

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**
Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“El análisis termogravimétrico como una herramienta simple
para estimar el grado de degradación del biodiésel”**

Tesis que presenta

Elsy Tarly Vega Lizama

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. Luis Felipe de Jesús Díaz Ballote

Mérida, Yucatán, México

Junio de 2017

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-CONACYT por el apoyo financiero para poder realizar el doctorado (CVU 367896).

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del IPN, Unidad Mérida, por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones. Así mismo agradezco al personal académico y administrativo del centro por su apoyo durante este tiempo.

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO), CINVESTAV-IPN Mérida, bajo los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160 y CONACYT LAB-2009-01 No.123913, por su ayuda con las mediciones de resonancia magnética nuclear y análisis termogravimétrico.

Al Laboratorio de Termodinámica Experimental por su apoyo con las mediciones de espectrofotometría UV-Vis.

Muy en especial al Dr. Luis Díaz Ballote por haberme guiado en el enorme mundo del saber, brindándome consejos, ayuda y su amistad.

A los miembros del Comité Sinodal, quienes con su experiencia me ayudaron a mejorar este trabajo.

A todas las personas que me rodearon estos años y apoyaron en este proyecto con sus buenos consejos.

A Dios por guiarme y procurarme en todo momento.

DEDICATORIA

A mis padres, Elma e Isidro, por estar siempre a mi lado, por su apoyo, amor y sabios consejos.

A mi esposo Jorge, por todo su amor, confianza y apoyo incondicional, que me han hecho crecer más cada día como persona y lograr cosas que un día pensé imposibles.

A mi hijo Jorge Rafael, quien es el principal motor que me impulsa a nunca darme por vencida.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS.....	viii
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Biocombustibles	3
1.2 Biodiésel	4
1.3 Ventajas y desventajas del uso del biodiésel	5
1.4 Reacción de transesterificación alcalina	7
1.5 Degradación, oxidación y caracterización del biodiésel	10
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo General	15
2.2 Objetivos particulares	15
3. DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE OXIDACIÓN EN UN BIODIÉSEL OBTENIDO DE ACEITE DE SOYA	16
3.1 <i>Materiales y métodos</i>	16
3.1.1 Materiales	16
3.1.2 Preparación del biodiésel	16
3.2 Procesos empleados en la oxidación del biodiésel	17

3.2.1 Prueba de oxidación acelerada	17
3.2.2 Prueba de oxidación natural.....	18
3.3 Técnicas analíticas empleadas en la caracterización del biodiésel oxidado	18
3.3.1 Termogravimetría.....	18
3.3.2 Viscosidad cinemática	19
3.3.3 Espectrofotometría UV-Vis	19
3.3.4 Resonancia magnética nuclear de protón.....	19
3.4 Resultados y discusión.....	20
3.4.1 Propiedades y composición del biodiesel fresco (B0) empleado como referencia.....	20
3.4.2 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación acelerada	21
3.4.2.1 Termogravimetría.....	21
3.4.2.2 Viscosidad cinemática	26
3.4.2.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	27
3.4.2.4 Resonancia magnética nuclear de protón.....	30
3.4.3 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación natural ...	32
3.4.3.1 Termogravimetría.....	32
3.4.3.2 Viscosidad cinemática	33
3.4.3.3 Espectrofotometría UV-Vis.....	35

3.4.3.4 Resonancia magnética nuclear de protón	37
4. CONCLUSIONES.....	39
5. USO DE LA TERMOGRAVIMETRÍA EN LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE OXIDACIÓN DE UN BIODIÉSEL DERIVADO DE ACEITE VEGETAL CRUDO ...	40
5.1 Materiales y métodos	41
5.1.1 Preparación del biodiésel derivado del aceite vegetal crudo	41
5.1.2 Procesos de oxidación empleados	42
5.2 Resultados y discusión.....	43
5.2.1 Propiedades del biodiésel de referencia BTP0	43
5.2.2 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación acelerada	44
5.2.3 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación natural ...	48
6. CONCLUSIONES.....	52
7. PERSPECTIVAS.....	53
8. BIOGRAFÍA.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de reacción de la transesterificación alcalina. ROH: Alcohol; B: Catalizador alcalino; R ₁ , R ₂ y R ₃ : Cadenas alifáticas.	9
Figura 2. Curva termogravimétrica y derivada de la curva de cambio de peso del biodiésel B0 (sin exposición a condiciones de oxidación).	22
Figura 3. Curva de TGA de una muestra de biodiésel y su correspondiente derivada con un área expuesta de 153.9 cm ² (A3), a una temperatura de 120°C por un período de 24 h.	23
Figura 4. Curvas de TGA de muestras con diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) a diferentes temperaturas: a) 80°C, b) 100°C y c) 120°C.	25
Figura 5. Espectro UV-Vis de una muestra de biodiésel sin tratamiento (B0) y su deconvolución en dos picos centrados en 236 y 266 nm.	28
Figura 6. Espectros de UV-Vis de las muestras de biodiésel a diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) y temperaturas de oxidación: 80, 100 y 120°C.	30
Figura 7. Espectros ¹ H RMN del biodiésel con creciente nivel de oxidación que muestran el efecto de la oxidación en los picos de los diferentes grupos de protones.	31
Figura 8. Masa residual obtenida de las curvas de TGA para las muestras medidas cada mes.	33
Figura 9. Correlación entre la viscosidad y la masa residual de las muestras oxidadas naturalmente.	35
Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras de biodiésel medidas durante 17 meses.	36

Figura 11. Espectros ^1H RMN del biodiésel de referencia, B0, y de dos muestras de biodiésel oxidadas naturalmente después de 10 y 17 meses.	38
Figura 12. Prensa para la obtención del aceite crudo de <i>Thevetia peruviana</i>	41
Figura 13. Curva de TGA del biodiésel de referencia de <i>Thevetia peruviana</i> (BTp0).	45
Figura 14. Porcentajes de masa residual obtenidos en la oxidación acelerada del biodiésel de <i>Thevetia peruviana</i>	46
Figura 15. Espectro de ^1H RMN para tres muestras de BTp expuestas a oxidación acelerada.....	47
Figura 16. Porcentajes de masa residual obtenidos durante la oxidación natural del BTp y su división en tres secciones para conocer la rapidez de degradación.	49
Figura 17. Espectros de ^1H RMN de tres muestras durante la oxidación natural, correspondientes al BTp0, al mes 10 y al mes 17.....	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades, valores de referencia, composición de ácidos grasos insaturados y cantidad de insaturaciones en el biodiésel de referencia (B0).	20
Tabla 2. Viscosidad y masa residual de las muestras de biodiésel a diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) y temperaturas de oxidación (80, 100 y 120°C). Se presentan los valores promedio de tres réplicas, la incertidumbre representa la desviación promedio.	26
Tabla 3. Viscosidad y porcentaje de masa residual obtenido de las muestras de biodiésel con el transcurrir de los meses.	34
Tabla 4. Propiedades, valores de referencia y cantidad de insaturaciones en el biodiésel de referencia (BTp0).	43

RESUMEN

La termogravimetría es una técnica analítica que se basa en la variación de la masa de una muestra cuando es expuesta a un programa de temperatura.

En este trabajo se usaron curvas termogravimétricas para determinar el porcentaje de masa residual contenido en muestras de biodiésel de soya y de *Thevetia peruviana*, después de ser sometidos a dos clases de oxidación: acelerada y natural. La oxidación acelerada se realizó sometiendo el biodiésel a diferentes temperaturas y variando el área de exposición por 24 horas y la natural se dejó en recipientes de vidrio cerrados, resguardados de la luz solar y a una temperatura de $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ durante 17 meses. Se determinaron sus espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) y el porcentaje de masa residual de cada muestra. Del biodiésel de soya también se obtuvieron espectros de absorbancia en la región de ultravioleta-visible y se determinó la viscosidad.

La masa residual obtenida a 294°C demostró que puede ser empleada como medida del grado de oxidación del biodiésel, al mostrar un buen acuerdo con los resultados de viscosidad, espectrofotometría y RMN.

ABSTRACT

Thermogravimetry is an analytical technique that is based on a sample mass variation when exposed to a temperature program.

In this work, thermogravimetric curves were used to determine the residual mass percentage contained in biodiesel from soybean and from *Thevetia peruviana*, after being exposed to natural and accelerated oxidation. The accelerated oxidation was performed by subjecting the biodiesel to different temperatures and varying the exposure area for 24 hours, and the natural oxidation was left in closed glass containers, sheltered from sunlight and at room temperature by 17 months. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra and the residual mass percentage of each sample was determined. Ultraviolet-visible absorption spectra and viscosity were also determined on soybean biodiesel.

Measured residual mass at 294°C was in good agreement with viscosity, spectrophotometry and nuclear magnetic resonance results. Therefore, this finding, that is our contribution, suggest the use of the residual mass as a measure of the oxidation degree.

1. INTRODUCCIÓN

La escasez de reservas de combustibles fósiles y los terribles problemas medioambientales asociados al empleo de estos combustibles, han impulsado el desarrollo de alternativas energéticas renovables y ambientalmente amigables, que se espera sustituyan a los recursos energéticos actuales. El uso de los biocombustibles ha aumentado día con día a lo largo y ancho del mundo. En los últimos años, se ha explotado su potencial como combustibles alternativos al petróleo gracias a las nuevas tecnologías que permiten aprovecharlos eficazmente.

1.1 Biocombustibles

Biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de la biomasa y sea renovable. Los biocombustibles más conocidos son el biogás, el bioetanol y el biodiésel.

El uso de los biocombustibles se remonta a finales del siglo XIX, cuando Rudolph Diesel diseñó el prototipo del motor de combustión interna (que lleva su nombre) en 1895, ya estaba previsto que funcionara con aceites vegetales. En 1900, durante la presentación del motor diésel en la Exposición Mundial de París, Diesel empleó aceite de cacahuate (maní) como biocombustible, en lugar de utilizar petróleo. Rudolph Diesel dijo en ese entonces: "El uso de los aceites vegetales como combustibles de motores puede parecer insignificante hoy, pero estos aceites pueden, con el transcurrir del tiempo, ser tan importantes como el petróleo y el alquitrán de hulla, productos de la época actual" (Knothe, Krahl & Van Gerpen, 2010). En ese entonces, el petróleo era barato, razonablemente eficiente y fácilmente disponible, debido a que en 1886 había entrado en servicio el primer

barco especialmente construido para el transporte de crudo. Todo ello provocó que uno de sus derivados, el gasóleo, se convirtiera rápidamente en el combustible más utilizado en el motor diésel (Meher, Vidya Sagar & Naik, 2006; Pahl, 2008). La diferencia en precio desalentó, en esa época, el uso de los biocombustibles y como consecuencia su desarrollo se frenó.

Fue hasta la década de los 70's, cuando los biocombustibles reaparecieron como tema importante debido a una fuerte crisis de petróleo asociada a la cuarta guerra árabe-israelí. Desde ese entonces se han vivido múltiples crisis petroleras, lo que ha transformado a los biocombustibles, hoy en día, en una importante fuente energética alternativa. Resumiendo, la enorme volatilidad del precio del petróleo, el eventual agotamiento de los combustibles fósiles y el calentamiento global, han hecho que los biocombustibles sean empleados cada vez más a nivel mundial.

1.2 Biodiésel

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define al biodiésel como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables y que se emplean en motores de ignición de compresión (motores diésel) o en las calderas de calefacción. Esta definición incluye además de los ésteres metílicos o etílicos, otros ésteres de monoalcoholes como iso-propílicos y butílicos, entre otros. Las normas ASTM D6751 y EN 14214 son las más utilizadas para determinar la calidad de un biodiésel, al contener los máximos y mínimos permisibles de cada parámetro importante a medir.

El biodiésel es un biocombustible líquido que se obtiene de aceites vegetales o grasas animales, usadas o sin usar, a través de un proceso denominado

transesterificación. Esta fuente de energía tiene varios atractivos que favorecen su aceptación: es renovable, no tóxica, y biodegradable. Su estado líquido permite su uso en los motores diésel, mezclado con el gasóleo (B5, B15, B30, B50) o puro (B100), sin la necesidad de modificaciones significativas.

1.3 Ventajas y desventajas del uso del biodiésel

La producción y utilización del biodiésel como combustible alternativo al diésel de petróleo presenta diversas ventajas, así como inconvenientes.

Ventajas:

- Es renovable. Al ser obtenido de aceites vegetales o grasas animales, no existe riesgo de que se agote como podría ocurrir con los combustibles fósiles.
- Si la materia prima empleada son aceites usados, se elimina un residuo difícil de tratar que es altamente contaminante, sobre todo para el agua.
- Es biodegradable. Está constituido por cadenas hidrocarbonatadas (ésteres), mientras que el diésel está constituido por hidrocarburos (aromáticos, cíclicos, etc.) difícilmente biodegradables. Pasqualino *et al.*, (2006), hallaron que la biodegradabilidad del biodiésel después de 28 días fue mayor del 98 %, mientras que el diésel sólo se degradó un 50 %. También hallaron que la biodegradabilidad del diésel aumentaba conforme se usara mayor cantidad de biodiésel en su mezcla (Pasqualino, Montané & Salvadó, 2006).
- Disminuye las emisiones totales de CO₂ a la atmósfera. Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, 2014), para disminuir las emisiones de CO₂ a la atmósfera y los gases de efecto

invernadero, es necesaria la sustitución de los combustibles fósiles por biocombustibles, siempre y cuando la conversión de la biomasa en bioenergía este integrada de forma eficiente y el uso del suelo se gestione y gobierne de forma sostenible. Si lo mencionado por el IPCC se hiciera, se tendría un ciclo que no afectaría las emisiones totales de CO₂, o lo haría en pequeña medida, ya que este gas producido cuando se queme el biodiésel, sería tomado de la atmósfera por las plantas durante su crecimiento para poder obtener semillas (aceite vegetal) de ellas, que luego se procesaría para la obtención de más biodiésel.

- La producción de materias primas a través de la agricultura supone el uso de tierras en desuso, así como mejores condiciones sociales y económicas en las áreas productoras debido a la creación de empleos (Demirbas, 2008).
- Su facilidad de introducción al mercado. El diésel usado actualmente en automoción posee características muy similares al biodiésel, por lo que no sería necesario realizar cambios significativos en la actual logística de venta y distribución. Además, el uso del biodiésel puede aumentar la vida útil de los motores diésel porque funciona como lubricante (Knothe, Krahl & Van Gerpen, 2010).

Desventajas:

- Su costo de producción es elevado. Sin embargo, con las últimas alzas en los precios de los combustibles actuales, los costos se están igualando.
- Problemas para ser usado en climas fríos. El punto de congelación y el punto de obstrucción de filtro en frío para el biodiésel son superiores al diésel,

dependiendo de la materia prima utilizada. A bajas temperaturas puede empezar a solidificar y formar cristales que pueden obstruir los conductos en el motor (Lin, Zhu & Tavlarides, 2014).

- La desventaja principal es su susceptibilidad a la degradación por oxidación, fenómeno que afecta directamente la calidad del biodiésel. Por ello, es de primera necesidad su estudio.

1.4 Reacción de transesterificación alcalina

Hasta la fecha, la reacción más utilizada para la producción de biodiésel es la transesterificación alcalina de aceites vegetales. Esta reacción se lleva a cabo entre una molécula de triglicérido, componente principal de los aceites vegetales, y un alcohol de cadena corta (preferentemente metanol o etanol), en presencia de un catalizador alcalino, para producir ésteres alquílicos y glicerina. Los catalizadores más utilizados son el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH), los cuales no requieren condiciones experimentales extremas y son de bajo costo (Knothe *et al.*, 2010).

La reacción de transesterificación debe llevarse a cabo con una agitación vigorosa y calentamiento, para un mejor contacto entre reactivos y, de esta forma, obtener un mejor rendimiento de los productos deseados. Una vez realizada la transesterificación, la mezcla se deja reposar en un embudo de separación para obtener dos fases: la fase menos densa conformada por ésteres alquílicos (biodiésel) y la más densa que es la glicerina. El motivo principal de esta reacción, es la disminución de la viscosidad de los triglicéridos, para poder utilizar el producto

resultante como combustible alternativo al diésel (Leung, Wu & Leung, 2010; Meher, Vidya Sagar & Naik, 2006).

La figura 1 muestra el mecanismo de reacción de la transesterificación alcalina. En el paso A, se lleva a cabo la reacción entre el alcohol de cadena corta y el catalizador alcalino, para formar un ion alcóxido. En el paso B, se da el ataque nucleofílico por parte del ion alcóxido sobre un grupo carbonilo de la molécula de triglicérido, produciendo un intermediario tetraédrico, a partir del cual se obtendrá un éster alquílico y un diglicérido (paso C). En el paso D, se da la desprotonación del catalizador y éste se regenera, para poder comenzar de nuevo con el mecanismo, combinándose con otra molécula de alcohol para formar el ion alcóxido y de esta forma atacar otro carbonilo restante en la molécula inicial de triglicérido. De esta manera, se obtienen en secuencia, diglicéridos, monoglicéridos y finalmente la glicerina sola, más tres moléculas de ésteres alquílicos.

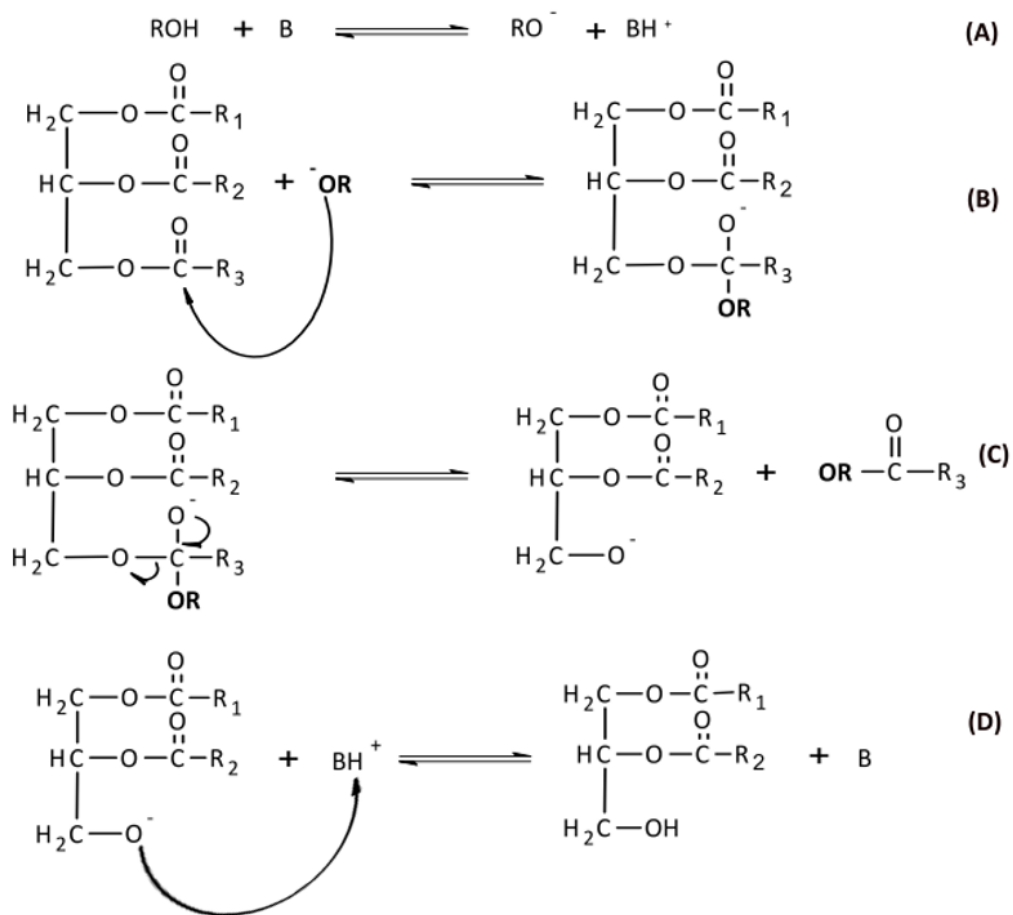


Figura 1. Mecanismo de reacción de la transesterificación alcalina. ROH: Alcohol; B: Catalizador alcalino; R₁, R₂ y R₃: Cadenas alifáticas.

Un punto importante a considerar para llevar a cabo esta reacción de forma eficiente, es la cantidad de ácidos grasos libres (AGL) presentes en la materia prima a utilizar. Se recomienda una cantidad menor al 1 % de AGL (Sinha, Agarwal & Garg, 2008). Además, tanto la materia prima, como los reactivos a emplear, deben ser de buena calidad y anhidros, para evitar la principal reacción de competencia de la transesterificación: la saponificación (Berchmans & Hirata, 2008).

Los máximos y mínimos permisibles para considerar a un biodiésel como de calidad se encuentran especificados en normas. Las más empleadas son la americana ASTM D6751 y la europea EN 14214.

1.5 Degradación, oxidación y caracterización del biodiésel

La degradación del biodiésel se ha convertido en un tema de mucho interés en los últimos años. Los mecanismos comunes de degradación reportados son oxidación, fotooxidación y oxidación enzimática (Pullen & Saeed, 2012). El primero ha recibido mayor atención debido a las condiciones típicas de almacenamiento, como la exposición al aire y la temperatura ambiente, que favorecen este mecanismo (Dunn, 2008).

La oxidación es un proceso complejo que básicamente involucra las etapas de iniciación, propagación y terminación (Scrimgeour, 2005), como se muestra esquemáticamente en las reacciones químicas siguientes:

1. $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}\cdot\sim$
2. $\sim\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}\cdot\sim + \text{O}_2 \rightarrow \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOO}\cdot\sim$
 $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOO}\cdot\sim + \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \rightarrow \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOOH}\sim + \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}\cdot\sim$
3. $\sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}\cdot\sim, \sim\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOO}\cdot\sim \rightarrow$ productos estables

En la etapa de iniciación (1), un radical libre, generalmente producido por la fotooxidación, altas temperaturas o la presencia de iones metálicos en el medio, ataca al éster para sustraer un hidrógeno alilo y así formar un radical alilo. Este proceso de auto-oxidación se caracteriza por un periodo de inducción, en el cual la

concentración de radicales libres aumenta hasta que la etapa de propagación se vuelve dominante; en la etapa de iniciación los productos de la oxidación son pocos.

La etapa de propagación (2) suele darse en dos pasos. En el primero, el radical alilo formado previamente, reacciona con oxígeno molecular formando un radical peróxido. En el segundo paso, el radical peróxido sustrae un hidrógeno alilo para dar como resultado un peróxido y otro radical alilo. De esta forma se hace una cadena de reacción, donde el radical alilo nuevamente reacciona con oxígeno molecular para dar los productos antes mencionados.

En la etapa de terminación (3), se forman compuestos estables a través de los radicales libres formados en las etapas anteriores. Los radicales libres pueden reaccionar entre ellos o fragmentarse a sustancias no radicales. Los principales productos formados en esta etapa son: alcoholes, cetonas, éteres, alcanos y aldehídos (Schaich, 2005).

Conforme avanza la oxidación en un biodiésel, sus propiedades originales van sufriendo cambios. Como ejemplo: el índice de acidez, el índice de peróxido y la viscosidad aumentan, mientras que el índice de yodo y el contenido de ésteres disminuye (Knothe, 2007). De este modo, la oxidación del biodiésel se ha vuelto un fenómeno de gran importancia para los productores y distribuidores, ya que produce desviaciones en las propiedades físicas y químicas que pueden causar un deterioro importante en la calidad inicial del biodiésel.

Es evidente que para estudiar y mejorar la estabilidad a la oxidación del biodiésel, se requiere de un método sencillo y preciso para su medición. El comportamiento

oxidativo del biodiésel se ha estudiado siguiendo los cambios en algunas de las propiedades antes mencionadas, como: índice de yodo, acidez, peróxido, viscosidad, y densidad.

Las técnicas analíticas avanzadas como análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y espectrofotometría ultravioleta/visible (UV-Vis) son cada día más empleadas en el estudio de la oxidación. El método que especifica la norma EN 14214 es el método Rancimat. Este método (Pullen & Saeed, 2012) consiste en hacer pasar un flujo de oxígeno (10 L/h) a través de una muestra de biodiésel (3 g) que se encuentra a una temperatura de 110°C. El oxígeno arrastra los compuestos volátiles y los lleva a una trampa de agua, en la cual se encuentra un conductímetro. Durante un intervalo de tiempo no se detectan cambios significativos en la conductividad del agua. Luego se observa un incremento abrupto de conductividad, lo que indica un proceso de degradación acelerado. El tiempo que tarda la prueba desde el inicio hasta el incremento súbito de la conductividad se conoce como período de inducción. La Norma EN 14214 para el biodiésel, establece un período de inducción mínimo de 6 horas para considerar que el biodiésel pasó la prueba oxidativa.

En general, estas técnicas analíticas permiten comparar entre biocombustibles y estimar cuál tendrá una mayor estabilidad a la oxidación y, por ende, mayor tiempo de vida en almacenamiento. Otra aplicación frecuente es la comparación de antioxidantes probados en el biocombustible, para elegir aquel que tenga más posibilidad de extender el periodo de almacenamiento sin afectar su calidad. En este

trabajo se propone una herramienta analítica para determinar el grado de oxidación de un biodiésel con base en la masa residual de su curva termogravimétrica.

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Algunas de sus aplicaciones principales son en estudios de descomposición y estabilidad térmica, determinación de purezas, humedad, compuestos volátiles, cenizas, estudios de composiciones, etc.

En este trabajo se denomina masa residual a los productos de oxidación del biodiésel con mayor estabilidad térmica, determinados por TGA. La característica clave para utilizar la masa residual como medida de la degradación oxidativa es la diferencia en la temperatura de descomposición térmica de los ésteres y de los productos de oxidación.

Los principales aceites vegetales para la producción de biodiésel (canola, soya, girasol, etc.) tienen una composición dominada por los ácidos grasos palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico (Demirbas, 2008; Goodrum, 2002; Ramos, Fernández, Casas, Rodríguez & Pérez, 2009). Los puntos de ebullición de ésteres derivados de estos ácidos grasos, de acuerdo con sus respectivas hojas de seguridad, son los siguientes: 181°C (estearato de metilo, CAS 112-61-8), 185°C (palmitato de metilo, CAS 112-39-0), 192°C (linoleato de metilo, CAS 112-63-0), 182°C (linolenato de metilo, CAS 301-00-8), y 218°C (oleato de metilo, CAS 112-62-9). Los datos del punto de ebullición en las hojas de seguridad sugieren que la descomposición térmica esperada de un biodiésel derivado de aceites vegetales típicos debe estar en el rango de 181 a 218°C. Varios reportes están de acuerdo

con este rango. Chand *et al.*, (2009) determinaron la pureza de biodiésel derivado de aceite de soya fresco usando la resta entre la masa medida al inicio (alrededor de 150°C) y al final de la descomposición térmica de los ésteres metílicos. Chien *et al.*, (2009) estudiaron el biodiésel derivado de soya y reportaron un rango para la descomposición térmica del mismo de 119 a 237°C. Focke *et al.*, (2012) investigaron la estabilidad térmica de biodiésel derivado de los aceites: girasol, soya y canola. Los autores encontraron que la rapidez de descomposición del biodiésel, independientemente del aceite vegetal, es prácticamente la misma hasta la temperatura de 200°C. A partir de este punto la rapidez de descomposición fue diferente y asociada con la cantidad de insaturaciones halladas en cada biodiésel. El uso de la diferencia en temperaturas de descomposición térmica ha demostrado también su eficacia en la determinación del grado de conversión del biodiésel (Sousa, Luciano & Pasa, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Desarrollar el análisis mediante termogravimetría como una herramienta simple para determinar el grado de oxidación del biodiésel con base en la masa residual obtenida de su curva termogravimétrica.

2.2 Objetivos particulares

- Demostrar si existe una relación entre la masa residual de una muestra de biodiésel y su grado de oxidación, ya sea que se haya expuesto a una oxidación acelerada o natural.
- Estudiar la auto-oxidación natural del biodiésel derivado de aceite de soya usando TGA, viscosidad cinemática, espectrofotometría UV-Vis y RMN.
- Determinar el comportamiento oxidativo de un biodiésel obtenido de un aceite no comestible.

3. DETERMINACIÓN DEL NIVEL DE OXIDACIÓN EN UN BIODIÉSEL OBTENIDO DE ACEITE DE SOYA

3.1 *Materiales y métodos*

3.1.1 Materiales

En la preparación del biodiésel se utilizó aceite vegetal refinado de soya (Nutrioli®) adquirido en un supermercado local. Se emplearon compuestos químicos grado reactivo: hidróxido de potasio (KOH), agua deuterada, hexano y metanol, comprados en Sigma-Aldrich; acetona adquirida de J. T Baker. En la preparación de las soluciones y el lavado del biodiésel se utilizó agua desionizada (18 Mohm).

3.1.2 Preparación del biodiésel

Para la obtención del biodiésel se realizó la reacción de transesterificación alcalina bajo las siguientes condiciones: una relación molar 1:6 aceite de soya-metanol y 1 % de catalizador (KOH) con respecto al peso del aceite empleado. La reacción se mantuvo a una temperatura de 25°C y con agitación (600 rpm) durante 60 minutos. Posteriormente, la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación donde permaneció en reposo por 24 horas. Pasado este tiempo, se observó la separación de la glicerina y los ésteres metílicos de ácidos grasos. La glicerina se eliminó y el biodiésel fue lavado con agua desionizada hasta un pH neutro. El biodiésel se colocó en una estufa Fisher Scientific a 105°C para evaporar el exceso de agua y alcohol por 4 horas.

Las condiciones para la preparación del biodiésel fueron elegidas de acuerdo con las reportadas en diversos estudios de optimización para la reacción de

transesterificación alcalina. En el cálculo de la relación molar se empleó un peso molecular promedio de $874 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Li & Xie, 2006; Souza *et al.*, 2013; Xie & Huang, 2006) para el aceite de soya. Se nombró B0 al biodiésel sin tratamiento y se le realizó una caracterización para determinar su calidad, previa a someterlo a la oxidación acelerada o a la oxidación natural. La caracterización constó de lo siguiente: determinación de la pureza, para lo que se utilizó la curva de TGA según Chand (Chand *et al.*, 2009); determinación de la viscosidad cinemática de acuerdo con el método ASTM D445, determinación de la densidad según la norma ASTM D1298 y filtración en frío (cold soak filtration) con el método ASTM D7501. También se determinaron los principales ácidos grasos, así como las cantidades porcentuales de éstos, saturados e insaturados, por RMN de acuerdo con el método descrito por Knothe (Knothe & Kenar, 2004).

3.2 Procesos empleados en la oxidación del biodiésel

3.2.1 Prueba de oxidación acelerada

La oxidación se realizó variando el área del biodiésel expuesta al aire atmosférico ($p_{O_2} = 0.2$) y calentando a diferentes temperaturas. El procedimiento fue el siguiente: se colocaron muestras de 30 mL de biodiésel en cajas de Petri de diferentes áreas designadas como A1, A2, y A3 cuyos diámetros fueron 50, 90 y 140 mm, respectivamente. Las muestras se introdujeron en una estufa Fisher Scientific a 80, 100 y 120°C y se mantuvieron a estas condiciones por un período de 24 horas. Cada una de las condiciones de oxidación se realizó por triplicado. Las muestras sujetas al proceso de oxidación acelerado se designaron como B_{A1}, B_{A2} y B_{A3} en función del área expuesta. Después de la oxidación, se tomaron muestras de cada

biodiésel y se les realizaron diversos análisis para su caracterización. La muestra sin tratamiento de oxidación, B0, se usó como referencia.

3.2.2 Prueba de oxidación natural

Se almacenaron muestras de 750 mL de biodiésel (preparado según la sección Obtención del biodiésel) por triplicado en recipientes de vidrio cerrados, resguardados de la luz solar y a una temperatura de $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$. Se tomaron muestras mensualmente de cada biodiésel y se les realizaron diversos análisis para su caracterización.

3.3 Técnicas analíticas empleadas en la caracterización del biodiésel oxidado

Las muestras de biodiésel expuestas a oxidación acelerada o natural fueron caracterizadas por TGA, viscosidad cinemática, espectrofotometría UV-Vis y RMN. Las muestras oxidadas en forma acelerada se estudiaron después del experimento de oxidación y las expuestas a un ambiente natural se estudiaron cada mes durante 17 meses.

3.3.1 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico fue realizado con una termobalanza de la serie Discovery (TA, Instruments). Las condiciones de la medición fueron: intervalo de temperatura de 50 a 500°C , con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, masa promedio de la muestra (10.0 ± 0.5) mg, flujo de aire seco $50 \text{ mL}/\text{min}$.

3.3.2 Viscosidad cinemática

La viscosidad se midió de acuerdo con la norma ASTM D-445. En la medición se utilizó un viscosímetro de vidrio Ubbelohde inmerso en un baño térmico a una temperatura de 40°C.

3.3.3 Espectrofotometría UV-Vis

Los espectros de absorción para las muestras de oxidación acelerada se obtuvieron con un espectrofotómetro Hach (modelo 4000 U) en el rango de 200 a 400 nm. Todas las determinaciones se realizaron con una razón de dilución 1:250 en hexano. Los espectros de absorción para las muestras de degradación natural fueron adquiridos con un espectrofotómetro StellarNet (modelo EPP2000) en el rango de 200 a 400 nm, usando una dilución 1:1000 en hexano.

3.3.4 Resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de ^1H RMN se obtuvieron a 25°C en un espectrómetro RMN Varian/Agilent Premium Compact 600, a una frecuencia de 599.74 MHz con un pulso $\pi/2$ de 11.5 μs y 1.0 s de retraso. El lock y shimming se realizaron con un tubo capilar interno de agua deuterada y los picos tuvieron como referencia la señal residual a 4.80 ppm. En todos los casos las muestras fueron usadas de forma directa (sin dilución).

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Propiedades y composición del biodiesel fresco (B0) empleado como referencia.

La tabla 1 muestra los resultados de la caracterización del biodiésel de referencia, B0. Se observa la cantidad porcentual de los principales ácidos grasos y los contenidos en ácidos grasos saturados e insaturados. Las insaturaciones representan un factor importante en el biodiésel porque son un indicador de su tendencia a la oxidación.

Tabla 1. Propiedades, valores de referencia, composición de ácidos grasos insaturados y cantidad de insaturaciones en el biodiésel de referencia (B0).

Propiedades	Valor	ASTM D6751	EN 14214
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² ·s ⁻¹)	4.0 ± 0.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Filtración en frío (s)	250 ± 2	≤ 360	-
Pureza ^a (%)	98.5 ± 0.0	-	≥ 96.5
Densidad a 15°C (kg·m ⁻³)	870 ± 1	-	860-900
Composición de ácidos grasos (%)^b			
C18:1	28.3		
C18:2	43.6		
C18:3	10.0		
Total de ácidos grasos insaturados	81.9		
Total de ácidos grasos saturados	18.1		

^apor TGA, ^bde RMN

Como se aprecia en la tabla 1, el B0 cumple tanto con la norma ASTM D6751 como con la norma EN 14214 en todas las determinaciones realizadas. La cantidad de insaturaciones encontradas en el biodiésel de aceite de soya predice una fácil oxidación debido principalmente a los sitios bis-alílicos que poseen los ésteres de

los ácidos grasos linoleico y linolénico (Bouaid, Martinez & Aracil, 2009; Conceicao *et al.*, 2007).

3.4.2 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación acelerada

3.4.2.1 Termogravimetría

Las curvas termogravimétricas nos indican la temperatura a la cual se da un cambio de masa debido a la descomposición de los compuestos presentes en el biodiésel. A mayor cantidad de picos en la curva, más compuestos con diferentes temperaturas de descomposición se encuentran presentes en el biocombustible. Esto se debe a la oxidación del biodiésel o a una reacción de transesterificación incompleta, causando una baja en su calidad.

La figura 2 muestra la curva de TGA (línea sólida azul) del biodiésel de referencia, B0. Se observa una sola transición la cual tiene un punto inicial en 183°C y final en 218°C congruente con el rango de los puntos de ebullición encontrados en las hojas de seguridad de los metilésteres dominantes en la composición del biodiésel (Dantas *et al.*, 2007; Freire *et al.*, 2009). Con anterioridad se ha reportado el uso de la curva de TGA para determinar el contenido de metilésteres (Çaylı & Küsefoğlu, 2008; Chand *et al.*, 2009; Sousa *et al.*, 2013). De acuerdo con el método descrito por Chand *et al.*, (2009), el biodiésel B0 tiene una pureza del 98.5 %. Por lo tanto, el biodiésel B0 cumple con el requerimiento mínimo de pureza (contenido de ésteres) de 96.5 % especificado en el estándar de calidad EN 14214.

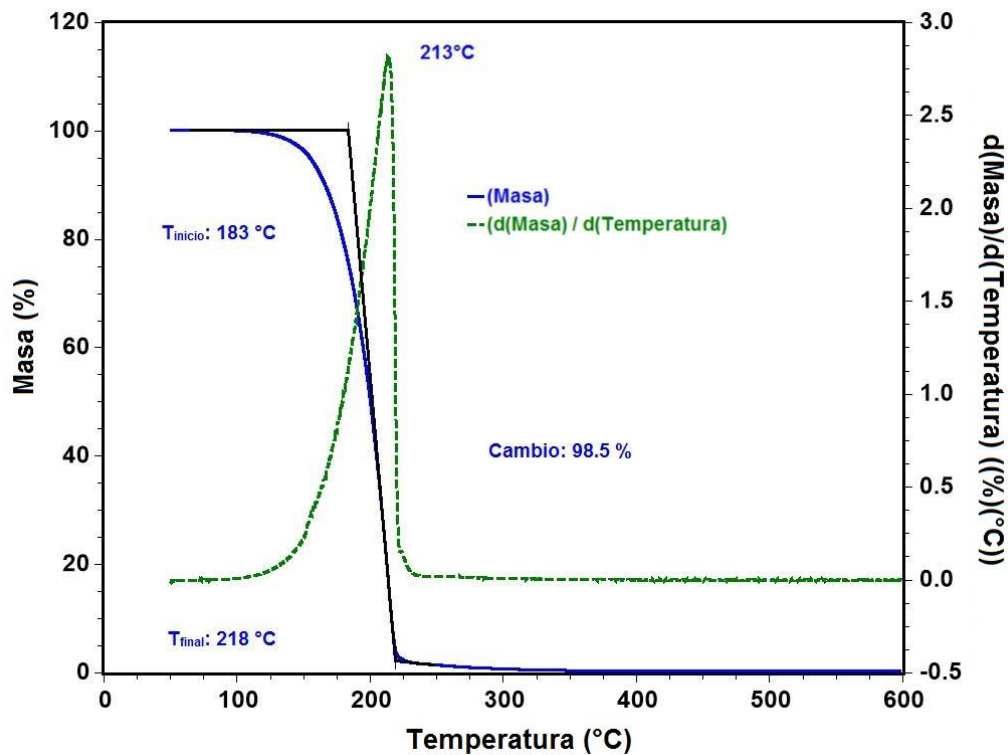


Figura 2. Curva termogravimétrica y derivada de la curva de cambio de peso del biodiésel B0 (sin exposición a condiciones de oxidación).

La figura 2 también contiene la derivada de la curva de TGA (línea punteada verde). Esta curva nos indica la temperatura a la cual se tiene la máxima rapidez de cambio de masa $(dm/dT)_{max}$ debido a la descomposición térmica del biodiésel, la cual se localiza en 213°C.

La figura 3 muestra una curva de TGA de un biodiésel expuesto a las condiciones de oxidación más severas (120°C y A3) con el objeto de resaltar las características de la curva de TGA correspondiente a un biodiésel oxidado. La curva enseña claramente la presencia de productos de oxidación. En la curva de la derivada se aprecian dos transiciones: una asociada a la descomposición de los ésteres, con su máxima rapidez de descomposición a 206°C y la otra, un poco menos apreciable, a

294°C, que se asocia a la descomposición de los productos de oxidación con mayor estabilidad térmica, lo cual llamamos masa residual. Cabe recalcar que esta temperatura puede variar en función de la composición de los productos de oxidación formados, por lo tanto, es recomendable obtener la curva de TGA del biodiésel de referencia y ajustar la temperatura correspondiente a la máxima rapidez de descomposición de los productos de oxidación para tener una temperatura más exacta para la medición de la masa residual en diferentes muestras de biodiésel.

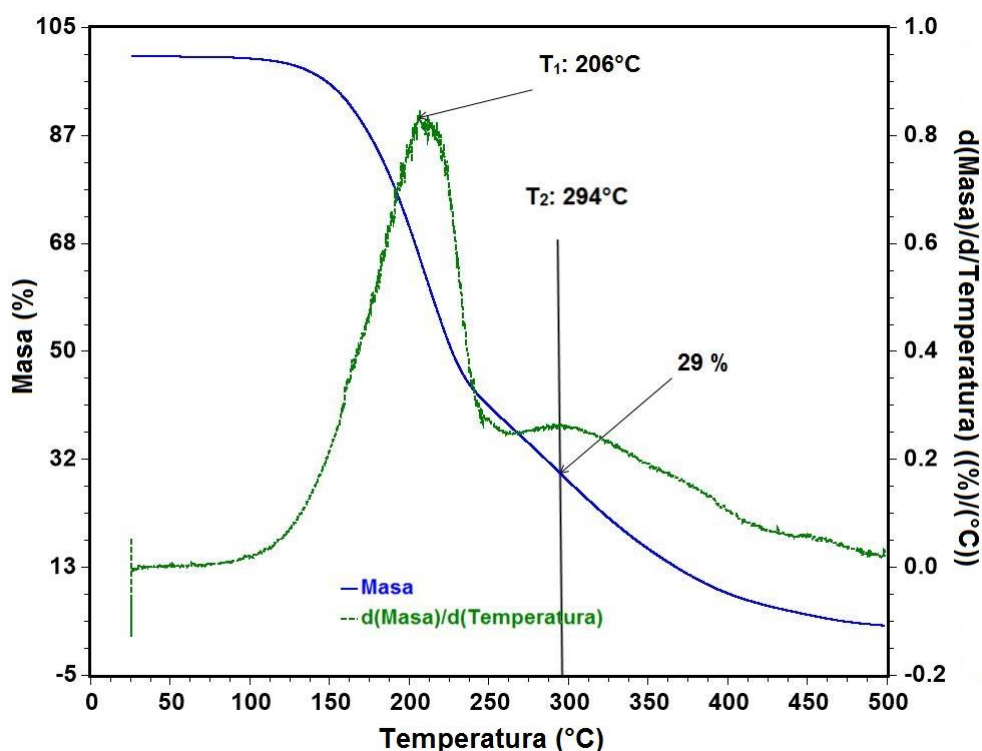


Figura 3. Curva de TGA de una muestra de biodiésel y su correspondiente derivada con un área expuesta de 153.9 cm^2 (A3), a una temperatura de 120°C por un período de 24 h.

Para el biodiésel medido a 294°C , la curva de TGA del biodiésel de referencia tiene una masa residual cercana al 1.5 %, mientras que el biodiésel oxidado tiene una

masa residual del 29.0 %. El incremento en la masa residual (27.5 %) es atribuido a la presencia de productos de oxidación y el 1.5 % hallado en el biodiésel B0 es atribuido a compuestos presentes en el mismo, debido a una reacción de transesterificación incompleta o a sustancias remanentes en el biocombustible permitidas por las normas.

La figura 4 contiene los resultados del TGA realizado a las muestras de biodiésel expuesto a las diferentes condiciones de oxidación. El efecto de la temperatura y del área de exposición durante la oxidación acelerada es evidente en las curvas termogravimétricas. La figura 4a, contiene las curvas de TGA de las muestras de biodiésel oxidadas a 80°C con diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3). Se observa que la masa residual a 294°C, se encuentra cerca del 3.0 % en los tres casos. Un valor que corresponde a un incremento del 1.5 % en comparación con la masa residual del biodiésel de referencia B0. Sin embargo, todas las muestras oxidadas a 80°C cumplen aún con el contenido mínimo de ésteres requeridos por el estándar de calidad (96.5 %).

Al momento de aumentar la temperatura de oxidación a 100°C (figura 4b), únicamente la muestra con la mayor área de exposición (A3) sufrió un incremento de masa residual significativo cuyo valor promedio fue del 15.0 %. Esta muestra definitivamente ya no cumplió con la pureza mínima del 96.5 % requerida para tener un biodiésel de calidad. Finalmente, a 120°C (figura 4c), un incremento significativo en la masa residual se aprecia en las dos muestras con mayor área de exposición, A2 y A3, llegando a una masa residual de 16.5 % y 29.0 %, respectivamente. La cantidad de productos de oxidación es consistente con el incremento en la

agresividad de las condiciones empleadas en el proceso de oxidación acelerada. Es decir, a mayor temperatura y área, mayor degradación del biodiésel, como se observa en la tabla 2.

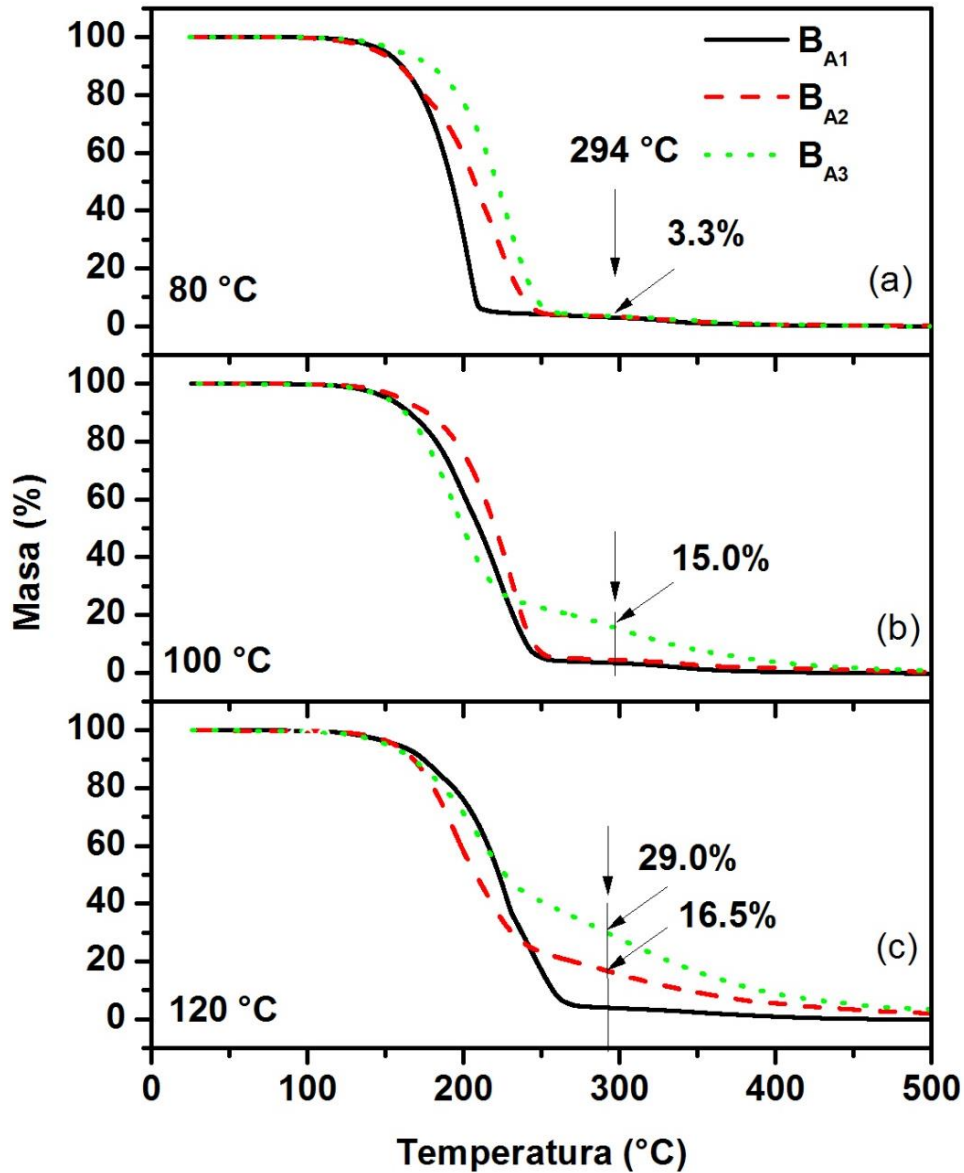


Figura 4. Curvas de TGA de muestras con diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) a diferentes temperaturas: a) 80°C, b) 100°C y c) 120°C.

3.4.2.2 Viscosidad cinemática

El análisis de viscosidad determina el tiempo en que un volumen determinado de líquido fluye por gravedad a través de un viscosímetro, a una temperatura controlada. La tabla 2 contiene los datos de las viscosidades de las muestras oxidadas a diferentes áreas (A1, A2, y A3) y temperaturas (80, 100 y 120°C). Para comparación se incluyen los datos de masa residual en la tabla de dichas muestras. Se observa que a 80°C las viscosidades de las muestras de biodiésel se encuentran por debajo del máximo de viscosidad especificado en la norma ASTM D445 que es de $6.0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, sin importar el área de exposición al aire del ambiente al que fueron expuestas.

Tabla 2. Viscosidad y masa residual de las muestras de biodiésel a diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) y temperaturas de oxidación (80, 100 y 120°C). Se presentan los valores promedio de tres réplicas, la incertidumbre representa la desviación promedio.

Área de exposición	Temperatura (°C)	Viscosidad ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	Masa residual (%)
A1	80	4.4 ± 0.0	3.1 ± 0.0
	100	4.4 ± 0.0	3.3 ± 0.0
	120	4.5 ± 0.1	3.5 ± 0.1
A2	80	4.5 ± 0.0	3.5 ± 0.1
	100	4.5 ± 0.1	4.2 ± 0.2
	120	---	15.0 ± 0.4
A3	80	4.5 ± 0.1	3.9 ± 0.2
	100	---	16.5 ± 0.4
	120	---	29.0 ± 0.6

El valor de la viscosidad para la muestra a 100°C y área A3, así como las muestras A2 y A3 a 120°C, no se incluyen en la tabla porque su medición quedó fuera del rango de medición del viscosímetro capilar y por tanto sin utilidad para fines de comparación cuantitativa. Las muestras que se salieron del rango permitido de viscosidad presentan una masa residual superior al 15.0 % en TGA (ver figura 4). La medición de la masa residual por TGA da una clara ventaja en comparación con la medición de la viscosidad, ya que proporciona un valor numérico que sirve como indicador de la degradación del biodiésel.

3.4.2.3 Espectrofotometría UV-Vis

La figura 5 contiene el espectro de absorbancia típico de una muestra de biodiésel B0. Como se aprecia en esta figura, el biodiésel de referencia tiene un espectro con dos bandas de absorción. Una deconvolución de las bandas permite determinar que éstas se encuentran centradas en 236 y 266 nm. La posición de las bandas es consistente con las reportadas previamente (Chuck, Bannister, Jenkins, Lowe & Davidson, 2012; Dantas *et al.*, 2011). Dantas *et al.*, (2011), asignó la banda de absorción centrada en 232 nm a transiciones $\pi-\pi^*$ en los dobles enlaces y dienos conjugados (=C-C=) de la estructura del ácido linoleico. La otra banda de absorción fue atribuida, por estos autores, a transiciones $\pi-\pi^*$ pero, en los productos de oxidación secundarios tales como cetonas insaturadas y α -dicetonas (grupos carbonilos). Chuck *et al.*, (2012), reportaron 245 y 275 nm como las posiciones de las bandas correspondientes a muestras oxidadas a diferentes temperaturas y áreas. Dichos autores reportaron un incremento de estas bandas con el aumento

de temperatura y área de exposición, lo cual coincide con lo obtenido en este trabajo.

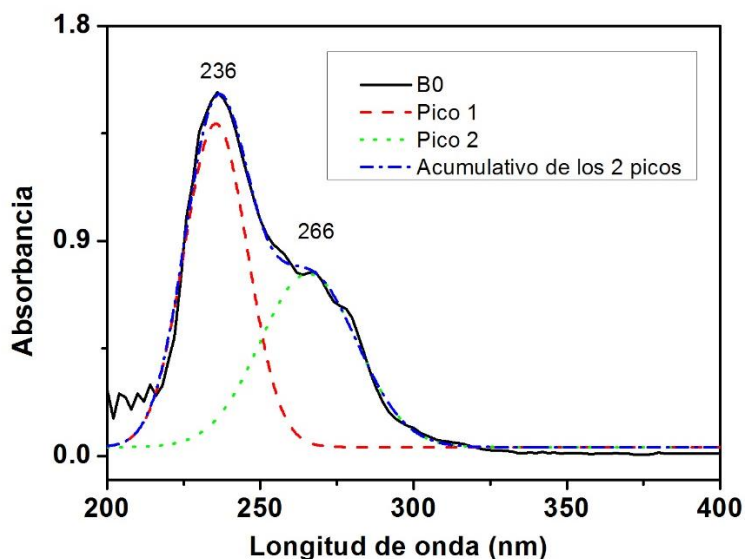


Figura 5. Espectro UV-Vis de una muestra de biodiésel sin tratamiento (B0) y su deconvolución en dos picos centrados en 236 y 266 nm.

La figura 6 contiene los espectros UV-Vis de las muestras de biodiésel oxidado y la muestra de referencia, B0. Todas las gráficas tienen la misma escala para facilitar la comparación. Para reducir el error en la medición, se fijó un valor máximo de 2 en la absorbancia para obtener mediciones confiables. Valores de absorbancia por arriba de este valor se encuentran en una región altamente saturada (Zawadzki, Shrestha & He, 2007). Aunque los espectros con regiones saturadas muestran un efecto cualitativo del proceso de oxidación, su valor numérico deja de ser útil y no es recomendable su comparación cuantitativa con otras propiedades medidas del biodiésel oxidado (Avila Orozco, Sousa, Domini, Ugulino Araujo & Fernández Band, 2013). Como se aprecia en la figura 6, la región por arriba de 300 nm no aporta información significativa sobre el proceso de oxidación. El incremento en la banda

de absorción centrada en 232 nm se atribuye a la presencia de dobles enlaces en el biodiésel de referencia, lo cual va de acuerdo con lo hallado (ver tabla 1). Cuando el biodiésel es oxidado, el incremento en la absorción es debido a la formación de dienos conjugados (-C=C-C=C-) los cuales tienen lugar cuando un protón del carbono que se encuentra entre dos dobles enlaces (-C=C-C-C=C-) se pierde. En este proceso la estructura se reordena dando lugar al dieno conjugado y a la formación de un radical libre R• (Navarro-García, Bringas-Alvarado & Pacheco-Aguilar, 2004). Cuando el proceso de oxidación entra en la etapa de terminación, la presencia de diversos productos de oxidación incrementa y su presencia ocasiona un corrimiento hacia la derecha en el espectro. El incremento general en las bandas de absorción indica una mayor degradación del biodiésel.

De la figura 6 se puede observar que a 80°C, la absorción de las muestras oxidadas es ligeramente mayor a la absorción del biodiésel B0 y que son muy similares entre ellas. A 100°C, solo la muestra B_{A3} se sale del rango de absorción estipulado. Finalmente, a 120°C, las muestras que salen del rango son B_{A3} y B_{A2}, existiendo por lo tanto, un completo acuerdo entre el comportamiento de las curvas de absorción, los datos de viscosidad y TGA.

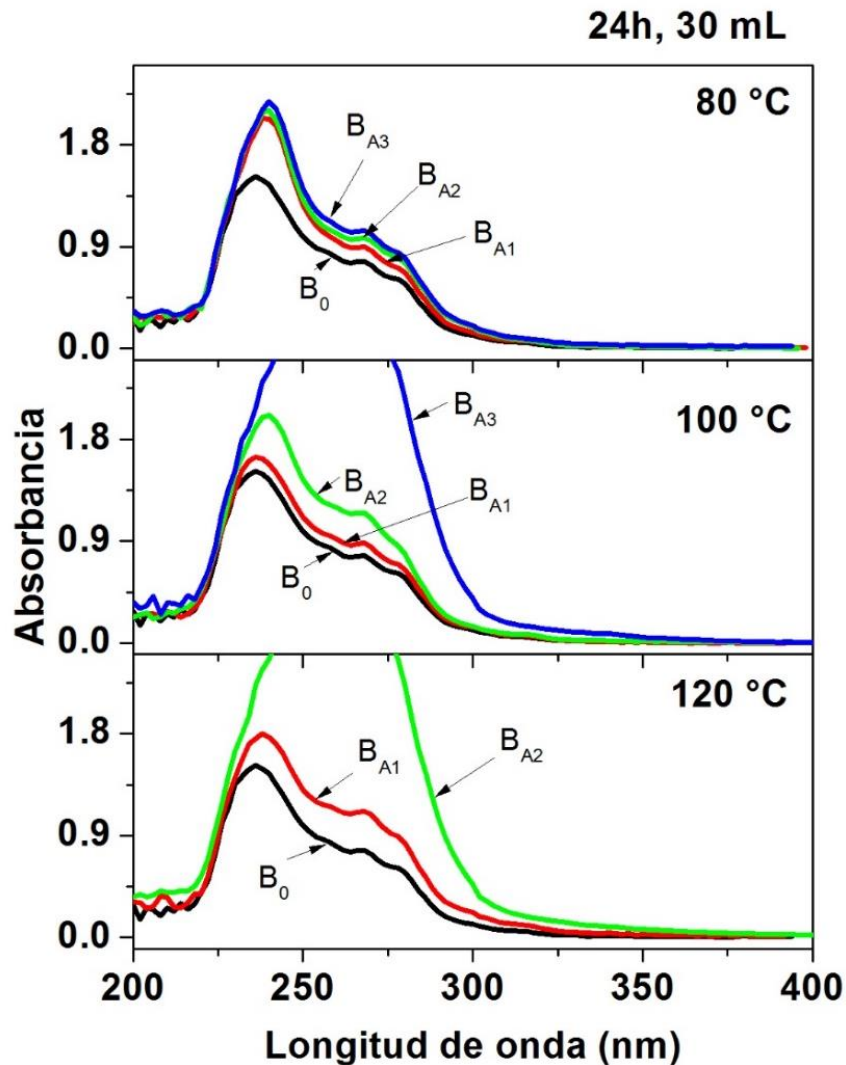


Figura 6. Espectros de UV-Vis de las muestras de biodiésel a diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) y temperaturas de oxidación: 80, 100 y 120°C.

3.4.2.4 Resonancia magnética nuclear de protón

En la figura 7 se encuentran los espectros de ^1H RMN de tres muestras oxidadas a diferentes áreas de exposición y temperaturas: A1-80°C, A2-100°C, A3-120°C, expuestas por un período de 24 horas a dichas condiciones. Estas muestras señalan el efecto simultáneo al incrementar la temperatura y el área de exposición, en la oxidación del biodiésel. En la misma figura se encuentra la asignación de

protones a los picos del espectro de RMN. Los picos relevantes en el espectro que están íntimamente relacionados con el proceso de oxidación son los que corresponden a los protones unidos a los carbonos entre dos dobles enlaces o hidrógenos bis-alílicos (G), los localizados en los dobles enlaces (J) o aquellos cercanos a los dobles enlaces (E). El efecto de la oxidación se manifiesta con los cambios en la magnitud de estos picos. El pico G disminuye significativamente, confirmado la liberación del hidrógeno bis-alílico, lo que produce un reordenamiento de la estructura para formar dienos conjugados. Esto se encuentra de acuerdo a lo obtenido en los espectros de absorción UV-Vis.

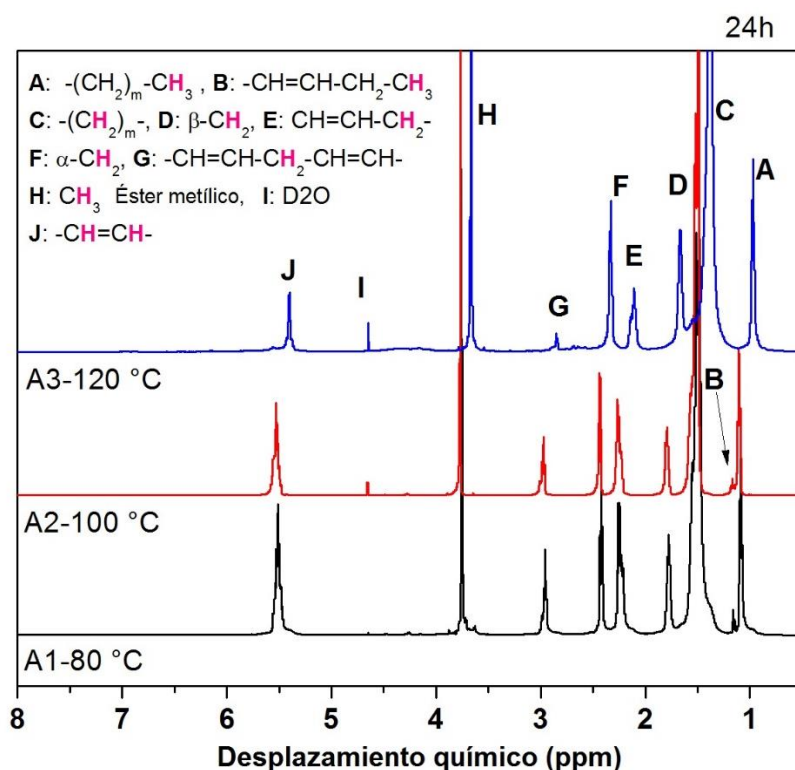


Figura 7. Espectros ^1H RMN del biodiésel con creciente nivel de oxidación que muestran el efecto de la oxidación en los picos de los diferentes grupos de protones.

La degradación del biodiésel no se relaciona con la cantidad total de dobles enlaces, pero si con el número total de sitios bis-alílicos (McCormick, Ratcliff, Moens & Lawrence, 2007). Es importante resaltar que la muestra severamente oxidada (A3-120°C), además de la reducción de los picos asociados con la oxidación, muestra un corrimiento general del espectro ^1H RMN hacia la región de campo alto. Este efecto puede ser el resultado del incremento en la viscosidad debido a la presencia de productos de oxidación con alto peso molecular. El claro corrimiento del espectro indica un proceso de oxidación avanzado que coincide con el incremento en la masa residual en el TGA y con el aumento en la viscosidad.

3.4.3 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación natural

3.4.3.1 Termogravimetría

La figura 8 permite mostrar la evolución de los porcentajes de masa residual obtenidos de las curvas de TGA a 294°C para los biodiésel sometidos a una oxidación natural. Esta figura también muestra que la degradación del biodiésel con respecto al tiempo sigue una función lineal ($R^2 = 0.96$), de la cual se puede derivar que la rapidez de degradación es del 0.30 % por mes. Esto indica que las curvas de TGA brindan información de cambios mínimos en las muestras, haciendo a esta técnica una herramienta eficaz y simple para conocer, de una forma rápida, la degradación del biodiésel. La Norma EN 14214 especifica un mínimo de 96.5 % de ésteres metílicos, de forma que a partir del cuarto mes, el biodiésel ya no sigue dicha norma. La tabla 3 especifica los porcentajes de masa residual medidos cada mes con su desviación promedio.

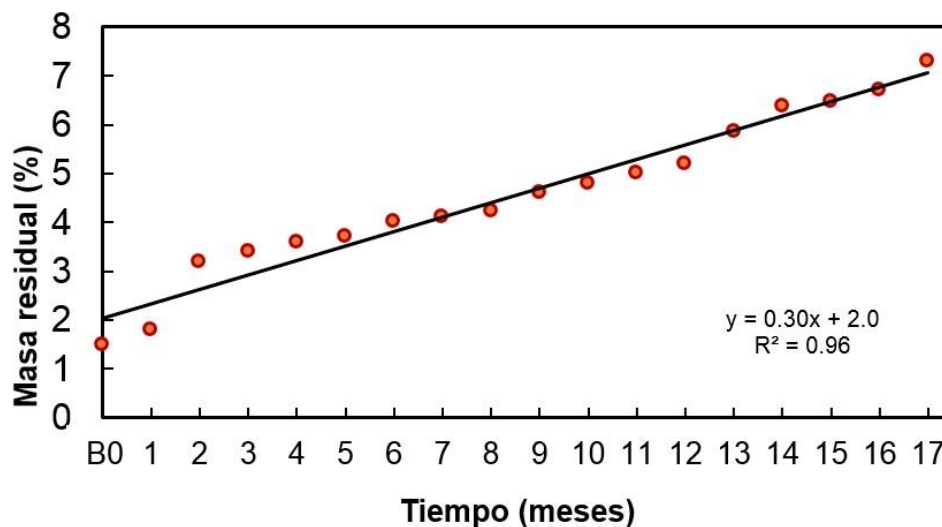


Figura 8. Masa residual obtenida de las curvas de TGA para las muestras medidas cada mes.

3.4.3.2 Viscosidad cinemática

Al igual que en el apartado de viscosidad cinemática para la oxidación acelerada (ver tabla 2), las viscosidades de las muestras de biodiésel sometidas a degradación natural se encuentran por debajo del máximo de viscosidad especificado en la norma ASTM D445 que es de $6.0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, sin importar los meses transcurridos. El aumento en la viscosidad se debe principalmente, a la disminución del número de dobles ligaduras en el biodiésel (Canakci & Van Gerpen, 2001; Knothe & Steidley, 2007).

Tabla 3. Viscosidad y porcentaje de masa residual obtenido de las muestras de biodiésel con el transcurrir de los meses.

Tiempo (meses)	Viscosidad (mm²·s⁻¹)	Masa residual (%)
B0	4.0 ± 0.0	1.5 ± 0.0
1	4.1 ± 0.0	1.8 ± 0.0
2	4.3 ± 0.0	3.2 ± 0.0
3	4.3 ± 0.1	3.4 ± 0.1
4	4.4 ± 0.1	3.6 ± 0.1
5	4.4 ± 0.0	3.7 ± 0.1
6	4.4 ± 0.0	4.0 ± 0.2
7	4.4 ± 0.1	4.1 ± 0.1
8	4.5 ± 0.0	4.2 ± 0.2
9	4.5 ± 0.1	4.6 ± 0.2
10	4.5 ± 0.1	4.8 ± 0.2
11	4.5 ± 0.1	5.0 ± 0.2
12	4.6 ± 0.0	5.2 ± 0.2
13	4.7 ± 0.0	5.9 ± 0.1
14	4.7 ± 0.1	6.4 ± 0.1
15	4.8 ± 0.1	6.5 ± 0.3
16	4.9 ± 0.2	6.7 ± 0.6
17	4.9 ± 0.1	7.3 ± 0.9

La tabla 3 contiene los valores de viscosidad obtenidos de las muestras tomadas mes con mes. Después de 17 meses, las muestras de biodiésel caen dentro de la norma EN 14214 en cuanto a viscosidad, aun cuando esta norma es más restrictiva en el intervalo permisible (3.5-5.0 mm²·s⁻¹). Sin embargo, tomando en cuenta la degradación oxidativa hallada a través de las curvas de TGA, y considerando que dicha norma exige un mínimo de 96.5 % de pureza para el biodiésel, las muestras analizadas ya no cumplen dicho parámetro de calidad a partir del mes 4, demostrando de esta forma, que las curvas de TGA son una mejor herramienta para determinar en forma rápida la degradación de un biodiésel.

La figura 9 muestra una gráfica de porcentaje de masa residual contra viscosidad de las muestras de biodiésel degradado naturalmente. El coeficiente de correlación fue de $r = 0.98$, el cual indica una correlación lineal positiva bastante fuerte entre ambos parámetros de calidad. Esta figura también contiene el coeficiente de determinación R^2 , que indica que un 97 % de la variación de los resultados de masa residual se encuentran correlacionados con los de viscosidad. Esto último demuestra de una manera más cuantitativa la efectividad del análisis termogravimétrico para el estudio del biodiésel.

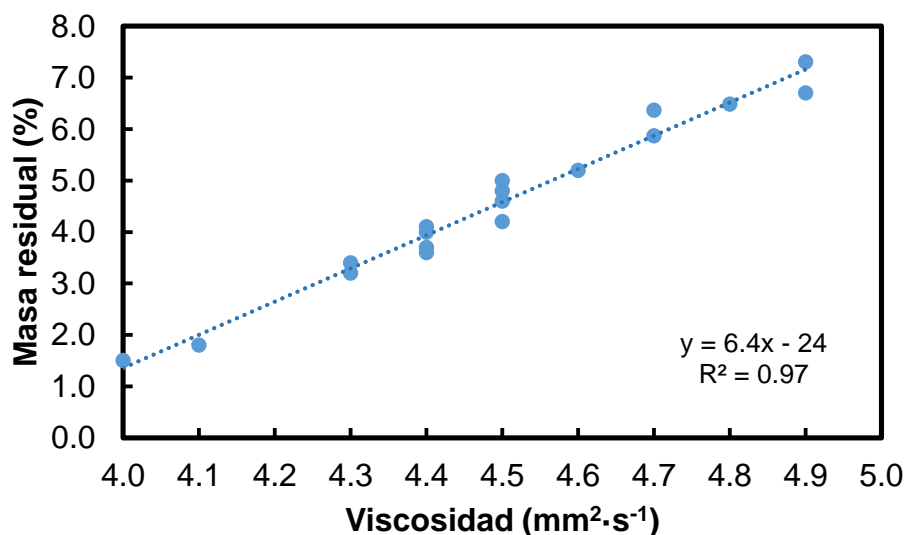


Figura 9. Correlación entre la viscosidad y la masa residual de las muestras oxidadas naturalmente.

3.4.3.3 Espectrofotometría UV-Vis

La figura 10 muestra los espectros UV-Vis del biodiésel B0 y cinco muestras oxidadas naturalmente, correspondientes a los meses: 5, 10, 13, 15 y 17. En esta figura se aprecia que, con el transcurrir de los meses, la banda de absorción hallada a 236 nm se incrementó abruptamente. Este incremento es atribuido a la formación

de dienos conjugados, sobre todo en el linoleato de metilo (Dantas *et al.*, 2011). Tomando en cuenta las etapas de oxidación del biodiésel, se podría afirmar que para el mes 10 la etapa de terminación ha iniciado, ya que se aprecia un leve incremento en el pico hallado a 266 nm, que se atribuye a la presencia de productos estables, como aldehídos y cetonas (Dantas *et al.*, 2011; Schaich, 2005). Sin embargo, esto no evita que la etapa de propagación continúe (Scrimgeour, 2005). Se aprecia en la figura 10, que para el mes 15 ya había un aumento evidente en la banda que se encuentra a 266 nm, lo cual indica una degradación mayor del biocombustible. La degradación oxidativa mostrada en UV-Vis, va de acuerdo con lo hallado en las curvas de TGA al ir en aumento la formación de productos estables de oxidación.

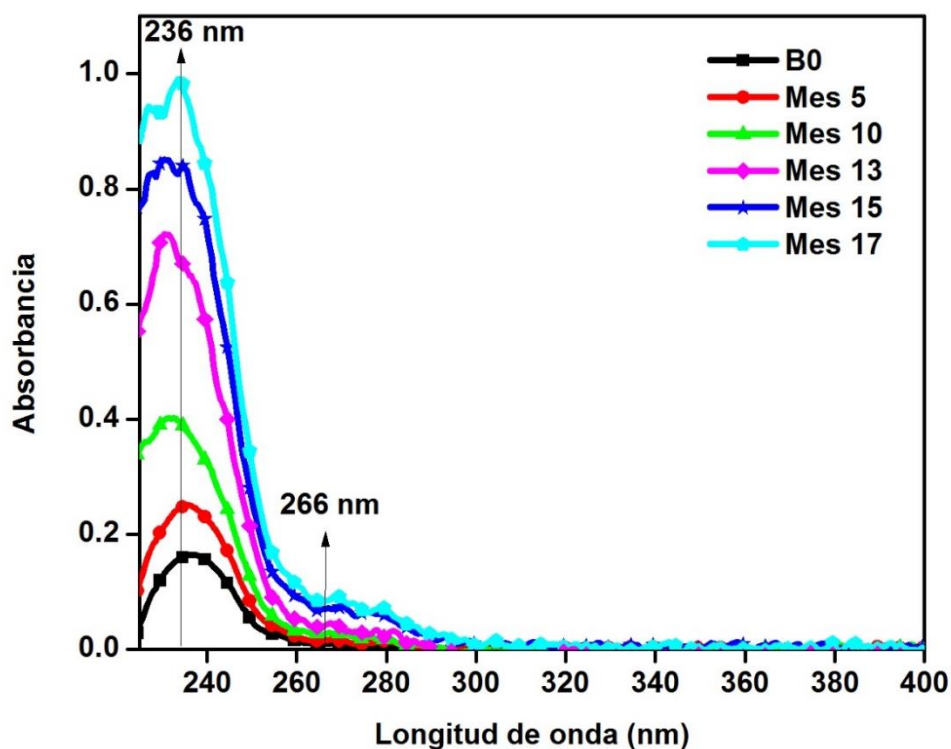


Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras de biodiésel medidas durante 17 meses.

3.4.3.4 Resonancia magnética nuclear de protón

En la figura 11 se observan los espectros de ^1H RMN del biodiésel de referencia, B0, y los obtenidos a los 10 y 17 meses de oxidación natural. En la misma figura se encuentra la asignación de protones para los picos representativos del espectro. Al igual que en la sección de oxidación acelerada, los picos más importantes relacionados con el proceso de oxidación, son relacionados a los protones unidos a los carbonos entre dos dobles enlaces (G), correspondientes a los hidrógenos bisalílicos; los localizados en los dobles enlaces (J) o aquellos cercanos a los dobles enlaces (E). La degradación del biodiésel se manifiesta principalmente con los cambios en la magnitud de estos picos. Sin embargo, en contraste con la oxidación acelerada, estos cambios fueron menos notorios, ya que el biodiésel no se sometió a condiciones extremas sino que tuvo una degradación natural. Esto se corrobora con el TGA, al tener un porcentaje de masa residual del 7.3 % para el mes 17 en la oxidación natural, contra el 29.0 % obtenido en el biodiésel B_{A3} a 120°C en la oxidación acelerada.

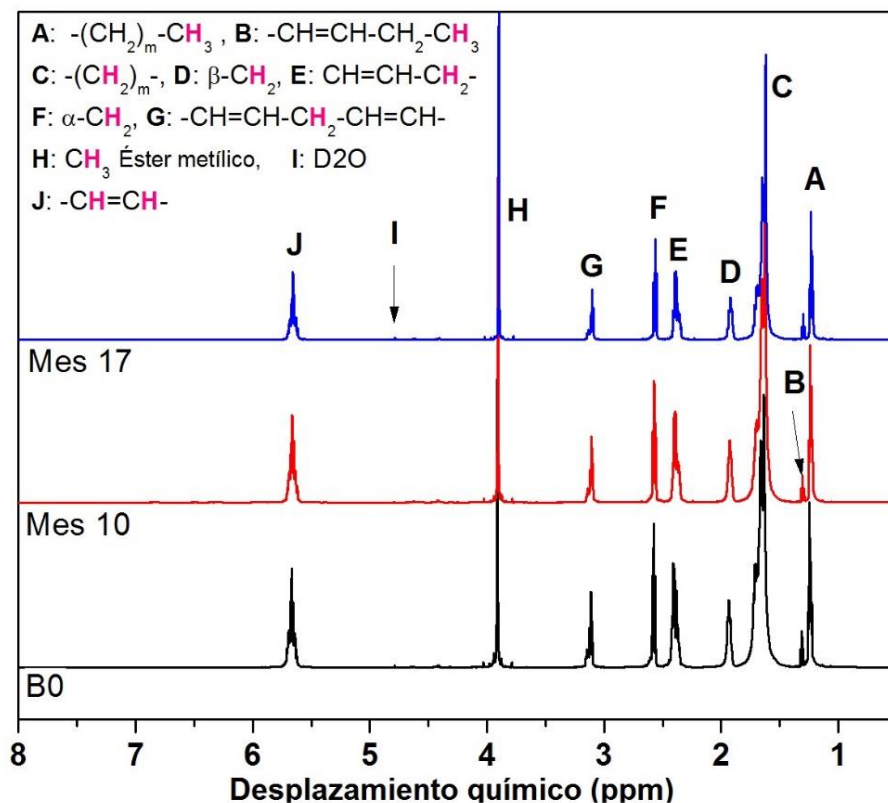


Figura 11. Espectros 1H RMN del biodiésel de referencia, B0, y de dos muestras de biodiésel oxidadas naturalmente después de 10 y 17 meses.

A pesar de la diferencia mostrada en los porcentajes de masa residual para los dos tipos de oxidación realizados, los figura 11 muestra disminución principalmente en el pico G. La variación de magnitud en este pico se debe a la pérdida de los hidrógenos bis-alílicos, lo que ocasiona un reordenamiento en la molécula para formar dienos conjugados. Todo lo anterior se encuentra en completo acuerdo con la masa residual obtenida en las curvas de TGA y con el incremento en las absorbancias de UV-Vis correspondientes a la formación de dienos conjugados.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados de termogravimetría, viscosidad, espectrofotometría UV-Vis y RMN se llegó a las siguientes conclusiones:

- La masa residual a la temperatura de 294°C en la curva termogravimétrica del biodiésel derivado de aceite refinado comercial de soya, demostró que puede ser empleado como medida del grado de oxidación de este biodiésel.
- Los resultados de viscosidad, espectroscopía UV-Vis y resonancia magnética nuclear confirmaron la degradación del biodiésel determinado con los datos de masa residual medidos de las curvas TGA.
- Los resultados obtenidos con las diferentes técnicas fueron coherentes tanto para el incremento en la temperatura de exposición y el incremento en el área expuesta al aire del ambiente para la oxidación acelerada, como para las 17 muestras de oxidación natural.
- La oxidación acelerada mostró una degradación más severa en las muestras de biodiésel, llegando hasta un 29.0 % de masa residual en el A3-120°C, mientras que la degradación natural apenas tuvo un 7.3 % de masa residual en el mes 17.
- El análisis termogravimétrico demostró ser una herramienta eficiente y simple para determinar el grado de degradación del biodiésel tanto en una oxidación acelerada como en una natural.

5. USO DE LA TERMOGRAVIMETRÍA EN LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE OXIDACIÓN DE UN BIODIÉSEL DERIVADO DE ACEITE VEGETAL CRUDO

La *Thevetia peruviana*, cuyo nombre maya es ajkitz (Arellano, Flores, Tun & Cruz, 2003) es abundante en Yucatán, contiene un alto porcentaje de aceite vegetal (Deka & Basumatary, 2011; Oluwaniyi & Ibiyemi, 2007) y posee sustancias tóxicas, características que la hacen una fuerte candidata a ser usada como materia prima para la producción de biodiésel.

5.1 Materiales y métodos

5.1.1 Preparación del biodiésel derivado del aceite vegetal crudo

Se preparó biodiésel de *Thevetia peruviana* (BTp), fenotipo flores amarillas, obtenido de los frutos de dicha planta recolectados aleatoriamente en la ciudad de Mérida, Yucatán, México, cuando ya habían caído de la planta o se encontraban aun en ella, pero presentaban manchas negras que indicaban madurez.

Los frutos se deshidrataron en un secador solar por tres semanas aproximadamente. Las drupas se abrieron manualmente para obtener las semillas, las cuales se pusieron por un día en el secador solar. Posteriormente, se prensaron las semillas para extraer el aceite, utilizando una prensa fabricada en el laboratorio con un gato hidráulico de botella de seis toneladas (figura 12). Después del primer prensado, se usó un molino para granos (Marca Azteca) para triturar las semillas y de esta forma extraer una mayor cantidad de aceite al realizar un segundo prensado.



Figura 12. Prensa para la obtención del aceite crudo de *Thevetia peruviana*.

Después del prensado, el aceite se dejó reposar por 48 horas, para sedimentar los residuos de las semillas. Se filtró a vacío utilizando carbón activado como medio

filtrante, un embudo y papel filtro Wathman No. 1. Posteriormente se realizó un secado a 105°C en una estufa de convección Fisher Scientific por 4 horas para eliminar la humedad.

El biodiésel de *Thevetia peruviana*, se obtuvo de una reacción de transesterificación alcalina siguiendo las mismas condiciones que en el apartado *Preparación del biodiésel* para el aceite de soya, excepto que se usó una relación molar aceite-etanol 1:9 y la reacción se llevó a cabo por 30 minutos. Se nombró BTp0 al biodiésel sin tratamiento (de referencia) y se le realizó una caracterización para determinar su calidad previa a someterlo a oxidación. La caracterización constó de lo siguiente: determinación de la pureza utilizando la curva de TGA según Chand (Chand *et al.*, 2009); determinación de la viscosidad cinemática de acuerdo con el método ASTM D445, determinación de la densidad según la norma ASTM D1298 y determinación de los principales ácidos grasos que conforman los ésteres en el biodiésel, así como las cantidades porcentuales de éstos, saturados e insaturados, usando cromatografía de gases con detector de llama (CG-FID). Este último fue realizado en la compañía “Proteínas y Oléicos”, basados en el método oficial Ce-1f-96 de la AOCS (American Oil Chemical Society).

5.1.2 Procesos de oxidación empleados

Se realizó la oxidación del biodiésel de *Thevetia peruviana*, como aparece en la sección de *Materiales y Métodos, Procesos empleados en la oxidación del biodiésel*, tanto en forma acelerada como natural. Para medir la degradación del biodiésel se usaron curvas de TGA y espectros de ¹H RMN de la siguiente forma: para las muestras de oxidación acelerada, se obtuvieron después del periodo

correspondiente de cada muestra en la estufa y para las muestras de oxidación natural se obtuvieron cada mes, por 24 meses, según las condiciones establecidas previamente.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Propiedades del biodiésel de referencia BTp0

La tabla 4 muestra los resultados de la caracterización del biodiésel de referencia, BTp0; así como la cantidad porcentual de los dos principales ácidos grasos y el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados.

Tabla 4. Propiedades, valores de referencia y cantidad de insaturaciones en el biodiésel de referencia (BTp0).

Propiedades	Valor	ASTM D6751	EN 14214
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² ·s ⁻¹)	4.7 ± 0.0	1.9-6.0	3.5-5.0
Pureza ^a (%)	99.6 ± 0.0	-	≥ 96.5
Densidad a 15°C (kg·m ⁻³)	881 ± 1	-	860-900
Composición de ácidos grasos (%)			
C18:1	48.7		
C18:2	21.9		
Total de ácidos grasos insaturados	70.6		
Total de ácidos grasos saturados	29.4		

^apor TGA

El BTp, a diferencia del aceite de soya estudiado previamente, cuenta con una mayor cantidad de ésteres de ácidos grasos saturados y no posee ésteres del ácido linolénico, el cual tiene un límite máximo permisible del 12 % en masa según la norma EN 14214. Dichas diferencias sugieren que el BTp podría presentar una oxidación más lenta que el biodiésel de soya, ya que una cantidad elevada de

dobles enlaces acelera la oxidación en el biocombustible, disminuyendo su estabilidad oxidativa (Tennison & Anand, 2016). La viscosidad del BTp0 es mayor a la del B0 de soya. Esto se debe a la diferencia de ésteres de ácidos grasos saturados, así como al hecho de que el BTp0 contiene ésteres de etilo en vez de ésteres de metilo, aumentando de esta forma el tamaño de la molécula y por ende su viscosidad (Canakci & Van Gerpen, 2001; Knothe & Steidley, 2007). Todas las propiedades medidas en el BTp0 se encuentran dentro los límites estipulados en las normas ASTM D6751 y EN 14214.

5.2.2 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación acelerada

La curva de TGA para el biodiésel de referencia, BTp0, se muestra en la figura 13 (línea sólida azul). Se observa una sola transición, la cual tiene un punto inicial en 192°C y final en 224°C, que al igual que con el biodiésel de soya, es congruente con el rango de los puntos de ebullición de los ésteres dominantes en la composición del biodiésel (Dantas *et al.*, 2007; Freire *et al.*, 2009). Según el método descrito por Chand *et al.*, (2009), el BTp0 tiene una pureza del 99.6 %, cumpliendo por mucho con el requerimiento mínimo del 96.5 % especificado en el estándar de calidad EN 14214.

En la figura 13 también se encuentra la derivada de la curva de TGA (línea punteada verde). Esta curva nos indica que a 218°C se tiene la máxima rapidez de cambio de masa debido a la descomposición térmica del BTp0.

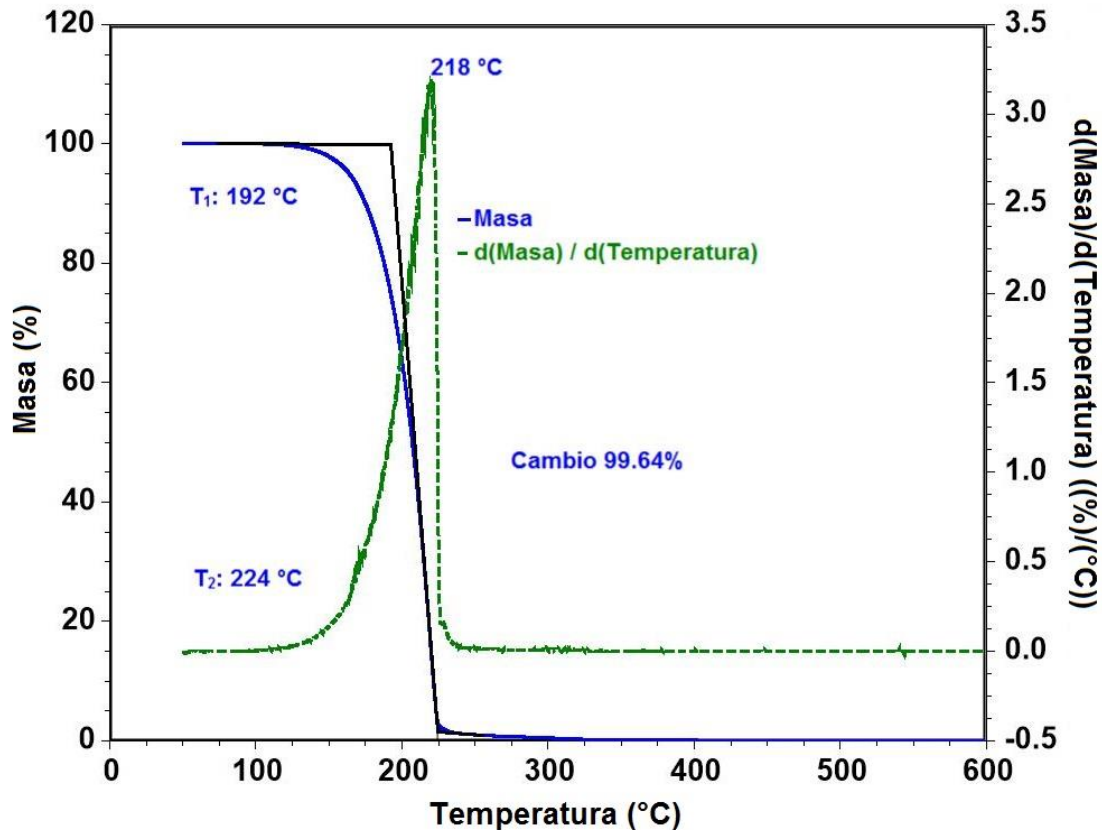


Figura 13. Curva de TGA del biodiésel de referencia de *Thevetia peruviana* (BTp0).

El efecto que tienen la temperatura y el área de exposición durante la oxidación acelerada sobre el porcentaje de masa residual obtenido a 294°C se hace evidente en la figura 14. Se observa que los porcentajes de masa residual de las muestras de biodiésel oxidadas a 80°C con diferentes áreas de exposición (A1, A2, y A3) van de 1.4 a 8.7 %, obteniendo un incremento del 1.0 % en el biodiésel oxidado a 80°C en A1 con respecto al BTp0. Puede apreciarse en dicha figura que sólo la muestra mencionada anteriormente (A1-80°C) cumplió con el contenido mínimo de ésteres requeridos por el estándar de calidad (96.5 %). Esto último demuestra que en comparación con el biodiésel de soya, el BTp es más propenso a degradarse bajo condiciones severas aun cuando posee una menor cantidad de insaturaciones.

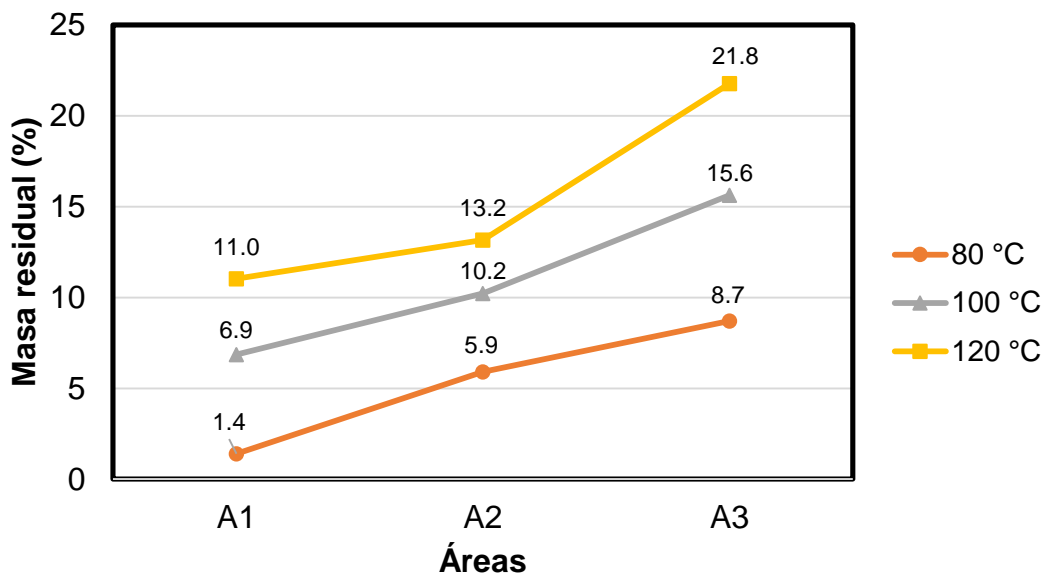


Figura 14. Porcentajes de masa residual obtenidos en la oxidación acelerada del biodiésel de *Thevetia peruviana*.

En la figura 15 se encuentran los espectros de resonancia de tres muestras representativas para la oxidación acelerada del BTp: A1-80°C, A2-100°C, A3-120°C. Para su fácil interpretación, los picos cuentan con la misma asignación que en el biodiésel de soya, salvo el pico H, que en vez de ser el grupo -CH₃ unido al grupo éster, es el -CH₂- unido a dicho grupo; además, se agregaron las estructuras de los dos principales ésteres etílicos hallados en el BTp. En la figura se aprecia claramente la disminución del pico relacionado al hidrógeno bis-alílico (G), así como el del hidrógeno alílico (E), que son los primeros en ser sustraídos de los ésteres que conforman el biodiésel durante las etapas de iniciación y propagación en la oxidación (Scrimgeour, 2005). La rápida disminución de los picos G y E va de acuerdo con lo reportado en TGA y con el hecho de que el biodiésel de *Thevetia*

peruviana cuenta con una baja cantidad de sitios bis-alílicos comparado con el biodiésel de soja, lo que hizo que se aprecie más dicha disminución.

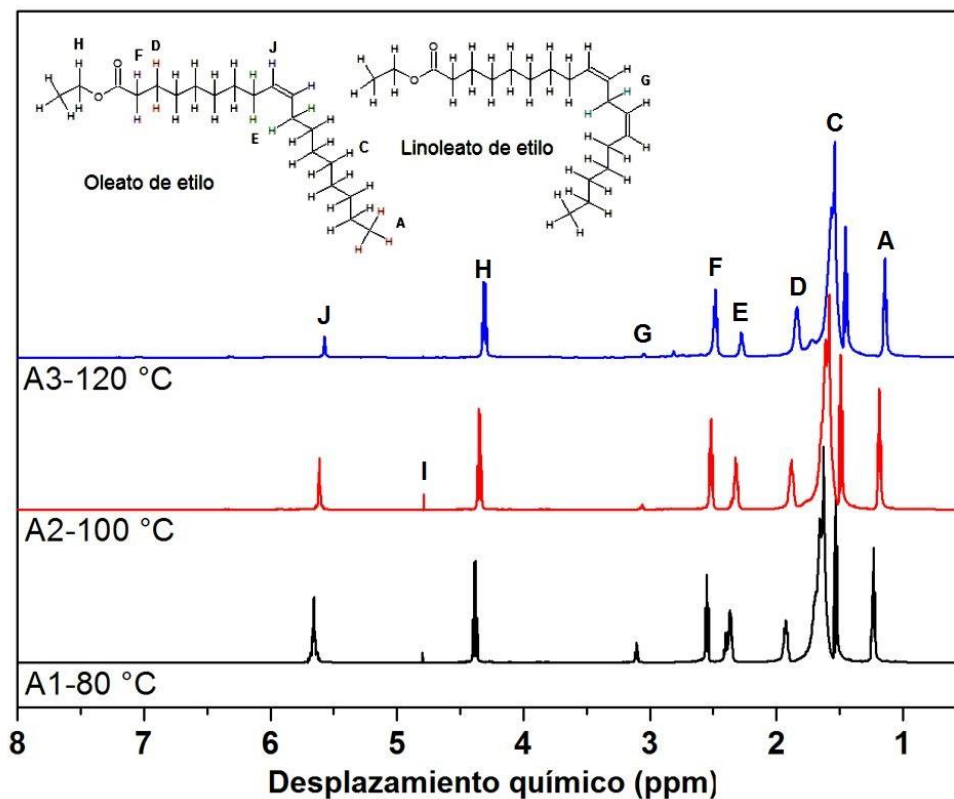


Figura 15. Espectro de ¹H RMN para tres muestras de BTP expuestas a oxidación acelerada.

La figura 15 también muestra que bajo las condiciones más severas de oxidación (A3-120°C) el pico relacionado a los hidrógenos hallados en los dobles enlaces (J) disminuyó y que a 6.4 ppm aproximadamente, se puede apreciar un incipiente pico característico de los productos de oxidación estables (Conceicao *et al.*, 2007).

5.2.3 Caracterización de las muestras expuestas a la oxidación natural

Los porcentajes de masa residual obtenidos de las curvas de TGA a 294°C para el BTp sometido a una oxidación natural, así como su división en tres secciones, se encuentran en la figura 16. Se aprecia un aumento mínimo en la masa residual (2.7 %) durante los primeros ocho meses, los cuales conforman la primera sección (en rojo con línea de tendencia sólida). Ésta se puede atribuir al período de inducción del biodiésel que coincide con la etapa de iniciación de la oxidación, en donde la cantidad de masa residual medida a través de TGA es lo suficiente baja como para asegurar que el BTp cumple con lo especificado en la norma EN 14214 con respecto a su pureza. En esta sección, los datos se ajustan en un 98 % y arrojan una rapidez de degradación del 0.30 % por mes. Esto último coincide con la rapidez de degradación del biodiésel de soya durante su oxidación natural (0.30 %). Se puede apreciar que la masa residual en el BTp0 fue de 0.4 % mientras que en el biodiésel comercial de soya, inició en 1.5 %. Esta variación se puede atribuir a la materia prima usada, así como a los antioxidantes agregados que posee la materia prima de la que partió el B0, que fueron: vitamina E y terbutil hidroquinona (Liang *et al.*, 2006).

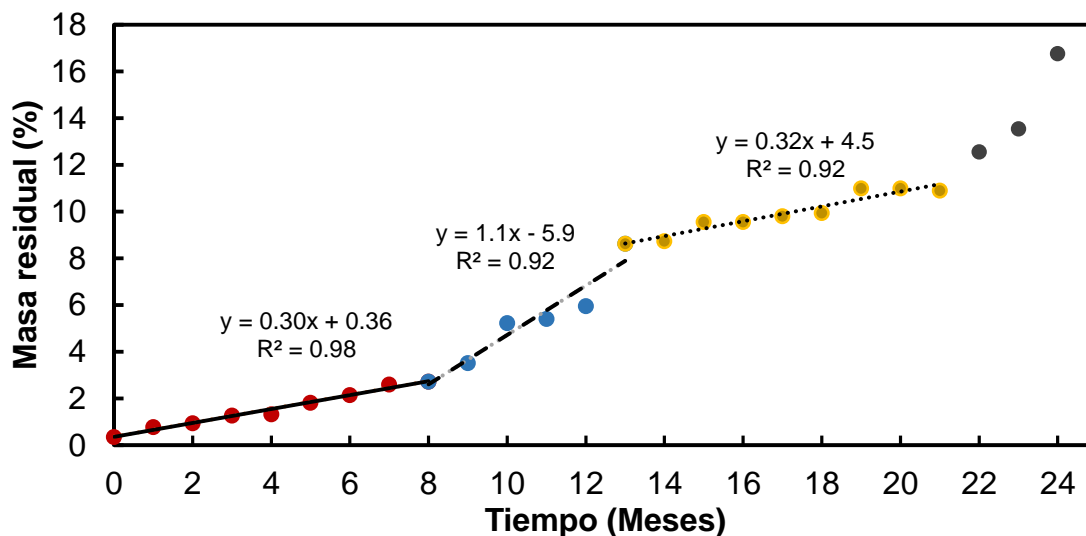


Figura 16. Porcentajes de masa residual obtenidos durante la oxidación natural del BTP y su división en tres secciones para conocer la rapidez de degradación.

La sección dos (puntos azules y línea de tendencia con guiones) muestra una pendiente más grande, lo que indica una rapidez de degradación mayor (1.1 % por mes). Esto coincide con la etapa de propagación durante la oxidación, ya que la formación de radicales libres e hidroperóxidos suele darse en un periodo relativamente corto de tiempo, para posteriormente dar paso a la etapa de terminación y formar productos de oxidación estables (Guillén & Ruiz, 2005). La sección tres (puntos amarillos y línea de tendencia punteada) cuenta con una rapidez de degradación similar a la sección uno (0.32 % por mes). En esta sección los productos de oxidación estables se encuentran presentes, lo cual supone una etapa de terminación en la oxidación. Se aprecia una última sección en la que se dispara la degradación oxidativa en los últimos meses estudiados. Esta última sección se da en un tiempo demasiado largo y con un deterioro excesivo que carece de interés.

Comparado con el biodiésel de soya, que no cumplió con la pureza mínima según la norma EN14214 a partir del cuarto mes, el BTp quedó fuera de norma hasta el noveno. Este contraste se puede atribuir a la diferente cantidad de insaturaciones y sitios bis-alílicos altamente activos presentes en los ésteres de los ácidos grasos linoleico y linolénico (Focke *et al.*, 2012; Tennison & Anand, 2016); los cuales se encuentran presentes en mayor cantidad en el biodiésel de soya, que en el biodiésel de *Thevetia peruviana*. La capacidad de medir variaciones de masa en el orden de microgramos, hacen del TGA una herramienta eficaz, rápida y simple para conocer el grado de oxidación del biodiésel.

La figura 17 muestra los espectros de RMN tomados al BTp0, al mes 10 y al mes 17 durante la oxidación natural. En ésta se aprecia la desaparición del pico G correspondiente a los hidrógenos bis-alílicos y la disminución significativa del pico E, mismos que decrecieron durante la oxidación acelerada. En la misma figura se aprecia que solo el espectro de RMN con mayor antigüedad (24 meses) muestra una severa disminución en el pico correspondiente a los átomos de hidrógeno localizados en los dobles enlaces (J), así como la aparición de nuevos picos a 6.4 y 8.3 ppm, característicos de compuestos estables de oxidación como aldehídos y cetonas (Tennison & Anand, 2016), lo cual coincide con lo obtenido en la muestra expuesta a las condiciones más severas durante la oxidación acelerada (figura 15) y con lo hallado en las curvas de TGA.

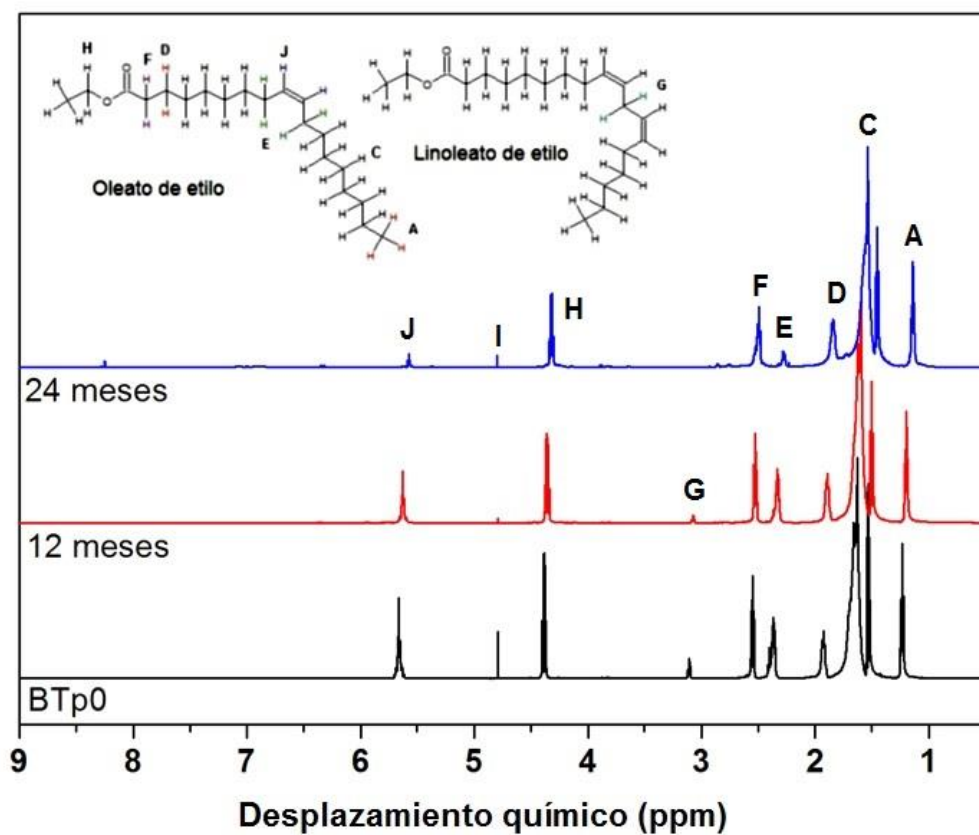


Figura 17. Espectros de ^1H RMN de tres muestras durante la oxidación natural, correspondientes al BTp0, al mes 10 y al mes 17.

6. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos por termogravimetría y RMN de las muestras de biodiésel de *Thevetia peruviana*, se tienen las siguientes conclusiones:

- Los resultados de resonancia magnética nuclear mostraron un buen acuerdo con los datos de masa residual medidos por TGA en el biodiésel de *Thevetia peruviana*.
- La oxidación acelerada mostró una degradación más severa en las muestras de biodiésel, llegando hasta un 21.8 % de masa residual en el A3-120°C, mientras que la degradación natural tuvo un 16.8 % de masa residual en el mes 24.
- El análisis termogravimétrico demostró ser una herramienta sencilla y eficaz para conocer el grado de oxidación de un biodiésel elaborado con un aceite no comestible.

7. PERSPECTIVAS

- Determinar si otros parámetros de las normas ASTM D6751 o EN14214 pueden ser correlacionados satisfactoriamente con las curvas de TGA.
- Probar nuevas materias primas en la elaboración de biodiésel para confirmar si el porcentaje de masa residual funciona como medida de la degradación de las mismas.
- Estudiar el comportamiento de la masa residual obtenida de diferentes biodiésel al combinarlos con diversos antioxidantes.

8. BIOGRAFÍA

Arellano, J. A., Flores, J. S., Tun, J., & Cruz, M. (2003). *Nomenclatura, Forma de Vida, Uso, Manejo Y Distribución de Las Especies Vegetales de la Península de Yucatan* (20a ed.). Mérida, yucatán: Universidad Autónoma de Yucatán.

Avila Orozco, F. D., Sousa, A. C., Domini, C. E., Ugolino Araujo, M. C., & Fernández Band, B. S. (2013). An ultrasonic-accelerated oxidation method for determining the oxidative stability of biodiesel. *Ultrasonics sonochemistry*, *20*(3), 820–5.

Berchmans, H. J., & Hirata, S. (2008). Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource technology*, *99*(6), 1716–21.

Bouaid, A., Martinez, M., & Aracil, J. (2009). Production of biodiesel from bioethanol and *Brassica carinata* oil: Oxidation stability study. *Bioresource Technology*, *100*(7), 2234–2239.

Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *American Society of Agricultural Engineers*, *44*(6), 1429–1436.

Çaylı, G., & Küsefoğlu, S. (2008). Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology*, *89*(2), 118–122.

Chand, P., Reddy, C. V., Verkade, J. G., Wang, T., & Grewell, D. (2009). Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil. *Energy & Fuels*, *23*(2), 989–992.

Chien, Y.-C., Lu, M., Chai, M., & Boreo, F. J. (2009). Characterization of Biodiesel and Biodiesel Particulate Matter by TG, TG-MS, and FTIR. *Energy & Fuels*, 23(1), 202–206.

Chuck, C. J., Bannister, C. D., Jenkins, R. W., Lowe, J. P., & Davidson, M. G. (2012). A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions. *Fuel*, 96, 426–433.

Conceicao, M. M., Fernandes, V. J., Arau, A. S., Farias, M. F., Santos, I. M. G., & Souza, A. G. (2007). Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel. *Energy & Fuels*, 21(8), 1522–1527.

Dantas, M. B., Albuquerque, A. R., Barros, A. K., Rodrigues Filho, M. G., Antoniosi Filho, N. R., Sinfrônio, F. S. M., ... Souza, A. G. (2011). Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel*, 90(2), 773–778.

Dantas, M. B., Almeida, A. A. F., Conceição, M. M., Fernandes Jr, V. J., Santos, I. M. G., Silva, F. C., ... Souza, A. G. (2007). Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 847–851.

Deka, D. C., & Basumatary, S. (2011). High quality biodiesel from yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1797–1803.

Demirbas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 49(1), 125–130.

Dunn, R. O. (2008). Effect of Temperature on the Oil Stability Index (OSI) of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 22(1), 657–662.

Focke, W. W., Westhuizen, I. van der, Grobler, A. B. L., Nshoane, K. T., Reddy, J. K., & Luyt, A. S. (2012). The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, 94, 227–233.

Freire, L. M. S., Bicudo, T. C., Rosenhaim, R., Sinfrônio, F. S. M., Botelho, J. R., Carvalho Filho, J. R., ... Souza, A. G. (2009). Thermal investigation of oil and biodiesel from *Jatropha curcas* L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96(3), 1029–1033.

Goodrum, J. (2002). Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow. *Biomass and Bioenergy*, 22(3), 205–211.

Guillén, M. D., & Ruiz, A. (2005). Monitoring the oxidation of unsaturated oils and formation of oxygenated aldehydes by proton NMR. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(1), 36–47.

IPCC. (2014). *IPCC 2014: Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático*. (E. principal de Redacción, R. Pachauri, & L. Meyer, Eds.). Ginebra, Suiza: IPCC.

Knothe, G. (2007). Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology*, 88(7), 669–677.

Knothe, G., Krahl, J., & Van Gerpen, J. H. (2010). *The biodiesel handbook*. AOCS Press.

Knothe, G., & Steidley, K. R. (2007). Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, *86*, 2560–2567.

Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, *87*(4), 1083–1095.

Li, H., & Xie, W. (2006). Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I₂ Catalyst. *Catalysis Letters*, *107*(1–2), 25–30. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-9727-9>

Liang, Y., May, C., Foon, C., Ngan, M., Hock, C., & Basiron, Y. (2006). The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. *Fuel*, *85*(5–6), 867–870.

Lin, R., Zhu, Y., & Tavlarides, L. L. (2014). Effect of thermal decomposition on biodiesel viscosity and cold flow property. *Fuel*, *117*, 981–988.

McCormick, R. L., Ratcliff, M., Moens, L., & Lawrence, R. (2007). Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, *88*(7), 651–657.

Meher, L. C., Vidya Sagar, D., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *10*, 248–268.

Navarro-García, G., Bringas-Alvarado, L., & Pacheco-Aguilar, R. (2004). Nueva Herramienta para el Estudio de la Oxidación de los Ácidos Grasos, una de las Causas Fundamentales de la Pérdida de Calidad de los Alimentos para la

Acuacultura. En *Memorias del VII Simposium Internacional de Nutrición Acuícola* (pp. 480–503). Hermosillo, Sonora, México: In: Cruz Suárez, L.E., Ricque Marie, D., Nieto López, M.G., Villarreal, D., Scholz, U. y González, M.

Oluwaniyi, O. O., & Ibiyemi, S. A. (2007). Extractability of Thevetia peruviana glycosides with alcohol mixture. *African Journal of Biotechnology*, 6(18), 2166–2170.

Pahl, G. (2008). *Biodiesel: growing a new energy economy*. Chelsea Green Pub. Co.

Pasqualino, J. C., Montané, D., & Salvadó, J. (2006). Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass and Bioenergy*, 30(10), 874–879.

Pullen, J., & Saeed, K. (2012). An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5924–5950.

Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., & Pérez, A. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource technology*, 100(1), 261–8.

Schaich, K. (2005). Lipid Oxidation: Theoretical Aspects. En F. Shahidi (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products* (6a ed.). Wiley-Interscience.

Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of fatty acids. En F. Shahidi (Ed.), *Bailey's industrial oil and fat products* (6a ed.). Wiley-Interscience.

Sinha, S., Agarwal, A. K., & Garg, S. (2008). Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management*, 49(5), 1248–1257.

Sousa, F., Luciano, M., & Pasa, V. (2013). Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). *Fuel Processing Technology*.

Souza, F. H. N., Maia, F. J. N., Mazzetto, S. E., Nascimento, T. L., & de Andrade, N. (2013). Oxidative Stability of Soybean Biodiesel in Mixture with Antioxidants by Thermogravimetry and Rancimat Method. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 27(3), 327–334.

Tennison K., J., & Anand, K. (2016). Effects of biodiesel composition on its long term storage stability. *Fuel*, 177, 190–196.

Xie, W., & Huang, X. (2006). Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst. *Catalysis Letters*, 107(1–2), 53–59.

Zawadzki, A., Shrestha, D. S., & He, B. (2007). Biodiesel blend level detection using ultraviolet absorption spectra. *Transactions of the ASABE*, 50(4), 1349–1353.