener un resultado óptimo en la obtención de biodiesel (Leung & Guo, 2006).

2.6.4. Efecto de la agitación

La agitación juega un papel importante en el rendimiento de la producción de biodiesel. Meher informó que realizó la reacción de transesterificación con agitación a 180, 360 y 600 revoluciones por minuto (rpm), demostrando que a 180 rpm la reacción estaba incompleta y que el rendimiento de éster metílico era el mismo que a 360 y 600 rpm. alrededor del 89%. Debido a la mezcla completa de los reactivos por el dispositivo mecánico del agitador (Meher et al., 2006)

2.6.5. Tiempo de reacción

Según varios autores, la conversión de aceite a biodiesel aumenta con el tiempo de reacción. Se estudió la conversión de aceite de maní, semilla de girasol y aceite de soya con una relación molar metanol/aceite de 6:1 y metóxido de sodio al 0,5%, y la conversión estuvo entre 93-98% durante una hora de reacción. El porcentaje de conversión aumentó con el tiempo de reacción.(Alvarez, 2013)

2.6.6. Cantidad de catalizador

Los catalizadores comúnmente utilizados en el proceso de transesterificación son ácidos, bases o enzimas. Las reacciones de transesterificación catalizadas por bases son más rápidas que las reacciones de transesterificación catalizadas por ácidos. El catalizador más utilizado en el proceso de transesterificación es el hidróxido de sodio porque es más económico que el hidróxido de potasio. Para una relación molar de metanol/aceite de 6:1, el catalizador fue eficaz al 1% en peso con respecto al aceite, dando una conversión del 98% de triglicéridos en ésteres metílicos (Alvarez, 2013).

2.7. Estabilidad oxidativa del biodiesel

El biodiesel es susceptible a la oxidación en presencia de luz, humedad y contaminantes (Saluja et al., 2016). La estabilidad oxidativa se refiere a la tendencia a la degradación del biodiesel (Giraldo et al., 2013). La oxidación del biodiésel conduce a la formación de peróxidos e hidroperóxidos que se transforman en compuestos de cadena más corta como cetonas, aldehídos, alcoholes y ácidos de bajo peso molecular (Joshi et al., 2011).

La estabilidad oxidativa es la medida de la vida útil del combustible antes de que el oxígeno ambiental lo oxide por completo para producir subproductos no deseados que ponen en peligro el motor de combustión. Para el biodiesel, la estabilidad oxidativa es un parámetro vital ya que el combustible inestable tiende a formar gomas, depósitos, sedimentos y aumenta la viscosidad (Anwar & Garforth, 2016).

2.7.1. Efecto de la inestabilidad oxidativa

La inestabilidad de los ácidos grasos insaturados lo hace susceptible a reacciones de polimerización que, como es de esperar, degradan sus propiedades de biodiésel (combustible) (Saluja et al., 2016). Las reacciones de polimerización conducen a la formación de gomas que obstruyen los filtros del motor y los sistemas de inyección. La presencia de hidroperóxidos con una gran cantidad de ácidos, como los ácidos carboxílicos, promueve la corrosión en el sistema del motor, lo que conduce a una baja eficiencia y rendimiento del motor (Kumar, 2017).

La formación de peróxidos con la presencia de ácidos durante el período de oxidación inicial destruye la estabilidad de la película de adsorción y, en consecuencia, reduce la propiedad de

lubricación del biodiesel. Cuando finaliza el período de inducción, las moléculas de hidroperóxido inestables estimulan la descomposición que descompone los ácidos grasos que deterioran su propiedad de lubricación. La formación de ácidos durante la oxidación secundaria causará corrosión y aumentará el desgaste general de la superficie.

Durante el almacenamiento, la oxidación altera la composición y las propiedades fisicoquímicas del biodiésel, como la densidad, el índice de acidez (AV), el punto de inflamación, la viscosidad, el período de inducción (IP) y el índice de peróxido (PV). Los productos de oxidación como aldehídos, hidroperóxidos, cetonas y ácidos son las principales causas de los cambios en las propiedades del biodiesel y su calidad. El estado de oxidación del biodiésel suele controlarse utilizando estos parámetros. AV y la viscosidad son las propiedades más comunes para indicar la calidad del biodiésel. Según una investigación de Kumar (2017), los AV de la mayoría del biodiésel se encuentran dentro del rango de la norma ASTM D6751 (anexo 1), sin embargo, las condiciones de almacenamiento pueden conducir a la degradación del biodiesel. (Kumar, 2017)

2.7.2. Medición de la estabilidad oxidativa

Las especificaciones estándar para la estabilidad oxidativa del biodiesel están incluidas en las normas europeas EN 14212 (anexo 3) y EN 14214 (anexo 2) y las normas estadounidenses ASTM D6751 (Anwar & Garforth, 2016). La estabilidad oxidativa del biodiésel se puede medir mediante el método Rancimat (EN 14112) o el índice de estabilidad oxidativa (OSI). Ambos métodos para determinar el período de inducción son bastante similares (Saluja et al., 2016)

El valor de acidez del biodiésel se incrementa a medida que se aumenta la cantidad de peróxidos porque los enlaces esteres del biodiésel se oxidan y forman peróxidos los cuales generan reacciones más complejas que involucran aldehídos los cuales se vuelven a oxidar en ácidos orgánicos El índice de peróxidos es un indicador de la cantidad de compuestos generados por rancidez que existen en la muestra de aceite o de biodiésel, estos se incrementan cuando el biodiésel es expuesto a condiciones que promueven la autooxidación, así como la presencia de ácidos grasos polinsaturados, por lo que a menor índice de peróxidos mejor estabilidad oxidativa. Aunque la ASTM D6751 no especifica un valor para peróxidos, éstos si afectan el índice de cetanos, que, si está especificado por la norma ASTM D6751, a más peróxidos mayor es el índice de cetanos, lo que puede reducir el tiempo de ignición del combustible en un motor (Bouaid et al., 2009)

CAPITULO III

METODOLOGÍA

III. METODOLOGÍA

3.1. Diseño

Para la determinación de la estabilidad oxidativa del biodiesel, se aplicó una serie de pruebas de laboratorio y análisis químico de las distintas muestras. El desarrollo de la propuesta tendrá un enfoque cuantitativo ya que se realizó una recolección de datos, medición numérica y análisis estadístico de manera secuencial, para llegar a cumplir con los objetivos planteados.

El tipo de investigación es explicativo experimental, ya que se pretende determinar las causas y consecuencias de la variación de la estabilidad oxidativa del biodiesel. A su vez se manipulan variables en condiciones controladas, simulando las condiciones normales de la vida del biodiesel y observar el grado en que las propiedades medibles producen algún cambio o efecto determinado.

Se aplicaron métodos teóricos inductivos ya que partiremos de la experimentación, obteniendo conclusiones a partir de la recolección y análisis de datos, propios del método empírico de medición.

Técnicas:

- Caracterización fisicoquímica en laboratorio
- Determinación de variables de estudio: presión (P), temperatura (T), volumen (V), densidad (ρ) y tiempo (t).
- Análisis de las propiedades de los biocombustibles.
- Análisis de estabilidad oxidativa método formación de peróxidos
- Técnicas de estandarización

Análisis de datos:

- Análisis estadístico.
- Valoración cuantitativa
- Muestreos estandarizados
- Contrastar resultados con Normativas internacionales EN, ASTM.
- Observación y discusión

3.2. Población, muestra y estadística

En el presente estudio, la población está constituida por los lotes de biodiésel que serán producidos a partir de aceite de soya virgen, mediante transesterificación en condiciones controladas de laboratorio. Debido a la limitación en los insumos como el metanol, se definió una muestra representativa compuesta por 12 lotes de biodiésel, obtenidos bajo distintas condiciones experimentales como la temperatura °C, relación del metanol – hidróxido, velocidad de agitación RPM, tiempo de reacción mínimo y materia prima con diferentes tiempos de almacenamiento.

La selección de la muestra se realizó mediante un muestreo no probabilístico de tipo intencional, con el fin de asegurar la inclusión de diferentes condiciones de producción que puedan influir en la estabilidad oxidativa del biodiésel. Cada muestra fue sometida a una serie de análisis fisicoquímicos, entre ellos: densidad, punto de inflamación, viscosidad, pH, humedad y estabilidad oxidativa medida mediante el método de índice de peróxidos.

Para garantizar la reproducibilidad y confiabilidad de los resultados, cada prueba fue realizada en triplicado para identificar diferencias significativas en la estabilidad oxidativa entre los distintos tratamientos.

CAPÍTULO IV
DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

IV. DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

4.1. Propuesta

Para el presente proyecto. se analizaron muestras de biodiesel obtenido en los laboratorios de ingeniería en Petróleo, gas y Energías de la Universidad del Valle (UNIVALLE). Estas muestras se prepararán desde la materia prima, el aceite de soya crudo, hasta el producto final, el biodiesel, mediante el proceso de transesterificación catalítica alcalina, siguiendo la normativa vigente ASTM D6751 y EN 14214.

Según teoría e investigaciones realizadas por distintos autores, se ha demostrado que la calidad del biodiesel varía según la materia prima y los parámetros operacionales utilizados en el proceso de transesterificación, los cuales afectan directamente a la estabilidad oxidativa y otras propiedades. En este sentido, se realizó diferentes preparaciones, variando en cada una un parámetro específico y determinando de forma analítica posibles variaciones en la estabilidad oxidativa y otras propiedades generales del biodiesel obtenido.

Las muestras pasaron por todo el proceso de transesterificación metílica, variando cuatro parámetros fundamentales:

- Temperatura °C
- Relación del metanol – hidróxido
- Velocidad de agitación RPM
- Tiempo de reacción min.

Es importante aclarar que, en todos los casos, no se modificó los insumos utilizados, que son los siguientes:

- Aceite de soya
- Metanol P.A.
- Hidróxido de sodio PA
- Agua destilada

En cuanto al aceite de soya crudo, se tomó dos muestras distintas, cada uno con una antigüedad diferente: 15 y 60 días, para analizar el efecto de la antigüedad del aceite sobre la estabilidad oxidativa mediante la formación de peróxidos.

De igual manera, para la preparación y análisis de todas las muestras se utilizó los mismos equipos y materiales previamente acondicionados, con el fin de garantizar la reproducibilidad de la técnica y descartar variaciones de muestra a muestra.

En el análisis de las propiedades fisicoquímicas de las muestras obtenidas se realizarán pruebas a cada una según el método establecido y así confirmar los resultados obtenidos.

Para el análisis de la estabilidad oxidativa, se realizó pruebas de peróxidos a las muestras de biodiesel el día 10 y 20 después de su obtención.

4.2. Análisis y desarrollo del tema de investigación

4.2.1. Análisis del aceite de soya

El aceite de soya fue obtenido de la planta de procesamiento de aceite ALICORP Cochabamba, con su respectiva ficha técnica.

Tabla 4.Composición del aceite de soya

Peak #	Tiempo (min)	Área (uV*sec)	Área (%)	Nombre del componente	Nombre del componente
1	25,767	1099,42	0,08	C14:0	Miristico
2	31,446	159092,39	11,80	C16:0	Palmitico
3	36,607	55810,02	4,14	C18:0	Estearico
4	38,278	309769,96	22,97	C18:1N9C	Oleico
5	38,415	19503,02	1,45		Oleico
6	40,641	702481,64	52,09	C18:2N6C	Linoleico
7	41,270	5647,12	0,42	C20:0	Araquidico
8	42,701	2713,87	0,20	C20:1	Eicosenoico
9	43,056	83633,62	6,20	C18:3N3	Alfa Linolenico
10	45,558	6628,95	0,49	C22:0	Benehico
11	49,861	2274,96	0,17	C24:0	Lignocerico

Fuente: Elaboración propia en base a ALICORP, 2024.

Se utilizó aceites con tiempos de almacenamiento de 15 y 60 días, manteniéndose constante su composición en todos los casos

4.2.2. Procedimiento de obtención de biodiesel por transesterificación catalítica alcalina

El proceso de obtención de biodiesel por transesterificación del aceite de soya se realizó por pasos según la normativa ASTM, el cual fue adecuado según la materia prima y reactivos elegidos.

a) Cálculo de catalizador

- Preparar una disolución de 0.1 gr de Catalizador Puro/Impuro por 0.1 L de Agua Destilada, y disolverlos totalmente; esta es la solución Titulante.
- Mezclar muy bien, 10 ml de alcohol isopropílico con 1 ml del aceite, esta es la solución a titular; y añadir 1 gota de fenolftaleína (indicador ácido-base, incoloro en presencia de ácidos, y rojo en presencia de bases).
- Dejar caer la solución titulante gota a gota en la disolución aceite/isopropílico/fenolftaleína desde una bureta, y agitar la mezcla Aceite-Alcohol Isopropílico; continuar así, hasta que adquiera color rosa y mantenga ese color durante 10 segundos; como se puede ver en la figura 3 a continuación.

Figura 3. Valoración del catalizador



Fuente: Elaboración propia, 2024.

- Medir el número de ml de solución de Hidróxido de Sodio necesarios.
- Una vez determinados los ml de catalizador, se toma esa cantidad en gr de catalizador por cada L de aceite; además se añaden 3.5 gr de catalizador por cada L de aceite nuevo.
- Para la realización de las pruebas de producción se utilizará 1 L de aceite de soya crudo; entonces:

$$gr\ NaOH_{Impuro} = 4.55\ gr_{NaOH} * 1\ Lt_{Aceite} = 4.55\ gr_{NaOH} + 3.5\ Lt_{Aceite\ Nuevo} = 8.05\ gr\ NaOH$$

$$gr\ NaOH_{Puro} = 4.1\ gr_{NaOH} * 1\ Lt_{Aceite} = 4.1\ gr_{NaOH} + 3.5\ Lt_{Aceite\ Nuevo} = 7.6\ gr\ NaOH_{Puro}$$

b) Preparación del metóxido de sodio

- Medir 125 ml de metanol en una probeta de 500 ml e introducirlos con ayuda de un embudo a un matraz Erlenmeyer de 1000 ml, previamente envuelto con papel aluminio y tapar con un tapón de algodón.
- Pesar 4 gr de hidróxido de sodio en la balanza analítica y mezclar con el metanol hasta que el hidróxido de sodio se disuelva completamente, formando el metóxido de sodio, como se observa en la figura 4.

Figura 4. Preparación metóxido de sodio



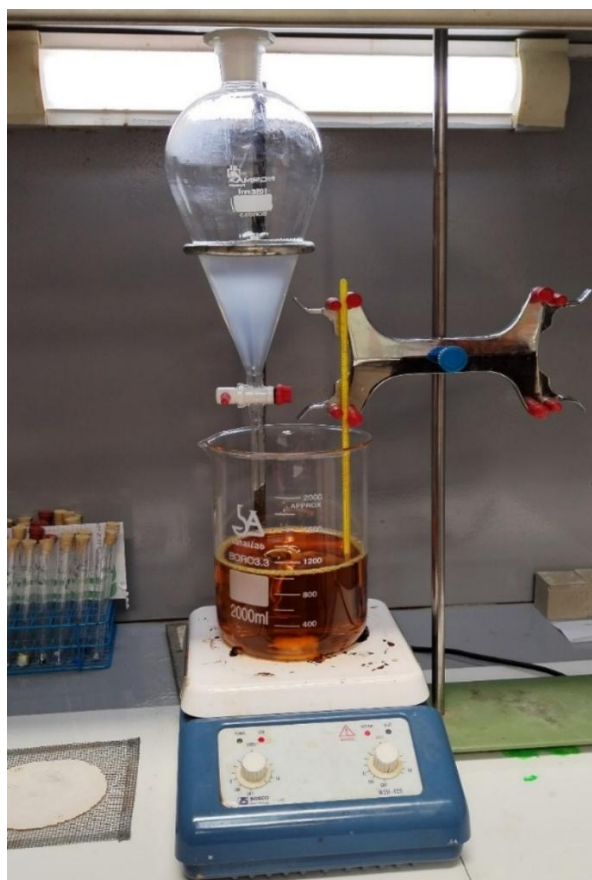
Fuente: Elaboración propia, 2024.

c) Reacción de Transesterificación

- Medir 500 ml de aceite de soya en una probeta de 1000 ml e introducirlo al vaso de precipitado de 3 L, junto con la pastilla magnética, este sirve como agitador.

- Calentar el aceite de soya en la estufa, hasta alcanzar una temperatura de entre 55°C a 65°C luego introducir la solución de metóxido de sodio por goteo y agitar la solución. Se establece a 30 minutos el tiempo que el metóxido es añadido al aceite para la mezcla como se puede ver en la figura 5.

Figura 5. Proceso de transesterificación



Fuente: Elaboración propia, 2024.

- Controlar la temperatura de reacción, si hubiese alguna variación, regular inmediatamente, el tiempo de reacción es de 90 minutos.
- Durante el proceso de mezcla y reacción, la agitación debe ser continua a 600 RPM.

d) Separación

- Al completarse el tiempo de reacción se procede a enfriar la muestra a temperatura ambiente.

- Se procede a colocar la mezcla (que contiene biodiesel y los demás subproductos) en embudos de decantación hasta lograr una completa separación de las fases. Inmediatamente se observa la separación de la glicerina quedando en el fondo y el biodiesel en la parte superior del decantador como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Separación del biodiesel



Fuente: Elaboración propia, 2024.

- Para ayudar a la separación, la mezcla final puede ser llevada a un refrigerador convencional, donde la glicerina presenta un punto de congelamiento mayor.

e) Proceso de Lavado y Secado del Biodiésel

- Medir 0,5 ml de ácido acético 99,5% y mezclar con agua destilada (1/3 del volumen de Biodiésel) en un matraz Erlenmeyer, introducir el Biodiésel y batir, tapando el matraz con parafilm.
- Dejar reposar de 2 a 3 horas en embudos de decantación hasta que la mezcla se separe en Biodiésel limpio y una solución de agua con hidróxido de sodio.

- Decantar el agua y medir el pH del Biodiésel, si el pH mantiene siendo mayor a 7, aumentar 1 ml de ácido acético al volumen de agua destilada (1/3 del volumen de Biodiésel) para el siguiente lavado, hasta alcanzar un pH igual a 7 (neutro).
- En caso de que el Biodiésel obtenido del primer lavado tenga un pH neutro realizar 2 o 3 lavados solo con agua destilada, midiendo el pH del Biodiésel al inicio y final de cada lavado como se ve en la figura 7.

Figura 7. Lavado del biodiesel



Fuente: Elaboración propia, 2024.

- Al finalizar el proceso de lavado, puede existir pequeñas cantidades de agua en el Biodiésel, por lo que se calienta lentamente a 105°C y el agua se evapora completamente
- Se miden los volúmenes de glicerina y biodiesel para calcular los rendimientos de biodiesel.

4.2.3. Preparación de las muestras de biodiesel con variación de parámetros

Como se había determinado, se realizó la preparación de las muestras con variación de parámetros establecidos para cada caso. A continuación, detallaremos los mismos en la tabla 5:

Tabla 5. Propuesta variación de parámetros

Muestra	Parámetro	Norma ASTM	Propuesta
A	Temperatura	65 °C	50-55 °C
B	Relación Metanol/Aceite	6:1	9:1
C	Velocidad de agitación	600 RPM	1000 RPM
D	Tiempo	60 min	90-100 min

Fuente: Elaboración propia, 2024

Para la preparación de la muestra A se tomó como variación el parámetro de la temperatura, la normativa indica una temperatura de 65°C para la reacción, sin embargo, en preparaciones paralelas realizadas, se observó que este rango de temperaturas es muy elevado, ya que se está trabajando al límite de la temperatura de ebullición del metanol, y en caso de sobrepasar la misma, se evapora y la relación calculada sería insuficiente para completar la reacción de transesterificación. A su vez, de sobrepasar la temperatura estaríamos dando paso a otra reacción química no deseada, que es la saponificación, favoreciendo a la obtención de un mayor volumen de glicerina, que, si bien es un subproducto de la reacción inicial, los volúmenes no deben ser elevados para mantener el rendimiento del aceite dentro del parámetro correcto que sobrepasa el 90% para esta materia prima. El nuevo rango de temperatura se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Parámetros operacionales muestra A

Muestra	Parámetro	Valor	Observaciones
A	Aceite	500 ml	Menor temperatura de reacción evita la evaporación descontrolada del metanol y/o saponificación
	Temperatura	50°C - 55°C	
	Metanol	125 ml	
	NaOH	4 g	
	Agitación	600 RPM	
	Tiempo	60 min	

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Para la preparación de la muestra B se tomó como variación el parámetro de la relación molar metanol aceite que para este caso al tratarse de una esterificación alcalina se tomara inicialmente 6:1 pero para este caso, se incrementó hasta 9:1, como se ve en la tabla 7, ya que el exceso de

metanol en la reacción es fundamental para la ruptura de la glicerina y ácidos grasos, aunque de no controlar o sobrepasar la relación en mayor cantidad, el rendimiento disminuye considerablemente.

Tabla 7. Parámetros operacionales muestra B

Muestra	Parámetro	Valor	Observaciones
B	Aceite	500 ml	Exceso de metanol garantiza la ruptura de cadenas largas y formación de esteres
	Temperatura	65°C	
	Metanol	200 ml	
	NaOH	4 g	
	Agitación	600 RPM	
	Tiempo	60 min	

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Para la preparación de la muestra C se tomó como variación el parámetro de la velocidad de agitación que fue variando desde bajas a altas revoluciones a la establecida. Se observó que, en los casos de agitación menor a las 600 RPM, fue insuficiente para poder romper la capa inmiscible del aceite, manteniéndose dos fases durante todo el tiempo de preparación y no reaccionando. En función a esta observación, se incrementó la velocidad de agitación hasta las 1000 RPM con la finalidad de garantizar la mezcla efectiva del metóxido y el aceite y así completar la reacción de transesterificación, como se ve en la tabla 8. Sin embargo, en pruebas a mayor velocidad de agitación, se tuvo el problema de emulsificación de la muestra, formación de espumas y evaporación excesiva de metanol, dando resultados contrarios a lo esperado.

Tabla 8. Parámetros operacionales muestra C

Muestra	Parámetro	Valor	Observaciones
C	Aceite	500 ml	Mayor velocidad de agitación garantiza que el metóxido de sodio se disuelva por completo y reaccione con el aceite
	Temperatura	65°C	
	Metanol	125 ml	
	NaOH	4 g	
	Agitación	1000 RPM	
	Tiempo	60 min	

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Para la preparación de la muestra D se tomará como variación el parámetro del tiempo de reacción ya que su incremento mejora la conversión del aceite a biodiesel, por tanto, el rendimiento es mayor y se garantiza que la reacción de transesterificación se complete y obtenga un biodiesel de mayor calidad. En la tabla 9 se observa la modificación realizada. Se observó una mejora en las características fisicoquímicas del biodiesel obtenido con un mayor tiempo de reacción.

Tabla 9. Parámetros operacionales muestra D

Muestra	Parámetro	Valor	Observaciones
D	Aceite	500 ml	Mayor tiempo de reacción, mejora el rendimiento y formación de las cadenas estéricas
	Temperatura	65°C	
	Metanol	125 ml	
	NaOH	4 g	
	Agitación	600 RPM	
	Tiempo	90 min	

Fuente: Elaboración propia, 2024.

La finalidad de la investigación es determinar la estabilidad oxidativa del biodiesel según la variación de parámetros y antigüedad de la materia prima, por tanto, se usa de aceite de soja con antigüedades diferentes, 15 y 60 días, las cuales serán analizadas también según la variación de parámetros que se estableció anteriormente. Para un mejor manejo de las muestras se tiene el siguiente detalle de denominación en la tabla 10.

Tabla 10. Denominación muestras

Muestra
A15 – A60
B15 – B60
C15 – C60
D15 – D60

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Todas las muestras obtenidas con sus respectivas variaciones en el proceso de obtención fueron sometidas a análisis fisicoquímico de sus propiedades para verificar que se encuentren dentro de los parámetros de calidad establecidos por la norma.

Importante recordar que para todas las pruebas se tomó 500 ml de aceite de soya como materia prima y volumen inicial.

Tabla 11. Rendimiento del proceso de transesterificación con modificación de parámetros operacionales

Muestra	Según norma (sin variación)		Variación de parámetros		Observaciones
	VOLUMEN	RENDIMIENTO	VOLUMEN	RENDIMIENTO	
A15	450	90	460	92	TEMPERATURA
A60	440	88	450	90	
B15	450	90	440	88	METANOL
B60	445	89	430	86	
C15	455	91	465	93	AGITACION
C60	440	88	450	90	
D15	440	88	455	91	TIEMPO
D60	440	88	445	89	

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Observando los resultados obtenidos en la tabla 11, las muestras donde se aplicó la variación de temperatura, velocidad de agitación y tiempo, tuvieron un incremento entre 2 y 3 % en cuanto a su rendimiento, sin embargo, la muestra con variación de volumen de metanol tuvo un decrecimiento del 2%, pudiendo concluir que esta no debe ser modificada a pesar de que la teoría indica lo contrario.

Según teoría, mediante el proceso de transesterificación catalítica, podemos obtener rendimientos mayores al 85%, tomando en cuenta el origen de la materia prima y la técnica aplicada. Algo que se comprobó con los ensayos realizados ya que en todos los casos se superó el 86% a pesar de las modificaciones aplicadas en el proceso.

4.2.4. Análisis fisicoquímico del biodiesel

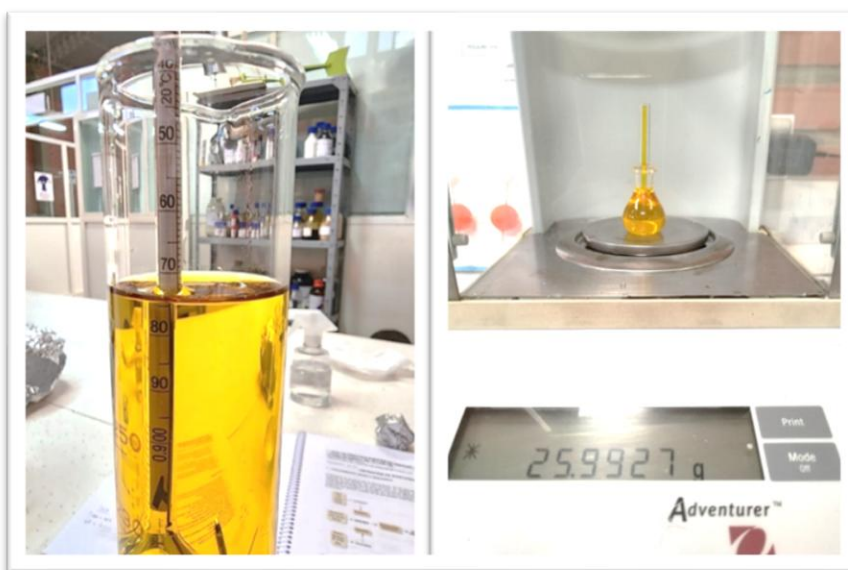
A continuación, se realizaron ensayos de laboratorio para determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de biodiesel obtenido y así corroborar que todas cumplan con los parámetros mínimos y se encuentren dentro la norma.

a) Densidad

Para la medición de la densidad se aplicaron dos métodos, densímetro y picnómetro como se observa en la figura 8. Según norma la densidad debe estar entre 0.73 y 0.90 g/cm³ a 15°C.

Importante aclarar que, para las pruebas se utilizó balanza analítica y densímetros graduados bajo norma ASTM.

Figura 8. Medición de la densidad del biodiesel



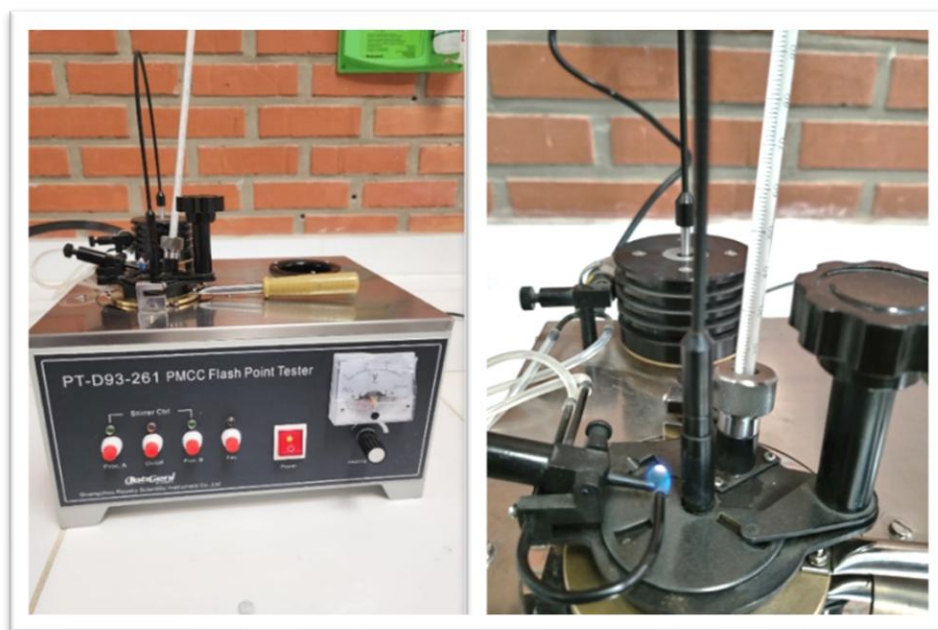
Fuente: Elaboración propia, 2024.

b) Punto de inflamación (Flash point)

Para la medición del punto de inflamación del biodiesel se utilizó el equipo Pensky de copa abierta como se ve en la figura 9. Según norma el límite es de 180°C.

El equipo Pensky fue previamente calibrado con muestras de Diesel puro.

Figura 9. Medición del punto de inflamación del biodiesel

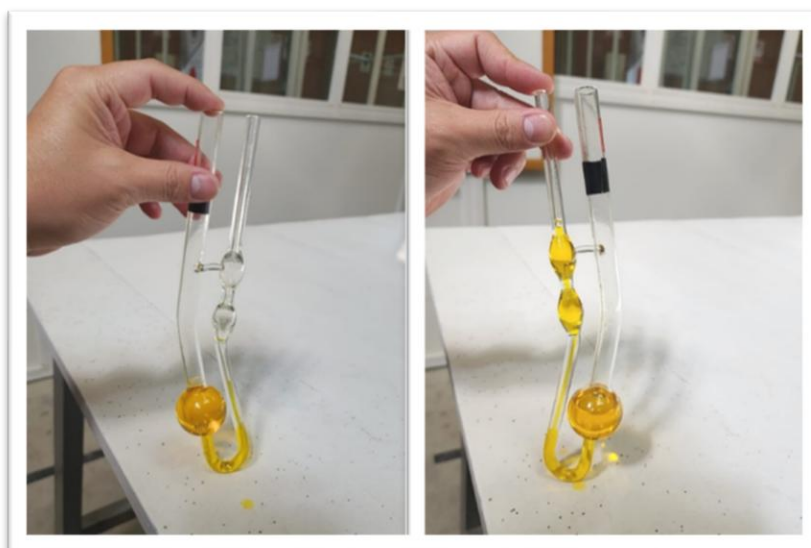


Fuente: Elaboración propia, 2024.

c) Viscosidad

Para la medición de la viscosidad se utilizó el viscosímetro de Ostwald como se observa en la figura 10. Según norma los valores deben estar entre 4.0 a 6.0 mm²/seg a 40°C.

Figura 10. Medición de la viscosidad del biodiesel



Fuente: Elaboración propia, 2024.

d) Medición de pH

Para la medición del pH, se utilizó el phmetro digital y papel pH como se observa en la figura 11. Según norma el pH debe estar entre 6 y 8. El equipo fue calibrado con agua destilada.

Figura 11. Medición del PH del biodiesel



Fuente: Elaboración propia, 2024.

e) Humedad

Para la determinación de la humedad presente en el biodiesel se aplicó el método de titulación Karl Fischer como se observa en la figura 12. Según norma los valores de humedad no deben sobrepasar los 0.05% o 500 ppm.

Figura 12. Medición humedad del biodiesel



Fuente: Elaboración propia, 2024.

Los resultados obtenidos de densidad, punto de inflamación, viscosidad, pH y humedad de las muestras de biodiesel se presentan a continuación en la tabla 12

Tabla 12. Resultados del análisis fisicoquímico al biodiesel

Resultados obtenidos del análisis biodiesel					
Muestra	Densidad	Punto de inflamación °C	Viscosidad mm2/seg	pH	Humedad %
A15	0.73	120	4.2	7.5	0.065
A60	0.74	120	4.2	7.5	0.05
B15	0.78	120	4.1	8	0.05
B60	0.7	120	4	8	0.08
C15	0.77	120	4.3	7	0.06
C60	0.74	120	4.2	7	0.05
D15	0.75	160	4.7	7.5	0.06
D60	0.78	140	4.5	7	0.06

Fuente: elaboración propia, 2024.

Una vez realizadas las distintas pruebas conforme a la normativa específica correspondiente, se procedió a comparar los resultados obtenidos. Todas las propiedades medidas se encontraron dentro de los parámetros establecidos por las normas ASTM D6751 y EN 14214 (ver Anexo 1), con la excepción del contenido de humedad, que en varios casos superó el límite permitido. Este resultado puede atribuirse al proceso de lavado del biodiesel, el cual se realiza con agua destilada, y cuya eliminación se lleva a cabo por evaporación mediante calentamiento, un método que no garantiza la completa remoción de la humedad residual. Además, factores externos y condiciones de almacenamiento de las muestras podrían haber contribuido a este exceso de humedad.

4.2.5. Determinación de la estabilidad oxidativa mediante método de peróxidos

Se realizaron pruebas de índice de peróxidos a las muestras de biodiesel una vez corroborado los buenos resultados obtenidos en cuanto a rendimiento y propiedades fisicoquímicas. Para determinar la estabilidad oxidativa de estos, se analizaron muestras a los 1, 10 y 20 días después de la producción, solamente a las muestras A15, B15, C15, D15, esto debido a que, según lo

analizado, son los que obtuvieron mejor rendimiento y calidad. Para validar la hipótesis, se aplicó la prueba a las muestras A60, es decir la obtenida de aceite con mayor tiempo de almacenamiento.

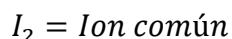
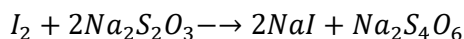
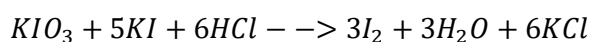
El índice de peróxidos se define como los miliequivalentes (mEq) de peróxido por kilogramo de muestra. Este análisis se fundamenta en la capacidad que tiene el oxígeno activo de oxidar el yoduro potásico y liberar yodo, que se valora con tiosulfato empleando una disolución de almidón como indicador.

La determinación del índice de peróxidos parte de la suposición de que los compuestos que reaccionan en las condiciones de la prueba son peróxidos o productos similares de lípidos oxidados, y su análisis tiene lugar por volumetría de oxidación-reducción. Este índice mide el grado de oxidación primaria de una grasa y puede ser empleado para establecer el estado de conservación de esta.

Para mejor entendimiento de las muestras de biodiesel analizadas a partir de este punto, las denominaremos con la letra B antes de la muestra

a) Para la normalización del tiosulfato de sodio:

- Pesar aproximadamente 0,5 g de muestra en Erlenmeyer de 250 ml
- Adicionar 25 ml de la mezcla ácido acético-cloroformo (3:2) (v/v). Agitar hasta disolver.
- Adicionar 1 ml de solución saturada de yoduro de potasio
- Agitar y dejar en reposo 1 min
- Agregar 100 ml de agua destilada y agitar vigorosamente
- Añadir entre 4 ml de solución de almidón al 1%
- Titular con tiosulfato de sodio (0,1 N) hasta que el color azul desaparezca
- Realizar una prueba en blanco para el patrón



Según la técnica realizada se obtuvieron los volúmenes utilizados de tiosulfato en la titulación para cada muestra que se observan en la tabla 13 a continuación.

Tabla 13. Volúmenes de titulación con tiosulfato

Muestra	Volumen tiosulfato (ml)	Muestra	Volumen tiosulfato (ml)
B.A1	69.8	B.A1-60	65.3
B.A10	68.3	B.A10-60	64.1
B.A20	66.7	B.A20-60	62.9
B.B1	69.9		
B.B10	68.9		
B.B20	67.5		
B.C1	69.5		
B.C10	68.1		
B.C20	66.9		
B.D1	69.7		
B.D10	68.4		
B.D20	67.1		

Fuente: elaboración propia, 2024.

b) Para determinar el índice de peróxidos, realizamos los siguientes cálculos:

Fórmula general para determinación de Índice de Peróxidos:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(Y - X) * N * 1000}{m}$$

Donde:

X = ml de tiosulfato gastados en la titulación de la muestra.

Y = ml de tiosulfato gastados en la titulación del testigo.

N = Normalidad de la solución del tiosulfato de sodio.

m = muestra en gramos.

Y = 71,3 ml Para Biodiesel que fue determinado por la titulación testigo y será constante

Para la muestra B.A, se pesó 5 g de biodiesel.

- Muestra B.A1:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 69,8 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 30 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.A10:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 68,3 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 60 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.A20:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 66,7 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 92 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

Para la muestra B.B, se pesó 5 g de biodiesel.

- Muestra B.B1:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 69,9 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 28 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.B10:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 68,9 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 48 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.B20:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 67,5 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 76 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

Para la muestra B.C, se pesó 5 g de biodiesel.

- Muestra B.C1:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 69,5 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 36 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.C10:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 68,1 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 64 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.C20:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 66,9 \text{ ml}) * (0.1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 88 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

Para la muestra B.D, se pesó 5 g de biodiesel.

- Muestra B.D1:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 69,7 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 32 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.D10:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 68,4 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 58 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.D20:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 67,1 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 84 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

Para la muestra B.A-60, se pesó 5 g de biodiesel.

- Muestra B.A1-60:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 65,3 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 120 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.A10-60:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 64,1 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 144 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

- Muestra B.A20-60:

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{(71,30 \text{ ml} - 62,9 \text{ ml}) * (0,1N) * 1000}{5 \text{ g}}$$

$$\text{Índice de peroxidos} = 168 \left[\frac{g \text{ I}}{1000 \text{ g}} \right]$$

Una vez realizado el procedimiento de índice de peróxidos a todas las muestras, podemos observar los resultados obtenidos en la tabla 14 a continuación.

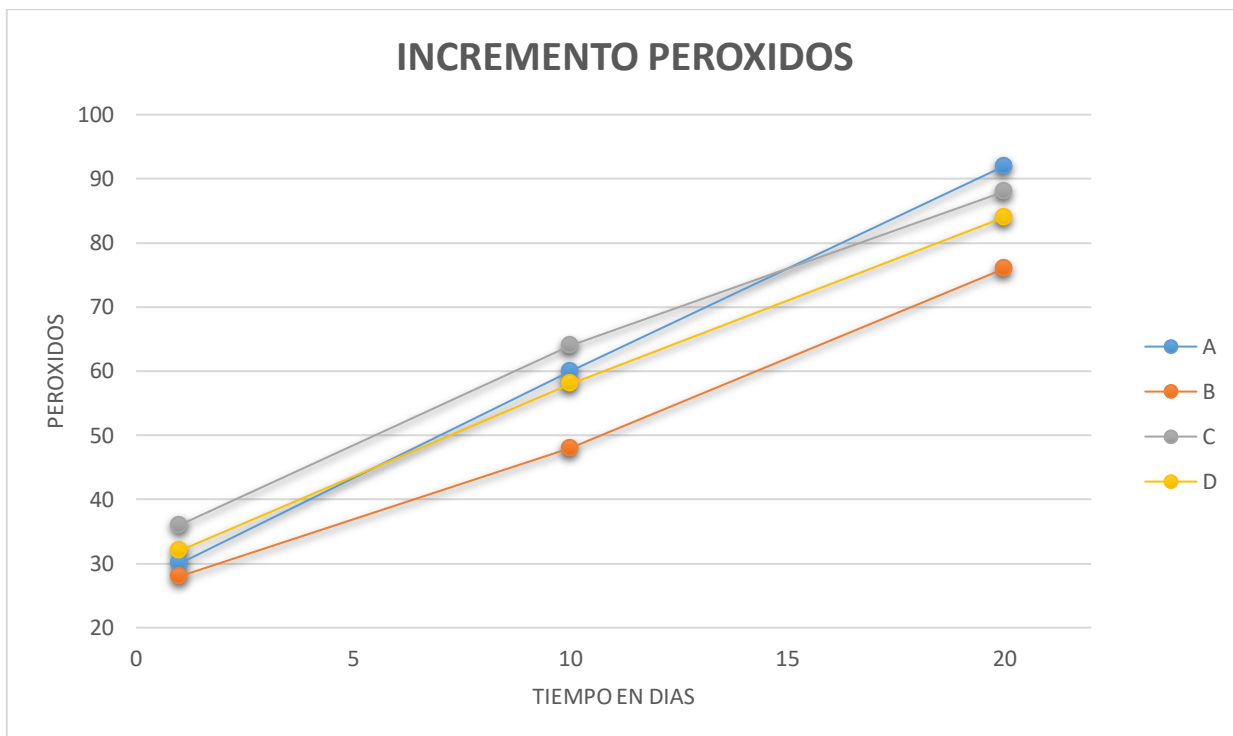
Tabla 14. Formación de peróxidos en el biodiesel

Muestra	Peróxidos	Muestra	Peróxidos
B.A1	30	B.A1-60	120
B.A10	60	B.A10-60	144
B.A20	92	B.A20-60	168
B.B1	28		
B.B10	48		
B.B20	76		
B.C1	36		
B.C10	64		
B.C20	88		
B.D1	32		
B.D10	58		
B.D20	84		

Fuente: Elaboración propia, 2024.

Se observa que en todas las muestras existe un incremento en la concentración de peróxidos en la composición del biodiesel con relación al tiempo de almacenamiento de forma lineal

Figura 13. Gráfica de incremento de peróxidos en el tiempo



Fuente: Elaboración propia, 2024.

En la figura 13 podemos observar de manera grafica el crecimiento lineal de la formación de peróxidos en el biodiesel con el tiempo, desde el día 1 al 20.

Las pruebas realizadas a las muestras B.A-60 indican valores muy elevados en la formación de peróxidos, superando por mucho los rangos obtenidos de las muestras de aceites con menor tiempo de almacenamiento. Esta diferencia indica una alta tendencia a la degradación del biodiésel con el incremento del tiempo de almacenamiento de la materia prima. Debido a estos resultados y a la tendencia negativa observada, se decidió no continuar con el análisis de las demás muestras de biodiésel obtenidas de aceites con antigüedad de 60 días, ya que se predijeron comportamientos similares o incluso peores.

Asimismo, no se realizaron ensayos a las muestras de biodiesel almacenados por periodos superiores a 30 días, ya que los mismos mostraron un estado avanzado de descomposición, acompañado de una clara separación de fases. Esta degradación era fácilmente identificable a simple vista, lo cual indicaba una pérdida total de las propiedades fisicoquímicas del biocombustible.

Como ejemplo, en la figura 14 se presentan dos muestras de biodiésel obtenidas a partir de aceites con 1 y 20 días de almacenamiento, respectivamente. Se puede observar, de izquierda a derecha, un cambio evidente en la coloración, la muestra de mayor antigüedad presenta un tono más oscuro, lo cual es indicativo de un mayor grado de oxidación. Cabe destacar que ambas muestras fueron almacenadas bajo las mismas condiciones controladas, en un área confinada, sin exposición a la humedad ni a la luz solar, lo que refuerza la conclusión de que la estabilidad del aceite disminuye de forma considerable con el tiempo, incluso bajo condiciones óptimas de conservación.

Figura 14. Muestras de biodiesel con diferente antigüedad



Fuente: Elaboración propia, 2024.

4.3. Resultados

- Para producir biodiésel, es fundamental evaluar la calidad del aceite utilizado como materia prima. Las normativas ASTM y EN, establecen los requisitos que debe cumplir un aceite vegetal para ser apto en la elaboración de biocombustibles, considerando también su disponibilidad y uso actual que recibe. En este estudio, el aceite crudo de soya empleado satisface los requisitos de calidad para la producción de biodiésel. Con la finalidad de optimizar el proceso de obtención de biodiesel, se han realizado diversos ensayos donde se aplican variaciones en los tiempos y temperaturas durante la reacción de transesterificación. También cambios en las concentraciones y tipos de catalizadores, uso de diferentes tipos de alcoholes y relaciones molares, incluido la interacción entre todos estos factores. Presentándose así un combustible alternativo a los fósiles con mejoras en las emisiones reduciendo así el impacto ambiental.

- Los rendimientos obtenidos del proceso de transesterificación (ver tabla 11), se encuentran entre un 88 y 91%. En los ensayos aplicados a las muestras A, C y D, donde se aplicaron las diferentes modificaciones a los parámetros operacionales, se puede observar un mayor rendimiento. Se ajustaron valores de temperatura, velocidad de agitación y tiempo de reacción, teniendo como resultado incrementos en el rendimiento entre un 2 a 3% en comparación a los resultados iniciales siguiendo la normativa.

Se observó también que los rendimientos con o sin modificación de los parámetros operativos, fueron mayores en las muestras de aceite que tenían 15 días de antigüedad. Se puede atribuir a que sus cadenas lipídicas y triglicéridos se encuentran sin alteraciones significativas producto de un corto tiempo de almacenamiento. En cambio, los aceites almacenados por 60 días mostraron menor eficiencia en la transesterificación a pesar de que fueron sometidos al mismo proceso general de reacción y estuvieron almacenados en lugares, frescos, secos, poco iluminados y sellados herméticamente.

El procedimiento de transesterificación y obtención de biodiesel, no solo se basa en el rendimiento, sino también en la calidad del producto. Las normas ASTM D6751 y EN14214 definen que el biocombustible debe cumplir con requisitos mínimos tanto físicos como químicos para su comercialización y aplicación correcta.

- El análisis fisicoquímico aplicado al biodiesel producido por transesterificación en cuanto a densidad, punto de inflamación, viscosidad, pH, humedad, y otros, permitió evaluar la calidad del producto final contrastado con las normas ASTM D6751 y EN 14214.

Los resultados del análisis desarrollado fueron satisfactorios, demostrando así que el biodiesel tiene características adecuadas para usarse como combustible alternativo en motores diésel. La densidad, por ejemplo, fue de 0.75 g/cm^3 , un valor que va con las especificaciones técnicas adecuadas para un buen funcionamiento y combustión en motores diésel convencionales. La viscosidad fue de $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$, que asegura una buena fluidez en las líneas de combustible y lubricación en las partes móviles favoreciendo también la atomización en la cámara de combustión.

El pH del biodiésel se encuentra entre 7 y 8, neutro en promedio. Que se puede interpretar como una presencia mínima de ácidos grasos libres que posteriormente se transforman en peróxidos, por tanto, se garantiza una buena durabilidad y baja corrosión de los elementos metálicos con los que el biocombustible entra en contacto.

El punto de inflamación medido en condiciones establecidas por el equipo utilizado alcanzó los 120°C . Esto apunta a un alto nivel de seguridad en su manipulación y almacenamiento, disminuyendo riesgos de inflamación temprana en comparación con el diésel fósil y otros combustibles volátiles.

Los niveles de humedad se mantuvieron en límites aceptables. Fortaleciendo así la teoría de buena estabilidad y calidad del biocombustible con el pasar del tiempo.

Todos estos resultados demostraron que el biodiésel producido cumple con los requisitos de calidad necesarios, para su comercialización y uso. Concluyendo así que el proceso de transesterificación empleado es adecuado y seguro para su aplicación a mayor escala, considerando siempre la fuente y calidad de la materia prima.

La normativa establece límites específicos que debe cumplir el biodiésel elaborado, sin embargo, solo aplicable al tipo B100, o sea, biodiésel puro. Aunque, esta concentración normalmente no se la emplea, es decir que generalmente es mezclado en concentraciones que varían entre un 5 a un 20% dependiendo la normativa interna de cada país o región, debido a que los motores convencionales diésel, no están diseñados para funcionar con un 100% de biodiésel.

Esta mezcla reduce la pérdida de potencia asociada al biodiesel, aprovecha también los aditivos que contiene el diésel fósil, estabiliza el biocombustible en su almacenamiento, reduce la oxidación y formación de depósitos que generan obstrucciones en los sistemas de inyección.

Por estas razones, el biodiesel es considerado más como un aditivo y no como combustible, debido a que no se lo emplea en forma pura. En resumen, con las mezclas en baja proporción se aprovechan todas las propiedades del diésel fósil, garantizando así el correcto funcionamiento en los motores con el beneficio de una reducción directa en las emisiones de gases de efecto invernadero.

- Para poder establecer la resistencia del biodiésel a degradarse durante su almacenamiento y uso, es básico evaluar su estabilidad oxidativa. El método de peróxidos fue aplicado como técnica principal para determinar la formación de compuestos oxidados primarios, que hizo posible calcular el nivel de degradación del biodiésel ante procesos de autooxidación provocados por la exposición a la luz, temperatura y oxígeno.

Las muestras B.A1, B.B1, B.C1 y B.D1, de un día de antigüedad, tuvieron índices de peróxidos que se hallaron dentro de los límites permisibles según lo determinado por normas internacionales y literatura científica especializada, lo cual señala una estabilidad oxidativa adecuada del biodiésel analizado.

Los valores obtenidos en las otras muestras de 10 y 20 días de la producción del biodiésel fueron elevados, mostrando una concentración alta de peróxidos, que son los principales productos de la oxidación lipídica. Este resultado indica que el biodiésel recién producido tiene muy buena calidad, pero después de diez días de almacenamiento es más probable que se generen residuos o depósitos capaces de bloquear filtros y deteriorar el motor.

Es importante tener en cuenta que las muestras de biodiésel analizadas fueron obtenidas de aceites con una antigüedad de 15 días. El desempeño de estas muestras durante el proceso de obtención fue mayor, y sus propiedades fisicoquímicas se encuentran dentro de los límites fijados por la normativa.

Se observó que el contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite tiene una relación muy estrecha con la estabilidad oxidativa del biodiésel. En específico, un aumento en la proporción de ácidos grasos insaturados, como el ácido linoleico o el linolénico, puede aumentar la vulnerabilidad del biodiésel a la oxidación. No obstante, en esta ocasión, el perfil de ácidos grasos del aceite

empleado y las condiciones controladas durante la elaboración y conservación del biodiésel ayudaron a conservar un bajo nivel de peróxidos en el biodiesel recién obtenido.

Importante resaltar que la estabilidad del producto final fue favorecida por la correcta eliminación de impurezas durante el proceso de purificación después de la transesterificación, así como por la mínima humedad residual y la ausencia de contaminantes metálicos que normalmente se encuentran en los aceites de distintos orígenes.

- Se determinó mediante el análisis comparativo de la estabilidad oxidativa, que la calidad del biodiésel obtenido a partir de aceite de soya con diversos periodos de almacenamiento se ve muy afectada por la antigüedad de la materia prima. Se empleó el método de peróxidos para determinar la existencia de compuestos oxidados primarios en aceites que habían sido almacenados durante 15 y 60 días antes de su utilización en la transesterificación.

Los resultados obtenidos demostraron que el biodiésel, almacenado durante 10 días y elaborado con aceite de soya de quince días, mostró un nivel de peróxidos significativamente inferior, lo cual evidencia una estabilidad oxidativa superior. Esto ocurre porque, en aceites más frescos, las cadenas de triglicéridos y ácidos grasos no han estado expuestas por mucho tiempo al oxígeno, luz o temperatura, condiciones que aceleran su oxidación natural.

Por el contrario, el biodiésel que se obtuvo de aceite con 60 días de almacenamiento presentó un aumento notable en el índice de peróxidos, lo que indica una estabilidad inferior ante la oxidación. Esta diferencia indica que el aceite experimenta una oxidación gradual con el tiempo, incluso antes de la transesterificación lo que significa una mayor susceptibilidad del biodiésel a degradarse durante el almacenamiento y uso.

La estabilidad oxidativa del biodiésel se ve afectada directamente por el tiempo de antigüedad del aceite de soya que se emplea como materia prima. Para obtener un biocombustible más duradero y estable, es mejor utilizar aceites más frescos. Por otro lado, los aceites viejos necesitan un manejo más cuidadoso, lo que puede incluir etapas de pretratamiento o la incorporación de antioxidantes para proteger la calidad del biodiésel final.

El biodiésel obtenido de aceite de soya, desde el punto de vista de las energías renovables, se considera un paso importante en la transición energética boliviana, ya que ayuda a diversificar la matriz energética y a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI).

La densidad energética del biodiesel es mayor comparada con otros biocombustibles líquidos: 37 MJ/kg, a diferencia de los 27 MJ/kg del etanol, lo que lo hace más eficiente para el transporte pesado y maquinaria agrícola. Además, emite hasta un 70% menos de CO₂ que el diésel fósil, en cambio, el bioetanol consigue una reducción cercana al 50-60%.

En comparación con el biogás, el biodiésel presenta una gran ventaja logística, ya que se puede almacenar y transportar de manera sencilla usando la infraestructura de hidrocarburos líquidos ya existente, es decir cisternas y ductos. Sin embargo, el biogás tiene más posibilidades de reducir el metano en la atmósfera, sobre todo si se genera a partir de estiércol o residuos orgánicos urbanos. Considerando que ambos biocombustibles se generan a partir de biomasa deberían ser tomados como complementarios ya que el biodiesel está orientado al transporte y el biogás a la generación térmica y eléctrica, además que los residuos de uno pueden ser usados en el proceso de obtención del otro, generando así economía circular y disminución de la huella de carbono.

El análisis del ciclo de vida del biodiesel ha facilitado la identificación de sus efectos ambientales y huella de carbono. Por ejemplo, en el proceso agrícola de los elementos oleaginosos, se observa que el uso de fertilizantes como el Nitrógeno, es el que más aporta a las emisiones. En cambio, en la fase de procesamiento y transesterificación, el gasto energético y el uso de metanol son los principales aportantes. Sin embargo, en comparación con el proceso de obtención del diésel fósil, la disminución de las emisiones CO₂ son de un 60 a 75%, siempre y cuando se optimice todo el proceso desde lo agrícola a la química y refinación del biocombustible.

Tomando en cuenta la situación energética y económica actual que atraviesa el país, que importa más de un 80% del diésel fósil consumido internamente, la producción de biodiesel representaría una reducción en la dependencia de los combustibles extranjeros y los elevados costos asociados a la compra y subvención de estos.

El valor promedio de producción de biodiésel de soya a pequeña y mediana escala en Bolivia varía entre 0.90 y 1.10 USD/L según el precio del metanol y del aceite vegetal usado. Si bien este valor es más alto que el costo del diésel subvencionado en el mercado interno se puede equilibrar a través de políticas de estímulo fiscal como reducción de impuestos y créditos verdes que promuevan la sostenibilidad y eficiencia energética.

La producción y uso de biodiésel afecta directamente a alcanzar algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, en especial el ODS 7 (energía asequible y no contaminante), ODS 9 (industria, innovación e infraestructura) y ODS 13 (acción climática). El uso del aceite de soya como materia prima, impulsa la creación de cadenas agroindustriales, generación de empleo, soberanía energética e innovación tecnológica hacia procesos productivos más limpios.

Un paso importante para fortalecer este sector es la creación de políticas energéticas en biocombustibles, por ejemplo, los programas actuales para la mezcla de biodiesel con diésel fósil, el cual debería ser progresivo como lo aplican otros países de la región, es decir incrementar las proporciones de mezcla (B5, B10, etc.) a medida que el parque automotor se prepare y se tengan informes pormenorizados del rendimiento de estas mezclas para considerar su incremento. No obstante, es necesario promover y fortalecer la infraestructura para el control de calidad, centros y laboratorios de investigación sobre biocombustibles y sistemas de incentivos fiscales y ambientales, con el fin de asegurar la sostenibilidad económica del producto.

En Bolivia, el biodiésel de soya no es solo una fuente renovable de energía que contamina menos, sino que representa una posibilidad estratégica para el inicio de una reestructuración del sector energético. Los hallazgos de este estudio muestran que el biodiésel boliviano obtenido de aceite de soya, tiene la capacidad de ser competitivo, económicamente sostenible y responsable con el medioambiente, siempre y cuando se implementen políticas de apoyo, programas para mejorar la tecnología y marcos regulatorios que estén alineados con la idea de una Bolivia más verde y capaz de generar su propia energía.

CAPITULO V
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. Mediante el proceso de transesterificación de aceite de soya crudo y en cumplimiento a las normas ASTM D6751 y EN14214, se obtuvo un biodiesel de buena calidad y rendimientos del 88 al 91%, valores mayores en comparación con otras materias primas. Comprobando también que la modificación de parámetros de operación, como la temperatura, agitación y tiempo de reacción influyeron de forma positiva en la calidad del producto, en contraparte, el exceso de metanol en la relación calculada actúa en forma negativa.
2. Se logró comprobar las propiedades fisicoquímicas del biodiesel obtenido, concluyendo que son adecuadas para el uso como combustible o mezcla con diésel fósil, ya que los valores como el pH, punto de inflamación, contenidos de humedad, densidad y viscosidad, se encuentran dentro de los rangos en la normativa específica, lo que garantiza el buen funcionamiento y eficiencia al momento de uso en los motores diésel, así como la seguridad en el almacenamiento y sistemas de distribución.
3. La aplicación del método de peróxidos en aceites para la determinación de la estabilidad oxidativa del biodiesel, demostró que el producto obtenido presenta una buena resistencia a la oxidación, sin embargo, a partir del décimo día de almacenamiento en condiciones normales, se identificó un incremento considerable en la formación de peróxidos, debido a la interacción con el oxígeno del aire, la radiación solar y temperatura ambiente, indicándonos así una gran degradación con el paso del tiempo en almacenamiento.
4. La selección de la materia prima y su antigüedad, influyen directamente en la estabilidad oxidativa del biodiesel. El aceite de soya con 15 días de antigüedad generó un biodiesel más estable, en cambio del aceite de 60 días se obtuvo un biodiesel con mayor contenido de peróxidos, evidenciando así una oxidación acelerada desde el primer día de producido, reduciendo su calidad y resistencia en el almacenamiento.
5. La correcta aplicación de la normativa, condiciones de producción controladas y adecuado manejo del producto obtenido, mejoraron las capacidades del biodiesel con respecto a la oxidación y estabilidad en sus etapas iniciales. Demostrando que factores como los contenidos de ácidos grasos insaturados, humedad e impurezas, afectan negativamente a la calidad y resistencia.

RECOMENDACIONES

1. Utilizar aceites vegetales frescos en la producción de biodiésel, preferentemente con menos de 15 días de almacenamiento, para así maximizar su estabilidad oxidativa y asegurar una mayor vida útil del biocombustible.
2. Controlar y evitar el uso excesivo de metanol en la relación molar con el aceite, ya que esto puede afectar negativamente el rendimiento del proceso de transesterificación. Se sugiere mantener proporciones óptimas y bien controladas, las cuales varían según el tipo de materia prima.
3. Incorporar antioxidantes naturales o sintéticos en el biodiésel producido, con mayor prioridad cuando se utilicen materias primas envejecidas, para así retrasar el proceso de oxidación y mejorar la estabilidad durante el almacenamiento prolongado.
4. Realizar controles de calidad periódicos, incluyendo análisis de índice de peróxidos, en biodiésel almacenado por más de una semana, para evaluar su estado y prevenir su uso, ya que llegaría a dañar componentes del motor en caso de que se encuentre degradado.
5. Optimizar las condiciones operativas del proceso de transesterificación, tales como la temperatura, el tiempo de reacción y la velocidad de agitación, de manera que se mejore la eficiencia del proceso sin comprometer la calidad del producto final.
6. Mantener los volúmenes máximos en la mezcla del biodiesel en 20% (B20) con el Diesel fósil, para así aprovechar su estabilidad, sus aditivos y propiedades químicas bien definidas y no tener problemas en tiempos prolongados de almacenamiento.
7. Promover investigaciones futuras enfocadas en la materia prima y comparación entre diferentes tipos de aceites vegetales, así como en el desarrollo de técnicas para estabilizar el biodiésel, que permitan ampliar su aplicabilidad y vida útil sin los problemas asociados a la oxidación.

BIBLIOGRAFÍA

- Alleman, T. L., McCormick, R. L., Christensen, E. D., Fioroni, G., Moriart, K., & Yanowitz, J. (2016). *Biodiesel Handling and Use Guide (Fifth Edition)*. 72.
- Alvarez, J. A. A. (2013). *Obtención de biodiesel a partir de aceites usados en casa habitación de la comunidad del Refugio*.
- Anwar, A., & Garforth, A. (2016). Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. *Fuel*, 173, 189–208. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.050>
- Bouaid, A., Martinez, M., & Aracil, J. (2009). Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: Oxidation stability study. *Bioresource Technology*, 100(7), 2234–2239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.10.045>
- Castellar Ortega, G. C., Angulo Mercado, E. R., & Cardozo Arrieta, B. M. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12(2), 90. <https://doi.org/10.15665/rp.v12i2.293>
- Dahman, Y., Syed, K., Begum, S., Roy, P., & Mohtasebi, B. (2019). Biofuels. In *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy* (pp. 277–325). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00014-X>
- Dwivedi, G., & Sharma, M. P. (2013). *Cold Flow Behaviour of Biodiesel-A Review*. 3(4), 11.
- Giraldo, S. Y., Rios, L. A., & Suárez, N. (2013). Comparison of glycerol ketals, glycerol acetates and branched alcohol-derived fatty esters as cold-flow improvers for palm biodiesel. *Fuel*, 108, 709–714. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.039>
- Hamelinck, C. N., & Faaij, A. P. C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy*, 34(17), 3268–3283. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2005.06.012>
- Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., Smith, W. F., & Walker, T. (2011). Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3262–3266. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.020>
- Kumar, N. (2017). Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, 190, 328–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>
- Kusdiana, D., & Saka, S. (2004). Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 91(3), 289–295. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00201-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00201-3)
- Leung, D. Y. C., & Guo, Y. (2006). Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87(10), 883–890. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.003>
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1300–1311. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>

- Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., & Naik, S. N. (2006). Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 97(12), 1392–1397. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.003>
- Monirul, I. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Zulkifli, N. W. M., Rashedul, H. K., Rashed, M. M., Imdadul, H. K., & Mosarof, M. H. (2015). A comprehensive review on biodiesel cold flow properties and oxidation stability along with their improvement processes. *RSC Advances*, 5(105), 86631–86655. <https://doi.org/10.1039/C5RA09555G>
- Pereyra-Irujo, G. A., Izquierdo, N. G., Covi, M., Nolasco, S. M., Quiroz, F., & Aguirrezábal, L. A. N. (2009). Variability in sunflower oil quality for biodiesel production: A simulation study. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.07.007>
- Pérez, Á., Casas, A., Fernández, C. M., Ramos, M. J., & Rodríguez, L. (2010). Winterization of peanut biodiesel to improve the cold flow properties. *Bioresource Technology*, 101(19), 7375–7381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.063>
- Rashed, M. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Rashedul, H. K., Ashraful, A. M., Shancita, I., & Ruhul, A. M. (2015). Stability of biodiesel, its improvement and the effect of antioxidant treated blends on engine performance and emission. *RSC Advances*, 5(46), 36240–36261. <https://doi.org/10.1039/C4RA14977G>
- Sajjadi, B., Raman, A. A. A., & Arandiyani, H. (2016). A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 62–92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.035>
- Saluja, R. K., Kumar, V., & Sham, R. (2016). Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 866–881. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>
- Sharma, Y. C., Singh, B., & Upadhyay, S. N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87(12), 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>
- Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- Suwito, S., Dragone, G., Sulistyono, H., Murachman, B., Purwono, S., & Teixeira, J. (2012). Optimization of pretreatment of *Jatropha* oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 6(2), 210–215. <https://doi.org/10.1007/s11705-012-1282-5>

ANEXOS

Anexo 1

NORMA ASTM D6751

This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.



Designation: D6751 – 20

Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels¹

This standard is issued under the fixed designation D6751; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope*

1.1 This specification covers four grades of biodiesel (B100) for use as a blend component with middle distillate fuels. These grades are described as follows:

1.1.1 *Grade No. 1-B S15*—A special purpose biodiesel blendstock intended for use in middle distillate fuel applications which can be sensitive to the presence of partially reacted glycerides, including those applications requiring good low temperature operability, and also requiring a fuel blend component with 15 ppm sulfur (maximum).

1.1.2 *Grade No. 1-B S500*—A special purpose biodiesel blendstock intended for use in middle distillate fuel applications which can be sensitive to the presence of partially reacted glycerides, including those applications requiring good low temperature operability, and also requiring a fuel blend component with 500 ppm sulfur (maximum).

1.1.3 *Grade No. 2-B S15*—A general purpose biodiesel blendstock intended for use in middle distillate fuel applications that require a fuel blend component with 15 ppm sulfur (maximum).

1.1.4 *Grade No. 2-B S500*—A general purpose biodiesel blendstock intended for use in middle distillate fuel applications that require a fuel blend component with 500 ppm sulfur (maximum).

1.2 This specification prescribes the required properties of diesel fuels at the time and place of delivery. The specification requirements may be applied at other points in the production and distribution system when provided by agreement between the purchaser and the supplier.

1.3 Nothing in this specification shall preclude observance of federal, state, or local regulations which may be more restrictive.

NOTE 1—The generation and dissipation of static electricity can create problems in the handling of distillate fuel oils with which biodiesel may be blended. For more information on the subject, see Guide D4865.

¹ This specification is under the jurisdiction of ASTM Committee D02 on Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants and is the direct responsibility of Subcommittee D02.E0 on Burner, Diesel, Non-Aviation Gas Turbine, and Marine Fuels.

Current edition approved Jan. 1, 2020. Published February 2020. Originally approved in 1999 as PS 121 – 99. Adopted as a standard in 2002 as D6751 – 02. Last previous edition approved in 2019 as D6751 – 19. DOI: 10.1520/D6751-20.

1.4 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

1.5 *This international standard was developed in accordance with internationally recognized principles on standardization established in the Decision on Principles for the Development of International Standards, Guides and Recommendations issued by the World Trade Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards*.²

D93 Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester

D130 Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test

D189 Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products

D445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)

D524 Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products

D613 Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil

D664 Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

D874 Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives

D974 Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration

D975 Specification for Diesel Fuel

D976 Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels

D1160 Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure

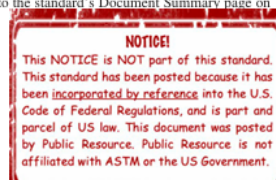
D1266 Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For Annual Book of ASTM Standards volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

*A Summary of Changes section appears at the end of this standard

Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States

REDACTED



Content by Optical Emission Spectral Analysis with Inductively Coupled Plasma (ICP OES)⁷

EN 15751 Automotive Fuels—Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Fuel and Blends with Diesel Fuel—Determination of Oxidation Stability by Accelerated Oxidation Method⁷

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 *biodiesel*, *n*—fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats, designated B100.

3.1.1.1 *Discussion*—*biodiesel*, as defined above, is registered with the U.S. EPA as a fuel and a fuel additive under Section 211(b) of the Clean Air Act (40 CFR Part 79). There is, however, other usage of the term *biodiesel* in the marketplace. Due to its EPA registration and the widespread commercial use of the term *biodiesel* in the U.S. marketplace, the term *biodiesel* will be maintained for this specification.

3.1.1.2 *Discussion*—*Biodiesel* is typically produced by a reaction of a vegetable oil or animal fat with an alcohol such as methanol or ethanol in the presence of a catalyst to yield mono-alkyl esters and glycerin, which is removed. The finished *biodiesel* derives approximately 10 % of its mass from the reacted alcohol. The alcohol used in the reaction may or may not come from renewable resources.

3.1.2 *biodiesel blend (BXX)*, *n*—blend of *biodiesel* fuel with diesel fuel oils.

3.1.2.1 *Discussion*—In the abbreviation BXX, the XX represents the volume percentage of *biodiesel* fuel in the blend.

3.1.3 *biodiesel fuel*, *n*—synonym for *biodiesel*.

3.1.4 *free glycerin*, *n*—a measure of the amount of glycerin remaining in the fuel.

3.1.5 *Grade S15 B100*, *n*—a grade of *biodiesel* meeting ASTM Specification D6751 and having a sulfur specification of 15 ppm maximum.

3.1.6 *Grade S500 B100*, *n*—a grade of *biodiesel* meeting ASTM Specification D6751 and having a sulfur specification of 500 ppm maximum.

3.1.7 *middle distillate fuel*, *n*—kerosines and gas oils boiling between approximately 150 °C and 400 °C at normal atmospheric pressure and having a closed-cup flash point above 38 °C.

3.1.8 *monoglyceride*, *n*—a partially reacted fat or oil molecule with one long chain alkyl ester group on a glycerin backbone.

3.1.9 *total glycerin*, *n*—the sum of the free glycerin and the glycerin portion of any unreacted or partially reacted oil or fat.

4. Requirements

4.1 The *biodiesel* specified shall be mono-alkyl esters of long chain fatty acids derived from vegetable oils and animal fats.

4.2 Unless otherwise specified, samples for analysis shall be taken by the procedure described in Practices D4057 or D4177.

4.3 The *biodiesel* specified shall conform to the detailed requirements shown in Table 1.

NOTE 2—A considerable amount of experience exists in the U.S. with a 20 % blend of *biodiesel*, primarily produced from soybean oil, with 80 % diesel fuel (B20). Experience with *biodiesel* produced from animal fat and other oils is similar. Experience with B20 and lower blends in other applications is not as prevalent. Although *biodiesel* (B100) can be used, blends of over 20 % *biodiesel* with diesel fuel (B20) should be evaluated on a case by case basis until further experience is available.

NOTE 3—The user should consult the equipment manufacturer or owner's manual regarding the suitability of using *biodiesel* or *biodiesel* blends in a particular engine or application.

5. Test Methods

5.1 The requirements enumerated in this specification shall be determined in accordance with the following methods.

5.1.1 *Flash Point*—Test Methods D93, except where other methods are prescribed by law. Test Methods D3828 or D6450 can also be used. The precision and bias of Test Methods D3828 and D6450 with *biodiesel* is not known and is currently under investigation. Test Methods D93 shall be the referee method.

5.1.2 *Water and Sediment*—Test Method D2709. Test Method D1796 may also be used. Test Method D2709 shall be the referee method. The precision and bias of these test methods with *biodiesel* is not known and is currently under investigation.

5.1.3 *Viscosity*—Test Methods D445, D7042, or D7945 may be used with the same limits. Bias-corrected results from Test Method D7042 shall be reported as “Predicted D445.” Use bias correction for *biodiesel* fuel according the Precision and Bias section of Test Method D7042. In case of dispute, Test Method D445 shall be used as the referee test method.

5.1.4 *Monoglycerides*—Test Method D6584, Test Method EN 14105, and AOCS Standard Procedure Ck 2-09 may be used. Test Method D6584 shall be the referee test method.

5.1.5 *Sulfated Ash*—Test Method D874.

5.1.6 *Oxidation Stability*—Test Method EN 15751. Test Method EN 14112 may also be used. See X1.19.1 for further information. Test Method EN 15751 shall be the referee test method.

5.1.7 *Sulfur*—Test Method D5453. Test Method D7039 may also be used. Other test methods may also be suitable for determining up to 0.05 % (500 ppm) sulfur in *biodiesel* fuels such as Test Methods D1266, D2622, D3120 and D4294 but may provide falsely high results (see X1.5) although their precision and bias with *biodiesel* is unknown. Test Method D5453 shall be the referee test method.

5.1.8 *Corrosion*—Test Method D130, 3 h test at 50 °C.

5.1.9 *Cetane Number*—Test Method D613. Test Method D6890, D7668 (see Note 4), or D8183 (Note 5) may also be used. In case of dispute, Test Method D613 shall be the referee method.

NOTE 4—Precision from Test Method D7668 were obtained from results produced by laboratories using externally obtained pre-blended calibration reference material.

TABLE 1 Detailed Requirements for Biodiesel (B100) Blend Stocks

Property	Test Method ^A	Grade No. 1-B			Grade No. 2-B		
		S15	S500	(500)	S15	(15)	S500
Sulfur, ^B % mass (ppm), max	D5453	0.0015	0.05	0.0015 (500)	0.0015 (15)	0.05 (500)	0.05 (500)
Cold soak filterability, seconds, max	D7501	200	200	200	360 ^C	360 ^C	360 ^C
Monoglyceride content, % mass, max	D6584	0.40	0.40	0.40	...	...	...
Requirements for All Grades							
Calcium and Magnesium, combined, ppm (µg/g), max	EN 14538	5	5	5	5	5	5
Flash point (closed cup), °C, min	D93	93	93	93	93	93	93
Alcohol content							
One of the following shall be met:							
1. Methanol content, mass %, max	EN 14110	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
2. Flash point, °C, min	D93	130	130	130	130	130	130
Water and sediment, % volume, max	D2709	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
Kinematic viscosity, ^D mm ² /s, 40 °C	D445	1.9-6.0	1.9-6.0	1.9-6.0	1.9-6.0	1.9-6.0	1.9-6.0
Sulfated ash, % mass, max	D874	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Copper strip corrosion, max	D130	No. 3	No. 3	No. 3	No. 3	No. 3	No. 3
Cetane number, min	D613	47	47	47	47	47	47
Cloud point, ^E °C	D2500	Report	Report	Report	Report	Report	Report
Carbon residue, ^F % mass, max	D4530	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050
Acid number, mg KOH/g, max	D664	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Free glycerin, % mass, max	D6584	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Total glycerin, % mass, max	D6584	0.240	0.240	0.240	0.240	0.240	0.240
Phosphorus content, % mass, max	D4951	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Distillation temperature,	D1160	360	360	360	360	360	360
Atmospheric equivalent temperature,							
90 % recovered, °C, max		5	5	5	5	5	5
Sodium and Potassium, combined, ppm (µg/g), max	EN 14538	3	3	3	3	3	3
Oxidation stability, hours, min	EN 15751	3	3	3	3	3	3

^A The test methods indicated are the approved referee methods. Other acceptable methods are indicated in 5.1.^B Other sulfur limits may apply in selected areas in the United States and in other countries.^C For additional cold weather considerations, see Appendix X3.^D See X1.3.1. The 6.0 mm²/s upper viscosity limit is higher than petroleum based diesel fuel and should be taken into consideration when blending.^E The cloud point of biodiesel is generally higher than petroleum based diesel fuel and should be taken into consideration when blending.^F Carbon residue shall be run on the 100 % sample (see 5.1.12).

Anexo 2

NORMA EN 14214

DIN EN 14214:2014-06
EN 14214:2012+A1:2014 (E)

Table 1 — Generally applicable requirements and test methods

Property	Unit	Limits		Test method ^a (See Clause 2)
		minimum	maximum	
FAME content	% (m/m)	96,5	—	EN 14103
Density at 15 °C ^b	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 ^c EN ISO 12185
Viscosity at 40 °C ^d	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Flash point ^e	°C	101	—	EN ISO 2719 ^{c, f} EN ISO 3679 ^g
Cetane number ^{e, h}	—	51,0	—	EN ISO 5165
Copper strip corrosion (3 h at 50 °C)	Rating	class 1		EN ISO 2160
Oxidation stability (at 110 °C)	h	8,0	—	EN 14112 ^c EN prEN 15751 ^(A1)
Acid value	mg KOH/g	—	0,50	EN 14104
Iodine value	g iodine/100 g	—	120	EN 14111 ^c EN 16300
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)	—	12,0	EN 14103
Polyunsaturated (≥4 double bonds) methyl esters	% (m/m)	—	1,00	EN 15779
Methanol content	% (m/m)	—	0,20	EN 14110
Monoglyceride content	% (m/m)	—	0,70 ⁱ	EN 14105
Diglyceride content	% (m/m)	—	0,20	EN 14105
Triglyceride content	% (m/m)	—	0,20	EN 14105
Free glycerol	% (m/m)	—	0,02	EN 14105 ^c EN 14106
Total glycerol	% (m/m)	—	0,25	EN 14105
Water content	mg/kg	—	500	EN ISO 12937
Total contamination	mg/kg	—	24	EN 12662 ^(A1) <i>deleted text</i> ^(A1)
Sulfated ash content	% (m/m)	—	0,02	ISO 3987
Sulfur content	mg/kg	—	10,0	EN ISO 20846 ^c EN ISO 20884 EN ISO 13032
Group I metals (Na+K) ^e	mg/kg	—	5,0 ^(A1) ^k ^(A1)	EN 14108 ^c EN 14109 EN 14538
Group II metals (Ca+Mg)	mg/kg	—	5,0	EN 14538
Phosphorus content	mg/kg	—	4,0 ^(A1) ⁱ ^(A1)	EN 14107 ^c ^(A1) EN 16294 ^(A1)
^a See 5.5.1.				
^b Density may be measured over a range of temperatures from 20 °C to 60 °C. Temperature correction shall be made according to the formula given in Annex B.				

Table A.1 — Precision data from interlaboratory test programme

Property	Unit	Test method	Precision equation (<i>R</i>)	Reproducibility at specification limit
FAME content	% (m/m)	EN 14103:2011	4,16	4,16
Density at 15 °C	kg/m ³	EN ISO 3675:1998	1,2	1,2
		EN ISO 12185:1996	0,5	0,5
Viscosity at 40 °C	mm ² /s	EN ISO 3104:1996	0,008 2 (X + 1)	
Flash point	°C	EN ISO 3679:2004	15	15
Cetane number		EN ISO 5165:1998	11,4 (<i>r</i> = 2,4)	11,4
			5,0 (<i>r</i> = 2,4)	5,0
Oxidation stability (at 110 °C)	h	prEN 15751:2012	0,190 38 X + 0,372 69	1,9
		EN 14112:2003	0,26 X + 0,23	2,3
Acid value	mg KOH/g	EN 14104:2003	0,06	0,06
Iodine value	g iodine/100g	EN 14111:2003	5	5
		EN 16300:2012	0,053 X + 1,121 6	7,5
Linolenic acid methyl ester	% (m/m)	EN 14103:2011	0,028 5 X + 0,387 2	0,7
Polyunsaturated methyl ester	% (m/m)	EN 15779:2009	0,27	0,27
Methanol content	% (m/m)	EN 14110:2003	0,221 X + 0,003	0,05
Monoglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,186 7 X + 0,065 4	0,20
Diglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,188 5 X + 0,028 9	0,07
Triglyceride content	% (m/m)	EN 14105:2011	0,318 X + 0,052	0,12
Free glycerol	% (m/m)	EN 14105:2011	0,183 3 X + 0,006 1	0,010
		EN 14106:2003	0,781 2 X + 0,003 2	0,019
Total glycerol	% (m/m)	EN 14105:2011	0,190 2 X + 0,011 5	0,059
Water content	mg/kg	EN ISO 12937:2000	6,877 X ^{0,5}	154
Total contamination	mg/kg	EN 12662:2013	0,164 4 X + 4,111 0	8,1
Sulfated ash content	% (m/m)	ISO 3987:2010	0,189 X ^{0,85}	0,007
Sulfur content	mg/kg	EN ISO 20846:2011	0,112 0 X + 1,12	2,2
		EN ISO 20884:2011	0,120 1 X + 1,9	3,1
		EN ISO 13032:2012	0,016 X + 3,70	3,9
Group I metals (Na + K)	mg/kg	EN 14108:2003	0,305 X + 1,980 (<i>r</i> = -0,017 X + 0,512)	3,5
		EN 14109:2003	0,305 X + 1,980 (<i>r</i> = -0,017 X + 0,512)	3,5
		EN 14538:2006	0,191 X + 0,941	1,9
Group II metals (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538:2006	0,149 X + 1,186	1,9
Phosphorus content	mg/kg	EN 14107:2003	0,192 X + 0,025	0,8
		EN 16294:2012	0,130 5 X + 0,931 6	1,5
Cloud point	°C	EN 23015:1994	4	
CFPP	°C	EN 116:1997	0,0485 X + 3,9735 (<i>r</i> = 1,227 5 - 0,011 4 X)	
		EN 16329:2013	1,7 - 0,052 X	

Where: *r* is the repeatability (EN ISO 4259); *R* is the reproducibility (EN ISO 4259) and X is the mean of two results being compared.



Anexo 3

NORMA EN 14112

EN 14112:2003 (E)

1 Scope

This European Standard specifies a method for the determination of the oxidation stability of fatty acid methyl esters (FAME) at 110 °C.

2 Terms and definitions

For the purposes of this European Standard, the following terms and definitions apply.

2.1

induction period

time which passes between the moment when the measurement is started and the moment when the formation of oxidation products rapidly begins to increase

2.2

oxidation stability

induction period determined according to the procedure specified in this European Standard. Oxidation stability is expressed in hours

3 Principle

A stream of purified air is passed through the sample which has been brought to a specified temperature. The vapours released during the oxidation process, together with the air, are passed into a flask containing water which has been demineralized or distilled and contains an electrode for measuring the conductivity. The electrode is connected to a measuring and recording device. It indicates the end of the induction period when the conductivity begins to increase rapidly. This accelerated increase is caused by the dissociation of volatile carboxylic acids produced during the oxidation process and absorbed in the water.

4 Reagents and materials

Use only reagents of recognised analytical grade, and distilled or demineralized water.

4.1 Molecular sieve, with moisture indicator, pore size 0,3 mm. The molecular sieve should be dried in an oven set at 150 °C and cooled down to room temperature in a desiccator.

4.2 Acetone.

4.3 Alkaline laboratory glass cleaning solution.

4.4 Glycerol.

5 Apparatus

Usual laboratory equipment and, in particular, the following.

5.1 Appliance for the determination of oxidation stability

See Figures 1 and 2 for diagrammatic representations.

NOTE An appliance for determining oxidation stability can be obtained commercially under the trade name Rancimat, model 743, from Methrom AG, Herisau, Switzerland¹⁾.

1) Rancimat, model 743, is an example of suitable equipment available commercially. This information is given for the convenience of users of this European Standard and does not constitute an endorsement by CEN of this equipment.

5.1.1 Air filter, comprising a tube fitted with filter paper at the ends and filled with a molecular sieve (4.1), connected to the suction end of a pump.

5.1.2 Gas diaphragm pump, with an adjustable flow rate of 10 l/h in combination with an apparatus to control the flow rate manually or automatically with a maximum deviation of $\pm 1,0$ l/h from the set value.

5.1.3 Reaction vessels of borosilicate glass, connected to a sealing cap.

The sealing cap shall be fitted with a gas inlet and outlet tube. The cylindrical part of the vessel shall preferably be narrower a few centimetres below the top in order to break any emerging foam. An artificial foam blocker (e.g. glass ring) may also be used for this purpose.

5.1.4 Closed measurement cells, of approximately 150 ml capacity, with a gas inlet tube extending to the bottom inside of the vessel. The cell shall be provided at the top with ventilation holes.

5.1.5 Electrodes, for measuring conductivity with a measuring range of 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aligned with the dimensions of the measurement cell (5.1.4).

5.1.6 Measuring and recording apparatus, comprising:

- a) an amplifier ;
- b) a recorder for registering the measuring signal of each of the electrodes (5.1.5).

5.1.7 Thyristor and contact thermometer graduated in 0,1 °C or **Pt 100 element** to measure the block temperature, with attachments for relay connection and an adjustable heating element; temperature scale 0 °C to 150 °C.

5.1.8 Heating block, made of cast aluminium, adjustable to a temperature up to $(150 \pm 0,1)$ °C. The block shall be provided with holes for the reaction vessels (5.1.3), and an aperture for the contact thermometer (5.1.7).

Alternatively, a **heating bath** may be used, filled with oil suitable for temperatures up to 150 °C and adjustable to the nearest 0,1 °C.

5.2 Certified and calibrated Thermometer or Pt100 element, with a temperature range up to 150 °C, graduated in 0,1 °C.

5.3 Measuring pipettes (two), of capacity 50 ml and 5 ml.

5.4 Oven, capable of being maintained up to (150 ± 3) °C.

5.5 Connecting hoses, flexible and made of inert material [polytetrafluoroethylene (PTFE) or silicone].