

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**



PROPUESTA DE UN MANUAL DE METODOS DE ANALISIS  
FISICOQUIMICOS DEL BIODIESEL (B100) PARA EL LABORATORIO DE  
BIOCOMBUSTIBLES DEL CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA  
AGROPECUARIA Y FORESTAL (CENTA).

**TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:**

CARLOS ALFONSO MARTINEZ PORTILLO  
MARELIS CAROLINA MENJIVAR GONZALEZ

**PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIATURA EN QUIMICA Y FARMACIA**

**JULIO, 2013**

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTOR**

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

**SECRETARIA GENERAL**

DRA. ANA LETICIA ZA VALETA DE AMAYA

**FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA**

**DECANO**

LIC. ANABEL DE LOURDES AYALA DE SORIANO

**SECRETARIO**

LIC. FRANCISCO REMBERTO MIXCO LOPEZ

**COMITE DE TRABAJO DE GRADUACION**

**COORDINADORA GENERAL**

Lic. María Concepción Odette Rauda Acevedo

**ASESORA DE AREA DE CONTROL DE CALIDAD DE PRODUCTOS  
FARMACEUTICOS, COSMETICOS Y VETERINARIOS**

MSc. Rocío Ruano de Sandoval

**ASESORA DE AREA DE APROVECHAMIENTO DE RECURSOS  
NATURALES**

MSc. Sonia Maricela Lemus Martínez

**DOCENTES DIRECTORES**

MSc. Eliseo Ernesto Ayala Mejía

Lic. Mirian Haydée Álvarez de Amaya

Ing. Marisa Celeste Canales García

## AGRADECIMIENTOS

A la **Santísima Trinidad** por mi vida, escuchar mis oraciones, mi vocación a la química y farmacia, su amor y apoyo en nuestro trabajo de graduación, permitir que las oportunidades se nos dieran para que el presente trabajo fuera un éxito desde el comienzo hasta el final. A la **santísima bienaventurada siempre Virgen María**, por abogar e interceder por nosotros en nuestras oraciones.

A la **familia Menjivar González** por su apoyo, consejos, ayudas y tratarme como un miembro más de su bonita familia.

Al **Ing. Julio Escalante** y a **todo el personal de OTI Latam Guatemala**, por su ayuda, habernos recibido en sus instalaciones y su aporte de conocimientos.

A la **Lic. Mirian Haydée Álvarez de Amaya** por su ayuda, consejos, asesoría, buena voluntad y apoyo en nuestro trabajo de graduación. A la **Ing. Marisa Celeste Canales García** por su amistad, consejos, ayuda, apoyo, y asesoría. Y a **todo el personal del Laboratorio de Química Agrícola del CENTA** por haber sido mis maestros durante mi servicio social y sus muestras de afecto.

Al **MSc. Eliseo Ayala** por orientarnos, aconsejarnos y tolerarnos desde el comienzo hasta el final del presente trabajo.

A mi amiga y consejera, la **Lic. Gloria del Mar Cilia Luna**, por su incondicional apoyo y ayuda invaluable durante este trabajo de graduación.

A las asesoras de área **MSc. Rocío de Sandoval** y **MSc. Sonia Lemus** y a la directora del comité de trabajos de graduación **Lic. Odette Rauda** por sus observaciones, consejos y revisiones del presente trabajo.

Al **Lic. Enrique Posada** por su ayuda invaluable y consejos brindados.

A mi amiga y hermana **Lic. Susana Iraheta** y a **su bonita familia**, por apoyarme y tenerme siempre en sus oraciones.

A mi amiga, hermana y compañera de tesis **Marelis**, porque sin ti no hubiera podido realizar esto que es sólo el inicio de una carrera llena de éxitos.

**Carlos Alfonso Martínez Portillo**

## **AGRADECIMIENTOS**

A **DIOS TODOPODEROSO** y **LA VIRGEN MARÍA**, por regalarme el consuelo, sabiduría, fuerzas, amor y estar conmigo en los momentos de pruebas, por mostrarme siempre el camino correcto a seguir.

A **MIS QUERIDOS PADRES: ESTER GONZÁLEZ DE MENJIVAR** y **JOSÉ BERRIOS MENJIVAR**. Y **MI HERMANO: CARLOS JOSÉ MENJIVAR GONZÁLEZ**. Los amo mucho. Gracias por brindarme siempre su amor, apoyo, consejos, aliento, motivarme a creer en mí y enseñarme la perseverancia.

A **Lic. ENRIQUE POSADA GRANADOS**, **Licda. GLORIA DEL MAR CILIA LUNA** e **Ing. JULIO ESCALANTE** de **OTI Latam Guatemala**, por su ayuda, consejos brindados de manera oportuna, desinteresada e incondicional.

A **NUESTROS DOCENTES DIRECTORES LIC. MIRIAN HAYDEÉ ÁLVAREZ DE AMAYA**, **ING. MARISA CELESTE CANALES** Y **MSC. ELISEO ERNESTO AYALA MEJÍA** por guiarnos por la dirección correcta y ayudarnos a concluir con éxito nuestro trabajo de graduación.

A **LAS ASESORAS DE ÁREA MSC. ROCIO RUANO DE SANDOVAL** y **MSC. SONIA LEMUS MARTÍNEZ**, A **LA DIRECTORA DEL COMITÉ DE TRABAJOS DE GRADUACIÓN LIC. ODETTE RAUDA ACEVEDO** por sus observaciones y consejos en nuestro trabajo de graduación.

A **MI AMIGO, HERMANO Y COMPAÑERO DE TESIS CARLOS ALFONSO MARTÍNEZ PORTILLO**, gracias por el apoyo y todo el trabajo en equipo.

**Marelis Carolina Menjivar González**

## DEDICATORIA

A la **Santísima Trinidad**, le ofrezco este trabajo como fruto del esfuerzo durante mi carrera; Yahvé, Jesús Cristo y Espíritu Santo aleluya.

A **San José** mi guía y custodio desde la infancia en silencio con esmero y amor.

A mis padres **Carlos Portan Martínez Membreño** y **Elena Eugenia Portillo de Martínez**, este trabajo es el fruto del ejemplo y amor que me han dado toda la vida y de la dedicación y el apoyo desde mi primer día de estudio.

A mi hermana **Carolina Eugenia Martínez Portillo**, con amor.

A la **familia Martínez Nolasco**, mis tíos y primos, este trabajo no hubiera sido posible sin su apoyo y ayuda invaluable.

A mis tíos **José Federico**, **Ana Patricia**, **Rosa Claudia** y a mis primos **Alejandro** y **Claudia**, por todo el apoyo que me brindaron a lo largo de mi carrera, este trabajo también es parte de ustedes.

A la memoria de mis abuelos maternos **Ramón y Rosa**, quienes en vida me aconsejaron, fueron un ejemplo para mí y siempre celebraron mis logros académicos.

**Carlos Alfonso Martínez Portillo**

## DEDICATORIA

A **MI AMADO DIOS**, por siempre ser mi mejor amigo, mi consuelo, mi protector, por darme la fortaleza necesaria para poder concluir una de las metas más importantes de mi vida, concluir con tu infinita ayuda mi carrera.

A **MIS PADRES, JOSÉ Y ESTER** porque sin su apoyo nada de esto sería posible, por todas esas palabras de aliento durante todos estos años, por su comprensión y por siempre brindarme toda su ayuda, por mostrarme siempre su amor y cuidados de forma incondicional. Son los mejores padres del mundo, emprendedores, responsables, honestos, los amo. Nunca olvidaré sus palabras de aliento que me han impulsado a cumplir todos los objetivos que me he propuesto.

A **MI HERMANO**, por siempre estar a mi lado en todos los momentos que más lo he necesitado, por todas tus palabras de aliento y apoyo incondicional. Siempre serás mi ejemplo a seguir. Te quiero.

A **MI NOVIO**, Enrique Posada Granados, por todas las palabras de apoyo durante momentos difíciles, por permitirme compartir lindos e inolvidables momentos a su lado, gracias por todo tu amor y apoyo incondicional. Te amo bonito.

A **MIS AMIGOS**, Carlos José, Jen, Paty, Marcelo, Carlos Alfonso, Eva María, Camila, Flor de Liz, Rossana, Rosa Eva, Claudia, Sabrina, Evita, Eve y Gaby; por siempre tener palabras y muestras de cariño, por compartir conmigo momentos de felicidad, pero sobre todo por ser mis ángeles en momentos difíciles. Los quiero.

**Marelis Carolina Menjivar González**

## INDICE

	Pág.
Resumen	
<b>Capítulo I</b>	
1.0 Introducción	xx
<b>Capítulo II</b>	
2.0 Objetivos	
<b>Capítulo III</b>	
3.0 Marco Teórico	25
3.1 Historia de los combustibles diésel a base de aceite vegetal	25
3.1.1 Rudolf Diesel	25
3.1.2 El Primer “Biodiésel”	28
3.1.3 Biodiésel desde la década de 1970	29
3.2 Biocombustibles	30
3.3 Biodiésel	30
3.4 Propiedades de los biodiésel	31
3.4.1 Viscosidad	31
3.4.2 Densidad	33
3.4.3 Punto de Inflamación	33
3.4.4 Número de cetano	33
3.4.5 Punto de Niebla (o de Nube o de Enturbiamiento)	34
3.4.6 Punto de Esgurrimiento (o de Fluidez o de Congelación)	34
3.4.7 Ceniza sulfatada	34
3.4.8 Contenido de Azufre	35
3.4.9 Valor de Yodo	35
3.4.10 Destilación de Presión Reducida	35
3.4.11 Contenido de agua	36
3.4.12 Sedimentos	36



3.4.13 Lubricidad	37
3.4.14 Número de Ácido	37
3.4.15 Residuos de Carbono	38
3.4.16 Contenido de Fósforo	38
3.4.17 Glicerina Libre	38
3.4.18 Glicerina Total	39
3.4.19 Calcio y Magnesio	39
3.4.20 Sodio y Potasio	39
3.4.21 Estabilidad a la Oxidación	40
3.5 Métodos Analíticos para el biodiésel	40
3.5.1 Análisis de Ésteres de glicerol y glicerol, glicerol libre y total, acilgliceroles diversos, contenido en ésteres.	40
3.5.2 Restricciones sobre el perfil de ácidos grasos	44
3.5.2.1 Contenido de éster metílico de ácido linolénico	44
3.5.2.2 Determinación del Contenido de los ésteres metílicos de ácidos grasos con 4 dobles enlaces	45
3.5.2.3 Valor de yodo	45
3.5.2.4 Viscosidad cinemática	46
3.5.3 Determinación de Ácidos Grasos Libres	46
3.5.3.1 Valor de Ácido	46
3.5.4 Determinación de Alcohol	47
3.5.4.1 Punto de Inflamación	47
3.5.4.2 Contenido de Metanol	47
3.5.5 Determinación de Catalizador y Materias Relacionadas	48
3.5.5.1 Cenizas Sulfatadas	48
3.5.5.2 Residuo de Carbono	48
3.5.5.3 Sodio y Potasio	48
3.5.5.4 Calcio y Magnesio	49
3.5.6 Determinación de Elementos Remanentes (Fósforo,	49

Azufre) de los Aceites Vegetales	
3.5.6.1 Azufre	49
3.5.6.2 Corrosión de tira de cobre	50
3.5.6.3 Fósforo	50
3.5.7 Análisis de Combustible y sus Propiedades Físicas	51
3.5.7.1 Viscosidad Cinemática	51
3.5.7.2 Número de Cetano	51
3.5.7.3 Fluidez en frío, Punto de Niebla, Punto de Taponamiento del Filtro Frío	52
3.5.7.4 Densidad	52
3.5.7.5 Lubricidad	52
3.5.8 Otras Especificaciones	52
3.5.8.1 Agua o Agua y Sedimentos	52
3.5.9 Monitoreo de la Reacción	53
3.5.9.1 Viscosimetría	53
3.6 Normas Internacionales para la Calidad del Biodiésel	53
3.6.1 Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) Internacional	54
3.6.1.1 Información General	54
3.6.1.2 Especificación para el Biodiésel (B100). ASTM D6751, “Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels”	55
3.6.1.3 Combustible objeto de la Especificación	56
3.6.1.4 Especificaciones consideradas y métodos de prueba	56
3.6.2 Comité Europeo para la Normalización (CEN, por sus siglas en francés)	59

3.6.2.1 Información General	59
3.6.2.2 Norma para el Biodiésel (B100). EN 14214, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods	60
3.6.2.3 Combustible Objeto de la Norma	61
3.6.2.4 Especificaciones consideradas y métodos de prueba	61
3.6.2.5 Diferencias entre la Especificación ASTM D6751 y la Norma EN 14214	68
3.6.3 Consejo de Ministros de Integración Económico (COMIECO)	69
3.6.3.1 Información General	69
3.6.3.2 Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07.	69
3.6.3.3 Objeto del Reglamento Técnico	70
3.6.3.4 Especificaciones consideradas	70
3.7 Documentación	72
3.7.1 Manual de Procedimientos	72
3.7.2 Procedimientos Documentados	73
3.7.3 Instrucciones de trabajo	73
<b>Capítulo IV</b>	74
4.0 Diseño Metodológico	75
4.1 Tipo de estudio	75
4.1.1 Bibliográfico	75
4.1.2 Prospectivo	75
4.1.3 De Campo	75
4.2 Investigación Bibliográfica	76
4.3 Investigación de Campo	77

4.3.1 Entrevista al Coordinador Técnico del Proyecto de Biocombustibles	77
4.3.2 Visita a Laboratorio privado extranjero	77
4.3.3 Recopilación de la información	77
4.4 Elaboración del Manual	78
4.4.1 Selección de métodos de análisis	78
4.4.2 Documentación de Métodos de Análisis Físicoquímicos	79
4.4.3 Documentación de las Instrucciones de Uso de Equipos	80
4.4.4 Formato de los procedimientos documentados e instrucciones de trabajo	82
4.5 Medidas de seguridad	84
4.6 Formato de certificado de análisis	85
<b>Capítulo V</b>	86
5.0 Resultados	87
<b>CAPITULO VI</b>	96
6.0 Discusión de resultados	97
<b>Capítulo VII</b>	105
7.0 Conclusiones	106
<b>Capítulo VIII</b>	108
8.0 Recomendaciones	109
Bibliografía	111
Glosario	114
Anexos	116

## INDICE DE ANEXOS

Anexo N°

1. Entrevista al Coordinador Técnico del Proyecto de Biocombustibles
2. Formato de los procedimientos documentados
3. Codificación para los métodos de análisis
4. Formato de instrucciones de trabajo
5. Codificación de las instrucciones de trabajo
6. Fotografías durante la visita laboratorio de Oil Test Latin American Holding Company (OTI Latam) en Puerto San José, Escuintla, Guatemala

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla N°</b>		<b>Páginas</b>
1.	Algunas propiedades de biodiéselos de ésteres metílicos	32
2.	Especificaciones para el Biodiésel. Norma ASTM D 6751-08	57
3.	Especificaciones para el Biodiésel. Norma EN 14214-03	62
4.	Especificación de Calidad para el Biodiésel (B100) según RTCA 75.02.43.07	71
5.	Equipos disponibles en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA	80
6.	Equipos no disponibles en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA	81
7.	Especificación de Calidad para el Biodiésel (B100) según RTCA 75.02.43.07	88
8.	Equipos de análisis de biodiésel con instrucciones de uso	91
9.	Equipos de análisis de biodiésel sin instrucciones de uso	92
10.	Métodos de análisis utilizados para el análisis del diésel y del biodiésel	101

## ABREVIATURAS

**ANP:** Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**AOCS:** American Oil Chemists' Society

**API:** American Petroleum Institute

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**B (100):** Biodiésel 100% puro

**BSTFA:** N,O-bis(trimetilsililo)trifluoracetamida

**CEN:** Comité Européen de Normalisation

**CENELEC:** European Committee for Electrotechnical Standardization

**CENTA:** Centro Nacional de Tecnología Agrícola y Forestal "Enrique Álvarez Córdova"

**COMIECO:** Consejo de Ministros de Integración Económica

**cSt:** CentiStokes

**D:** Designación

**DPF:** Diesel Particulate Filter

**EN:** Europäische Norm

**ETSI:** European Telecommunications Standards Institute

**FAME:** Fatty Acid Methyl Ester

**FID:** Flame Ionization Detector

**G:** Glicerina libre

**G<sub>total</sub>:** Glicerina total

**GC:** Gas Chromatography

**HFRR:** High-Frequency Reciprocating Rig

**ICP:** Inductively Coupled Plasma

**IRAM:** Instituto Argentino de Normalización y Certificación

**ISO:** International Organization for Standardization

**IV:** Valor de Yodo

**JASO:** Japanese Automotive Standards Organization

**MAG:** Ministerio de Agricultura y Ganadería

**MINEC:** Ministerio de Economía

**NFPA:** National Fire Protection Association

**NIRS:** Near Infrared Spectroscopy

**NTC:** Norma Técnica Colombiana

**OES:** Optical Emission Spectroscopy

**OMC:** Organización Mundial del Comercio

**ONORM:** Instituto Austriaco de Normalización

**RTCA:** Reglamento Técnico Centroamericano

**TMS:** Trimetilsililo

**UNIT:** Instituto Uruguayo de Normas Técnicas

**UV:** Ultravioleta Visible

**Vis:** Visible

**WSD:** Wear Scar Diameter

**XRF:** X-Ray Fluorescence



## RESUMEN

El presente trabajó consistió en una propuesta de un manual de métodos de análisis fisicoquímicos que contiene procedimientos documentados para estos métodos en base a las especificaciones de calidad del Reglamento Técnico Centroamericano para biodiésel RTCA 75.02.43.07, el cual es una adaptación de las normas ASTM 6751 y EN 14214; además de instrucciones de trabajo de los equipos utilizados en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.

En el país sólo este laboratorio realiza análisis al biodiésel y sin embargo, no contaba con un manual con los procedimientos documentados de análisis y las instrucciones de trabajo de equipos. Por lo que se consideró elaborar la propuesta de manual documentando procedimientos para los métodos de análisis fisicoquímicos los cuales servirán para los servicios que ofrece el CENTA y además se documentaron todos los análisis especificados por el RTCA 75.02.43.07, a excepción del punto de niebla ya que este análisis sólo es válido para mezclas con diésel de petróleo y en países con temperaturas muy bajas.

En este contexto, se aplicó lo establecido por la Norma ISO 10013:2001 la cual indica las directrices a seguir para la documentación en sistemas de gestión de la calidad.

Por otro lado, se tuvieron en cuenta aspectos como la seguridad en el manejo de equipos y reactivos que se utilizan en el análisis fisicoquímico del biodiésel con el objetivo de reducir la posibilidad de riesgos y disponer de prevenciones para evitar accidentes.

Se recomienda que se validen tanto los procedimientos documentados, como las instrucciones de trabajo del presente manual para garantizar que siempre den resultados repetibles y exactos. El Laboratorio de Biocombustibles del CENTA también tiene equipos para el análisis de aceites vegetales utilizados como materias primas en la producción del biodiésel, por lo que se recomienda tomar como referencia el presente manual para la documentación de estos análisis.

**CAPITULO I**  
**INTRODUCCION**

## 1.0 INTRODUCCION

El biodiésel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de aceites vegetales o grasas animales; los ésteres metílicos de ácidos grasos se obtienen a partir de la transesterificación de aceites y grasas con alcoholes de bajo peso molecular, en presencia de un catalizador adecuado. Durante el proceso de la transesterificación, se forman los gliceroles intermedios, mono- y diacilgliceroles, de las cuales pequeñas cantidades pueden permanecer en el producto final del biodiésel.

En El Salvador existe un Reglamento Técnico Centroamericano 75.02.43.07 “Biocombustibles; Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustibles diésel; Especificaciones”, que establece las características fisicoquímicas que debe cumplir el biodiésel (B100) para ser comercializado en los Estados parte de la Unión Aduanera Centroamericana; este reglamento es una adaptación de las especificaciones que aparecen en las normas ASTM D6751 y EN14214.

El Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA) nace principalmente porque en el país no existe un ente que tenga la responsabilidad del control de la calidad de aceites como materias primas y del biodiésel como producto final. Para el análisis de la calidad del biodiésel, este laboratorio cuenta con equipos para la determinación de punto de inflamación, viscosidad cinemática, corrosividad en tira de cobre, glicerina libre y total, cenizas sulfatadas, agua y sedimentos, contenido de ésteres, gravedad API, número de cetano, contenido de azufre total, estabilidad a la oxidación, residuo de carbón, contenido de fósforo, temperatura de destilación, sodio y potasio combinados, calcio y magnesio combinados y de número de ácido. Pero no cuenta con un manual que incluya los métodos de análisis del biodiésel para trabajar con estos equipos, por lo que el presente

trabajo de graduación, consiste en proponer un manual de métodos de análisis para determinar exclusivamente la calidad fisicoquímica del biodiésel (B100) para el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA. Este manual se basa en las especificaciones de calidad del biodiésel (B100) del Reglamento Técnico Centroamericano 75.02.43.07, mencionado anteriormente, y las directrices generales para la elaboración de procedimientos documentados e instrucciones de trabajo según la Norma ISO 10013:2001.

No sólo se proponen los métodos de análisis apropiados para el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, sino también, se añaden los métodos de análisis especificados por el RTCA 75.03.43.07. Además, se proponen instrucciones de uso de equipos para el laboratorio de Biocombustibles. En cada instrucción de uso de equipo se incorporan las medidas de seguridad para el manejo de éstos y al final del documento se anexan las medidas de seguridad a seguir en el manejo de reactivos de cada análisis. Además, se propone un formato de certificado de análisis del biodiésel específico para los servicios que ofrecerá el Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA).

De esta manera, se trabajó en la propuesta del manual de métodos de análisis fisicoquímicos en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA en el período de agosto de 2012 a marzo de 2013 y se espera que el presente documento sirva para complementar los recursos con los que cuenta el laboratorio, que facilite el desarrollo de las instrucciones de uso de equipos y los procedimientos de trabajo y constituya así una herramienta útil en el análisis de la calidad fisicoquímica del biodiésel (B100).

**CAPITULO II**  
**OBJETIVOS**

## **II. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Proponer un Manual de métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100) para el Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA).

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

2.2.1 Realizar una investigación bibliográfica de los métodos de análisis de calidad de biodiésel (B100), siguiendo las especificaciones de calidad del Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07.

2.2.2 Elaborar los procedimientos documentados de los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiesel (B100) y las instrucciones de trabajo de los equipos, en base a las directrices para la documentación, según la Norma ISO 10013:2001.

2.2.3 Realizar una visita a un laboratorio privado de análisis de diésel derivado del petróleo, nacional o extranjero, para conocer como se manejan algunos de los equipos para el análisis de biodiésel.

2.2.4 Incorporar las medidas de seguridad apropiadas a seguir en el manejo de equipos y reactivos para cada uno de los métodos de análisis.

2.2.5 Elaborar el formato para el certificado de análisis de los servicios específicos para el biodiésel (B100) que ofrecerá el Laboratorio de Biocombustibles.

**CAPITULO III**  
**MARCO TEORICO**



### III. MARCO TEORICO

#### 3.1 Historia de los combustibles diésel a base de aceite vegetal <sup>(8)</sup>

##### 3.1.1 Rudolf Diesel <sup>(8)</sup>

Se sabe que Rudolf Diesel (1858–1913), el inventor del motor que lleva su nombre, tenía algún interés en esos combustibles. Sin embargo, la historia temprana de los combustibles diésel a base de aceite vegetal a menudo se presenta de forma inconsistente y se encuentran con frecuencia "hechos" que no son compatibles con las declaraciones propias de Rudolf Diesel.

Por lo tanto, es apropiado comenzar esta historia con las palabras del mismo Diesel en su libro de 1913 *El Desarrollo del motor Diesel* en la que él describe cuando se plantó en su mente la semilla de lo que se convertiría en el motor diésel. En la página 1 del primer capítulo del libro titulado "La Idea" Diesel afirma: "Cuando mi maestro, profesor Linde, explicó a sus oyentes durante la Conferencia sobre la termodinámica en 1878 en el Politécnico de Múnich (Nota: ahora la Universidad Técnica de Múnich) que el motor de vapor convierte en trabajo sólo del 6 al 10 % del contenido de calor disponible del combustible, cuando explicaba el teorema de Carnot y explicó que durante el cambio isotérmico del estado de un gas, todo el calor transferido se convierte en trabajo, escribí en el margen de mi cuaderno: '¡Estudiar, si no es posible realizar de manera práctica la isoterma!' En ese momento ¡me reté yo mismo! Eso no era todavía una invención, ni siquiera la idea de ella. A partir de entonces, el deseo de realizar el proceso de Carnot ideal determinó mi existencia. Dejé la escuela, me uní a la parte práctica, tenía que conseguir mi prestigio en la vida. El pensamiento me perseguía constantemente."

Esta declaración de Diesel muestra claramente que acercaba el desarrollo del motor diésel desde un punto de vista termodinámico. El objetivo era desarrollar un motor eficaz. La afirmación relativamente común hoy hecha de que Diesel desarrolló "su" motor específicamente para utilizar aceites vegetales como combustible, por lo tanto, es incorrecto.

En la página 115 de su libro, en el capítulo B titulado "Combustibles Líquidos", Diesel se refiere a la utilización de aceites vegetales como combustibles: "En aras de la integridad es necesario mencionar que ya en el año 1900 aceites vegetales se utilizaban con éxito en un motor diésel. Durante la exposición universal de París en 1900, un pequeño motor diésel fue operado con aceite de maní por la Compañía French Otto. Funcionó tan bien que sólo unos pocos privilegiados sabían sobre esta circunstancia discreta. El motor fue construido para el petróleo y se utilizó para el aceite de planta sin ningún cambio. En este caso también, los experimentos de consumo dieron lugar a la utilización del calor idéntica al petróleo." Un total de cinco motores diésel fueron exhibidos en la Exposición de París, de acuerdo con una biografía de Diesel hecha por su hijo, Eugen Diesel y uno de ellos al parecer operaba con aceite de cacahuete.

Además, lo mencionado en el libro de Diesel implicaría que no se trataba de Diesel quien llevó a cabo la demostración y que de él no era el origen de la idea de usar aceites vegetales como combustible. De acuerdo con Diesel, en su lugar, la idea de utilizar aceite de cacahuete parece haberse originado dentro del Gobierno francés. Sin embargo, Diesel realizó pruebas relacionadas en los últimos años y apareció a favor del concepto.

Una búsqueda en Chemical Abstracts dio como referencias a otros documentos escritos por Diesel en los cuales él refleja en mayor detalle sobre aquel evento de 1900. En dos publicaciones escritas por él mismo en 1912, se refieren a una

presentación de Diesel hecha al Instituto de Ingenieros Mecánicos (de Gran Bretaña) en marzo de 1912. Diesel declara en esos documentos que "en la Exhibición de París en 1900 se mostró la Compañía Otto un pequeño motor diésel, que, a petición del Gobierno francés, corrió con aceite de Arachide (nuez de tierra) y luego se trabajó con tanta discreción que sólo muy pocas personas eran conscientes de ello. El motor fue construido para el uso de aceite mineral y luego corrió con aceite vegetal sin que se hiciera ninguna alteración. El Gobierno francés en aquel entonces pensó en probar la aplicabilidad para la producción de energía de la Arachide o nuez de tierra, la cual crece en cantidades considerables en sus colonias africanas y puede ser fácilmente cultivada allí, porque de esta manera las colonias podrían abastecerse con la energía y la industria de sus propios recursos, sin verse obligados a comprar e importar carbón o combustible líquido. Se ha demostrado que los motores diésel pueden funcionar con aceite de nuez de tierra sin ninguna dificultad y el autor está en condiciones de publicar, en esta ocasión por primera vez, cifras fidedignas obtenidas mediante las pruebas: Consumo de aceite de nuez de tierra, 240 gramos por hora de caballo de fuerza; potencia térmica del aceite, 8600 calorías por kg, por lo tanto, totalmente iguales a los aceites de alquitrán; un 11.8 por ciento de hidrógeno. Este aceite es casi tan eficaz como los aceites minerales naturales, y como también pueden utilizarse para el aceite lubricante, todo el trabajo puede llevarse a cabo con un solo tipo de aceite producido directamente en el momento."

Diesel continuó diciendo que (tenga en cuenta la declaración concluyente premonitoria), "también se han hecho en San Petersburgo experimentos exitosos similares con aceite de ricino; y se han utilizado con excelentes resultados aceites animales, tales como aceite de recua. El hecho de que se puedan utilizar aceites de grasas procedentes de fuentes vegetales puede parecer insignificante hoy, pero dichos aceites quizás podrán llegar a ser con el

transcurso del tiempo de la misma importancia de lo que son ahora algunos aceites minerales naturales y los productos de alquitrán. En cualquier caso, hacen que sea cierto que esa potencia de motor aún puede producirse a partir del calor del sol, la cual siempre está disponible para fines agrícolas, incluso cuando se hayan agotado todas nuestras reservas naturales de combustibles sólidos y líquidos."

### **3.1.2 El Primer "Biodiésel" <sup>(8)</sup>**

John Walton, en 1938, recomendaba que "para obtener el valor máximo de aceites vegetales como combustible es necesario académicamente separar los triglicéridos y funcionar con el ácido graso residual. Todavía no se han llevado a cabo experimentos prácticos con esto; los problemas suelen ser mucho más difíciles cuando se utilizan los ácidos grasos libres que cuando se utilizan los aceites directamente desde el molino de trituración. Es obvio que los glicéridos no tienen ningún valor como combustible y además, probablemente, en todo caso, provocan un exceso de carbono en comparación con el gas de petróleo".

Los puntos de la declaración de Walton, en el sentido de lo que ahora se denomina biodiésel, al recomendar la eliminación de glicerol del combustible, aunque sin mencionar sus ésteres. En este sentido, un trabajo notable realizado en Bélgica y su antigua colonia del Congo Belga (conocido durante mucho tiempo después de su independencia como Zaire) merece más reconocimiento del que ha recibido. El 1 de abril de 1935, se creó una Comisión sobre Combustibles en el Departamento Belga de las Colonias para estudiar sistemáticamente la producción y el uso de combustibles obtenidos a partir de productos locales. Parece que la patente belga 422.877, concedida el 31 de agosto de 1937, a C. G. Chavanne (Universidad de Bruselas), constituye en aquel entonces el primer reporte sobre lo que hoy se conoce como biodiésel. Describe el uso de ésteres etílicos de aceite de palma (aunque se mencionan

otros aceites y ésteres metílicos) como combustible diésel. Estos ésteres se obtuvieron por transesterificación catalizada por el ácido del aceite.

### **3.1.3 Biodiésel desde la década de 1970 <sup>(9)</sup>**

Como consecuencia de la crisis energética de la década de 1970, se recordó a los aceites vegetales como una alternativa al combustible diésel de petróleo, con trabajos que comienzan en países como Austria, Alemania, Sudáfrica y Estados Unidos. Algunas de las primeras investigaciones en las décadas de 1970 a 1980 incluyen trabajos en la Universidad Estatal de Ohio en el uso de aceites vegetales usados no transesterificados como suplementos del combustible diésel y el uso de aceite de canola como combustible en el Instituto de Investigación Agropecuaria de Alemania Federal. Se reportó el uso de ésteres de metilo del aceite de girasol para reducir la viscosidad del aceite vegetal en varias conferencias técnicas en 1980 por investigadores sudafricanos, entre ellos Bruwer y otros, lo cual marca el comienzo del redescubrimiento y la comercialización siguiente de ésteres de aceite vegetal como combustible de biodiésel. Las actividades de investigación, en curso desde finales de los setenta, se han expandido en los últimos años junto con el creciente interés en los combustibles alternativos. Se establecieron normas de biodiesel en todo el mundo, incluyendo la Norma Austríaca C1190 (1991) y la Norma alemana DIN 51605 (2000), que finalmente fueron reemplazadas por el establecimiento de la Norma Europea EN 14214 (2003), así como la Norma ASTM D6751 (2002) en los Estados Unidos.

### **3.2 Biocombustibles** <sup>(5)</sup>

El término biocombustible se refiere a “combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte que son producidos principalmente a partir de la biomasa.” Generalmente se sostiene que los biocombustibles ofrecen muchas ventajas, incluyendo la sostenibilidad, la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero y la seguridad de suministro. Se puede producir una variedad de combustibles a partir de los recursos de la biomasa, incluyendo combustibles líquidos, como etanol, metanol, biodiésel, diésel Fischer-Tropsch y combustibles gaseosos, como el hidrógeno y metano. Los biocombustibles se utilizan principalmente en vehículos pero también pueden utilizarse en motores o celdas de combustible para la generación de electricidad.

### **3.3 Biodiésel** <sup>(5)</sup> <sup>(16)</sup>

El biodiésel es un biocombustible líquido obtenido por procesos químicos a partir de aceites vegetales o grasas animales y un alcohol, que puede utilizarse en motores diésel, solo o mezclado con aceite diésel.

El biodiesel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos, obtenido a partir de recursos renovables, para ser utilizado en motores diésel. <sup>(16)</sup>

El biodiésel al 100% de combustible de biodiésel se denomina B100 o combustible "puro". Una mezcla de biodiésel es biodiésel puro mezclado con diésel de petróleo. Las mezclas de biodiésel se denominan BXX. XX indica la cantidad de biodiésel en la mezcla (es decir, una mezcla de B80 es 80% de biodiésel y 20% de diésel de petróleo). <sup>(5)</sup>

### **3.4 Propiedades de los biodiéseles** (5) (8) (12) (15)

Los biocombustibles se caracterizan por su viscosidad, densidad, número de cetano, puntos de nube y de escurrimiento, intervalo de destilación, punto de inflamación, contenido de cenizas, contenido de azufre, residuos de carbono, acidez, corrosión al cobre y poder calorífico superior. Las variables más importantes que afectan el rendimiento del éster durante la reacción de transesterificación son la proporción molar de alcohol a aceite vegetal y la temperatura de reacción. Los valores de viscosidad de los ésteres de metilo del aceite vegetal disminuyen considerablemente después de la transesterificación. (5)

En comparación con el combustible D2 (combustible D2, es un combustible de motor diésel con hidrocarburos de 10 a 20 carbonos), todos los ésteres de metilo del aceite vegetal son ligeramente viscosos. Los valores del punto de inflamación de los ésteres de metilo del aceite vegetal son significativamente inferiores a los de los aceites vegetales. Hay una regresión alta entre los valores de la densidad y la viscosidad de los ésteres de metilo del aceite vegetal. Las relaciones entre viscosidad y punto de inflamación de ésteres de metilo del aceite vegetal son considerablemente más regulares. (5)

#### **3.4.1 Viscosidad** (5) (8)

La viscosidad es la propiedad más importante de los biocombustibles ya que afecta a la operación de los equipos de inyección de combustible, especialmente a bajas temperaturas cuando un aumento en la viscosidad afecta a la fluidez del combustible. La alta viscosidad conduce a una menor atomización del combustible y a un funcionamiento menos exacto de los inyectores de combustible. Cuanto menor sea la viscosidad del biodiésel, más fácil de bombear, atomizar y lograr gotas más finas. La conversión de los

triglicéridos en ésteres de metilo o etilo a través del proceso de transesterificación reduce el peso molecular a un tercio de los triglicéridos y reduce la viscosidad por un factor de orden de magnitud de alrededor de ocho. Las viscosidades muestran las mismas tendencias que las temperaturas, con los biocombustibles de la manteca y el sebo superiores a los biocombustibles de soja y canola. Los biocombustibles tienen una viscosidad cercana a la de los combustibles diésel. La Tabla N°.1 muestra algunas propiedades de combustible de seis biodiésel de ésteres de metilo. (5)

La viscosidad, la cual es una medida de resistencia al flujo de un líquido debido a la fricción interna de una parte de un fluido que se mueve sobre otro, afecta a la atomización de un combustible tras la inyección en la cámara de combustión y por lo tanto, en última instancia, a la formación de depósitos en el motor. Cuanto mayor sea la viscosidad, mayor será la tendencia del combustible a causar tales problemas. La **viscosidad cinemática** ( $\nu$ ), la cual se relaciona con la viscosidad dinámica ( $\eta$ ) por la densidad como un factor, se incluye como una especificación de las normas del biodiésel. (8)

**TABLA N° 1 (5) Algunas propiedades de biodiésel de ésteres metílicos**

Origen	Viscosidad cSt a 313.2 K	Densidad g/mL a 288.7 K	Número de Cetano
Girasol ( <i>Helianthus annuus</i> )	4.6	0.880	49
Soya ( <i>Glycine max</i> )	4.1	0.884	46
Palma ( <i>Cocoeae elaeis</i> )	5.7	0.880	62
Maní ( <i>Arachis hypogaea</i> )	4.9	0.876	54
Babasú ( <i>Attalea speciosa</i> )	3.6	-	63
Sebo	4.1	0.877	58



### **3.4.2 Densidad** <sup>(15)</sup>

La densidad del biodiésel se sitúa entre 0.86 y 0.90, con valores típicos comprendidos entre 0.88 y 0.89. La densidad de los aceites crudos y las grasas puede ser similar a la del biodiésel y el uso de la densidad como un control expeditivo de la calidad del combustible puede no ser tan útil para el biodiésel como lo es para el combustible diésel a base de petróleo.

### **3.4.3 Punto de Inflamación** <sup>(12)</sup>

La medición de punto de inflamación es una medida de la tendencia de la muestra de prueba para formar una mezcla inflamable con el aire bajo condiciones de laboratorio controladas. El punto de inflamación se utiliza en los reglamentos de seguridad y transporte para definir los materiales inflamables y combustibles y para fines de clasificación. El punto de inflamación también puede indicar la posible presencia de materiales altamente volátiles e inflamables en un material relativamente no volátil o ininflamable, tales como la contaminación de los aceites lubricantes por pequeñas cantidades de combustible diésel o gasolina.

### **3.4.4 Número de cetano** <sup>(15)</sup>

El número de cetano es una medida de la calidad de ignición del combustible y las influencias de la capacidad de arranque, el humo blanco y la aspereza de la combustión. Los requisitos del número de cetano dependen del diseño del motor, el tamaño, la naturaleza de las variaciones de la velocidad y de la carga y de las condiciones atmosféricas y de inicio. El índice de cetano calculado no puede utilizarse para aproximar el número de cetano con biodiésel o sus mezclas, tendrá como resultado valores falsamente bajos. No hay, hasta ahora, datos fehacientes para respaldar el cálculo del índice de cetano con biodiésel o mezclas de biodiésel.

#### **3.4.5 Punto de Niebla (o de Nube o de Enturbiamiento) (5) (12)**

El punto de niebla es la temperatura a la que la cera primero se hace visible cuando se enfría el combustible. El biodiésel tiene un mayor punto de niebla en comparación con el diésel convencional. (5)

El punto de niebla es la temperatura a la que una nube de cristales de cera aparece primero en un líquido cuando se enfría bajo las condiciones prescritas en el método de prueba respectivo. (12)

#### **3.4.6 Punto de Escurrimiento (o de Fluidez o de Congelación) (5) (12)**

El punto de escurrimiento es la temperatura a la que la cantidad de cera de una solución es suficiente para gelificar el combustible; por lo que es la temperatura más baja en la cual el combustible puede fluir. El biodiésel tiene un mayor punto de escurrimiento en comparación con el diésel convencional. (5)

El punto de escurrimiento es un índice de la temperatura más baja de manejabilidad para ciertas aplicaciones. Las temperaturas del punto de escurrimiento máximas y mínimas proporcionan una ventana de temperatura donde un aceite crudo, dependiendo de su historia térmica, pueden aparecer en el líquido, así como también el estado sólido. (12)

#### **3.4.7 Ceniza sulfatada (15)**

Los materiales formadores de ceniza pueden presentarse en el biodiésel en tres formas: (1) sólidos abrasivos, (2) jabones metálicos solubles y (3) catalizadores no removidos. Los sólidos abrasivos y los catalizadores no removidos pueden contribuir al desgaste del inyector, la bomba de combustible, el pistón y el anillo y la formación de depósitos en el motor. Los jabones metálicos solubles tienen poco efecto en el desgaste pero pueden contribuir al taponamiento del filtro y a los depósitos del motor.

#### **3.4.8 Contenido de Azufre** <sup>(15)</sup>

El B100 es esencialmente libre de azufre, aunque se ha encontrado que algunos biodiésels a base de grasa animal contienen hasta 100 ppm de azufre (resultado de las pieles y el pelo del proceso de grasería) y se ha encontrado que algunos biodiésels a base de grasa amarilla contienen niveles similares (resultado de freír comidas con alto contenido de azufre, como los aros de cebolla).

#### **3.4.9 Valor de Yodo** <sup>(12)</sup>

El valor de yodo es una medida de la insaturación del grupo alquilo o de los grupos expresados en términos de porcentaje de yodo absorbido. Esta determinación mide la insaturación como valor de yodo en los cloruros de amonio cuaternarios mediante la adición de un reactivo yodo/cloro. La cantidad de reactivo absorbido se determina mediante valoración por retroceso del reactivo en exceso y comparándolo con la determinación del blanco. Es una indicación de la fuente del componente graso o, si se conoce la fuente, el número de sus componentes grasos (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4) en el cloruro de amonio cuaternario.

#### **3.4.10 Destilación de Presión Reducida** <sup>(15)</sup>

El biodiésel exhibe una serie de puntos de ebullición cercanos antes que una curva de destilación. Las cadenas de ácidos grasos en los aceites crudos y las grasas a partir de las cuales se produce el biodiésel se componen principalmente de hidrocarburos de cadena lineal con 16 a 18 átomos de carbono que tienen temperaturas de ebullición similares. El punto de ebullición atmosférico del biodiésel generalmente oscila desde 330 a 357 °C, en consecuencia, el valor de especificación de 360 °C no es problemático. Esta especificación se incorporó como una precaución adicional para asegurar que el combustible no sea adulterado con contaminantes de alto punto de ebullición.

#### **3.4.11 Contenido de agua <sup>(8)</sup>**

El agua puede estar presente en dos formas, ya sea como agua disuelta o como gotas de agua suspendidas. Aunque el biodiésel es generalmente insoluble en agua, en realidad absorbe considerablemente más agua que el combustible diésel de petróleo. El biodiésel puede contener tanto como 1500 ppm de agua disuelta, mientras que el combustible diésel generalmente absorbe sólo aproximadamente 50 ppm (59 ppm). Sin embargo, el biodiésel debe mantenerse seco. Esto es un desafío debido a que muchos tanques de almacenamiento de diésel tienen agua en la parte inferior debido a la condensación. El agua suspendida es un problema en equipos de inyección de combustible porque contribuye a la corrosión de las piezas estrechamente ajustadas en el sistema de inyección de combustible. El agua también puede contribuir al crecimiento microbiano en el combustible. Este problema puede ocurrir tanto en el combustible biodiésel como en el diésel de petróleo y puede resultar en combustible ácido y sedimentos fangosos que tapan los filtros del combustible.

#### **3.4.12 Sedimentos <sup>(8)</sup>**

Los sedimentos pueden consistir en óxido suspendido y partículas de suciedad o pueden originarse a partir del combustible como compuestos insolubles formados durante la oxidación del combustible. Algunos usuarios del biodiésel han señalado que cambiar de diésel de petróleo a biodiésel provoca un aumento en los sedimentos provenientes de los depósitos en las paredes de los tanques de combustible que anteriormente contenían combustible diésel de petróleo. Debido a que sus propiedades disolventes son diferentes a las del combustible diésel de petróleo, el biodiésel puede aflojar estos sedimentos y causar taponamiento del filtro de combustible durante el período de transición.

### **3.4.13 Lubricidad** <sup>(15)</sup>

En algunos equipos de inyección del combustible en los motores de encendido por compresión, tales como las bombas de combustible distribuidor/giratorio y los inyectores, el combustible funciona como un lubricante. La mezcla de combustible biodiésel con el combustible a base de petróleo normalmente mejora la lubricidad del combustible. No se necesita especificación para la lubricidad del biodiésel ya que los valores son inferiores a un Diámetro de la Cicatriz de Deterioro (WSD, por sus siglas en inglés) de 300  $\mu$ , mediante una Plataforma de Pistones de Alta Frecuencia (HFRR, por sus siglas en inglés) con el B100.

### **3.4.14 Número de Ácido** <sup>(15)</sup>

El número de ácido se utiliza para determinar el nivel de los ácidos grasos libres o de los ácidos del procesamiento que pueden estar presentes en el biodiésel. Se ha demostrado que el biodiésel con un número de ácido elevado aumenta los depósitos del sistema de abastecimiento del combustible y puede aumentar la probabilidad de corrosión.

El número de ácido mide un fenómeno diferente para el biodiésel que para el combustible diésel a base de petróleo. El número de ácido para el biodiésel mide los ácidos grasos libres o los subproductos de degradación no encontrados en el combustible diésel a base de petróleo. Las temperaturas del combustible elevadas en algunos diseños nuevos debido al reciclaje del combustible en los sistemas comunes de la rampa de inyección, pueden acelerar la degradación del combustible, lo que podría dar lugar a valores de ácido altos y a un potencial de taponamiento del filtro aumentado.

#### **3.4.15 Residuos de Carbono** (15)

El residuo de carbono da una medida de la tendencia del depósito del carbono de un combustible. Esta propiedad se considera una aproximación, aunque no está directamente relacionada con los depósitos del motor. Aunque el biodiésel está en el intervalo de ebullición del diésel de petróleo, la mayoría de biodiésels hierven a aproximadamente la misma temperatura y es difícil dejar un 10% de residuo por destilación. En consecuencia, una muestra al 100% se utiliza para sustituir el 10% de la muestra residual.

#### **3.4.16 Contenido de Fósforo** (15)

El fósforo, un elemento natural en todas las plantas que también se encuentra en los aceites vegetales, puede afectar las velocidades de conversión en los convertidores catalíticos de las emisiones de diésel utilizados para controlar las emisiones. Por consiguiente, el nivel del fósforo debe mantenerse bajo. Los convertidores catalíticos son cada vez más utilizados a nivel mundial en equipos con motores diésel, mientras se ajustan los estándares de emisión. El biodiésel producido a partir de fuentes de Estados Unidos ha demostrado que tiene bajo contenido de fósforo (por debajo de 1 ppm) y el valor de especificación de 10 ppm máximo no es problemático. El biodiésel a partir de otras fuentes puede o no contener niveles más altos de fósforo y esta especificación se agregó para garantizar que todo el biodiésel, independientemente de la fuente, tenga contenido de fósforo bajo.

#### **3.4.17 Glicerina Libre** (15)

El método de la glicerina libre se utiliza para determinar el nivel de glicerina en el combustible. Los altos niveles de glicerina libre pueden provocar depósitos en el inyector, además de sistemas de abastecimiento del combustible obstruidos y resultar en una acumulación de la glicerina libre en el fondo de los tanques de almacenamiento y en los sistemas de abastecimiento del combustible.

#### **3.4.18 Glicerina Total** <sup>(15)</sup>

El método de glicerina total se utiliza para determinar el nivel de glicerina en el combustible e incluye a la glicerina libre y a la porción de glicerina de cualquier aceite o grasa reaccionada parcialmente o no reaccionada. Los niveles bajos de glicerina total garantizan que ha tenido lugar la conversión elevada del aceite o la grasa en sus ésteres monoalquílicos. Los niveles elevados de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos pueden causar depósitos en el inyector y pueden afectar adversamente la operación en clima frío y el taponamiento del filtro.

#### **3.4.19 Calcio y Magnesio** <sup>(15)</sup>

El calcio y el magnesio pueden estar presentes en el biodiésel como sólidos abrasivos o jabones metálicos solubles. Los sólidos abrasivos pueden contribuir al desgaste del inyector, la bomba del combustible, el pistón y el anillo, así como a la formación de depósitos en el motor. Los jabones metálicos solubles tienen poco efecto en el desgaste, pero pueden contribuir al taponamiento del filtro y a los depósitos en el motor. Los niveles altos de compuestos de calcio y magnesio también pueden acumularse en el catalizador de escape y en el filtro de partículas de diésel (DPF, por sus siglas en inglés). Estos compuestos no son normalmente eliminados del filtro de partículas de diésel durante la regeneración pasiva o activa y pueden resultar en la acumulación de ceniza en el catalizador o en el DPF, produciendo una contrapresión aumentada y el potencial para el tiempo reducido entre los intervalos de servicio.

#### **3.4.20 Sodio y Potasio** <sup>(15)</sup>

El sodio y el potasio pueden estar presentes en el biodiésel como sólidos abrasivos o jabones metálicos solubles. Los sólidos abrasivos pueden contribuir al desgaste del inyector, la bomba del combustible, el pistón y el anillo, así como a la formación de depósitos en el motor. Los jabones metálicos solubles

tienen poco efecto en el desgaste, pero pueden contribuir al taponamiento del filtro y a los depósitos en el motor. Los niveles altos de compuestos de sodio y potasio también pueden acumularse en el catalizador de escape y en el DPF. Estos compuestos no son normalmente eliminados del filtro de partículas de diésel durante la regeneración pasiva o activa y pueden resultar en la acumulación de ceniza en el catalizador o en el DPF, produciendo una contrapresión aumentada y el potencial para el tiempo reducido entre los intervalos de servicio.

#### **3.4.21 Estabilidad a la Oxidación** <sup>(15)</sup>

Los productos de oxidación en el biodiésel pueden tomar la forma de diversos ácidos o polímeros, los cuales, si se presentan en una concentración lo suficientemente alta, pueden producir depósitos en el sistema del combustible y producir taponamiento del filtro y fallos en el sistema del combustible. Los aditivos diseñados para interrumpir las reacciones que conducen a la formación de peróxidos que preceden a la formación de polímeros y gomas pueden mejorar significativamente el rendimiento de la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

### **3.5 Métodos Analíticos para el biodiésel** <sup>(9)</sup>

#### **3.5.1 Análisis de Ésteres de glicerol y glicerol, glicerol libre y total, acilglicerol diversos, contenido en ésteres.** <sup>(9)</sup>

Generalmente, la cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) ha sido el método más usado para el análisis del biodiésel debido a su precisión generalmente mayor en la cuantificación de componentes menores. Sin embargo, la precisión de los análisis de la cromatografía de gases puede estar



influenciada por factores como la deriva de la línea de base, la superposición de señales, el envejecimiento de los estándares y las muestras, etc. Esos factores no siempre pueden abordarse en las normas y los reportes. Hasta la fecha, la mayoría de análisis cromatográficos se han aplicado a los ésteres de metilo y ésteres no superiores como el etílico, iso-propilo, etc. La mayoría de los métodos probablemente tendría que ser modificado para analizar correctamente los ésteres superiores. Por ejemplo, cuando se utiliza la cromatografía de gases, pueden ser necesarios los cambios del programa de la temperatura u otras alteraciones. La obra de Freedman en 1986 “Cuantificación en el Análisis de Aceite de Soya Transesterificado por Cromatografía de Gases Capilar” sobre análisis de cromatografía de gases informó de la investigación de ésteres de metilo y butilo del aceite de soja. No todos los componentes individuales fueron separados allí en el análisis de soyato de butilo, pero se analizaron las clases de compuestos.

Para cumplir con los requisitos de las normas del biodiésel, no es necesaria la cuantificación de los distintos compuestos en biodiésel, pero sí lo es la cuantificación de las clases de compuestos. Por ejemplo, para la determinación de mono-, di- o triacilglicerol (en las Normas Europeas), no importa que el(los) ácido(s) esté(n) conectado(s) al esqueleto del glicerol. Para la determinación de la glicerina total, no importa qué tipo de acilglicerol (mono-, di- o tri-) o la glicerina libre el glicerol proviene, siempre y cuando se respeten los límites, de las especies de acilglicerol individuales o la glicerina libre. Que acilgliceroles son cuantificables, por la cromatografía de gases, como clases de compuestos es un resultado del método.

Las especificaciones con respecto a los ésteres de glicerol son analizadas por la cromatografía de gases (GC) utilizando un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) tanto en la Norma ASTM D6751 como en la EN

14214. La Norma ASTM D6751 utiliza el Método de Prueba ASTM D6584, aunque hay varias especificaciones en la Norma 14214 utilizando métodos basados en la cromatografía de gases. El heptadecanoato de metilo es un estándar común para los componentes de ácidos grasos, aunque la estabilidad de soluciones estándar es un problema, de modo que deben utilizarse soluciones recién preparadas y la piridina puede ser más adecuada como disolvente del heptano. Estos aspectos han encontrado la mayor atención en la literatura científica y los métodos de la cromatografía de gases en las normas se basan a menudo en esta literatura.

El Método de Prueba EN 14103 para determinar el contenido de éster en la Norma EN 14214 es un método de cromatografía de gases, utilizando una columna de Carbowax 30 m (o similar) para determinar el perfil de ácidos grasos. Por lo tanto, también sirve para la determinación de linolenato de metilo. Sin embargo, el heptadecanoato de metilo utilizado como estándar presenta un problema cuando se utiliza biodiésel a base de grasa animal, debido al contenido natural de este último. Además, el programa de temperatura del cromatógrafo de gases del Método de Prueba EN14103 requiere la modificación del biodiésel que contiene ésteres de cadena más corta, porque de lo contrario se obtienen resultados erróneos para estas especies.

Los Métodos de Prueba ASTM D6584 y EN 14105 se basan en los mismos resultados de literatura que se examinan a continuación. Ambos utilizan columnas capilares de alta temperatura (hasta 400 °C). El Método de Prueba ASTM D6584 especifica las columnas de polidimetilsiloxano (5% fenilo) de 10 o 15 m de longitud con un diámetro interior de 0.32 mm y 0.1µm del espesor de la película. El Método EN 14105 permite columnas de 10 m ya sean de dimetilpolisiloxano 100% o de difenilpolisiloxano 5% con el mismo diámetro interior y espesor de la película. Los programas de temperatura son similares,

también, partiendo de 50 ° C y terminando en 380 o 370 ° C. Ambos métodos utilizan un inyector de columna frío. La evidencia anecdótica sugiere que el método utilizado en el D6584 y el EN14105 es adecuado sólo para los ésteres de metilo con problemas de cuantificación que se encuentran con los ésteres de etilo.

El primer reporte sobre el uso de cromatografía de gases capilar, hecho por Freedman en 1986, examinó la cuantificación de los ésteres, así como de mono-, di- y triacilglicerol. Las muestras se hicieron reaccionar con N,O-bis(trimetilsililo)trifluoracetamida (BSTFA) para dar los correspondientes derivados de trimetilsililo (TMS) de los grupos hidroxilo. Dicha derivaciones se llevaron a cabo en documentos posteriores sobre la cuantificación en la cromatografía de gases del biodiésel. Los derivados TMS mejoran las propiedades cromatográficas de los materiales hidroxilados y, en caso de acoplamiento de un espectrómetro de masas, facilitan la interpretación de sus espectros de masas. Si bien, originalmente fue utilizado una columna capilar de sílice fundida (dimetilpolisiloxano 100%) corta (1,8 m), en otro trabajo se utilizó columnas capilares de sílice fundida normalmente recubiertas con una película 0,1 µm de (5%-fenil)-metilpolisiloxano de 10-12/15 metros de longitud.

Los análisis de cromatografía de gases suelen ocuparse de la determinación de un contaminante específico o de una clase de contaminantes en los ésteres de metilo. El reporte original sobre análisis en cromatografía de gases del biodiésel cuantificó mono-, di- y triacilglicerol de soyato de metilo en una columna de dimetilpolisiloxano 100% corta (1,8 m × 0,32 mm i.d.). Existen reportes similares sobre la cuantificación de acilglicerol, como los de Mariani en 1991 y el de Tablón & Lorbeer en 1992. Las principales diferencias están en las especificaciones de columna (ambos (5%-fenil)-metilpolisiloxano, las diferencias

en parámetros tal como la longitud de la columna) y los programas de temperatura, así como las normas.

La mayoría de los reportes sobre el uso de la cromatografía de gases para el análisis del biodiésel emplean detectores de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés).

### **3.5.2 Restricciones sobre el perfil de ácidos grasos. <sup>(9)</sup>**

El motivo para las restricciones sobre el perfil de ácidos grasos, figuran principalmente en la Norma EN 14214, es excluir los componentes del biodiésel con las propiedades menos deseables, por ejemplo, con respecto a la estabilidad oxidativa. En la práctica, esto equivale a la exclusión de determinadas materias primas para la producción del biodiésel.

#### **3.5.2.1 Contenido de éster metílico de ácido linolénico <sup>(9)</sup>**

El contenido de linolenato de metilo está restringido en la Norma EN 14214 debido a la propensión del linolenato de metilo a oxidarse. Sin embargo, se establece el límite (12%) para no excluir el alto contenido de ácido oleico del aceite de canola, la fuente principal del biodiésel en Europa, como materia prima. El Método EN 14103 utilizado para esta determinación es la misma que se utiliza para el contenido de éster. Baptista reportó en 2008, que el contenido del ácido linolénico en el biodiésel también puede determinarse mediante la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés) utilizando las regiones espectrales de  $5400\text{--}6300\text{ cm}^{-1}$  y  $8100\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$ . Fu determinó el linolenato de metilo y otros ésteres en biodiésel derivado del cuerno amarillo por cromatografía líquida utilizando metanol como fase móvil. Chuck reportó en 2010, que los ésteres poliinsaturados en el biodiésel puro también pueden ser determinados por la espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV/Vis).

### **3.5.2.2 Determinación del Contenido de los ésteres metílicos de ácidos grasos con 4 dobles enlaces <sup>(9)</sup>**

Esta especificación sirve para eliminar el aceite de pescado como materia prima del biodiésel. Con su contenido aún mayor de dobles enlaces de metileno interrumpido, los ácidos grasos del aceite de pescado son incluso más propensos a la oxidación que el ácido linolénico y sus ésteres. En 2009, Schober reportó un método de cromatografía de gases para la determinación de los ésteres de metilo de tales ácidos grasos con el ámbito de aplicación del método en el intervalo de 0,6 a 1,5%.

### **3.5.2.3 Valor de yodo <sup>(9)</sup>**

El valor de yodo (IV, por sus siglas en inglés) es una medida de la insaturación total de un material lipídico. El Método de Prueba EN 14111 en la Norma Europea del biodiésel se basa en el método químico húmedo clásico (Wijs) para determinar el IV. Supuestamente sirve para un propósito similar en la Norma EN 14214 como las restricciones en el linolenato de metilo y los ésteres del aceite de pescado. El IV de 120 en la Norma EN 14214 puede servir para restringir ciertos aceites vegetales como materias primas del biodiésel, en particular el aceite de soya o el aceite de girasol. Sin embargo, el uso del IV es problemático debido a la gran cantidad de composiciones de ácidos grasos dan el mismo IV. Las restricciones del IV pueden superarse mediante el uso de ésteres superiores, como etilo o propilo, aunque el perfil de ácidos grasos permanece invariable. El uso del IV también resulta superfluo cuando se incluye una especificación de estabilidad oxidativa como se explica a continuación. La susceptibilidad a la oxidación puede ser mejor descrita por los índices denominados equivalentes de posición alílica y equivalentes en posición bis-alílica.

#### **3.5.2.4 Viscosidad cinemática <sup>(9)</sup>**

Esta propiedad física también puede utilizarse para restringir el perfil de ácidos grasos. Por ejemplo, el valor mínimo relativamente alto de la viscosidad cinemática en la Norma EN 14214 excluye ácidos grasos de cadena más cortos. Mientras que el valor mínimo de la viscosidad cinemática prescrito en la norma ASTM D6751 se superpone con la mayoría de combustible diésel derivado del petróleo, el valor de alta viscosidad cinemática mínima para el biodiésel prescrito en la Norma EN 14214 es superior de muchos combustibles diésel derivado del petróleo, subrayando el carácter restrictivo de la materia prima del límite EN 14214. Asimismo, combustibles de biodiesel derivados de los aceites de fritura usados tienden a poseer mayor viscosidad que los de más aceites vegetales, debido a su mayor contenido de ácidos grasos trans y saturados, o, más generalmente, menos ácidos grasos insaturados. Un límite máximo de 5 milímetro<sup>2</sup>/segundo para la viscosidad cinemática en normas de biodiesel puede excluir algunos aceites de fritura como materia prima a menos que el biodiesel resultante se utiliza como componente de la mezcla. Los valores típicos para viscosidad cinemática de biodiesel derivado de aceite de soja están en el rango de 4.1–4.2 mm<sup>2</sup>/s y de biodiesel derivado de aceite de canola son aproximadamente 4.4–4.5 mm<sup>2</sup>/s.

#### **3.5.3 Determinación de Ácidos Grasos Libres <sup>(9)</sup>**

##### **3.5.3.1 Valor de Ácido <sup>(9)</sup>**

El valor de ácido, como la viscosidad cinemática, es un método fácil para monitorear la calidad del combustible. El valor de ácido está contenido en la Especificación Estándar ASTM D6751 mediante el Método ASTM D664 y en la Norma EN 14214 utilizando el Método EN 14104.

### **3.5.4 Determinación de Alcohol <sup>(9)</sup>**

#### **3.5.4.1 Punto de Inflamación <sup>(9)</sup>**

La especificación de punto de inflamación sirve para restringir la cantidad de alcohol en el combustible de biodiésel. Los métodos prescritos, los cuales utilizan un probador de punto de inflamación con copa cerrada, es el Método ASTM D93 en la Especificación ASTM D6751 e ISO 3679 en la Norma 14214 y restringen el metanol a un máximo de alrededor del 0.1% en el combustible biodiésel. Una de las desventajas de la determinación del punto de inflamación es la cantidad relativamente grande de muestra requerida (70–75 mL aproximadamente para el Método ASTM D93).

#### **3.5.4.2 Contenido de Metanol <sup>(9)</sup>**

El Método EN 14110, contenido en la Norma EN 14214, puede aplicarse a las mezclas que contengan 0.01 a 0.5% de metanol y es un método basado en la GC. Se calienta la muestra en un vial sellado a 80°C y después de alcanzar un equilibrio, una cantidad definida de la fase de gas se inyecta en el GC. El 2-Propanol sirve como patrón interno. En 2007, Felizardo utilizó también la Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR) para analizar el contenido de metanol del biodiésel. En 2007, Todd y LeCaptain reportaron que se ha aplicado la Espectrometría de masa de flujo segmentado del espacio vacío del biodiésel para analizar metanol al biodiésel. En 2008, Paraschivescu reportó que la Cromatografía de gases con microextracción de fase sólida de espacio vacío utilizando una columna de 5%-fenil-metilpolisiloxano común es otro método que se ha utilizado para la determinación de metanol en el biodiésel. Estos métodos para determinar el contenido de alcohol requieren menor cantidad de muestra que el la prueba del punto de inflamación.

### **3.5.5 Determinación de Catalizador y Materias Relacionadas <sup>(9)</sup>**

#### **3.5.5.1 Cenizas Sulfatadas <sup>(9)</sup>**

La prueba de cenizas sulfatadas (ASTM D874 en ASTM D6751; ISO 3987 en 14214) está diseñada para determinar cenizas sulfatadas de los aceites lubricantes que contengan diversos aditivos que contienen metales. Los metales que se cubren incluyen Ba, Ca, Mg, Na, K y Sn, aunque S, P y Cl pueden presentarse en forma combinada. Para llevar a cabo esta prueba, la muestra se quema totalmente con sólo cenizas y carbono restantes. Este residuo se trata con ácido sulfúrico y se calienta hasta que está completa la oxidación del carbono. La ceniza se enfría, se trata de nuevo con ácido sulfúrico y se calienta a peso constante. Una aplicación para biodiésel es, obviamente, Na o K residual del catalizador.

#### **3.5.5.2 Residuo de Carbono <sup>(9)</sup>**

La prueba de residuo de carbono (ASTM D4504 en ASTM D6751; ISO 10370 en 14214) está diseñada para indicar la tendencia de coquización de la muestra. Se determina la cantidad de residuo de carbono formado después de la evaporación y la pirólisis de la muestra pesada. Para un resultado de la prueba previsto de menos del 0.10%, la muestra puede destilarse para darle un 10% restante, que luego se somete a prueba.

#### **3.5.5.3 Sodio y Potasio <sup>(9)</sup>**

Esta especificación está contenida tanto en la Norma EN 14214 como en la Especificación ASTM D6751. La EN 14214 indica el uso de los métodos EN14108, EN14109 o EN14538 y la ASTM D6751, que prescribe el uso del método EN 14538. Los métodos utilizan espectroscopia de absorción atómica (589 nm para Na en el EN 14108; 766.5 nm para K en el EN 14109) o



espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) (EN 14538).

#### **3.5.5.4 Calcio y Magnesio <sup>(9)</sup>**

El Ca y el Mg son motivo de preocupación por la formación de jabón. Pueden encontrarse también en las grasas animales como consecuencia del contacto con material no lípido. Esta especificación actualmente se encuentra en la Norma EN 14214, pero no aún en la Especificación ASTM D6751, aunque hay algún tipo de cobertura con la ceniza sulfatada. Sin embargo, el magnesio no puede reaccionar de la misma manera como otros elementos en la prueba de cenizas sulfatadas, razón por la cual en este caso, los datos de la prueba de cenizas sulfatadas necesitan ser tratadas con precaución. El método EN 14538 exige análisis del Ca y el Mg por ICP-OES. El Ca se determina a 422.673 nm y el Mg a 279.553 nm.

#### **3.5.6 Determinación de Elementos Remanentes (Fósforo, Azufre) de los Aceites Vegetales <sup>(9)</sup>**

Estos elementos pueden quedar remanentes de los aceites vegetales, por ejemplo, de fosfolípidos presentes en todos los aceites vegetales o glucosinolatos en el biodiésel a base de colza (*Brassica napus*). Debe garantizarse que no se encuentran en fuentes de biodiésel "alternativo" como aceites de fritura usados o grasas animales, que pueden entrar en contacto con materiales extraños que contengan estos elementos.

##### **3.5.6.1 Azufre <sup>(9)</sup>**

El azufre, al igual que el fósforo, es un tóxico catalizador potencial. La mayoría de los combustibles biodiésel inherentemente contendrán poco o nada de azufre, excepto por la posibilidad del anteriormente mencionado aceite de colza

o el aceite usado. La especificación es importante para demostrar que el biodiésel no afectará negativamente a sistemas catalizadores automotrices. En la Especificación de la ASTM D6751 se determina por el Método de Prueba D5453. El Método D5453 determina el contenido de azufre mediante la fluorescencia ultravioleta de la muestra durante su combustión. El  $\text{SO}_2$  producido durante la combustión se convierte en  $\text{SO}_2^*$  excitado. Se detecta la fluorescencia emitida por el  $\text{SO}_2^*$  excitado durante su retorno al estado estable de  $\text{SO}_2$ , con la señal que indica la cantidad de azufre en la muestra. El Método ISO 20846 en la Norma EN 14214 utiliza el mismo enfoque. El método alternativo ISO 20884 en la EN 14214 utiliza espectrometría de fluorescencia de rayos x (XRF, por sus siglas en inglés) de longitud de onda dispersiva. Estos métodos mencionan específicamente su aplicabilidad al biodiésel (ésteres metílicos de ácidos grasos) puro (en ASTM) o en mezclas de hasta un 5% (en ISO).

#### **3.5.6.2 Corrosión de tira de cobre <sup>(9)</sup>**

La prueba de corrosión de tira cobre (Método de Prueba ASTM D130 en la Especificación ASTM D6751; el Método de Prueba ISO 2160 en la Norma EN14214) consiste en sumergir una tira de cobre en el combustible para un período de tiempo especificado y una temperatura definida y observar la acción corrosiva del combustible. Es una prueba para compuestos de azufre corrosivos en el combustible. La acción corrosiva de estos compuestos de azufre no está necesariamente relacionada con el contenido de azufre total. El grado de deslustre en la tira corroída se correlaciona a la corrosividad total de la muestra del combustible.

#### **3.5.6.3 Fósforo <sup>(9)</sup>**

Las trazas de fósforo, resultantes de los fosfolípidos, pueden permanecer en los aceites vegetales después de la refinación. El fósforo puede intoxicar los

catalizadores empleados para la reducción de las emisiones de gases de escape. El Método de Prueba D4951 en la Especificación D6751 y el Método de Prueba EN 14107 en la Norma EN 14214, ambos utilizan ICP-OES, con el Método EN14107, empleando detección a 178.3 nm o 213.6 nm. El Método de Prueba D4951 sugiere para el fósforo estas longitudes de onda, así como también 177.51, 214.91 y 253.40 nm.

### **3.5.7 Análisis de Combustible y sus Propiedades Físicas <sup>(9)</sup>**

#### **3.5.7.1 Viscosidad Cinemática <sup>(9)</sup>**

La reducción de viscosidad es la principal razón por qué los ésteres alquílicos de aceites vegetales (biodiésel) se utilizan como combustibles y no el aceite puro. Así los límites de esta propiedad están en el rango de la mayoría, pero no todos, los ésteres (metílicos) del aceite vegetal común y sirven para excluir a los aceites vegetales como combustible. La alta viscosidad del aceite puro provoca causa problemas operacionales tales como depósitos en el motor. La Especificación ASTM D6751 prescribe el uso del Método de Prueba ASTM D445 y la Norma EN 14214 utiliza el Método de Prueba ISO 3104/ISO 3105, siendo las especificaciones con ISO 3105 y las instrucciones de funcionamiento para los viscosímetros utilizados en ISO 3104.

#### **3.5.7.2 Número de Cetano <sup>(9)</sup>**

Generalmente, cuanto mayor sea el número de cetano, menor será el retraso del encendido y mayor será la propensión del combustible para encender. Los números de cetano mínimos establecidos en la Especificación ASTM D6751 y en la Norma EN 14214 superan a los de las Normas para diésel de petróleo. La Especificación ASTM D6751 y la Norma EN 14214 especifican métodos utilizando un motor de cetano, un motor modificado específicamente para las pruebas del número de cetano.

### **3.5.7.3 Fluidez en frío, Punto de Niebla, Punto de Taponamiento del Filtro Frío <sup>(9)</sup>**

La Norma ASTM D6751 estipula el uso del método de referencia estándar para el punto de niebla D2500 para evaluar las propiedades de baja temperatura del biodiésel. No se da límite, más bien se especifica un "reporte". La razón es que las condiciones climáticas en los Estados Unidos varían considerablemente y por lo tanto, las necesidades de los usuarios del biodiésel varían en consecuencia. La Norma EN14214 no hace mención de un parámetro de baja temperatura en su lista de especificaciones; sin embargo, analiza el uso de una prueba de filtrabilidad de baja temperatura, el punto de taponamiento del filtro frío (CFPP, por sus siglas en inglés). Cada país que utilice la Norma EN 14214 puede especificar cierto límite de temperatura para diferentes épocas del año dependiendo de las condiciones climáticas.

### **3.5.7.4 Densidad <sup>(9)</sup>**

Una especificación para la densidad se encuentra en la Norma Europea EN 14214. El objetivo es excluir a los materiales extraños como materia prima del biodiésel. La densidad también se ha utilizado para controlar la reacción de transesterificación.

### **3.5.7.5 Lubricidad <sup>(9)</sup>**

No se especifica esta propiedad de combustible en ninguna de las dos Normativas del biodiésel ASTM D6751 o EN 14214.

## **3.5.8 Otras Especificaciones <sup>(9)</sup>**

### **3.5.8.1 Agua o Agua y Sedimentos <sup>(9)</sup>**

El Método de Prueba D2709 (agua y sedimentos) en la Especificación ASTM D6751 estipula el uso de una centrífuga mientras que el Método de Prueba ISO

12937 en la Norma EN14214 representa una titulación de Karl Fischer coulombimétrica.

### **3.5.9 Monitoreo de la Reacción <sup>(9)</sup>**

#### **3.5.9.1 Viscosimetría <sup>(9)</sup>**

Las viscosidades determinadas en 20 y 37.8 °C estaban en buena concordancia con los análisis de cromatografía de gases realizados con fines de verificación. El método viscosimétrico, especialmente los resultados obtenidos a 20 °C, es apto para efectos de control en proceso debido a su rapidez. Debe conocerse la viscosidad del producto final, la cual depende de la composición de los ácidos grasos.

### **3.6 Normas Internacionales para la Calidad del Biodiésel <sup>(2) (17) (18)</sup>**

Las normas de calidad para el biodiésel más difundidas en el mundo son la ASTM D 6751 y la EN 14214, las cuales han sido fundamental para la comercialización del biodiésel en los mercados de mayor consumo. Además, dichas normas se han tomado como base para el desarrollo de normativas particulares en diferentes países con industrias de biodiésel en desarrollo, como Brasil (ANP 255), Uruguay (UNIT 1100), Colombia (NTC 5444), Argentina (IRAM 6515), Japón (JASO M360), entre otros. <sup>(2)</sup>

Es de vital importancia la implementación de estándares o normas que permitan garantizar la calidad del producto de acuerdo con su uso final. Las especificaciones del biodiésel, establecidas en las normas internacionales, pueden tener influencia directa en la selección de las materias primas y las tecnologías de producción. Por lo tanto, normas como las de Europa (EN 14214), de los Estados Unidos (ASTM D 6751) y la de Centroamérica (RTCA

75.02.43.07) limitan la cantidad de contaminantes en el combustible de biodiésel. En estas normas, se establecen restricciones a los contaminantes individuales por la inclusión de propiedades tales como la glicerina libre y total para limitar la glicerina y los acilgliceroles, el punto de inflamación para limitar el alcohol residual, el número de ácido para limitar los ácidos grasos libres y el valor de ceniza para limitar el catalizador residual, así como los elementos individuales como el Na, K, Ca, Mg, S y P, que no sólo están contenidos en el catalizador, pero con el que el biodiésel, o especialmente las materias primas utilizadas para biodiésel, pueden haber entrado en contacto.

### **3.6.1 Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) Internacional <sup>(2)</sup> <sup>(17)</sup>**

#### **3.6.1.1 Información General <sup>(17)</sup>**

Hoy en día, unas 12.000 normas ASTM se utilizan en todo el mundo para mejorar la calidad del producto, mejorar la seguridad, facilitar el acceso a los mercados y el comercio, además de fomentar la confianza de los consumidores.

La ASTM se formó en 1898 por químicos e ingenieros del Ferrocarril Pennsylvania. En el momento de su creación, la organización se conoció como la Sección Estadounidense de la Asociación Internacional para Pruebas y Materiales. Charles B. Dudley, Ph.D., un químico del Ferrocarril de Pennsylvania, fue la fuerza impulsora detrás de la formación de la Sociedad. En 2001, la Sociedad se conoció como la ASTM Internacional.

### **3.6.1.2 Especificación para el Biodiésel (B100). ASTM D6751, “Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels” (2) (17)**

La ASTM inició en 1993 el desarrollo de una norma para biodiésel. En 1999 fue propuesto el estándar provisional ASTM D 121-99 y en 2002, se expidió la primera versión de la norma ASTM D 6751 “Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels”, la cual ha sido sometida a un proceso continuo de revisión. (2)

La información que se presenta en esta sección se basa en la versión ASTM D 6751-08 a. (17)

La “Especificación Estándar para la Existencia de Mezcla de Combustible Biodiésel (B100) para Combustibles Destilados Intermedios ASTM D6751” cubre la existencia de mezcla de combustible biodiésel, B100, en los Grados S15 y S500 para su uso como un componente de la mezcla con los combustibles destilados intermedios. Esta especificación establece las propiedades necesarias de los combustibles diésel en el momento y el lugar de entrega. Los requisitos establecidos aquí podrán aplicarse en otros puntos en el sistema de producción y distribución cuando sean proporcionados por acuerdo entre el comprador y el proveedor. El biodiésel especificado será ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales y grasas animales. Esta Especificación establece análisis químicos para punto de inflamación, metanol, agua y sedimentos, viscosidad cinemática, cenizas sulfatadas, estabilidad a la oxidación, azufre, corrosión de tira de cobre, número de cetano, punto de niebla, número de ácido, residuos de carbono, glicerina total y libre, fósforo, reducir la temperatura de destilación a presión, temperatura equivalente atmosférica, calcio y magnesio combinados y sodio y

magnesio combinados. La actual versión de esta Especificación fue publicada en 2011 y reemplaza a la versión anterior de 2010. (17)

### **3.6.1.3 Combustible objeto de la Especificación (2)**

Como lo indica su título, la Especificación ASTM D 6751 tiene por objeto establecer las especificaciones para controlar la calidad del biodiésel (B100) para uso como componente de mezclas con combustibles destilados medios (diésel de petróleo). De acuerdo con su contenido de azufre, se consideran dos grados de biodiésel (S15 y S500).

Para precisar el concepto de biodiésel, la norma lo define como un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, producidos a partir de aceites vegetales o grasas animales. Esta conceptualización tiene dos implicaciones significativas: 1) excluye aquellos tipos de biodiésel con contenidos importantes de ésteres monoalquílicos de cadena corta e intermedia (biodiésel de aceite de coco (*Cocos nucifera*) y de palma aceitera (*Elaeis guineensis*)) y 2) admite en principio, ésteres alquílicos producidos con alcoholes diferentes al metanol.

### **3.6.1.4 Especificaciones consideradas y métodos de prueba (2)**

En la Tabla No.2 se presentan las especificaciones para el biodiésel de acuerdo con la Especificación ASTM D 6751-08. Aunque en su esencia esta norma es similar a la europea, es más permisiva por considerar en número menor de especificaciones (20 contra 25 de la EN 14214-03).

La norma ASTM D 6751 ha sido desarrollada y actualizada con la filosofía de evitar al máximo la inclusión de grupos de especificaciones que ofrezcan información sobre una misma propiedad. En ese sentido, se considera la estabilidad a la oxidación pero no se tienen en cuenta el índice de yodo, ni los contenidos de ésteres metílicos del ácido linolénico y de ácidos poliinsaturados.



Bajo en misma perspectiva, la norma incluye la glicerina total, pero no tiene en cuenta los contenidos individuales de mono, di y triglicéridos. Aunque la especificación impuesta a la glicerina total es una forma indirecta de controlar el grado de conversión de la reacción de transesterificación, es posible que una muestra de biodiésel cumpla con dicha especificación, aun teniendo porcentajes muy altos de alguno de los glicéridos individuales.

**TABLA N° 2 (2) Especificaciones para el Biodiésel. Norma ASTM D 6751-08**

<b>Métodos de prueba</b>		<b>Especificación</b>
<b>Nombre de la prueba</b>	<b>Designación</b>	
Contenido de calcio y magnesio	EN 14538	Máximo 5 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
Punto de inflamación (cápsula cerrada)	ASTM D93	Mínimo 93 °C
Control de alcohol. Se debe cumplir una de las siguientes condiciones: Contenido de metanol Punto de inflamación	EN 14110 ASTM D 93	Máximo 0.2 (% p/p) Mínimo 130 °C
Contenido de agua y sedimentos	ASTM D 2709	Máximo 0.05 (% v/v)
Viscosidad cinemática a 40 °C	ASTM D445	Mínimo 1.9 mm <sup>2</sup> /s Máximo 6.0 mm <sup>2</sup> /s
Contenido de ceniza sulfatada	ASTM D 874	Máximo 0.02(% p/p)
Contenido de azufre	ASTM D5453	Mínimo 15 ppm (S15) Máximo 500 ppm (S500)
Número de cetano	ASTM D 613	Mínimo 47 (adimensional)
Corrosión lámina de cobre	ASTM D130	Máximo núm. 3
Punto de nube	ASTM D 2500	Reportar
Residuo carbonoso <i>Ramsbotton</i> (100 % de la muestra)	ASTM D 4530	Máximo 0.05 (% / p)
Acidez	ASTM D 664	0.05 mg KOH /g
Filtración de inmersión en frío (Cold soak filterability)		Máximo 360 s
Contenido de glicerina libre	ASTM D 6584	Máximo 0.02 (% p/p)
Contenido de glicerina total	ASTM D 6584	Máximo 0.24 (% p/p)
Contenido de fósforo	ASTM D 4951	Máximo 0.001 (% p/p)
Destilación Temperatura (equivalente a presión atmosférica) para el 90% del volumen recuperado	ASTM D 1190	Máximo 360 s
Contenido de sodio y potasio	EN 14538	Máximo 5 ppm ( $\mu\text{m/g}$ )
Estabilidad a la oxidación a 110°C	EN 14112	Mínimo 3 horas

El límite mínimo para el punto de inflamación del biodiésel en la norma ASTM D 6751 (93°C) es menor que el especificado en la norma europea (120°C). Dicho límite permite que el producto sea clasificado como material no peligroso de acuerdo con el código NFPA (National Fire Protection Association). Dada la relación existente entre la inflamabilidad y la presencia de alcohol en el biodiésel, la norma ASTM considera que no es necesario determinar el contenido de metanol si el punto de inflamación es mayor que 130°C. Para el control del agua y los sedimentos, la norma ASTM D 6751 utiliza un solo método de prueba, mientras que las normas europeas lo hacen mediante dos ensayos (contenido de agua y de contaminación total).

Aunque, como se pudo visualizar en los párrafos precedentes, en la norma ASTM D 6751 se evita en lo posible la inclusión de varias especificaciones orientadas a controlar una misma propiedad, en la versión del 2008 se argumenta la necesidad de considerar un parámetro, complementario al punto de niebla, para controlar las características de flujo a bajas temperaturas del biodiésel.

El nuevo parámetro, denominado filtración de inmersión en frío, tiene por objeto evaluar el potencial del combustible para taponar filtros y se propuso en respuesta a los reportes de varios comercializadores de combustibles indicando que algunos tipos de biodiésel, usados en mezclas hasta B20, pueden formar precipitados a temperaturas por encima de su punto de niebla, aun cuando se almacenen durante tiempos relativamente cortos. La prueba consiste en almacenar una muestra de biodiésel (300mL) a una temperatura relativamente baja (4.4°C) durante un tiempo dado (16horas); luego, permitir que la muestra se caliente de manera gradual hasta temperatura ambiente (20 a 22 °C) y por último, filtrarla al vacío, a través de un filtro de fibra de vidrio (0.7µm). El resultado de la prueba es el tiempo de filtración reportado en segundos.

Dado que el biodiésel se puede descomponer térmicamente cuando se destila a presión atmosférica, la norma ASTM estipula un método de destilación al vacío que incluye un procedimiento para convertir los datos en sus equivalencias a presión el mencionado procedimiento fue desarrollado para mezclas de hidrocarburos. La especificación de la temperatura correspondiente al 90% de líquidos recuperado permite detectar si el biodiésel ha sido contaminado con compuestos más pesados o si tienen contenido alto de glicéridos.

### **3.6.2 Comité Europeo para la Normalización (CEN, por sus siglas en francés) <sup>(2)</sup> <sup>(18)</sup>**

#### **3.6.2.1 Información General <sup>(18)</sup>**

El Comité Europeo para la Normalización (CEN) fue creado oficialmente como una asociación internacional sin fines de lucro fundada en Bruselas el 30 de octubre de 1975.

El CEN es un facilitador de negocios en Europa, elimina las barreras al comercio para la industria y los consumidores europeos. Su misión es fomentar la economía europea en el comercio mundial, el bienestar de los ciudadanos europeos y el medio ambiente. A través de sus servicios proporciona una plataforma para el desarrollo de las Normas Europeas y otras especificaciones técnicas.

El CEN es un proveedor de Normas Europeas y especificaciones técnicas. Es la única organización europea reconocida de acuerdo con la Directiva 98/34/CE para la planificación, redacción y adopción de las Normas Europeas en todos los ámbitos de la actividad económica con la excepción de la electrotécnica (CENELEC) y las telecomunicaciones (ETSI).

Estas normas tienen un estatus único ya que también son normas nacionales en cada uno de los 32 países miembros. Con un estándar común en todos estos países y cada norma nacional contradictoria retirada, un producto puede llegar a un mercado mucho más amplio con desarrollo y costos de las pruebas mucho más bajos. Las Normas Europeas ayudan a construir un Mercado Interno Europeo de bienes y servicios y la posición de Europa en la economía mundial. Más de 60.000 expertos técnicos así como también federaciones de negocios, consumidores y otras organizaciones de interés social, participan en la red del CEN que alcanza más de 480 millones de personas.

### **3.6.2.2 Norma para el Biodiésel (B100). EN 14214, Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods** <sup>(2)</sup> <sup>(18)</sup>

La primera norma para biodiésel fue la Norma Austriaca ONORM C 1190, desarrollada exclusivamente para ésteres metílicos del aceite de colza, el cual fue seguido por la Norma ONORM C 1191, concebida para cubrir los ésteres metílicos en general. Durante la década del noventa del siglo pasado, otros países europeos desarrollaron sus propias normas, hasta que en 1997 el CEN se encargó de armonizarlos y de desarrollar una norma uniforme del biodiésel para la Unión Europea, la cual fue propuesta en 2003 y en la revisión propuesta en el documento prEN 14214:2008.2, el cual ha sido sometido al procedimiento único de aceptación del CEN. <sup>(2)</sup>

Esta Norma Europea especifica los requisitos y métodos de prueba para ésteres de metilo de ácidos grasos comercializados y entregados (en lo sucesivo denominados como FAME) para ser usados como combustible automotriz para motores de diésel al 100% de concentración o como un diluyente para combustible automotriz para motores diésel de conformidad con los requisitos de EN 590. En concentración del 100% es aplicable al

combustible para su uso en vehículos de motor diésel diseñados o adaptados posteriormente para funcionar al 100% de FAME. Esta Norma Europea existe en tres versiones oficiales: inglés, francés y alemán. La actual versión de la Norma se publicó en noviembre de 2008 y reemplaza a la EN 14214:2003. <sup>(18)</sup>

### **3.6.2.3 Combustible Objeto de la Norma <sup>(2)</sup>**

Como lo indica el título, el objeto de la Norma Europea es especificar los requerimientos de calidad y los métodos de prueba para los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés) destinados a utilizarse en los motores diésel. De este modo, la norma excluye de entrada los ésteres alquílicos de ácidos grasos que se obtienen al usar alcoholes diferentes al metanol en las reacciones de transesterificación o esterificación.

De acuerdo con la norma, el biodiésel que cumpla las especificaciones se puede utilizar puro en motores adaptados o especialmente diseñados para tal fin.

### **3.6.2.4 Especificaciones consideradas y métodos de prueba <sup>(2)</sup>**

En la Tabla N° 3 se observan las especificaciones de la Norma EN 14214-03. Respondiendo a consideraciones prácticas, la norma para el biodiésel especifica valores de los límites inferior y superior de los intervalos de variación de la viscosidad y de la densidad del biodiésel mayores que los del diésel y seleccionados con base en los rangos en que varían la viscosidad y la densidad de los principales ésteres metílicos constituyentes de los biodiésel más comerciales. Teniendo en cuenta parámetros de funcionamiento del motor, como la potencia y el consumo de combustible, es conveniente que el biodiésel sea más denso, para compensar en parte su menor contenido de energía por unidad de masa.

Obedeciendo también a razones prácticas, las normas son más permisivas con el biodiésel en lo que respecta a su contenido de agua. Los ésteres metílicos de ácidos grasos son más afines con el agua, dada su mayor polaridad y la pueden absorber fácilmente durante el almacenamiento. Una vez se excede el límite de solubilidad, hay separación de fases y el agua libre va al fondo del tanque.

**TABLA N°. 3 (2) Especificaciones para el Biodiésel. Norma EN 14214-03**

<b>Métodos de prueba</b>		<b>Especificación</b>
<b>Nombre de la prueba</b>	<b>Designación</b>	
Contenido de ésteres	EN 14103	Mínimo 96.5 (% p/p)
Densidad a 15 °C	EN ISO 3675 EN ISO 12185	Mínimo 860 kg/m <sup>3</sup> Máximo 900 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad cinemática a 40 °C	EN ISO 3104	Mínimo 3.5 mm <sup>2</sup> /s Máximo 5.0 mm <sup>2</sup> /s
Punto de inflamación	EN ISO 2719	Mínimo 120 °C (101 °C)*
Contenido de azufre	EN ISO 20846 EN ISO 20884	Máximo 10 ppm (mg/kg)
Residuo carbonoso <i>Ramsbotton</i> (10% fondos)	EN ISO 10370	Máximo 0.30 (% p/p)
Número cetano	EN ISO 5165	Mínimo 51 (adimensional)
Contenido de ceniza sulfatada	ISO 3987	Máximo 0,02 (% /p)
Contenido de agua	EN ISO 12937	Máximo 500 ppm (mg/kg)
Contaminación total	EN ISO 12662	Máximo 24 ppm (mg/kg)
Corrosión tira de cobre	EN ISO 2160	Clase 1
Estabilidad a la oxidación a 110°C	prEN 15751 EN 14112	Mínimo 6 horas
Acidez	EN 14104	0,5 mg KOH/g
Índice de yodo	EN 14111	Máximo 120 (g yodo/100g)
Ésteres metílicos del ácido linolénico	EN 14103	Máximo 12 (% p/p)
Ésteres metílicos poliinsaturados (≥ 4 enlaces dobles)		Máximo 1 (% p/p)
Contenido de metanol	EN 14110	Máximo 0.2 (% p/p)
Contenido monoglicéridos	EN 14105	Máximo 0.8 (% p/p)
Contenido diglicéridos	EN 14105	Máximo 0.2 (% p/p)
Contenido triglicéridos	EN 14105	Máximo 0.2 (% p/p)
Contenido de glicerina libre	EN 14105 EN 14106	Máximo 0.02 (% p/p)
Contenido de glicerina total	EN 14105	Máximo 0.25 (% p/p)
Metales grupo I (Na y K)	EN 14108 EN 14109	Máximo 5 ppm (mg/ kg)
Metales grupo II (Ca y Mg)	EN 14538	Máximo 5 ppm (mg/kg)
Contenido de fósforo	EN 14107	Máximo 10 (4)* ppm(mg/kg)

La ausencia de compuestos de alta volatilidad en el biodiésel hace que este combustible posea un punto de inflamación mucho más alto que el del diésel de petróleo. Lo anterior constituye una ventaja para el biodiésel desde el punto de vista de la seguridad en el manejo y el almacenamiento del combustible.

Normalmente, los biodiésel más comerciales poseen puntos de inflamación mucho más altos que el prescrito en la norma (120°C). Sin embargo, tales valores pueden disminuir drásticamente con pequeñas concentraciones de metanol residual o algún solvente utilizado en la reacción de transesterificación. En el contexto de los combustibles para motores diésel, el término “estabilidad” hace referencia a la degradación que pueden sufrir el combustible como consecuencia de tres factores principales: altas presiones y temperaturas (estabilidad térmica), contacto con el oxígeno (estabilidad a la oxidación) y largos tiempos de almacenamiento (estabilidad al almacenamiento). Generalmente, la estabilidad al almacenamiento se considera como un caso particular de la estabilidad a la oxidación, ya que los cambios que ocurren en el combustible durante su almacenamiento se deben al contacto con el oxígeno (presente en el aire o disuelto en el combustible).

La pérdida de la estabilidad debido a la oxidación ha sido considerada como uno de los mayores limitantes para la masificación del uso de biodiésel. Como productos primarios de la oxidación de los ésteres alquílicos se obtienen hidroperóxidos, los cuales son altamente inestables y continúan oxidándose, para dar lugar a compuestos oxigenados de cadena más corta, como aldehídos y cetonas, o se polimerizan con otros radicales libres para formar sedimentos insolubles y gomas. Los productos de oxidación pueden ocasionar aumentos en la viscosidad y la acidez, generar malos olores (rancidez), taponar filtros y formar depósitos en la cámara de combustión. La oxidación se puede acelerar

por factores como temperaturas elevadas, exposición a la luz y presencia de ciertos metales.

Uno de los puntos que más ha generado discusión en el desarrollo de las normas para el biodiésel ha sido la definición de una especificación para la estabilidad a la oxidación, no porque se cuestione la importancia de incluir esta propiedad, sino por la falta de consenso sobre el método de prueba más apropiado para su determinación. Como lo indica la tabla 6.4, la Norma Europea del biodiésel establece un límite mínimo de 6 horas para el período de inducción, llevando a cabo la prueba a 110°C. Para varios expertos, esta especificación es demasiado severa, al punto de que varios tipos de biodiésel solo la pueden cumplir mediante la adición de aditivos antioxidantes.

La tasa de oxidación de los compuestos grasos está en función principalmente de la cantidad de enlaces dobles y de su posición en la molécula. Las reacciones en cadena se inician de manera general por el ataque de radicales al grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), cuya posición es inmediatamente adyacente a un enlace doble (posición alílica). El ácido oleico (9-Octadecenoico) posee un grupo metileno en posición alílica y es menos susceptible a la oxidación que el ácido linoleico (9,12-Octadecadienoico), en el cual hay un grupo metileno en posición bis alílica. Los valores relativos reportados en la literatura para las tasas relativamente de autooxidación son 1, 41 y 98 para los ácidos: oleico, linoleico y linolénico, respectivamente.

Dado que el yodo tiene la propiedad de fijarse en los enlaces dobles presentes en los lípidos, la masa de este elemento químico absorbida por unidad de masa de material graso, denominada índice de yodo, es un indicativo del grado de insaturación. Sin embargo este parámetro presenta deficiencias en este sentido, ya que se calcula en función del peso molecular y que tengan en



cuenta el número de grupos metileno en las posiciones alílica y bis alílica. Entre tales índices se tienen los denominados equivalente de posición alílica (APE, por sus siglas en inglés) y equivalente de posición bis alílica (BAPE, por sus siglas en inglés).

El límite impuesto para el índice de yodo en la norma europea (120g yodo/100g) ha sido motivo de polémica, debido a que excluye varios tipos del biodiésel de aceites convencionales, como los de soya (*Glycine max*) y girasol (*Helianthus annuus*). Por su parte, el límite prescrito para el contenido de ésteres metílicos poliinsaturados, a pesar de ser relativamente bajo (máximo 1% por masa), excluye al biodiésel producido a partir del aceite de pescado y de una materia prima promisoría: el aceite de microalgas.

Además de las propiedades comunes al diésel de petróleo, la Norma Europea EN 14214 contempla un importante grupo de especificaciones propias de los ésteres metílicos, orientados fundamentalmente a controlar su pureza. Las especificaciones impuestas a los contenidos de ésteres metílicos, mono, di y triglicéridos, dan una señal clara a los productores de biodiésel acerca del grado de conversión de la materia prima que debe garantizar la tecnología de producción utilizada.

El control del contenido de ésteres metílicos (mínimo 96.5% por masa) es una herramienta útil para prevenir que el biodiésel sea mezclado ilegalmente con otras sustancias. Contenidos altos de mono, di, y triglicéridos han sido asociados con formación de depósitos en las boquillas de los inyectores, taponamiento de filtros y desmejoramiento de las propiedades de flujo a baja temperatura.

Los métodos analíticos para determinar los contenidos tanto de ésteres metílicos como de los diferentes glicéridos, se basan en la cromatografía

gaseosa y han sido concebidos para cuantificar clases de compuestos y no componentes individuales. Del método para ésteres metílicos se ha cuestionado su aplicabilidad cuando se tienen ésteres metílicos de ácidos grasos de cadenas cortas y medias y ésteres metílicos del ácido heptadecanoico.

La glicerina libre puede permanecer en el biodiésel suspendida en pequeñas gotas o disuelta en muy pequeñas cantidades cuando hay presencia de algún cosolvente como el metanol. Con el tiempo, la glicerina se tiende a depositar en el fondo de los tanques de almacenamiento y allí puede atraer otros compuestos polares, como agua, monoglicéridos y jabones, creando una mezcla de alta viscosidad que puede taponar filtros, dañar el sistema de inyección, crear depósitos carbonosos en los motores y promover incrementos en las emisiones de aldehídos.

Además de establecer un control al contenido de glicerina libre ( $G$ ), la norma fija un límite al contenido máximo de glicerina total ( $G_{total}$ ), la cual se define como la suma entre la glicerina libre y la unida, definida esta última como aquella glicerina que todavía está unida a las moléculas de mono, di y triglicéridos.

Dado que en las plantas de producción moderna los porcentajes de glicerina libre tienden a ser cada vez más bajos, la especificación crítica para la norma es el contenido de glicerina total. Bajos contenidos de glicerina total aseguran el logro de altas conversiones de la materia prima en ésteres metílicos.

La presencia de metanol en altas proporciones crea problemas de seguridad en el transporte y almacenamiento del biodiésel, dada su toxicidad y alta volatilidad, y puede afectar la bomba de combustibles, sellos y elastómeros, así como la calidad de la combustión. Una concentración de metanol del orden del

1% por masa puede reducir el punto de inflamación del biodiésel desde 170°C hasta valores menores a 40°C.

La introducción de una especificación para el contenido de fósforo en el biodiésel se fundamenta en el daño que este elemento puede causar a los catalizadores utilizados en los equipos de control de emisiones. Metales alcalinotérreos, como el calcio y el magnesio, y alcalinos, como el sodio y el potasio, pueden estar presentes en el biodiésel como sólidos abrasivos o haciendo parte de jabones metálicos solubles. Los sólidos abrasivos ocasionan desgaste en la bomba e inyectores, así como en el pistón y los anillos. Los jabones contribuyen a la formación de depósitos. El calcio y el magnesio se pueden ir almacenando en los filtros de partículas, incrementando la contrapresión y ocasionando que estos dispositivos tengan intervalos de servicio más cortos. El contenido de metales de los dos grupos mencionados se puede correlacionar con otros parámetros de calidad del biodiésel, como el residuo carbonoso y la ceniza sulfatada.

A diferencia del método de prueba estipulado en las normas del diésel petróleo para cuantificar el contenido de ceniza, el ensayo para el contenido de ceniza sulfatada, tenido en cuenta en la norma europea de biodiésel, determina las impurezas relevantes( sólidos abrasivos, residuos de catalizador y jabones metálicos solubles) como sulfatos y no como óxidos. De esta forma se reducen las pérdidas de material a altas temperaturas, pues los sulfatos de sodio y potasio son menos volátiles que los correspondientes óxidos.

El número de ácido cuantifica la cantidad de ácidos presentes en el biodiésel, ya sean ácidos grasos libres o ácidos minerales usados en el proceso de producción. Un alto contenido de ácidos puede incrementar la formación de

depósitos y la corrosión en el sistema de combustibles y además, puede ser indicio de la degradación del combustible por oxidación.

### **3.6.2.5 Diferencias entre la Especificación ASTM D6751 y la Norma EN 14214 <sup>(2)</sup>**

Las otras diferencias entre las normas ASTM y europea (Norma EN 14214) están en la inclusión de la destilación por parte de la primera y la forma como se toma la muestra para la prueba del contenido de residuo carbonoso.

La norma EN 14214 establece que el residuo carbonoso se determina tomando como referencia el residuo que queda después de que se ha recuperado el 90% de la muestra en una destilación al vacío; en otras palabras, tomando el 10% de la muestra que queda en el fondo del balón de destilación. La norma ASTM dispone que la muestra se tome sin someter el combustible a destilación, debido a aunque en la práctica no es fácil recuperar el 10% que queda en el fondo del balón de destilación, dado el estrecho intervalo de ebullición del biodiésel.

En la Norma Europea se tienen en cuenta tres especificaciones adicionales, orientadas a controlar la estabilidad a la oxidación del biodiésel mediante la imposición de restricciones al grado de insaturación de los ésteres metílicos. Tales especificaciones son: el índice de yodo, y los contenidos de ésteres metílicos del ácido linolénico y de ésteres metílicos poliinsaturados.

### **3.6.3 Consejo de Ministros de Integración Económico (COMIECO) (4) (6)**

#### **3.6.3.1 Información General (4) (6)**

El Consejo de Ministros de Integración Económica (COMIECO) es un Órgano del Subsistema de Integración Económica Centroamericana que está conformado por los Ministros de los Gabinetes Económicos y los Presidentes de los Bancos Centrales de los Estados Parte, denominado también Gabinete Económico Centroamericano y tiene a su cargo la coordinación, armonización, convergencia o unificación de las políticas económicas de los países.

El Consejo de Ministros de Integración Económica aprueba los reglamentos sobre la conformación y funcionamiento de todos los órganos del Subsistema Económico. (6)

Los Estados Parte tienen el compromiso de constituir una Unión Aduanera entre sus territorios, la que se alcanzará de manera gradual y progresiva, sobre la base de los programas que se establecen al efecto, aprobados en consenso. Los Estados Parte en el marco del proceso de conformación de una Unión Aduanera han alcanzado importantes acuerdos en materia del biocombustible biodiésel (B100) y en su calidad de miembros de la Organización Mundial del Comercio (OMC) aprobaron el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.43.07 “Biocombustibles; Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustibles diésel; Especificaciones” y se encuentra en vigencia desde el mes de octubre de 2007. (4)

#### **3.6.3.2 Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07. (4)**

Este documento fue aprobado como Reglamento Técnico Centroamericano, RTCA 75.02.43:07, “Biocombustibles. Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones”, por el Subgrupo de Medidas de Normalización y el Subgrupo de Hidrocarburos de la Región Centroamericana.

La oficialización de este reglamento técnico, conlleva la ratificación por una resolución del Consejo de Ministros de Integración Económica (COMIECO).

### **3.6.3.3 Objeto del Reglamento Técnico <sup>(4)</sup>**

Como el título lo indica, el objeto del presente Reglamento Técnico es especificar las características fisicoquímicas que debe cumplir el Biodiesel (B100) para ser utilizado o comercializado como carburante en los Estados Parte de la Unión Aduanera Centroamericana.

De acuerdo con el Reglamento Técnico, se aplica al Biodiesel (B100) para ser utilizado o comercializado como combustible, en motores diésel diseñados o adaptados para utilizarlo en forma pura, o como componente de mezcla con el Aceite Combustible Diésel especificado en el RTCA 75.02.17:06.

### **3.6.3.4 Especificaciones consideradas <sup>(4)</sup>**

Este reglamento es una adaptación de las especificaciones que aparecen en las normas ASTM D 6751-07 y EN 14214:2003. En la Tabla No. 6.4 se especifican las características físico-químicas exigidas para el Biodiesel (B100).

Este Reglamento Técnico establece que:

A Si para cumplir condiciones especiales de operación de equipos que requieran, por razones técnicas, especificaciones de calidad diferentes a las indicadas en esta Tabla N° 4, el Ente Nacional Competente podrá autorizar mediante resolución razonada, la modificación de las mismas.

B Para los casos de Reportar se debe indicar el resultado obtenido de acuerdo al método. La información que se debe presentar para cada aditivo que se agregó a este producto es la siguiente:

- Hoja de Datos de Seguridad del Material (“Material Safety Data Sheet”)
- Proporción agregada del aditivo (mezcla)

**TABLA N°. 4 <sup>A</sup> Especificación de Calidad para el Biodiésel (B100) según RTCA 75.02.43.07**

Características	Unidades	Método de Análisis	Valores
<b>Aditivos</b>	-----	-----	Reportar <sup>B</sup>
<b>Contenido de ésteres</b>	Fracción de masa (% de masa)	EN 14103	0.965 (96.5) mín.
<b>Gravedad API a 15.56 °C (60 °F) o Densidad a 15 °C</b>	° API kg/m <sup>3</sup>	ASTM D287 ASTM D1298	Reportar
<b>Estabilidad a la oxidación, 110 °C</b>	H	EN 14112	6.0 mín.
<b>Punto de inflamación</b>	°C	ASTM D93	130 mín. <sup>C</sup>
<b>Agua y sedimentos</b>	Fracción de volumen (% de volumen)	ASTM D2709	0.00050 (0.050) máx.
<b>Viscosidad cinemática a 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D445	1.9 – 6.5 <sup>D</sup>
<b>Ceniza sulfatada</b>	Fracción de masa (% de masa)	ASTM D874	0.00020 (0.20) máx.
<b>Contenido de azufre total <sup>E</sup></b>	mg/kg	ASTM D5453	15 máx.
<b>Corrosión de tira de cobre, 3h, 50 °C</b>	-----	ASTM D130	No. 3 máx.
<b>Número de cetano</b>	-----	ASTM D613	47 mín.
<b>Punto de niebla <sup>F</sup></b>	°C	ASTM D2500	Reportar
<b>Residuo de carbón <sup>G</sup></b>	Fracción de masa (% de masa)	ASTM D4530	0.00050 (0.50) máx.
<b>Número de ácido</b>	mg KOH/g	ASTM D664	0.50 máx.
<b>Glicerina libre</b>	Fracción de masa (% de masa)	ASTM D6584	0.00020 (0.020) máx.
<b>Glicerina total</b>	Fracción de masa (% de masa)	ASTM D6584	0.00240 (0.24) máx.
<b>Contenido de fósforo</b>	Fracción de masa (% de masa)	ASTM D4951	0.00001 (0.001) máx.
<b>Temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperado</b>	°C	ASTM D1160	360 máx.
<b>Sodio (Na) y potasio (K) combinados</b>	mg/kg	EN 14538	5 máx.
<b>Calcio (Ca) y magnesio (Mg) combinados</b>	mg/kg	EN 14538	5 máx.

• Propiedad del producto que el aditivo genera o mejora en el mismo, ejemplo: antioxidante, biocida, etc.; Para una completa información sobre contaminación microbiana referirse a la Guía ASTM D 6469.

Esta información debe ser proporcionada al Ente Nacional Competente, cada vez que se cambia el aditivo.

C Todo resultado fuera del valor especificado hace obligatorio realizar la determinación de contenido de alcohol mediante la norma EN 14110 y el resultado debe ser 0,0020 fracción masa (0,20% masa) máximo.

D El límite superior de viscosidad cinemática de 6.5 mm<sup>2</sup>/s, es más alto que el del Diésel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

E El B100 es esencialmente libre de azufre.

F El punto de niebla de Biodiesel es generalmente más alto que el del Diesel base petróleo y debe ser tomado en cuenta cuando sea utilizado para mezcla.

G El residuo de carbón debe ser obtenido del 100% de la muestra.

Los resultados se deben reportar con el número de cifras decimales que indica cada método y no necesariamente con el número de decimales que aparecen en esta tabla de especificaciones.

### **3.7 Documentación** <sup>(10)</sup> <sup>(13)</sup>

#### **3.7.1 Manual de Procedimientos** <sup>(10)</sup>

Contiene los componentes de la metodología utilizada por la organización para poner en práctica el sistema enunciado y descrito en el manual de calidad. Suele constar de un cuerpo básico constituido por los procedimientos generales, complementado por los procedimientos específicos que son en realidad los que engloban procesos, equipos y máquinas utilizadas, elementos de medida y control y metodología de uso de todos ellos.



### **3.7.2 Procedimientos Documentados** (13)

La estructura y formato de los procedimientos documentados (en papel o medios electrónicos) deberían estar definidos por la organización de las siguientes maneras: texto, diagramas de flujo, tablas, una combinación de éstas, o por cualquier otro método adecuado de acuerdo con las necesidades de la organización. Los procedimientos documentados deberían contener la información necesaria y cada uno de ellos una identificación única.

Los procedimientos documentados pueden hacer referencia a instrucciones de trabajo que definan cómo se desarrolla una actividad. Los procedimientos documentados generalmente describen actividades que competen a funciones diferentes, mientras que las instrucciones de trabajo generalmente se aplican a las tareas dentro de una función.

### **3.7.3 Instrucciones de trabajo** (13)

Las instrucciones de trabajo pueden ser, por ejemplo, descripciones escritas detalladas, diagramas de flujo, plantillas, modelos, notas técnicas, incorporadas dentro de dibujos, especificaciones, manuales de instrucciones de equipos, fotos, videos, listas de verificación, o una combinación de las anteriores. Las instrucciones de trabajo deberían describir cualquier material, equipo y documentación a utilizar. Cuando sea pertinente, las instrucciones de trabajo incluyen criterios de aceptación.

Las instrucciones de trabajo deberían ser desarrolladas y mantenidas para describir el desempeño de todo trabajo que podría verse afectado adversamente por la falta de tales instrucciones. Existen muchas maneras de preparar y presentar las instrucciones.

**CAPITULO IV**  
**DISEÑO METODOLÓGICO**

## **IV. DISEÑO METODOLÓGICO**

### **4.1 Tipo de estudio**

El tipo de estudio utilizado en el presente trabajo fue: Bibliográfico, Prospectivo y De Campo.

#### **4.1.1 Bibliográfico.**

Bibliográfico, debido a que, siguiendo las especificaciones del Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07 “Biocombustibles. Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones.”, se propusieron los métodos de análisis para determinar la calidad del biodiésel. Este RTCA especifica que se utilicen las normas internacionales de la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) y la Norma Europea (EN, por sus siglas en alemán).

#### **4.1.2 Prospectivo.**

Prospectivo, debido a que el documento que se desarrolló servirá como la guía que utilizará el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA para realizar los análisis de la evaluación de la calidad fisicoquímica del biodiésel y para el establecimiento de las medidas de seguridad en dichos análisis, así como documento de referencia en posteriores investigaciones. Para esto se tomó en cuenta las directrices especificadas en las secciones de Procedimientos Documentados e Instrucciones de Trabajo de la Norma ISO 10013:2001.

#### **4.1.3 De Campo.**

De campo, debido a que se realizó una visita al CENTA con el propósito de hacer una entrevista al encargado del Proyecto de Biocombustibles para conocer la realidad actual del Laboratorio de Biocombustibles de dicha institución. También, se realizó una visita al laboratorio de Oil Test International

Latin American Holding, Co (OTI Latam) en Puerto San José, Escuintla, Guatemala para conocer cómo se utilizaban algunos de los equipos para el análisis de combustibles derivados del petróleo, los cuales en algunos métodos de análisis fisicoquímicos son los mismos equipos que se utilizan en el biodiésel. Esto se realizó para poder desarrollar las instrucciones de trabajo en el uso de equipos dentro del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.

#### **4.2 Investigación Bibliográfica**

La investigación bibliográfica se llevó a cabo en:

- Las siguientes bibliotecas:
  - Biblioteca “Benjamín Orozco” de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.
  - Biblioteca “Félix Chossy” de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de El Salvador.
  - “Biblioteca del Área de las Ingenierías y Arquitectura” de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de El Salvador
  - Biblioteca Central de la Universidad de El Salvador.
  - Biblioteca del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA).
  - Biblioteca Nacional de El Salvador “Francisco Gavidia”.
  - Biblioteca “P. Florentino Idoate, S.J.” de la Universidad Centroamericana José Simeón Cañas.
- Internet, las páginas web de las siguientes instituciones se consultó para referencias electrónicas:
  - Bibliotecas a través de internet: Knovel y SpringerLink.
  - Normas oficiales: [www.astm.org](http://www.astm.org) y [www.cen.eu](http://www.cen.eu)

### **4.3 Investigación de Campo**

#### **4.3.1 Entrevista al Coordinador Técnico del Proyecto de Biocombustibles**

Se realizó una entrevista al coordinador técnico y encargado del Proyecto de Biocombustibles con el objetivo de conocer sobre dicho proyecto y la realidad actual del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA. La entrevista constó de 16 preguntas abiertas (Ver Anexo N° 1).

#### **4.3.2 Visita a Laboratorio privado extranjero**

La visita se realizó a las instalaciones del Laboratorio de Oil Test International Latin American Holding, Co. en la ciudad de Puerto San José, Escuintla, Guatemala; con el objetivo de conocer cómo se manejaban algunos de los equipos para el análisis de combustibles derivados del petróleo, en vista de que ciertas propiedades fisicoquímicas del biodiésel se analizan con los mismos métodos y equipos que los primeros. La información ahí recopilada sirvió para poder redactar las instrucciones de trabajo referente al uso de equipos.

#### **4.3.3 Recopilación de la información**

La investigación bibliográfica se recopiló, de manera tal que, se seleccionó las especificaciones de calidad fisicoquímica del biodiesel según el RTCA 75.02.43.07 y las Normas EN 14214 y ASTM D6751. Para esto se hizo primero, una adquisición de los métodos de prueba ASTM y EN especificados por el RTCA para el análisis fisicoquímico del biodiesel; posteriormente se hizo una traducción correcta al español de los métodos de prueba especificados en las normas anteriores. A su vez se realizó las traducciones de los manuales de instrucciones de operación (proporcionados por los fabricantes) de cada uno de los equipos presentes en el Laboratorio de Biocombustibles. Las traducciones se harán debido a que la mayoría de métodos de prueba y manuales del fabricante se encontraban en idioma inglés.

Para la elaboración de las medidas de seguridad se investigaron diversas fuentes bibliográficas, dentro de estas las MSDS de cada uno de los reactivos, ya que nos proporcionaron información importante para clasificarlos de acuerdo al grado de peligrosidad.

#### **4.4 Elaboración del Manual**

##### **4.4.1 Selección de métodos de análisis**

En base a la investigación bibliográfica y de campo, a los recursos materiales y equipos con los que cuenta el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA y a lo establecido en el Reglamento Técnico Centroamericano 75.02.43.07 se procedió a la propuesta del manual de métodos e instrucciones para el análisis de la calidad de las propiedades fisicoquímicas del biodiésel.

Para lo cual, se hizo un listado de cada equipo presentes en las instalaciones del laboratorio y un listado de los equipos con los que no se cuenta. Se seleccionó los métodos de prueba estándar de las normas y se elaboró así los procedimientos de los métodos que se mencionan en el numeral 4.4.2.

Todos los procedimientos documentados de los métodos fueron elaborados con el mismo formato, la primera sección es la identificación del procedimiento documentado, la segunda es el contenido (objetivo, alcance, responsabilidades, descripción de actividades, medidas de seguridad y cantidad necesaria de páginas para la documentación de cada método de análisis, cálculos y anexos) y la última sección indica la evidencia de la revisión, aprobación y modificación del procedimiento (Ver 4.4.4). Se siguió las directrices indicadas en el contenido de las secciones de Procedimientos Documentados e Instrucciones de Trabajo establecidos por la Norma ISO 10013:2001.

#### **4.4.2 Documentación de Métodos de Análisis Físicoquímicos**

##### **Métodos de análisis en base a las condiciones y recursos materiales con los que cuenta el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.**

Se elaboró los procedimientos documentados de los métodos de análisis siguientes:

- Agua y Sedimentos
- Cenizas Sulfatadas
- Corrosividad en Tira de Cobre
- Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos Totales
- Glicerina Libre y Total
- Número de Ácido
- Punto de Inflamación
- Viscosidad Cinemática

##### **Métodos de análisis complementarios a incluir para darle cumplimiento al Reglamento Técnico Centroamericano de Biodiésel.**

En el manual se incluyó procedimientos de métodos de análisis físicoquímicos del biodiésel como una propuesta para darle cumplimiento a todos los métodos especificados en el RTCA 75.02.43.07. En vista de que en las instalaciones del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA no existen los recursos para realizar los análisis y de que se cumpla con todas las especificaciones de calidad para estos análisis y podrían ser factibles de realizar a futuro; los procedimientos que se elaboraron son los siguientes:

- Contenido de Fósforo
- Calcio y Magnesio combinados
- Sodio y Potasio combinados
- Punto de niebla
- Gravedad API
- Densidad relativa

- Residuo de carbón
- Número de cetano
- Temperatura de destilación
- Estabilidad a la oxidación
- Contenido de azufre

#### 4.4.3 Documentación de las Instrucciones de Uso de Equipos

**Instrucciones de uso de equipos en base a las condiciones y recursos materiales con los que cuenta el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.**

Se elaboraron las instrucciones de trabajo para el uso de los equipos con los que cuenta el Laboratorio de Biocombustibles (Ver Tabla N° 5). Esto se realizó tomando como referencia lo especificado en las Normas ASTM y EN, y los manuales del fabricante de cada equipo.

**Tabla N° 5 Equipos disponibles en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA**

	<b>EQUIPOS DISPONIBLES EN EL CENTA</b>	<b>MARCAS Y MODELOS</b>
<b>1</b>	Cromatógrafo de gases	Shimadzu GC-2010, compatible con <b>EN 14103; ASTM D6584</b>
<b>2</b>	Probador manual de copa cerrada Pensky-Martens	Koehler K162XX, compatible con <b>ASTM D 93</b>
<b>3</b>	Viscosímetro	Koehler Cannon-Fenske routine, compatible con <b>ASTM 445</b>
<b>4</b>	Aparato de Titulación automática	SI Analytics TitroLine alpha plus, compatible con <b>ASTM D 664</b>
<b>5</b>	Horno de mufla eléctrico	Vulcan 3-Series 3-130, Compatible con <b>ASTM D 874</b>
<b>6</b>	Baño de tubo de prueba de tira de cobre	Koehler K2533X, Compatible con <b>ASTM D 130</b>
<b>7</b>	Baño de viscosidad cinemática	Koehler KV1000, Compatible con <b>ASTM D 445</b>



**Instrucciones de uso de equipos complementarias a incluir para darle cumplimiento al Reglamento Técnico Centroamericano de Biodiésel (RTCA 75.02.43.07).**

En el manual se incluyó instrucciones de uso de equipos de análisis fisicoquímicos del biodiésel como una propuesta para darle cumplimiento a todos los métodos especificados en el RTCA 75.02.43.07. Esto se realizó tomando como referencia lo especificado en las Normas ASTM y EN (Ver Tabla N° 6). En vista de que en las instalaciones del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA no existen los recursos para realizar los análisis y de que se cumpla con todas las especificaciones de calidad para estos análisis y podrían ser factibles de realizar a futuro, se elaboraron las instrucciones de trabajo para el uso de los equipos con los que no cuenta el Laboratorio de Biocombustibles con la información recopilada en el Laboratorio de Oil Test International Latin American Holding, Co. ya que la visita se realizó con el objetivo de conocer cómo se manejaban algunos de los equipos para el análisis de combustibles derivados del petróleo, en vista de que ciertas propiedades fisicoquímicas del biodiésel se analizan con los mismos métodos y equipos que los primeros. Las instrucciones de uso de equipos se elaboraron según lo detallado en 4.4.4.

**Tabla N° 6 Equipos no disponibles en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA**

	<b>EQUIPOS NO DISPONIBLES EN CENTA</b>	<b>NORMAS COMPATIBLES</b>
<b>1</b>	Espectrómetro de emisión atómica con Plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	<b>ASTM D 4951, EN 14538</b>
<b>2</b>	Probador Micro de Residuo de Carbono (MCRT)	<b>ASTM D 4530</b>
<b>3</b>	Aparato de destilación al vacío	<b>ASTM D 1160</b>
<b>4</b>	Aparato de Método de Cetano de Combustible Diésel ó Waukesha CFR F-5	<b>ASTM D 613</b>
<b>5</b>	Hidrómetro o Termohidrómetro en grados API	<b>ASTM D 287</b>
<b>6</b>	Analizador de azufre por fluorescencia UV	<b>ASTM 5453</b>
<b>7</b>	Aparato de medición de la estabilidad a la oxidación para biodiésel	<b>EN 14112</b>
<b>8</b>	Centrifuga para prueba de aceite	<b>ASTM D 2709</b>

#### 4.4.4 Formato de los procedimientos documentados e instrucciones de trabajo

Las partes que comprenden el formato de los procedimientos documentados son las siguientes (Ver Anexo N° 2):

1. Logotipo de la institución
2. Título principal
3. Nombre de la institución
4. Codificación

##### **Número de Código para los métodos de análisis** (Ver Anexo N°3)

- Tres letras, "LBC" de Laboratorio de Biocombustible del CENTA;
- "XX" es para los últimos dos dígitos del año vigente en el que se realizará los procedimientos;
- "PMA" Procedimiento del Método de análisis;
- "YY" ó "YYY" Letras con las iniciales de cada método;
- "00" Dos números que serán los correlativos de cada método (en base al orden de la Tabla N° 4).

Ejemplo:

LBC-13-PMA-CTC-10: Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, 2013, Procedimiento del Método de análisis para "Corrosión de Tira de Cobre" (10).

5. Número de página del documento
6. Título del procedimiento documentado del método de análisis
7. Nombre del laboratorio
8. Fecha de aprobación
9. N° de revisión
10. Contenido
  - 10.1. Objetivo
  - 10.2. Alcance

- 10.3. Responsabilidades
- 10.4. Definiciones
- 10.5. Descripción de actividades
  - 10.5.1. Medidas de seguridad
  - 10.5.2. Equipos y reactivos
    - 10.5.2.1. Equipo
    - 10.5.2.2. Reactivos
      - 10.5.2.2.1. Preparación de reactivos (Si es necesario)
  - 10.5.3. Procedimiento
  - 10.5.4. Cálculo
- 10.6. Referencia bibliográfica
- 10.7. Anexos
- 11. Elaborado por
- 12. Aprobado por
- 13. Modificado por

Las partes que comprenden el formato de las instrucciones de trabajo de uso de equipos serán las siguientes (Ver Anexo N°. 4):

1. Logotipo de la institución
2. Título principal
3. Nombre de la institución
4. Codificación

**Número de Código para las instrucciones de uso de equipos (Ver anexo N° 5)**

- Tres letras, “LBC” de Laboratorio de Biocombustible del CENTA;
- “XX” es para los últimos dos dígitos del año vigente en el que se realizará las instrucciones;
- “IUE” Instrucciones de uso de equipos;
- “ZZ” ó “ZZZ” Letras con las iniciales de cada equipo;

- “00” Dos números que serán los correlativos a cada instrucción de uso de equipos.

Ejemplo:

LBC-13-IUE-CG-01 Laboratorio de Biocombustibles del CENTA. 2013,  
Instrucciones de Uso de Equipos- Cromatografía de Gases-01

5. Número de página del documento
6. Título de la instrucción de trabajo
7. Nombre del Laboratorio
8. Fecha de aprobación
9. Número de revisión
10. Contenido
  - 10.1. Aparato
    - 10.1.1. Partes y características
  - 10.2. Preparación del aparato
  - 10.3. Calibración y verificación del aparato (si es necesario)
  - 10.4. Instrucciones de uso
  - 10.5. Medidas de seguridad del equipo
11. Elaborado por
12. Aprobado por
13. Modificado por

#### **4.5 Medidas de seguridad**

En cuanto a la incorporación de las medidas de seguridad a seguir en los análisis, se incluyó información sobre el uso de accesorios y equipos de protección personal, el uso de sustancias químicas y el manejo de cada equipo del laboratorio. Para esto, se consultaron fichas de datos de seguridad (MSDS, por sus siglas en inglés) de los reactivos utilizados en cada método de análisis y también, las guías de usuario de cada uno de los equipos de laboratorio.

Las medidas de seguridad de los reactivos se elaboraron en forma general de acuerdo al grado de peligrosidad de acuerdo su naturaleza fisicoquímica, en cada uno de los procedimientos documentados se hizo una referencia específica a un apartado general dentro del manual. Mientras que las medidas de seguridad para el uso de equipos se incluyó dentro de las instrucciones de uso de equipos.

#### **4.6 Formato de certificado de análisis**

Para la elaboración del formato del certificado que se entregará en cada servicio de análisis prestado, se dividió en seis secciones: la primera, el encabezado que incluye: logo del CENTA, logo del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), logo del Plan de Agricultura Familiar; la segunda sección incluye: título de certificado de análisis, nombre del laboratorio y la institución donde se realiza el análisis, los datos del laboratorio (dirección, teléfonos, correo electrónico y páginas web); la tercera sección: número de muestra, producto, presentación, lote, cantidad de muestra, cliente, fecha de recolección de la muestra, fecha de ingreso de la muestra, fecha de análisis y fecha de reporte; la cuarta sección contiene tabla de análisis que incluye: nombre del análisis, método de análisis utilizado, especificaciones de calidad del RTCA 75.02.43.07 y resultados; la quinta sección contiene: cuadro de observaciones; y la última sección: nombre del(os) analista(as), nombre y firma del Jefe del Laboratorio, el sello del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.

**CAPITULO V**  
**RESULTADOS**

## 5.0 RESULTADOS

Para la presentación de los resultados, a continuación se da respuesta a los objetivos específicos de la investigación.

Al momento de realizar la investigación bibliográfica de los métodos de análisis de calidad de biodiésel (B100), se siguieron las especificaciones de calidad del Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07. Se encontró que en la Región Centroamericana, para determinar la calidad fisicoquímica del biodiésel es necesario realizar los métodos de análisis especificados por el Reglamento Técnico Centroamericano 75.02.43.07 “Biocombustible. Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustible diésel. Especificaciones.”

El RTCA 75.02.43.07 especifica las características fisicoquímicas que debe cumplir el biodiésel (B100) para ser utilizado o comercializado como carburante en los países miembros de la región centroamericana.

Se revisó la documentación existente en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, y se contaba únicamente con algunos métodos de análisis de la Norma ASTM en idioma inglés.

Este Reglamento es una adaptación de las especificaciones que aparecen en las Normas ASTM D 6751 y EN 14214. En la Tabla N°. 7 se especifican las características fisicoquímicas exigidas y los métodos de análisis a utilizar para el biodiesel. Se realizó la investigación bibliográfica de las Normas ASTM y EN especificados en la tabla siguiente:

**TABLA N°. 7 Especificación de Calidad para el Biodiésel (B100) según  
RTCA 75.02.43.07**

<b>Características fisicoquímicas</b>	<b>Método de Análisis</b>
<b>Aditivos</b>	-----
<b>Contenido de ésteres</b>	EN 14103
<b>Gravedad API a 15.56 °C (60 °F) o Densidad a 15 °C</b>	ASTM D287 ASTM D1298
<b>Estabilidad a la oxidación, 110 °C</b>	EN 14112
<b>Punto de inflamación</b>	ASTM D93
<b>Agua y sedimentos</b>	ASTM D2709
<b>Viscosidad cinemática a 40 °C</b>	ASTM D445
<b>Ceniza sulfatada</b>	ASTM D874
<b>Contenido de azufre total</b>	ASTM D5453
<b>Corrosión de tira de cobre, 3h, 50 °C</b>	ASTM D130
<b>Número de cetano</b>	ASTM D613
<b>Punto de niebla</b>	ASTM D2500
<b>Residuo de carbón</b>	ASTM D4530
<b>Número de ácido</b>	ASTM D664
<b>Glicerina libre</b>	ASTM D6584
<b>Glicerina total</b>	ASTM D6584
<b>Contenido de fósforo</b>	ASTM D4951
<b>Temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, 90% recuperado</b>	ASTM D1160
<b>Sodio (Na) y potasio (K) combinados</b>	EN 14538
<b>Calcio (Ca) y magnesio (Mg) combinados</b>	EN 14538

Posteriormente a la investigación bibliográfica, se dio paso a la elaboración de los procedimientos documentados de los métodos de análisis y de las instrucciones de trabajo. Para la elaboración del manual se tomó como base las directrices establecidas en la norma ISO 10013:2001 “Directrices para la documentación de sistemas de gestión de la calidad”, en la cual se establece la estructura y el formato a seguir para la elaboración de procedimientos documentados e instrucciones de trabajo.



Se elaboraron todos los procedimientos documentados de los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100) con la misma estructura y el mismo formato. A continuación, se presentan las secciones de la estructura de los procedimientos documentados:

- a) Primera sección, Identificación del procedimiento documentado del Método de Análisis:  
Logotipo del CENTA, Título principal, Nombre de la institución, Codificación, Número de página del documento, Título de la instrucción de trabajo, Nombre del Laboratorio, Fecha de aprobación, Número de revisión
- b) Segunda sección, Contenido:  
Objetivo, alcance, responsabilidades, descripción de actividades, medidas de seguridad, equipo y reactivos, y cantidad necesaria de páginas para la documentación de cada método de análisis, cálculos y anexos.
- c) Tercera Sección, indica la evidencia de la Elaboración, aprobación y modificación del procedimiento documentado del método de análisis.

Se elaboraron los procedimientos documentados para los siguientes métodos de análisis:

- Contenido de ésteres
- Gravedad API a 15.56 °C
- Densidad a 15 °C
- Estabilidad a la oxidación
- Punto de inflamación
- Agua y sedimentos
- Viscosidad cinemática a 40 °C
- Cenizas sulfatadas

- Contenido de azufre total
- Corrosión de tira de cobre
- Número de cetano
- Residuo de carbón
- Número de ácido
- Glicerina libre y total
- Contenido de fósforo
- Temperatura de destilación
- Sodio y potasio combinados
- Calcio y magnesio combinados

No se elaboró el procedimiento documentado para el siguiente método de análisis:

- Punto de niebla

Se elaboraron todas las instrucciones para uso de los equipos que se utilizan en los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100) con la misma estructura y el mismo formato. A continuación, se presentan las secciones de la estructura de las instrucciones de trabajo:

- a) Primera sección, Identificación de la Instrucción de uso de equipo:  
Logotipo del CENTA, Título principal, Nombre de la institución, Codificación, Número de página del documento, Título de la instrucción de trabajo, Nombre del Laboratorio, Fecha de aprobación, Número de revisión.
- b) Segunda sección, Contenido:  
Aparato (partes y características), preparación del aparato, calibración y verificación del aparato (si es necesario) e instrucciones de uso.
- c) Tercera Sección, indica la evidencia de la elaboración, aprobación y modificación de la instrucción de uso de equipo.

En la Tabla N° 8 se presentan los equipos de análisis del biodiésel a los cuales se les elaboraron las instrucciones de trabajo.

**Tabla N° 8. Equipos de análisis de biodiésel con instrucciones de uso.**

	<b>EQUIPOS, MARCAS Y MODELOS</b>	<b>NORMAS</b>
1	<b>Cromatógrafo de gases, Shimadzu, GC-2010</b>	<b>EN 14103; ASTM D6584</b>
2	<b>Probador manual de copa cerrada, Pensky-Martens, Koehler, K162XX.</b>	<b>ASTM D 93</b>
3	<b>Viscosímetro, Koehler, Cannon-Fenske routine y Baño de viscosidad cinemática, Koehler, KV1000</b>	<b>ASTM 445</b>
4	<b>Aparato de Titulación automática, SI Analytics TitroLine alpha plus.</b>	<b>ASTM D 664</b>
5	<b>Horno de mufla eléctrico, Vulcan 3-Series 3-130.</b>	<b>ASTM D 874</b>
6	<b>Baño de tubo de prueba de tira de cobre, Koehler, K25330.</b>	<b>ASTM D 130</b>
7	<b>Hidrómetro API</b>	<b>ASTM D 287</b>

En la Tabla N° 9 se presentan los equipos de análisis del biodiésel a los cuales no se les elaboraron las instrucciones de trabajo.

**Tabla N° 9. Equipos de análisis de biodiésel sin instrucciones de uso.**

	<b>EQUIPOS</b>	<b>NORMAS COMPATIBLES</b>
<b>1</b>	Espectrómetro de emisión atómica con Plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)	ASTM D 4951, EN 14538
<b>2</b>	Probador Micro de Residuo de Carbono (MCRT)	ASTM D 4530
<b>3</b>	Aparato de destilación al vacío	ASTM D 1160
<b>4</b>	Analizador de número de cetano	ASTM D 613
<b>5</b>	Aparato de Método de Cetano de Combustible Diésel ó Waukesha CFR F-5	ASTM D 613
<b>6</b>	Analizador de azufre por fluorescencia UV	ASTM 5453
<b>7</b>	Aparato de medición de la estabilidad a la oxidación para biodiésel	EN 14112
<b>8</b>	Centrifuga para prueba de aceite	ASTM D 2709

Se decidió realizar una visita a un laboratorio privado de análisis de diésel derivado del petróleo, ya sea nacional o extranjero, para conocer como se manejan algunos de los equipos para el análisis de biodiésel. Se contactó a varios laboratorios privados, siendo OTI Latam El Salvador el único que correspondió la solicitud formalmente. Este laboratorio se encarga de prestar servicios de inspección de cantidad y calidad durante la carga y/o descarga de diferentes productos tales como petróleo, sus derivados, así como agrícolas e inspecciones técnicas. El laboratorio que se contactó en El Salvador no hace análisis aquí, sino que envía las muestras que recibe a la sucursal de OTI Latam Guatemala. Por dicha razón se visitó las instalaciones del laboratorio de Oil Test Latin American Holding Company (OTI Latam) en Puerto San José, Escuintla, Guatemala. (Ver Anexo N° 6)

Esta visita consistió en conocer cómo se realizaban algunos análisis de estas características análogas con el biodiésel. Puesto que OTI Latam analiza combustibles derivados del petróleo, entre los cuales está el diésel y éste derivado del petróleo comparte características fisicoquímicas con el biodiésel.

En la visita, el personal del laboratorio explicó demostrativamente y enseñó a utilizar los equipos para el análisis de las características fisicoquímicas siguientes: viscosidad cinemática, punto de inflamación, punto de niebla, corrosión de tira de cobre, gravedad API, densidad, agua y sedimentos. Además, se dieron recomendaciones e indicaciones especiales a tomar en cuenta durante la realización de cada uno de estos análisis.

Se incorporaron las medidas de seguridad apropiadas a seguir en el manejo de equipos y reactivos para cada uno de los métodos de análisis. Las medidas de seguridad son necesarias para la prevención de accidentes en el desarrollo de cada uno de los métodos de análisis y en el manejo de cada uno de los equipos dentro del laboratorio. Por lo cual se elaboraron medidas de seguridad generales para el laboratorio, con el objetivo de reducir al máximo el riesgo de sufrir algún accidente mientras se desarrollan los procedimientos de métodos de análisis.

Se incorporaron las medidas de seguridad apropiadas a seguir en el manejo de reactivos, tomando en cuenta los reactivos que se utilizan en cada uno de los procedimientos de los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100). Para la elaboración de las medidas de seguridad de los reactivos se consultaron las MSDS de cada uno para conocer que clasificación según sus características de peligrosidad (inflamable, tóxica, corrosiva, entre otras) esto debido a su naturaleza fisicoquímica.

En cada método de análisis se le colocó una advertencia entre paréntesis a la par de cada reactivo el grado de peligrosidad que presentan para hacer referencia de esta manera e identificar la medida de seguridad a seguir. Por cuestiones de espacio y al observar que las medidas coinciden entre cada uno de los métodos se decidió colocarlas en un apartado general al final de todos los métodos de análisis, con lo que hará una referencia desde cada uno a dicho apartado.

En las instrucciones de trabajo, para el diseño de las medidas de seguridad apropiadas a seguir para el manejo de los equipos que se encuentran en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, se tomó como referencia lo especificado en cada manual para el usuario o guía del fabricante.

Estas medidas de seguridad fueron incorporadas dentro de cada instrucción de trabajo, ya que son medidas de seguridad muy específicas de acuerdo a cada equipo.

Se elaboró el certificado de análisis que servirá para reportar los resultados obtenidos en cada análisis de los servicios específicos para las muestras de biodiésel (B100), en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.

El certificado de análisis elaborado se dividió en seis secciones:

- Encabezado: logo del CENTA, logo del Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), logo del Plan de Agricultura Familiar;
- Cuadro con los siguientes datos: título de certificado de análisis, nombre del laboratorio y la institución donde se realiza el análisis, los datos del laboratorio (dirección, teléfonos, correo electrónico y páginas web);

- Cuadro para los siguientes datos: número de muestra, número de análisis, producto, presentación, lote, cantidad de muestra, cliente, fecha de recolección de la muestra, fecha de ingreso de la muestra, fecha de análisis y fecha de reporte;
- Tabla de reporte de análisis para los siguientes datos: nombre del análisis, método de análisis utilizado, especificaciones de calidad del RTCA 75.02.43.07 y resultados;
- Cuadro para observaciones; y
- Nombre del(os) analista(s), nombre y firma del Jefe del Laboratorio, el sello del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA.

**CAPITULO VI**  
**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**



## 6.0 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la discusión de los resultados, a continuación se da respuesta a los objetivos específicos de la investigación.

Al momento de realizar la investigación bibliográfica de los métodos de análisis de calidad de biodiésel (B100) especificados por el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA) 75.02.43.07, el Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA) brindó los siguientes métodos de análisis con los que contaba: ASTM D 93, ASTM D 130, ASTM D 445, ASTM D 664, ASTM D 874, ASTM 2500, ASTM D 2709, ASTM D 6584. Posteriormente, a través de la investigación en diversas bibliotecas, se encontró que en la biblioteca de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura se cuenta con las Norma ATSM, de donde se recopilaron los métodos de análisis ASTM D 287, ASTM D 1160, ASTM D 1298, ASTM D 4530, ASTM D 4951, ASTM D 5453. Por medio de su compra en internet se adquirieron las Normas EN 14103, EN 14112 y EN 14538.

Posteriormente a la recopilación de los métodos de análisis especificados por el RTCA, se procedió a la traducción correcta al español de estos métodos.

Actualmente en el Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA) no existe un formato específico para la elaboración de dichos procedimientos de métodos de análisis ni de instrucciones de trabajo para uso de equipos. Para elaborar los procedimientos documentados de los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100) y las instrucciones de trabajo para el uso de los equipos se tomó como base las directrices para la documentación establecidas en la Norma ISO 10013:2001 "Directrices para la documentación de sistema de gestión de la calidad".

Al momento de la elaboración de los procedimientos documentados de los métodos de análisis fisicoquímicos del biodiésel (B100) no se elaboró procedimiento documentado para el punto de niebla. El punto de niebla es la menor temperatura en la cual se observa niebla o turbidez en la muestra, indicando el inicio de la cristalización de la misma.

El Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.43.07 especifica que el punto de niebla o enturbiamiento del biodiésel debe ser tomado en cuenta cuando el biodiésel se utilice como mezcla con diésel derivado del petróleo y tampoco se especifica un valor límite cuando se analice individualmente. Debe tomarse en cuenta, que según el Método ASTM D 2500 (el cual está especificado en el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.02.43.07 como el método a utilizar para el análisis del punto de niebla), para las mezclas de biodiésel en diésel los valores de repetibilidad son 2°C y los valores de reproducibilidad son 3°C. Debido también a las condiciones climáticas y geográficas de El Salvador, las cuales son similares en todo el territorio y la temperatura promedio anual es cálida, de acuerdo al SNET, en el país sólo se alcanza temperaturas inferiores a 10°C en valles y hondonadas de alturas mayores a 1800 msnm. Cuando la mayor elevación de El Salvador se encuentra en el Pital, departamento de Chalatenango, con 2,700 metros.

El objetivo de realizar la visita a OTI Latam fue obtener la información necesaria para realizar las instrucciones de los equipos con los que no cuenta el laboratorio del CENTA.

Al elaborar las instrucciones de trabajo para uso de los equipos, se redactó la instrucción de trabajo para el uso del hidrómetro API con la información proporcionada por OTI Latam, a pesar de que este instrumento no está

disponible en el Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA).

OTI Latam afirmó que si en un futuro el Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA) desea comprar alguno equipos para el análisis completo del biodiésel; por ejemplo, el equipo de Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) es demasiado costoso al momento de realizar análisis con él, ya que es necesario contar con un mínimo de 200 muestras por cada análisis; se utiliza argón que es demasiado costoso, y su mantenimiento es también elevado; por lo que no sería muy conveniente adquirirlo sólo para el análisis del biodiésel sobre todo en un país donde esta industria no está desarrollada. Para el caso de probador de Micro de Residuo de carbono (MCRT), OTI Latam afirmó que en vista de que para la determinación de esta propiedad se requiere del aparato de destilación al vacío porque se trabaja con el 10 % de residuo de destilación del biodiésel, según lo especifica el método de prueba ASTM D 4360, para muestras con residuo de carbono menor a 0.1 % (m/m). Por otra parte, para el aparato de destilación al vacío el instrumental es de precio muy elevado y no sería viable para el análisis del biodiésel en nuestro país por la poca cantidad de muestras. En el caso del aparato de medición de número de cetano, en las instalaciones de OTI Latam sólo cuentan con el motor para número de octano, el cual se utiliza para los derivados del petróleo, y en nuestro país ningún laboratorio tiene este equipo. No se encontró equipo para la determinación del contenido de azufre en biodiésel, en este biocombustible se utiliza un analizador de azufre por fluorescencia que cumpla con las especificaciones del método ASTM D 5453 UV; OTI Latam posee un modelo que se utiliza para la determinación en diésel derivado del petróleo, pero para este último combustible se sigue el método ASTM D 129.

Para el caso de la centrifuga para la determinación de agua y sedimentos, en el Laboratorio de Biocombustibles se adquirió una centrifuga cuyo modelo no es el apropiado para los tubos cónico y piriforme que se utilizan para la determinación de agua y sedimentos. Por tanto, no se cuenta con la centrifuga ni con el manual de instrucciones proporcionado por el fabricante que sean conformes al método ASTM D 2709.

En el caso del equipo automático para la determinación de la estabilidad a la oxidación del biodiésel, según el método EN 14112, dicho equipo es de uso específico para esta prueba; pero el Laboratorio de Biocombustibles no cuenta con este equipo y mucho menos el Laboratorio de OTI Latam. Por lo que, en base a lo anterior, no se pudo redactar la instrucción de trabajo para el uso de este analizador.

En vista de que el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA no cuenta con todos los equipos de análisis para cumplir completamente con lo especificado por el RTCA 75.02.43.07, de que durante la visita realizada al Laboratorio de análisis de derivados del petróleo, y de que no se encontraron equipos ni sus manuales de usuario; no se realizaron las instrucciones de trabajo para el uso de los anteriormente detallados. Sin embargo, se presentan tablas con las especificaciones que tienen que cumplir estos equipos para poder realizar los análisis fisicoquímicos del biodiésel, si se quisiera adquirirse y darle un total cumplimiento al RTCA.

A excepción del Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, en el país no existe un ente público o privado que se encargue del análisis de biodiésel B100. Por lo tanto, se realizó una visita a un laboratorio privado extranjero donde realizan análisis de diésel derivado del petróleo para conocer como se manejan algunos de los equipos para el análisis de biodiésel.

El análisis de las características fisicoquímicas del diésel derivado del petróleo es análogo con algunas características fisicoquímicas del biodiésel (Ver Tabla N° 10), entre las cuales se encuentran las siguientes: gravedad API, densidad, número de cetano, punto de niebla, punto de inflamación, viscosidad cinemática, residuo de carbón, corrosión en tira de cobre, agua y sedimentos.

**Tabla N° 10 Analogía entre los métodos de análisis utilizados para el diésel y el biodiésel**

ANÁLISIS	RTCA	Diésel 75.02.17:06	Biodiésel 75.02.43:07
		MÉTODO ASTM D 975	MÉTODO ASTM D 6751
Gravedad API		D 287	D 287
Densidad		D 1298	D 1298
Número de Cetano		D 613	D 613
Punto de Niebla		D 2500	D 2500
Punto de Inflamación		D 93	D 93
Viscosidad Cinemática		D 445	D 445
Residuo de Carbón		D 189	D 189
Corrosión en tira de Cobre		D 130	D 130
Agua y sedimentos		D 2709	D 2709

En vista de esta analogía, es necesario señalar y distinguir la diferencia y la similitud entre algunos de los equipos que se encontraron en OTI Latam Guatemala y los que se encuentran en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA; no todos los equipos de OTI son los mismos que los del CENTA, en

cuanto a marca y modelo, sin embargo, esta diferencia no significa que no puedan utilizarse en el análisis para el cual fue desarrollado. Tampoco significa que no coincidan en su forma de uso y que no den resultados similares. Sin embargo, dadas las similitudes de uso de estos equipos destinados para la realización de los análisis fisicoquímicos, todo esto sirvió como base para la elaboración de la documentación de las instrucciones de uso de los equipos que sirven para analizar estas características fisicoquímicas.

En la incorporación de las medidas de seguridad a seguir en el manejo de equipos y reactivos para cada uno de los métodos de análisis de biodiésel, se debe seguir rigurosamente tres aspectos: a) lo especificado por cada método de análisis; b) lo especificado por las hojas de datos de seguridad de reactivos; y c) las indicaciones, precauciones y advertencias para la operación de cada equipo según lo especificado en los manuales de usuario proporcionado por el fabricante.

En el análisis del biodiésel debe tenerse medidas de seguridad apropiadas a seguir en el manejo de reactivos para cada uno de los métodos de análisis; precauciones en el manejo, uso y almacenaje de cada sustancia. Por ser un combustible, el biodiésel es una sustancia altamente inflamable. De igual manera, los reactivos utilizados para su análisis requieren un cuidado especial, debido a que existen sustancias corrosivas, tóxicas, inflamables, oxidantes, explosivas, entre otras.

Un buen manejo de las muestras del biodiésel y los reactivos utilizados en su análisis permitirá proteger a las personas, las instalaciones y los alrededores de donde se encuentra el Laboratorio. Un buen manejo significa adoptar buenas

prácticas de laboratorio en su almacenamiento y durante su uso, disminuyendo la ocurrencia de derrames y el costo de pérdidas.

El uso de equipos para el análisis de biodiésel requiere medidas de seguridad apropiadas, porque implica operación y manejo de material peligroso, que de no ser utilizado correctamente puede afectar el funcionamiento del equipo y provocar graves accidentes. Es importante tomar consideración a lo especificado por el fabricante de cada equipo, desde el diseño de la unidad, protección de temperatura, corriente eléctrica, uso correcto del equipo, condiciones ambientales y de ubicación, uso de gases combustibles, precauciones y advertencias. En base a esto, se tomó como referencia las medidas de seguridad especificadas en cada manual de usuario proporcionado por el fabricante.

Se propuso un formato de certificado de análisis (Ver Manual, pág. 311) de los servicios específicos para el biodiésel (B100) que ofrecerá el Laboratorio de Biocombustibles, con el objetivo de reportar los resultados obtenidos en el análisis fisicoquímico de la muestra de biodiésel y verificar que cumpla con los parámetros de calidad. Por esto, contiene una tabla de reporte en la que se indican las especificaciones de calidad establecidas por el RTCA, ésta provee una evidencia objetiva de que los requisitos de calidad especificados hayan sido alcanzados o no en cada muestra analizada.

**CAPITULO VII**  
**CONCLUSIONES**



## 7.0 CONCLUSIONES

1. La presente propuesta de manual de procedimientos documentados de los métodos de análisis e instrucciones de trabajo para uso de equipos constituye una base para la mejora continua y coherencia de la documentación para las operaciones realizadas en cada análisis fisicoquímico del biodiésel.
2. Se realizó una investigación bibliográfica con el propósito de investigar los métodos de análisis del biodiésel (B100) y que la presente propuesta de manual sirva como referencia para poder dar cumplimiento a todas las especificaciones de calidad fisicoquímicas establecidas en el RTCA 75.02.43.07.
3. Al elaborar procedimientos documentados e instrucciones de trabajo, se estandariza la ejecución de los métodos de análisis y el uso de equipos analíticos. De esta manera, se garantiza que sea siempre realizada de la misma manera, lo cual facilita la confiabilidad en los resultados y la prolongación de la vida útil de cada equipo.
4. En vista de la analogía existente entre las propiedades del diésel derivado del petróleo y el biodiésel, se solicitó la colaboración de un laboratorio privado que realiza análisis de diésel derivado del petróleo, con el propósito de poder tomar como referencia el modo de ejecución de los análisis de tal derivado, de manera tal, que se pudiera realizar la redacción de las instrucciones para uso de equipos que son de uso común entre ambos tipos de combustibles.

5. Con la incorporación de las medidas de seguridad se proveerá información adicional a los analistas sobre el manejo de cada reactivo y equipo, para poder reducir la posibilidad de riesgos al llevar a cabo los análisis y disponer de las prevenciones que deben conocerse para evitar accidentes.
  
6. La elaboración del formato del certificado de análisis tiene como objetivo registrar los datos de los resultados obtenidos en los análisis realizados en las muestras de biodiésel (B100) que hayan sido solicitados por los clientes de Laboratorio de Biocombustibles del Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CENTA).

**CAPITULO VIII**  
**RECOMENDACIONES**

## 8.0 RECOMENDACIONES

1. Adquirir los instrumentos y equipos que hacen falta para poder realizar de forma correcta los análisis de: corrosión en tira de cobre y contenido de agua y sedimentos; en el Laboratorio de Biocombustibles del CENTA, debido a que tales instrumentos y equipos no se encuentran completos.
2. Realizar una validación de los procedimientos documentados e instrucciones de trabajo propuestos en el presente manual para la comprobación y verificación de la correcta ejecución de los mismos.
3. Realizar otra propuesta de manual que sea específica para el análisis de las propiedades fisicoquímicas de los aceites utilizados como materias primas del biodiésel (B100), en vista de que en el Laboratorio de Biocombustibles también se encuentran equipos e instrumentos para poder analizar los aceites que sirven como base para la elaboración del biodiésel.
4. Redactar: bitácoras de uso de equipos donde se detalle limpieza, mantenimiento y uso para cada uno de los equipos; una hoja de registro donde se deje constancia de los responsables en cada análisis y alguna observación eventual que haya sucedido durante dicho análisis. Todo lo anterior para facilitar una correcta trazabilidad de los procesos de análisis y de uso de equipos, por parte del personal encargado del laboratorio.
5. Solicitar a los proveedores cada una de las hojas de datos de seguridad de los reactivos que se utilizan durante los análisis del biodiésel, para elaborar un documento que las contenga y que éste sirva como

referencia para el almacenamiento correcto de tales reactivos y se evite la incompatibilidad entre las sustancias.

6. Establecer un plan anual de mantenimiento preventivo que contenga un listado de todos los equipos e instrumentos disponibles en el Laboratorio de Biocombustibles y una calendarización anual de su mantenimiento preventivo. Considerando también una futura calibración de los mismos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM International. Annual Book of ASTM Standards. Volume 05. Section Five. Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels. United States. 2003.
2. Benjumea Hernández, PN; Agudelo Santamaría, JR; Ríos, LA. Biodiésel; Producción, Calidad y Caracterización. 1ª Edición. Antioquia, Colombia. Editorial de la Universidad de Antioquia. 2009.
3. Camps M, M; Marcos M, F. Los Biocombustibles. 1ª Edición. España. Mundi-Prensa Libros S.A. 2002.
4. Consejo de Ministros de Integración Económica. RTCA 75.02.43:07, Biocombustibles; Biodiésel (B100) y sus mezclas con aceite combustibles diésel; Especificaciones. Anexo de la Resolución No. 198-2007. Guatemala. Subgrupo de Medidas de Normalización y Subgrupo de Hidrocarburos de la Región Centroamericana. 2007.
5. Demirbas, A. Biodiesel, A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. 1<sup>st</sup> Edition. London, England. Springer. 2008.
6. Gobiernos de las Repúblicas de Guatemala, Costa Rica, El Salvador, Honduras, Nicaragua y Panamá. Protocolo al Tratado General de Integración Económica Centroamericana (Protocolo de Guatemala). Subsistema de Integración Económica Centroamericana. Ciudad de Guatemala, Guatemala. 1993.

7. Huang, Y; Zhou, L; Pan, K. Frontiers of Energy and Power Engineering in China. Volume 1. Xi'an, China. Higher Education Press and Springer-Verlag. 2007.
8. Knothe, G; Gerpen, JV; Jürgen K. The Biodiesel Handbook. 1<sup>st</sup> Edition. Illinois, United States of America. AOCS Press. 2005.
9. Knothe, G; Gerpen, JV; Jürgen K. The Biodiesel Handbook. 2<sup>nd</sup> Edition. Illinois, United States of America. AOCS Press. 2010.
10. López Díaz, MÁ. El Biodiésel, una alternativa al transporte. 1<sup>a</sup> Edición. España. Ediciones Madú S.A. 2005.
11. Nadkarni, R. A. Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants. Pennsylvania, United States of America. ASTM International. 2007.
12. Pleno de los Académicos. Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española. 22<sup>a</sup> Edición. Madrid, España. Espasa Calpe, S.A. 2001.
13. Rand, S. J. Significance of Tests for Petroleum Products. 8<sup>th</sup> Edition. Pennsylvania, United States of America. ASTM International. 2010.
14. Romano, SD; Sorichetti, PA. Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization. 1<sup>a</sup> Edición. Buenos Aires, Argentina. Springer-Verlag London Limited. 2011.

15. [astm.org](http://astm.org), ASTM International Standards Worldwide [sede Web]. West Conshohocken, Pennsylvania: [astm.org](http://astm.org); 1996 - [acceso el 1 de julio de 2012]. Disponible en: [www.astm.org](http://www.astm.org)
  
16. CEN, Comité Européen de Normalisation [sede Web]. Brussels: [cen.eu](http://cen.eu); 2009 - [actualizado 10 de mayo de 2012 - acceso el 1 de julio de 2012]. Disponible en: [www.cen.eu](http://www.cen.eu)



## GLOSARIO

**Biodiésel:** <sup>(1)</sup> Combustible compuesto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales.

**Biocombustible:** <sup>(3)</sup> Se entiende por biocombustible aquel combustible de origen biológico que no se ha fosilizado. Si no se añade “no se ha fosilizado” el petróleo, los carbones minerales (hulla, lignitos, turba y antracitas) y el gas natural serían considerados biocombustibles, ya que su origen también es biológico; pero han sido fosilizados hace cientos de miles de años.

**Combustible:** <sup>(3)</sup> Es un cuerpo sólido, líquido o gaseoso capaz de arder. Es toda materia que, mezclada con el oxígeno produce una reacción que desprende energía calorífica.

**Coquización:** <sup>(12)</sup> Acción y efecto de convertir la hulla en coque.

**Corrosión:** <sup>(12)</sup> Destrucción paulatina de los cuerpos metálicos por acción de agentes externos, persista o no su forma.

**Diésel Fischer-Tropsch:** <sup>(7)</sup> Es un combustible producido a partir de gas sintético (CO y H<sub>2</sub>) a través de un proceso sintético (Fischer-Tropsch) utilizando ya sea gas natural o carbón como materias primas. Se caracteriza por un alto número de cetano, un contenido de azufre cercano a cero y un nivel de compuestos aromáticos muy bajo.

**Ésteres metílicos de ácidos grasos:** <sup>(4)</sup> Son los productos de la reacción completa entre un ácido graso y el metanol

**Grasería:** <sup>(12)</sup> Establecimiento donde se hacen velas de sebo.

**Poder calorífico:** <sup>(5)</sup> Es la cantidad de calor liberada durante la combustión de un combustible.

**Reactivo de Wijs:** <sup>(1)</sup> Preparado al disolver 13.0 g de yodo en 1 L de ácido acético glacial.

**Transesterificación:** <sup>(5)</sup> También conocida como alcoholisis. Es la reacción de un triglicérido de una grasa o un aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerina.

**Viscosidad cinemática:** <sup>(1)</sup> la resistencia al flujo de un fluido bajo el efecto de la gravedad.

**Viscosidad dinámica:** <sup>(1)</sup> la relación entre la tensión de cizalladura aplicada y la velocidad de cizallamiento de un líquido.