

# Calidad del combustible biodiésel y la norma astm

## Biodiesel fuel quality and the astm standard

### Autor



**Gerhard Knothe**

National Center for Agricultural Utilization Research, Agricultural Research Service, US Department of Agriculture, Peoria, IL 61604, USA  
gerhard.knothe@ars.usda.gov

### Palabras clave

Biodiésel, calidad de biódiesel, norma astm

Biodiesel, biodiesel quality, astm standards



### Resumen

Por lo general el biodiésel se produce a partir de aceites vegetales, grasas animales y aceites de cocina usados, con interés creciente en materias primas alternativas como algas. La reacción de transesterificación que produce biodiésel también produce glicerol y procede paso a paso mediante los compuestos intermedios mono- y diacilgliceroles. Como resultado, pequeñas cantidades de glicerol, material asociado a la formación de lípidos, y compuestos intermedios pueden permanecer en el producto final de biodiésel inclusive después de la purificación. Dependiendo de la materia prima, otros materiales contenidos originalmente en la materia prima pueden ser transferidos al biodiésel. El perfil de los ácidos grasos del biodiésel corresponde al perfil de su materia prima. La variedad de materias primas con diferentes perfiles de ácidos grasos da como resultado combustibles con diferentes propiedades. Todo esto afecta la calidad general del combustible biodiésel. Por tanto, estos temas se abordan en varias especificaciones de la norma astm (American Society for Testing and Materials) y en otras normas de biodiésel. La norma astm ha recibido numerosas actualizaciones en el transcurso del tiempo. Se discuten las diferentes especificaciones de la norma astm, lo mismo que algunas diferencias con otras normas.

### Abstract

Biodiesel is usually produced from vegetable oils, animal fats and used cooking oils, with alternative feedstocks such as algae receiving increasing interest. The transesterification reaction which produces biodiesel also produces glycerol and proceeds stepwise

through mono- and diacylglycerol intermediates. As a result, small amounts of glycerol, lipid starting material, and intermediates may remain in the final biodiesel product even after purification. Depending on the feedstock, other materials originally contained in a feedstock may carry over into biodiesel. The fatty acid profile of a biodiesel fuel corresponds to that of its feedstock. Due to the variety of feedstocks with different fatty acid profiles this results in different properties of the fuel. All these factors affect the overall quality of biodiesel fuel. Therefore, these issues are addressed by various specifications in the astm (American Society for Testing and Materials) standard as well as in other biodiesel standards. The astm standard has been updated numerous times over the years. The various specifications in the astm standard as well as some differences with other standards will be briefly discussed.

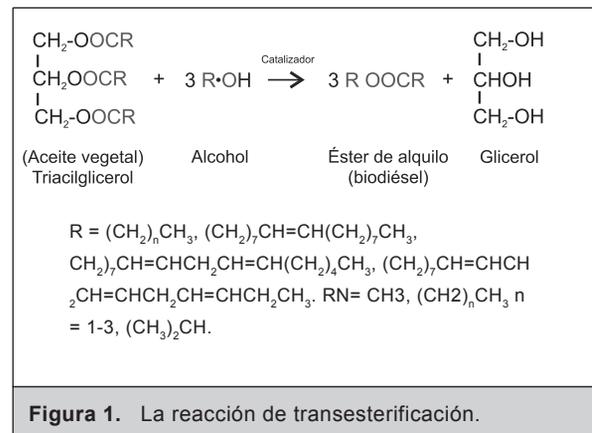


## Introducción

Biodiésel (Knothe, Krahl y Van Gerpen, 2005; Mittelbach y Renschmidt, 2004), definido como ésteres de mono alquilo de ácidos grasos de aceites vegetales y grasas animales (American Society for Testing and Materials, astm, Standard D6751), ha venido recibiendo creciente atención como reemplazo parcial del combustible diésel derivado del petróleo (petrodiesel). El biodiésel es biodegradable, renovable, no tóxico, posee lubricidad inherente, un punto de inflamación relativamente alto, un balance de energía positivo y, en comparación con el petrodiesel, reduce la mayoría de las emisiones de escape reguladas. Los problemas técnicos asociados con el uso de biodiésel son el mejoramiento de las propiedades de flujo en frío y estabilidad de almacenamiento lo mismo que la reducción de emisiones de  $\text{NO}_x$ , especialmente en motores viejos que no están equipados con las nuevas tecnologías de reducción de emisiones.

Además de los aceites vegetales “clásicos” como los aceites de soya, canola, girasol y palma, lo mismo que grasas animales, otras materias primas como aceites de cocina usados y algas son de interés para potencialmente proporcionar más combustible biodiésel. La transesterificación de aceites o grasas con un alcohol en presencia de un catalizador produce biodiésel (Figura 1).

Varios factores afectan la calidad del combustible biodiésel después de la transesterificación. Un factor se relaciona con el hecho de que la transesterificación es una reacción escalonada. Otro factor tiene que



**Figura 1.** La reacción de transesterificación.

ver con las propiedades inherentes de los ésteres de alquilo que componen el biodiésel. Un tercer factor es la influencia de materiales extraños como la exposición a otros materiales y las condiciones de almacenamiento del combustible. Estos factores pueden afectar el biodiésel en diferentes formas, dependiendo en gran medida del perfil de los ácidos grasos del combustible y por tanto de la materia prima utilizada. Los problemas técnicos que enfrenta el biodiésel como problemas de flujo en frío y estabilidad de oxidación se pueden asociar con uno o más de estos factores. Todos estos problemas se abordan a través de límites en ciertas especificaciones en las normas de biodiésel, incluyendo la norma astm (American Society for Testing and Materials) D6751 (Sf) que se presenta en la Tabla 1. Otra norma que se usa comúnmente es la Norma Europea para Biodiésel en 14214 (European Committee for Standardization, en) y para efectos de comparación se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 1.** Norma astm para biodiésel D6751-09

Propiedad	Límite		Unidad	Método de prueba
	Min	Max		
Punto de inflamación	93		°C	D 93
Control de alcohol Debe cumplir con una de las siguientes: 1. Contenido de metanol 2. Punto de inflamación	130	0,2	masa % °C	en 14110 D93
Agua y sedimento		0,050	% volumen	D2709
Número ácido		0,50	mg KOH / g	D664
Ceniza sulfatada		0,020	% masa	D874
Corrosión lámina de cobre		No. 3		D130
Residuo de carbono		0,050	% masa	D4530
Viscosidad cinemática	1.9	6,0	mm <sup>2</sup> /s	D445
Número de cetano	47			D613
Punto de turbidez	Reporte		°C	D2500
Filtrabilidad de impregnado en frío		360	Segundos	Anexo A1
Estabilidad de oxidación	3		horas	en 14112
Glicerina libre		0,020	% masa	D6584
Glicerina total		0,240	% masa	D6584
Sodio y potasio, combinados		5	ppm (µg/g)	en 14538
Calcio y magnesio, combinados		5	ppm (µg/g)	en 14538
Azufre*		0,0015 0,05	% masa (ppm)	D5453
Contenido de fósforo		0,001	% masa	D4951
Temperatura destilación, Temperatura atmosférica equivalente, 90% recuperado		360	°C	D1160

\* Diferentes límites de azufre para S15 (15 ppm azufre) y S500 (500 ppm azufre combustible).

## Discusión

### Especificaciones relacionadas con la reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación de un aceite vegetal con un alcohol, generalmente metanol, se realiza normalmente con un catalizador básico como hidróxido de sodio o de potasio o, preferiblemente, el alcóxido de su respectivo alcohol. Las condiciones típicas son una relación molar alcohol/aceite vegetal de 6:1, 60°C,

1h, presión ambiente, y 1% catalizador. Para obtener el máximo rendimiento de la transesterificación con catalizador básico, la materia prima debe tener el menor contenido posible de agua y ácidos grasos (Freedman, Pryde y Mounts, 1984). Las materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres, por ejemplo aceites de cocina usados, requieren un pretratamiento con alcohol y un catalizador ácido para reducir el contenido de ácidos grasos libres (Canakci y Van Gerpen, 2001), produciendo ésteres de ácidos

**Tabla 2.** Norma Europea para Biodiésel en 14214 – 2008

Propiedad	Límite		Unidad	Método de prueba
	Min	Max		
Contenido de éster	96.5			en 14103
Punto de inflamación	101		°C	en iso 2719 en iso 3679
Contenido de metanol		0.20	% (m/m)	en 14110
Contenido de agua		500	mg/kg	en iso 12937
Valor ácido		0.50	mg KOH / g	en 14104
Ceniza sulfatada		0.02	% (m/m)	iso 3987
Corrosión lámina de cobre	No. 1			en iso 2160
Residuo de carbono (10% residuo dist.)		0.30	% (m/m)	en iso 10370
Contaminación total		24	mg/kg	en 12662
Densidad a 15°C	860	900	kg/m3	en iso 3675 en iso 12185
Viscosidad cinemática	3.5	5.0	mm2/s	en iso 3104
Número de cetano	51			en iso 5165
Estabilidad de oxidación, 110°C	6		horas	en 14112
Glicerina libre		0.020	% (m/m)	en 14105 en 14106
Glicerina total		0.240	% (m/m)	en 14105
Contenido de monoglicéridos		0.80	% (m/m)	en 14105
Contenido de diglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Contenido de triglicéridos		0.20	% (m/m)	en 14105
Índice de yodo		120	g yodo / 100 g	en 14111
Contenido de ácido linolénico		12	% (m/m)	en 14103
Contenido de fame con $\geq 4$ enlaces dobles		1	% (m/m)	
Metales Grupo I (Na + K)		5	mg/g	en 14108 en 14109 en 14538
Metales Grupo II (Ca + Mg)		5	mg/g	en 14538
Azufre		10	mg/kg	en iso 20846 en iso 20884
Contenido de fósforo		4	mg/kg	en 14107

grasos, y subsiguientemente sometiendo la materia prima a la reacción de transesterificación con catalizador básico que es más rápida.

Como ya se mencionó, la reacción de transesterificación es escalonada. La estructura principal del glicerol de los triacilgliceroles en la materia prima tiene tres sitios de reacción. Cada uno de estos sitios de reacción puede reaccionar individualmente para dar un éster de alquilo y un glicerol con una cadena menos de ácidos grasos adherida a su estructura. Por tanto, los mono-

y diacilgliceroles son compuestos intermedios de la transesterificación. El glicerol se forma cuando todos los tres sitios han reaccionado. Aún después de la purificación, el biodiésel contiene pequeñas cantidades de triacilgliceroles sin reaccionar, di- y monoacilgliceroles formados como compuestos intermedios durante la reacción y glicerol como subproducto.

Estos tipos de compuestos tienen algunas propiedades indeseables. Por ejemplo, los triacilgliceroles son de alta viscosidad, aproximadamente un orden de

magnitud mayor que la viscosidad del petrodiesel, que es la razón para producir biodiesel ya que su viscosidad es más cercana a la del petrodiesel. La alta viscosidad de los aceites vegetales conduce a problemas de operación en la cámara de combustión de los motores diesel, eventualmente causando depósitos y fenómenos relacionados. Los monoacilglicérols de ácidos grasos saturados tienen altos puntos de fusión ( $>70^{\circ}\text{C}$ ) (Gunstone, Harwood y Dijkstra, 2007), lo que puede causar problemas cuando se almacena el biodiesel a bajas temperaturas. Por tanto, estas impurezas están limitadas a bajos niveles en las normas de biodiesel como la norma astm D6751. El glicerol se aborda con la especificación "glicerina libre" (los términos "glicerina" y "glicerol" frecuentemente se usan como sinónimos) mientras que los mono-, di- y triacilglicérols están limitados en forma combinada por la especificación "glicerol total" que también incluye el valor para "glicerol libre".

La norma europea en 14214 contiene especificaciones similares, aunque en este caso los tres tipos de acilglicérols están sujetos a límites individuales. Estos límites individuales, junto con la especificación de "glicerina libre" se pueden combinar para obtener aproximadamente la especificación de glicerol total en en 14214. El método de cromatografía de gases (astm D6584 en astm D6751, en 14105 en en 14214) se ha establecido únicamente para ésteres de metilo, no para otros ésteres como etil o *iso*-propil.

El problema de residuos de alcohol es abordado por la especificación de punto de inflamación, aunque la norma astm D6751 ahora contiene una especificación separada para control de alcohol. Esto implica que si el punto de inflamación se va a usar para control de alcohol, entonces el punto de inflamación debe ser por lo menos  $130^{\circ}\text{C}$ . De otra manera, un método de cromatografía de gases (en 14110) limita el contenido de metanol. Esto implica que el metanol es el alcohol utilizado para producir biodiesel, aunque el biodiesel también se define como "ésteres de mono alquilo" en astm D6751, que no implica el uso de algún alcohol específico. El uso de metanol como alcohol para producir biodiesel se insinúa con mayor énfasis en la norma en 14214 ya que su título ya utiliza la sigla "fame" (*fatty acid methyl esters*).

Junto con el método de cromatografía de gases para análisis de glicerol libre y total, las normas de biodiesel

se favorecen la producción de ésteres de metilo. Sin embargo, es importante anotar que ésteres diferentes al metilo tienen en general propiedades combustibles más favorables (Knothe, 2005). Por tanto, es posible que establecer especificaciones para ésteres diferentes al metilo en las normas de biodiesel es un tema que queda por abordar.

Varios elementos están limitados en las normas de biodiesel. Estos materiales pueden tener efectos perjudiciales en la combustión del combustible o catalizadores tóxicos diseñados para reducir las emisiones de gases de escape y en consecuencia los límites que se establecen son bajos. Dos de ellos, sodio y potasio, pueden permanecer en el biodiesel después de la reacción de transesterificación que puede utilizar hidróxido o alcóxido de sodio o de potasio. En ambas normas, astm D6751 y en 14214, se establece para esta especificación un método analítico utilizando un análisis espectral de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (icp oes) como se describe en la norma en 14538.

## Especificaciones relacionadas con las propiedades de los ésteres de alquilo de ácidos grasos

Debido a que las diferentes materias primas que pueden ser utilizadas para la producción de biodiesel poseen diferentes perfiles de ácidos grasos, la composición del biodiesel depende del aceite de donde se origina. Los diferentes ésteres que componen el biodiesel poseen diferentes propiedades, por tanto, las propiedades combustibles del biodiesel difieren. Algunas propiedades combustibles importantes que son en gran parte determinadas por la naturaleza y cantidad de los ésteres de alquilo de ácidos grasos en el biodiesel están contenidas en las normas de biodiesel. Estas propiedades combustibles incluyen número de cetano, viscosidad cinemática y estabilidad de oxidación. El comportamiento del biodiesel a bajas temperaturas es abordado por diferentes especificaciones en las normas de biodiesel.

Como ya se anotó, la alta viscosidad de los aceites vegetales, transmitida por sus componentes de triacilglicerol, es la principal razón de por qué el biodiesel se produce a partir de ellos. En consecuencia, la viscosidad, en forma de viscosidad cinemática,



se especifica en las normas de biodiésel. El rango de viscosidad de biodiésel aceptable en la norma astm D6751 es 1,9-6,0 mm<sup>2</sup>/s, que es suficientemente amplio para permitir el uso de la mayoría de las materias primas para producción de biodiésel. Por ejemplo, los cinco ésteres de metilo más comúnmente encontrados en biodiésel tienen valores de viscosidad cinemática de 4,38 (palmitato de metilo), 5,85 (estearato de metilo), 4,51 (oleato de metilo), 3,65 (linoleato de metilo) y 3,14 mm<sup>2</sup>/s (linolenato de metilo), mientras que los ésteres de cadena más corta tienen viscosidad cinemática más baja (por ejemplo, laureato de metilo 2,43 mm<sup>2</sup>/s) (Knothe y Steidley, 2005). En consecuencia, la viscosidad cinemática del biodiésel derivado de aceite de soya es aproximadamente 4.0-4.1 mm<sup>2</sup>/s y la del biodiésel derivado de aceite de canola es aproximadamente 4,4-4,5 mm<sup>2</sup>/s. en comparación, el rango de 3,5-5,0 mm<sup>2</sup>/s en la norma en 14214 es estrecho y afecta las materias primas que contienen aceites con cantidades significativas de ácidos grasos de cadena corta (por ejemplo, aceite de coco) o aceites con altas cantidades de ácidos grasos saturados como los aceites de cocina usados.

El número de cetano (nc) es un descriptor adimensional de la calidad de ignición de un combustible al momento de inyectarlo en la cámara de combustión de un motor diésel. Se relaciona con el tiempo de retardo de la ignición que experimenta un combustible al momento de la inyección. Por lo general, un número alto de cetano significa mejor calidad de ignición y menos tiempo de retardo de la ignición y viceversa. El hexadecano (cetano) es el compuesto de referencia de alta calidad para la escala de cetano y se le ha asignado un nc de 100. 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano (hmn) es el compuesto de referencia de baja calidad en la escala de cetano con un nc asignado de 15.

La norma de petrodiésel astm D975 establece un nc mínimo para petrodiésel en Estados Unidos de 40. En comparación, la norma de biodiésel astm D6751 establece un nc mínimo de 47 para biodiésel. Este es un reflejo del nc más alto de biodiésel comparado con el petrodiésel. Por ejemplo, el biodiésel de soya típicamente exhibe un nc que oscila entre 48-52. En comparación, la norma en 14214 establece un nc mínimo de 51 para biodiésel, que es un reflejo del nc más alto del biodiésel derivado de canola común-

mente utilizado en Europa. El nc de un éster graso depende en gran medida de su estructura.

Los compuestos saturados tienden a tener un nc alto (estearato de metilo aproximadamente 100, palmitato de metilo aproximadamente 85), mientras que el nc disminuye con el aumento en insaturación. Por tanto, el oleato de metilo tiene un nc de aproximadamente 57-60, el linoleato de metilo aproximadamente 38-42 y el linolenato de metilo un poco por encima de 20. El método para determinar el nc en astm D6751 es astm D613 que utiliza un motor de cetano de un cilindro. Un método alternativo, astm D6890, utiliza una cámara de combustión de volumen constante (Ignition Quality Tester; iqt<sup>TM</sup>) y consumen menos combustible. Se han realizado pruebas de cetano utilizando iqt<sup>TM</sup> (Knothe, Matheaus y Ryan, 2003).

Especialmente cadenas de ácidos grasos insaturados reaccionan con oxígeno en el aire para formar hidroperóxidos, normalmente seguido de reacciones de oxidación secundarias que conducen a una variedad de productos como ácidos grasos libres, aldehídos, cetonas y otros. Además de eso, puede ocurrir polimerización oxidativa. Las tasas relativas de oxidación que se dan en la literatura (Frankel, Sf), son: 1 para oleato de metilo, 41 para linoleato de metilo y 98 para linoleato de metilo. Por tanto, la estabilidad de oxidación se especifica en las normas de biodiésel. Actualmente las dos normas de biodiésel, astm D6751 y en 14214, utilizan el mismo método, descrito en en 14112. En este método, una cantidad definida de muestra se oxida a 110°C bajo aire y el efluente de aire se lleva a un baño de agua, y se mide su conductividad. El máximo cambio de tasa de conductividad del agua da el tiempo de inducción que es el parámetro utilizado en las normas.

Los tiempos establecidos en las normas varían, 3 h en astm D6751, 6 h en en 14214. Esta diferencia puede no ser muy significativa ya que el oleato de metilo puro (2.79 h tiempo de inducción) no llega al tiempo mínimo de 3h especificado en astm D6751 (Knothe, 2008). Debido a que la mayoría de los combustibles biodiésel contienen cantidades significativas de oleato de metilo o de los "ésteres más insaturados y reactivos linoleato de metilo y linolenato de metilo", en la mayoría de los casos será necesaria la adición de un antioxidante para retardar la oxidación y degradación del combustible.

Las propiedades de flujo en frío son afectadas por el hecho de que la ubicación geográfica y el clima asociado tienen un efecto significativo en el uso del combustible. Por tanto, en astm D6751, el punto de turbidez se especifica como “reporte” para reflejar esto. El punto de turbidez es la primera temperatura a la que se forman cristales en el enfriamiento de un combustible. En 14214 se establece un método de prueba conocido como punto de obstrucción de filtro frío (cold-filter plugging point - cfpp) y los límites varían dependiendo de la ubicación geográfica y la época del año. El cfpp no se da en la tabla de especificaciones en 14214, sino que se discute separadamente.

**El contenido de ácido linoléico, con la mayor inestabilidad de oxidación de los cinco ácidos grasos comunes, está limitado a 12%.**

El comportamiento del flujo en frío es en gran medida afectado por la composición de los “ésteres grasos del biodiésel”, demostrado por los puntos de fusión de los componentes del biodiésel. Los puntos de fusión de los ésteres saturados son considerablemente más altos

que los de los ésteres insaturados. El punto de fusión del estearato de metilo es 37,7°C, el del palmitato de metilo es 28,5°C (Knothe y Dunn, Sf), mientras que el del oleato de metilo es aproximadamente -20°C y los de los ésteres poliinsaturados son aún más bajos.

Además de estas propiedades, la norma europea en 14214 especifica un rango de densidad para biodiésel. La especificación de densidad es otro método para distinguir la materia prima del producto biodiésel, ya que la materia prima tiene mayor densidad. Los combustibles biodiésel no deben tener ningún problema para cumplir con esta especificación.

Es importante anotar brevemente que la norma europea en 14214 contiene algunas especificaciones relacionadas con las propiedades de los ésteres de alquilo de ácidos grasos, limitando ciertas características o componentes que no están incluidos en astm

D6751. El más prominente de estos elementos es el índice de yodo, que es una medida de la insaturación total de una muestra éster graso. El contenido de ácido linoléico, con la mayor inestabilidad de oxidación de los cinco ácidos grasos comunes, está limitado a 12%. El contenido de ácidos grasos con  $\geq 4$  enlaces dobles, que son aún más inestables, está limitado a 1%. Además de la especificación de viscosidad, estas especificaciones tienen el efecto de restringir las materias primas. Los aceites de soya y de girasol son particularmente afectados por la especificación de índice de yodo, aunque ésteres más altos que metilo pueden servir para esquivar este problema porque el índice de yodo depende del peso molecular. El contenido de ácido linoléico se establece para permitir el uso de aceite de canola como materia prima. El contenido de ácidos grasos  $\geq 4$  enlaces dobles afecta principalmente los aceites de pescado. La norma astm D6751 es por tanto más neutral con relación a las materias primas que la norma en 14214.

Otros componentes menores (impurezas) del biodiésel afectan estos factores y se discuten en la siguiente sección sobre especificaciones relacionadas con la influencia de materiales extraños.

## Especificaciones relacionadas con la influencia de materiales extraños

Algunos componentes menores del biodiésel pueden afectar algunos factores como el flujo en frío. Un caso prominente es el de los glucósidos esteroles (sg), compuestos que constan de grupos de esteroles y carbohidratos (Bondioli, Cortesi y Mariani, 2008; Moreau, Scott y Haas, 2008; Van Hoed *et al.*, 2008) y que tienen puntos altos de fusión ( $>240^\circ\text{C}$ ). El hecho de que estos constituyentes menores (impurezas) del biodiésel se pueden precipitar aún a temperaturas superiores al punto de turbidez conduce al desarrollo de la prueba de filtrabilidad en frío (csft) ahora contenida en la norma astm D6751. Aunque esta prueba se describe en un anexo de la versión actual de astm D6751, existe una norma independiente (astm D7501) para esta prueba pero actualmente no se incluye en D6751 para el csft. También hay un debate en curso acerca de la prueba y los límites apropiados (Kotrba, 2009).



Como ya se mencionó, varios elementos están limitados en las normas de biodiésel. Además de sodio y potasio, estos elementos son calcio, magnesio, fósforo y azufre. Aunque en algunos casos su presencia en el biodiésel se puede asociar a catalizadores alternativos (por ejemplo, CaO), el contacto con materiales extraños como huesos y carne en el caso de las grasas animales puede ser la causa. El fósforo también se puede atribuir a los fosfolípidos, mientras que el azufre puede provenir de los glucosinolatos que se encuentran en algunas materias primas como canola o colza. Mientras que Ca y Mg también pueden ser determinados por en 14538 (ícp oes) y P también por ícp (astm D4951 o en 14107), la determinación de S se logra por fluorescencia ultravioleta (astm D5453; en iso 20846) o espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda (en iso 20884). La prueba de corrosión en lámina de cobre (astm D130, en iso 2160) en las normas de biodiésel también se relaciona con el contenido de azufre, particularmente con las propiedades corrosivas de materiales específicos que contienen azufre, que pueden no ser abordadas por otros análisis de azufre. El biodiésel generalmente no tiene problema para cumplir con esta especificación. La especificación de ceniza sulfatada (D874; iso 3987) también cubre estos elementos, incluyendo Na y K, pero en general también otros elementos adicionales.

Como también ya se mencionó, la materia prima para producir biodiésel debe tener el menor contenido de agua posible. Sin embargo, durante el almacenamiento, el biodiésel puede entrar en contacto con agua (humedad en el aire, residuos de agua en el tanque, etcétera). Además de ser corrosiva para las partes del motor, el agua puede conducir a la formación de ácidos grasos a partir de ésteres y/o ruptura hidrolítica de enlaces dobles en ésteres insaturados. El contenido de agua en biodiésel está limitado a 500 ppm (como % volumen o mg/kg) en las normas astm y en.

Cualquier materia prima de biodiésel sometida a reacción de transesterificación con catalizador básico debe estar libre de ácidos grasos libres hasta donde sea posible. Sin embargo, los ácidos grasos libres que puedan estar presentes pueden pasar al producto final (posiblemente como jabones). Además, los ácidos

grasos libres pueden formarse durante el almacenamiento, por ejemplo, por saponificación (hidrólisis) de los ésteres de mono alquilo. En consecuencia, los ácidos grasos libres están limitados en las normas de biodiésel utilizando métodos de titulación (koh con fenolftaleína como indicador en en 14104; titulación potenciométrica también con koh en astm D664). Sin embargo, el método de titulación colorimétrica astm D974 tiene mejor reproducibilidad que astm D664 (Mahajan, Konar y Boocock, 2006).

### Otras especificaciones

Los residuos de carbono (astm D4530; en iso 10370) tienen que ver con la tendencia de una muestra a formar depósitos carbonosos esencialmente por pirolisis de la muestra. La norma astm también contiene una especificación (D1160) para el comportamiento de destilación de un combustible a presión atmosférica. Aunque está contenida en la norma de biodiésel, en la realidad no es aplicable al biodiésel ya que los ésteres grasos tienen tendencia a descomponerse antes de llegar al punto de ebullición bajo las condiciones aplicadas y por tanto se indica una presión reducida en D6751. Este método proviene de la norma astm para petrodiesel D975 (American Society for Testing and Materials, astm Standard D6751). El límite de 360°C puede restringir materias primas, especialmente con longitudes de cadena más largas. La norma en 14214 contiene una especificación adicional, contaminación total (en 12662), que se relaciona con algunos de los factores antes mencionados.

Una propiedad combustible que no está contenida en las normas de biodiésel es la lubricidad, aunque el biodiésel posee alta lubricidad y es capaz de impartir lubricidad a combustibles diesel ultra bajos en azufre con mala lubricidad (Knothe y Steidley, 2005). Por tanto, se aplican las especificaciones de lubricidad y los límites en las normas para petrodiesel astm D975 y en 590 (European Committee for Standardization. Standard en 590 Automotive fuels). Estas normas requieren el uso de un sistema recíprocante de alta frecuencia de medición de lubricidad, que genera una cicatriz de desgaste en un disco de acero raspándolo con una bola de acero. Se usa el diámetro promedio de la cicatriz de desgaste y los límites máximos son 460  $\mu\text{m}$  en en 590 y 520  $\mu\text{m}$  en astm D975.

## Programa de calidad del combustible biodiésel (bq-9000)

Para garantizar la producción y el mercadeo de un biodiésel que cumpla con las normas astm, se ha instalado en Estados Unidos un programa voluntario y participativo para los productores y comercializadores, denominado bq-9000 (<http://www.bq-9000.com>). Cualquier productor o comercializador puede convertirse en productor o comercializador acreditado bajo este programa si el combustible cumple con las normas astm. Un productor debe someterse a una auditoría por parte de la Comisión Nacional de Acreditación de Biodiésel y especificación completa de siete lotes. Si este proceso tiene éxito, se permiten especificaciones reducidas pero se deben realizar en todos los lotes. Después de tres años la compañía debe someterse a una auditoría de recertificación. Un programa similar se ha instalado en Alemania (agqm

= "Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiésel") (<http://www.agqm-biodiesel.de>).

## Resumen y perspectivas

Las normas están en continuo desarrollo para incluir mejores métodos de prueba, ajustar límites para nuevos desarrollos, o incluir nuevos métodos para hacer frente a problemas imprevistos. En el caso de biodiésel, los problemas que surgen se abordan a través de la reacción de transesterificación, propiedades inherentes de ésteres de alquilo de ácidos grasos, y la influencia de materiales extraños. La creciente importancia de materias primas diferentes a los aceites comúnmente utilizados puede crear la necesidad de cambios adicionales en las normas de biodiésel. Acomodar el biodiésel producido con alcoholes diferentes al metanol es otra posibilidad para el ajuste de especificaciones, métodos y límites.



## Bibliografía

- American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D6751. Standard Specification for Biodiésel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. ASTM, West Conshohocken, PA.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) Standard D6751. Standard Specification for Diesel Fuel Oils. ASTM, West Conshohocken, PA. (25)
- Bondioli, N.; Cortesi; Mariani, C. 2008. Identification and Quantification of Steryl Glucosides in Biodiésel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110: 120-126.
- Canakci, M.; Van Gerpen, J. 2001. Biodiésel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. Am. Soc. Agricul. Eng.* 44: 1429-1436.
- European Committee for Standardization. Standard EN 590 Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods.
- European Committee for Standardization. *Standard EN 14214*. Automotive fuels.
- Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods.
- Freedman, B.; Pryde, EH.; Mounts, TL. 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61: 1638-1643.
- Frankel, E. (Sf). Lipid Oxidation, second edition. *The Oily Press, PJ Barnes and Associates*, Bridgwater (Inglaterra): 21.
- Gunstone, FD.; Harwood, JL.; Dijkstra, AJ. 2007. *The Lipid Handbook*, Third Edition. CRC Press. Boca Raton, Florida (Estados Unidos).
- Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J. (Eds.) 2005. *The Biodiésel Handbook*. AOCS Press, Champaign, IL (Estados Unidos).
- Knothe, G. 2005. Dependence of biodiésel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*. 86: 1059-1070.
- Knothe, G.; Steidley, KR. 2005. Kinematic viscosity of biodiésel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 84: 1059-1065.
- Knothe, G.; Matheaus, AC.; Ryan, TW., III. 2003. Cetane numbers of branched and straight chain fatty esters determined in an Ignition Quality Tester. *Fuel*: 82:971-975.
- Knothe, G. 2008. Designer biodiésel: Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy Fuels*. 22: 1358-1364.
- Knothe, G.; Dunn, RO. (Sf). A Comprehensive Evaluation of the Melting Points of Fatty Acids and Esters Determined by Differential Scanning Calorimetry. *J. Am. Oil Chem. Soc.* (in press).
- Knothe, G.; Steidley, KR. 2005. Lubricity of components of biodiésel and petrodiesel. The origin of biodiésel lubricity. *Energy Fuels*. 19: 1192-1200.
- Kotrba, R. 2009. "Cold Soak" or Wet Blanket? *Biodiésel Magazine*. May: 38-42.



- Mahajan, S.; Konar, SK.; Boocock, DGB. 2006. Determining the Acid Number of Biodiésel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (6): 567-570.
- Mittelbach, M.; Remschmidt, C. 2004. Biodiésel *The Comprehensive Handbook*. Publ. by M. Mittelbach, Graz (Austria).
- Moreau, R.A.; Scott, KM.; Haas, MJ. 2008. The Identification of Steryl Glucosides in Precipitates from Commercial Biodiésel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85: 761-770.
- Van Hoed, V.; Zyaykina, N.; De Greyt, W.; Maes, J.; Verhé, R.; De-meestere, K. 2008. Identification and Occurrence of Steryl Glucosides in Palm and Soy Biodiésel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85: 701-709.
- <http://www.bq-9000.com>. [en línea] Disponible en: <http://www.bq-9000.com/> (consulta: julio de 2009). <http://www.agqm-biodiésel.de> (consulta: julio de 2009).