



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD MÉRIDA**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Análisis Termogravimétrico y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en
la producción del Biodiésel”**

Tesis que presenta

KAREN BEATRIZ GÓMEZ HERNÁNDEZ

para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

en

FISICOQUÍMICA

Directores de tesis

DR. RODRIGO TARKUS PATIÑO DIAZ

DR. LUIS FELIPE DE JESÚS DÍAZ BALLOTE

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

SEPTIEMBRE DE 2022

Este trabajo de tesis se realizó en el Departamento de Física Aplicada del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados – Unidad Mérida, en el Laboratorio de Biocombustibles y el Laboratorio de Termodinámica Experimental

Dedicado a:

la luz de mis ojos

Mi hija Ainhoa Constanza

AGRADECIMIENTOS

A Dios por bendecirme en todo momento y estar en mi vida para darme las fuerzas necesarias para no caer.

A mi hija, mi pedacito de cielo, por ser ese motor que me inspira y me motiva a ser mejor persona cada día.

A mis padres y mi familia, por ser siempre el mejor apoyo en mi vida, por su motivación y su amor incondicional.

A mi esposo, por todo el amor, apoyo y comprensión que siempre me ha otorgado para cumplir mis metas personales.

Al Dr. Rodrigo Patiño, por apoyarme en todo momento y por dedicarme su tiempo, pero sobre todo gracias por siempre confiar y creer en mí.

Al Dr. Luis Díaz, por brindarme su valioso tiempo, asesoramiento y por la confianza otorgada durante todo este tiempo. Muchas gracias por su conocimiento y experiencia transmitida.

A mis sinodales, las doctoras: Liliana San Pedro y Andrea Castillo y los doctores: Luis Maldonado y Pedro Castro por sus valiosas aportaciones para el mejoramiento de este trabajo.

A mis amigos: Diane Bacelis, Carlos Sosa y Juan Becerril por siempre estar ahí y por su apoyo incondicional.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados – Unidad Mérida por la formación académica de excelencia y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante el posgrado.

RESUMEN

En el presente estudio se proponen dos métodos analíticos novedosos para la caracterización del biodiésel. En la primera parte de la tesis se hace el uso de la termogravimetría para determinar el nivel de oxidación del biodiésel. Mediante una termobalanza para obtener una curva termogravimétrica, se estableció un indicador numérico que representa el porcentaje de oxidación. Se realizó la oxidación acelerada de muestras de biodiésel a diferentes temperaturas (80°C, 100°C y 120°C) y áreas de exposición (19.6 cm², 63.6 cm² y 153.9 cm²) para obtener un indicador del porcentaje de biodiésel oxidado. Los resultados del análisis termogravimétrico se complementaron con la medición de la viscosidad y espectroscopía UV. El nivel de oxidación encontrado estuvo en el rango de 0.4 ± 0.1 a 23.5 ± 3.3 . El mayor porcentaje de oxidación se encontró a 100°C y 120°C, sobre todo con las áreas de exposición de 63.6 cm² y 153.9 cm². El principal aporte de este estudio fue el indicador propuesto, que no ha sido reportado previamente.

En la segunda parte de esta tesis se describe un sensor basado en impedancia, que fue fabricado con dos placas paralelas de acero inoxidable para imitar un capacitor ideal que usa biodiésel como material dieléctrico entre las placas. La presencia de iones derivados de las impurezas afecta la impedancia del biodiésel. Con esta técnica, el cambio de impedancia debido a las impurezas pudo medirse usando un potencióstato siendo un indicador de la limpieza del biodiésel durante la etapa de separación por gravedad de la mezcla biodiésel/glicerol en un intervalo de 24 h. Se encontró que la mayor impedancia correspondiente a la mínima presencia de portadores de carga se alcanzó a las 4 h 14 min \pm 1 h 11 min.

En conclusión, tanto el análisis termogravimétrico como la espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizaron como dos técnicas que han demostrado su potencial en la caracterización del biodiésel.

ABSTRACT

In the present study, two novel analytical methods are proposed for the characterization of biodiesel. In the first part of the thesis, thermogravimetry is used to determine the oxidation level of biodiesel. A thermobalance was utilized to obtain a thermogravimetric curve accelerated, and from this curve, a numeric indicator that represents the oxidation percentage of biodiesel was established. Oxidation of biodiesel samples at different temperatures (80°C, 100°C and 120°C) and exposure areas (19.6 cm², 63.6 cm² and 153.9 cm²) was carried out to demonstrate the use of the thermogravimetry as a method to obtain an indicator of the percentage of biodiesel oxidated. The results from the thermogravimetric analysis were complemented by measuring viscosity and UV spectra. The oxidation level found was in the range, notably 0.4 ± 0.1 to 23.5 ± 3.3 . The major percentage of oxidation was found at 100°C and 120°C with exposure areas of 63.6 cm² and 153.9 cm². The main contribution of this study was the indicator proposed, which has not been reported previously.

The second part of in this thesis is the use of an impedance-based sensor, which was fabricated with two parallel plates of stainless steel to mimic an ideal capacitor that use biodiesel as dielectric material between the plates. The presence of ions derived from the impurities affects the biodiesel impedance. In turn, the impedance change due to the impurities could be measured using a potentiostat and could be an indicator of biodiesel cleanness during the gravity separation step of the biodiesel/glycerol mixture during a range of 24 h. It was found that the higher impedance corresponding to the minimal presence of charge carriers was reached at 4 h 14 min \pm 1 h 11 min.

In conclusion, both thermogravimetry and impedance measurements are proposed as techniques that showed a potential use in biodiesel characterization.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN.....	II
ABSTRACT	III
CONTENIDO	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
INTRODUCCIÓN	VIII
CAPITULO 1.....	1
MÉTODO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL	1
1.1. Objetivos	1
1.2. Fundamento teórico	1
1.2.1. Proceso de oxidación del biodiésel	2
1.2.2. Métodos para evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel.....	3
1.2.2.1. Método Rancimat.....	4
1.2.2.2. Método de la bomba de oxígeno	4
1.2.2.3. Método de oxígeno activado.....	5
1.2.3. Técnicas analíticas	5
1.2.3.1. Análisis termogravimétrico	6
1.2.3.2. Espectroscopía de radiación ultravioleta visible.....	8
1.3. Sección experimental	9
1.3.1. Propiedades del biodiésel empleado	9
1.3.2. Descripción general de las pruebas.....	9
1.3.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).....	10
1.3.2.2. Viscosidad cinemática	10
1.3.2.3. Densidad.....	11
1.3.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	11
1.4. Resultados y análisis	11
1.4.1. Análisis termogravimétrico	12
1.4.2. Viscosidad cinemática	15
1.4.3. Espectroscopía ultravioleta	16

1.4.4.	Relación entre porcentaje de oxidación y viscosidad.....	17
1.5.	Conclusiones	18
CAPITULO 2.....		20
MÉTODO BASADO EN IMPEDANCIA PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE MÁXIMA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA BIODIÉSEL/GLICEROL DESPÚES DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN		20
2.1.	Objetivos	20
2.2.	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	20
2.2.1	Diagrama de Nyquist.....	22
2.2.2	Diagrama de Bode	22
2.3.	Sección experimental	24
2.3.1	Materiales y preparación del biodiésel	24
2.3.2	Mediciones electroquímicas.....	25
2.4.	Resultados y análisis.....	26
2.4.1	Monitoreo de los productos de la reacción de transesterificación durante el proceso de decantación.....	26
2.4.2	Validación de los datos de impedancia	28
2.5.	Conclusiones	34
CONCLUSIONES GENERALES		35
TRABAJOS A FUTURO		36
BIBLIOGRAFÍA		37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de oxidación del biodiésel	2
Figura 2. Montaje y gráfica típica del método Rancimat, adaptado de [34]	4
Figura 3. Montaje y gráfica típica del método de la bomba de oxígeno	5
Figura 4. Termograma típico. a) TGA (curva roja y eje izquierdo) y b) DTG (curva verde y eje derecho) ...	7
Figura 5. Esquema del proceso de oxidación acelerada del biodiésel derivado de aceite de cocina usado	10
Figura 6. Curva termogravimétrica típica de biodiésel fresco (FB).	12
Figura 7. Curvas típicas TG (roja) y DTG (verde) de biodiésel oxidado a 120°C y $A_2 = 63.6 \text{ cm}^2$	13
Figura 8. Curvas TGA de muestras de biodiésel oxidadas a diferentes temperaturas y áreas de exposición ($A_1 < A_2 < A_3$), en comparación con el biodiésel fresco (FB).....	14
Figura 9. Viscosidad cinemática de muestras oxidadas de biodiésel a tres temperaturas (80, 100 y 120 ° C) y tres áreas ($A_1 < A_2 < A_3$) de exposición al aire atmosférico.	15
Figura 10. Espectros UV visibles típicos de muestras de biodiésel oxidadas a 100°C con tres áreas diferentes de exposición al aire atmosférico ($A_1 < A_2 < A_3$)	16
Figura 11. Viscosidades cinemáticas en función del porcentaje medio de productos de oxidación	17
Figura 12. Representación del diagrama de Nyquist	22
Figura 13. Representación del diagrama de Bode	23
Figura 14. Circuito eléctrico equivalente sencillo. R corresponde a resistencias eléctricas en el circuito, mientras que C se refiere a capacitores eléctricos.....	24
Figura 15. Espectros representativos del diagrama de Nyquist adquiridos durante un período de 24 h durante la decantación de un lote típico de biodiésel fresco. Los espectros están separados para ilustrar el comportamiento a) entre 0 y 6 h, y b) entre 5 y 25 h	27
Figura 16. Gráfico de Nyquist de un biodiésel puro y el circuito equivalente utilizado para modelar los datos experimentales	28
Figura 17. Resultados de la validación para datos de impedancia típicos que muestran un buen ajuste entre los experimentos (símbolos en color) y las transformadas Kramer-Kronig (líneas negras) en a) la gráfica de Nyquist y b) la gráficas de Bode. En c) se muestra el porcentaje de error residual para componentes reales e imaginarios	29
Figura 18. Prueba experimental de estabilidad del sistema: a) alta a baja frecuencia b) baja a alta frecuencia y c) ambos resultados en la misma gráfica.	30

Figura 19. Circuito equivalente utilizado para modelar los resultados del EIS que describen el comportamiento de la impedancia del biodiésel durante la decantación.	31
Figura 20. Variación de la resistencia de contacto (R_c) con el tiempo de decantación.....	32
Figura 21. Resistencia del biodiésel (R_b) en función del tiempo de decantación mostrando un pico máximo. El tiempo de decantación adecuado se determina promediando el tiempo correspondiente al pico de cada prueba de impedancia y se indica con la línea vertical punteada.	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Energía de enlace C-H de acuerdo con la posición del átomo de hidrógeno [33]	3
Tabla 2. Propiedades del biodiésel fresco.....	11
Tabla 3. Porcentaje promedio de oxidación	14

INTRODUCCIÓN

Desde la publicación de “Los límites del crecimiento” por el llamado Club de Roma en 1972 y después de la crisis energética de 1973, se generó una nueva forma de pensar, creando conciencia sobre la producción y el consumo de energía, principalmente cuando esta energía proviene de fuentes no renovables como los combustibles fósiles. Hubo muchos esfuerzos para superar esa crisis energética. Esencialmente, dichos esfuerzos pueden clasificarse en dos vertientes clave: 1) la conservación o el ahorro de energía y 2) el uso de fuentes alternativas de energía [1]. Debido a esto, los costos de producción de los combustibles convencionales se elevaron, al mismo tiempo que se originaron leyes y regulaciones para el uso correcto de los mismos, dando origen a la viabilidad de la implementación de fuentes renovables de energía, tales como las provenientes de la radiación solar, el viento (eólica) o el agua (hidráulica), entre otras. Dadas todas estas circunstancias y sabiendo de la abundancia y diversidad de fuentes de materia prima para producir bioenergía, también fue promovida rápidamente la implementación de los biocombustibles a nivel mundial [2].

Los biocombustibles se obtienen principalmente de materiales biológicos, de plantas, animales, microorganismos o desechos de estos. Los biocombustibles se pueden clasificar de la siguiente manera [3]:

- Sólidos: Leña, carbón vegetal, bagazo de caña de azúcar, materiales fibrosos, entre otros
- Gaseosos: Biogás (compuesto principalmente de metano) y biohidrógeno
- Líquidos: Aceites orgánicos, etanol, metanol y otros alcoholes, los ésteres metílicos que generalmente se atribuyen como biodiésel.

La fabricación de biodiésel es sencilla, y no responde a economías de escala, se parte de un aceite vegetal, o grasa animal, que se somete a un proceso de transesterificación. Como resultado se obtiene biodiésel y un subproducto conocido como glicerol. La transesterificación se logra mezclando el aceite vegetal, o la grasa animal, con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador. Al cabo de un tiempo de reposo, el biodiésel y el glicerol son separados por gravedad [4, 5].

Como caso particular, el biodiésel ha tenido un creciente interés y tiene varios beneficios, además de provenir de un recurso renovable y reducir emisiones de CO₂, reduce también la emisión de partículas de humo (smoke) en más de un 50% [6]. La lubricidad del biodiésel es notable, al punto de duplicar la vida útil de los motores.

Para lograr una comercialización exitosa de este biocombustible, es importante que éste cumpla con normas de calidad muy estrictas; entre las más empleadas se encuentran: la Norma Europea (UN 14214) y la estadounidense (ASTM D6751) [7]. Un fenómeno que afecta la calidad del biodiésel es la susceptibilidad a la degradación por oxidación [8, 9], siendo así, una desventaja muy común para la conservación de éste. Los mecanismos de degradación reportados comúnmente son: oxidación por presencia de radicales, fotooxidación, oxidación enzimática, entre otros [10]. De estos mecanismos, el primero es el que ha recibido más atención en estos últimos años [11], ya que las condiciones de almacenamiento lo favorecen (exposición al aire libre y temperatura ambiente). La oxidación del biodiésel durante su almacenamiento es una preocupación de productores y distribuidores, ya que modifica sus propiedades físicas y químicas [12], y éstas, a la vez, pueden causar un deterioro significativo de su calidad.

El comportamiento del biodiésel oxidado ha sido estudiado por cambios en algunas de sus propiedades relacionadas con este mecanismo, como la acidez, viscosidad y densidad. Técnicas analíticas avanzadas como el Análisis Termogravimétrico (Thermal Gravimetric Analysis, TGA) [13], la Resonancia Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) o las espectroscopías

ultravioletas (UV) e infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) **[14-16]**, están siendo utilizadas para el estudio de la oxidación.

Por otra parte, se ha prestado muy poca atención en la parte inicial del proceso de producción del biodiésel, específicamente en su separación del glicerol por decantación, lo cual tiene un potencial impacto en la calidad del biodiésel obtenido. Una de las razones de la poca atención que ha tenido este proceso, podría ser que el enfoque se centra en los pasos de purificación posteriores, tales como el lavado del biodiésel, la recuperación de alcohol y de los aditivos empleados en el proceso **[17]**; sin embargo, el paso o etapa de separación tiene un gran efecto en los costos de producción y operación del biodiésel **[18-20]**. Por ejemplo, sin duda el tiempo utilizado para dejar sedimentar la mezcla de reacción representa un costo y sería útil su reducción, para mejorar la viabilidad comercial del biodiésel **[20]**, además de que se puede lograr un proceso de purificación posterior más efectivo. Algunos pocos autores también han reportado sobre los intentos para reducir el tiempo de sedimentación del glicerol (TSG). En ambos casos, la propuesta es utilizar NaCl para acelerar la separación de la mezcla biodiésel/glicerol **[18-21]**.

No hay un acuerdo general sobre el mejor periodo de tiempo que se debe dejar la mezcla de reacción para obtener una separación idónea. Una práctica común es dejar que la reacción de la mezcla repose durante toda la noche para permitir la separación de glicerol **[22]**. En la literatura se encuentran valores de TSG que van desde algunos minutos hasta 24 horas **[23-25]** o incluso más tiempo. Por ello, al conocer el mejor tiempo de separación del glicerol, el costo de producción del biodiésel podría reducirse. Así mismo, independientemente del método posterior utilizado para el proceso de purificación, este sería más efectivo porque con el tiempo de decantación adecuado, el biodiésel podría llegar al siguiente paso más limpio y así aumentar la vida útil de los adsorbentes utilizados. Además de las implicaciones comerciales, la separación de biodiésel/glicerol tiene relevancia científica, ya que la teoría detrás de la separación líquido-líquido es un tema interesante por sus diversas áreas potenciales de aplicación.

Previamente, un grupo de investigación ha estudiado el comportamiento del glicerol disperso en biodiésel durante la sedimentación utilizando ingeniería óptica y por RMN [26]. Ellos encontraron que el comportamiento de las gotas de biodiésel dispersas depende de su tamaño. Según ese estudio, la mayoría de las gotas de glicerol se mueven hacia abajo, tal como se esperaría, pero los autores demuestran que hay suficientes gotas que se mueven hacia arriba, transportadas por el biodiésel que es desplazado en dirección ascendente debido a la sedimentación de las gotas grandes de glicerol. Es decir, no solo el tamaño de las gotas puede ser útil para estudiar la separación líquido-líquido, sino que también la presencia de partículas con carga pueden ser indicadores de los fenómenos durante el proceso de separación.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) puede ayudar a determinar el TSG, ya que se está convirtiendo en una técnica cada vez más atractiva para diversas aplicaciones en la producción de biodiésel. En 2012, un grupo de investigadores [27] sugirieron el uso de EIS para determinar el contenido de biodiésel en mezclas de biodiésel/diésel utilizando electrodos de pasta de carbón. Cinco años después, también se informó que la EIS y dos electrodos paralelos de acero inoxidable pueden ser una herramienta alternativa para determinar el contenido de biodiésel en ese tipo de mezclas [28]. El contenido de agua en el biodiésel es un parámetro importante de la calidad del biodiésel [29].

Con este panorama, se puede concluir que la producción del biodiésel enfrenta aún varios retos. Este trabajo de investigación se enfocará particularmente en dos de ellos que fueron mencionados previamente: 1) la oxidación de este biocombustible y 2) la separación en la mezcla biodiésel/glicerol. De esta manera, se proponen dos métodos analíticos novedosos que pueden ser de gran utilidad en la caracterización de la calidad de biodiésel.

En el primer capítulo se propone el método de análisis termogravimétrico para determinar una cifra cuantitativa que sirva como indicador del nivel de oxidación. Para validar la oxidación y la correlación entre el indicador y la oxidación se utilizó espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis). Con estas técnicas de análisis se confirmó la oxidación realizada en forma experimental exponiendo el biodiésel a varias temperaturas y áreas de contacto con el aire. Al mismo tiempo, se observó el efecto de la cantidad de productos de oxidación en la viscosidad cinemática determinada para el biodiésel. Varios métodos se han desarrollado para estimar el grado de estabilidad oxidativa del biodiésel, los cuales son útiles para comparar y estimar la estabilidad oxidativa entre diferentes muestras de biodiésel. Sin embargo, el método termogravimétrico propuesto en este trabajo es de utilidad para tener un indicador cuantitativo del nivel acumulado de productos de oxidación sin depender del fenómeno oxidativo (fotooxidación, temperatura, contacto con oxígeno, etc.)

En el segundo capítulo se propone el método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, como una herramienta analítica de alta sensibilidad y precisión para la determinación del tiempo de sedimentación del glicerol. Esta determinación se realizó con base en la respuesta eléctrica de un sensor que opera con el principio de impedancia farádica. El uso de este sensor surgió considerando la hipótesis de que, durante la decantación, la concentración de iones o portadores de carga derivados de impurezas de electrolitos como el catalizador, cambia a medida que la fase de biodiésel llega al equilibrio químico. La presencia de iones o portadores de carga está asociada con la conductancia de biodiésel que está representada en este estudio por su inverso y, que se conoce como resistencia o en sentido general como impedancia. Esta última se puede obtener con un medidor de impedancia acoplado a un potencióstato [30], el cual perturba el sistema con una corriente alterna y mide la respuesta para obtener la impedancia. Por tanto, midiendo la impedancia, fue posible darle seguimiento a la cantidad de portadores de carga y así determinar el tiempo necesario para lograr la resistencia eléctrica máxima del biodiésel que corresponde al menor contenido de iones. Este periodo representó el momento adecuado para detener el proceso de decantación y pasar al siguiente paso de purificación. Los tiempos de decantación más largos podrían promover la formación de portadores de carga debido a la naturaleza

reversible de la reacción de transesterificación y aumentar la conductancia del biodiésel reduciendo la eficiencia del próximo proceso de purificación **[31]**.

En ambos capítulos, se tienen los fundamentos teóricos para cada método, la sección experimental, los resultados, análisis y conclusiones. Al final se puede encontrar la conclusión general de todo el trabajo, así como las aportaciones y trabajos propuestos a futuro.

CAPITULO 1.

MÉTODO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE OXIDACIÓN DEL BIODIÉSEL

1.1. Objetivos

General

Determinar cuantitativamente un indicador del nivel de oxidación de muestras de biodiésel utilizando el análisis termogravimétrico

Específicos

- Utilizar el método termogravimétrico para analizar muestras de biodiésel
- Medir la viscosidad cinemática de las muestras de biodiésel y correlacionarla con el porcentaje de productos de oxidación.
- Utilizar la técnica de espectroscopia ultravioleta para confirmar el efecto oxidativo

1.2. Fundamento teórico

A continuación, se abordarán las definiciones básicas y el estado del arte en general del proceso de oxidación del biodiésel, así como de las técnicas utilizadas en este trabajo: termogravimetría y espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).

1.2.1. Proceso de oxidación del biodiésel

Los principales factores promotores del proceso de oxidación del biodiésel son el número de enlaces dobles y su posición relativa en las cadenas de los ácidos grasos de los aceites de origen vegetal [32]. Por lo tanto, la presencia de los ácidos grasos: oléico, linoleico y linolénico, incrementan la susceptibilidad a la oxidación del biodiésel en el mismo orden en el que se mencionan. El mecanismo estudiado en este trabajo es el de oxidación por presencia de radicales. Éste se desarrolla en tres etapas: iniciación, propagación y terminación (Figura 1).

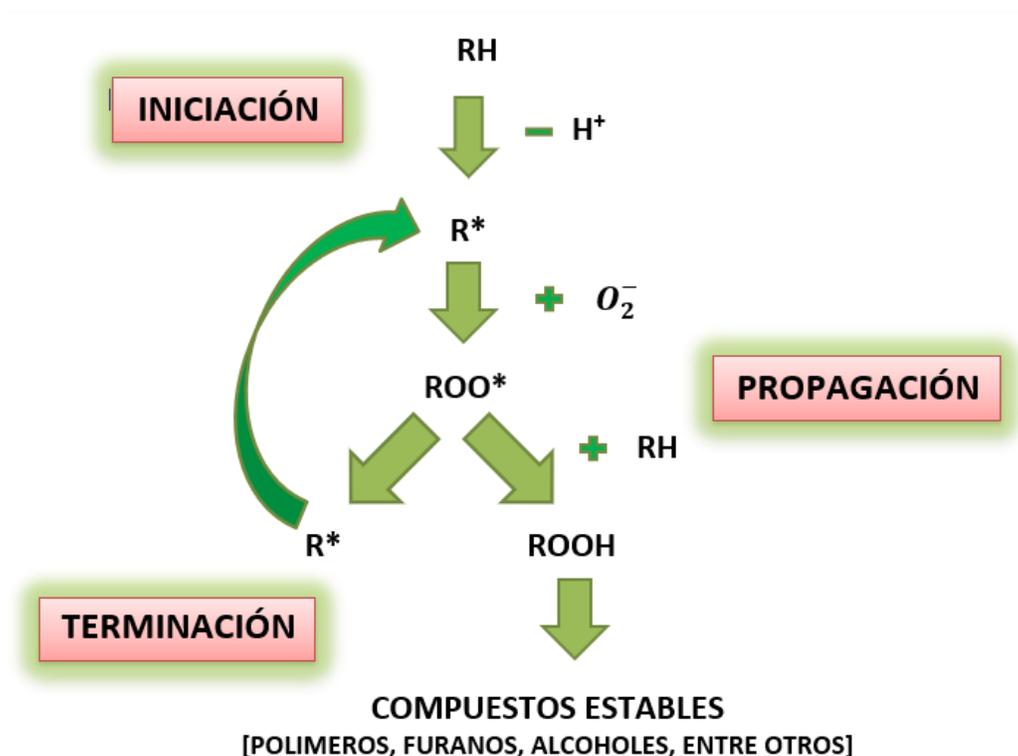


Figura 1. Etapas de oxidación del biodiésel

En la etapa de *iniciación* el éster pierde un átomo de hidrógeno del grupo metileno que tiene la menor energía de enlace (Tabla 1), dando lugar a un radical alquilo R^* . En los ácidos grasos y sus respectivos ésteres, la energía de enlace C-H más baja se encuentra para un metileno entre dos enlaces dobles [-C=C-C-C=C-]. La pérdida del átomo de hidrógeno forma un radical R^* que se

estabiliza a través de un reordenamiento molecular que da lugar a la formación de dienos conjugados [-C=C-C=C-]. En la etapa de *propagación* tiene lugar la formación de un radical peróxido [ROO*] que reacciona rápidamente con las insaturaciones presentes en los ésteres formando hidroperóxidos [ROOH]. En la etapa de *terminación* los radicales reaccionan entre ellos, reduciendo su concentración y por tanto finalizando con la oxidación. En el periodo de iniciación, los ésteres no sufren cambios significativos; sin embargo, en las siguientes etapas se acelera el proceso y se tiene la formación de compuestos volátiles como aldehídos y cetonas que generalmente se evidencian con un olor característico conocido como rancidez [33].

Tabla 1. Energía de enlace C-H de acuerdo con la posición del átomo de hidrógeno [33]

Posición	Energía de enlace [kJ/mol]
H-CH=CH ₂	431
H-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	419
H-CH ₂ -CH=CH ₂	356
R-HCH-CH=CH-CH ₂ -CH ₃	322
R-CH=CH-HCH-CH=CH-	272

1.2.2. Métodos para evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel

La relación entre oxidación y calidad ha impulsado al desarrollo de varios métodos para evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel. Los métodos más comunes son: el método de Rancimat, la prueba de la bomba de oxígeno y el método de oxígeno activado (AOM); Como ya se había comentado, hoy en día, son varias las técnicas analíticas que están siendo utilizadas, dos de ellas serán descritas más adelante: análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía de radiación ultravioleta visible [UV-Vis].

1.2.2.1. Método Rancimat

El método Rancimat consiste en una medida de la conductividad de los compuestos volátiles que se forman a partir de la oxidación. En este método se coloca una pequeña muestra de aceite o biodiésel (2-3 g) en un tubo de vidrio y se calienta a 120 ° C. A continuación, se hace pasar aire a través de la muestra, mismo que se recoge en agua desionizada. La oxidación comienza con la formación de ácido, por lo que los productos volátiles que quedan atrapados en el agua aumentan su conductividad. A partir de un gráfico de tiempo frente a conductividad, se determina el período de inducción (IP), el cual se utiliza como indicador de la estabilidad oxidativa [34].

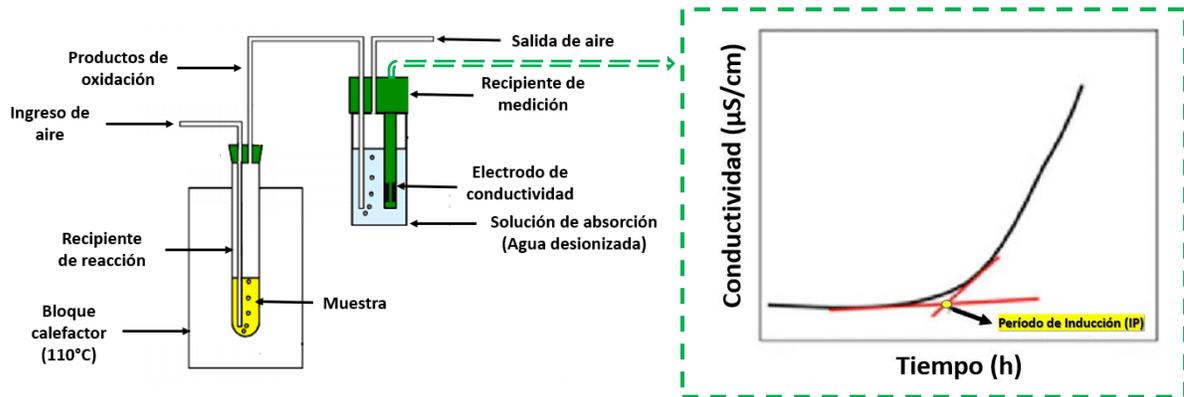


Figura 2. Montaje y gráfica típica del método Rancimat, adaptado de [34]

1.2.2.2. Método de la bomba de oxígeno

Este método determina la estabilidad oxidativa basándose en la disminución de presión en función del tiempo transcurrido [35]. Se coloca una pequeña muestra de biodiésel en un recipiente de metal que está sellado y presurizado con oxígeno puro, al mismo tiempo la temperatura es elevada hasta 200°C. La temperatura se mantiene constante, mientras que la presión se va midiendo continuamente hasta que se detecta una caída. El tiempo transcurrido entre la fase inicial del método (calentamiento del recipiente donde se encuentra la muestra) y el instante donde la oxidación aumenta rápidamente (provocando un consumo rápido de oxígeno) se conoce como periodo de inducción (IP).

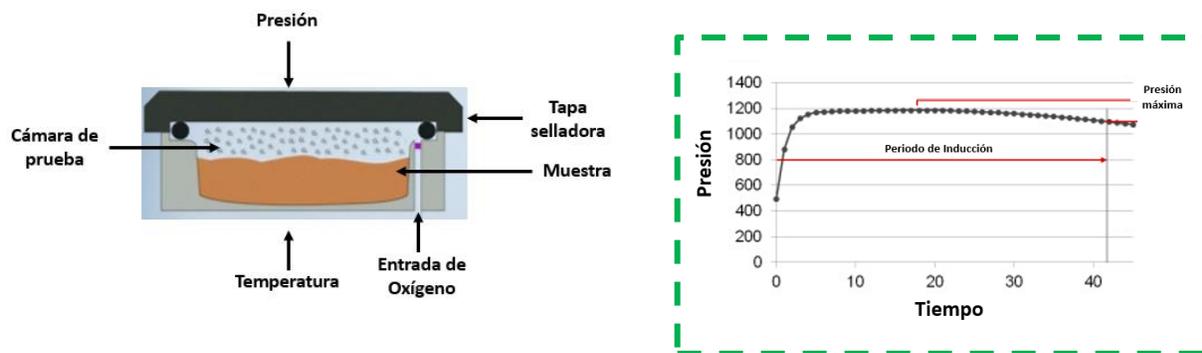


Figura 3. Montaje y gráfica típica del método de la bomba de oxígeno

1.2.2.3. Método de oxígeno activado

En este método se somete la muestra a una temperatura constante de 98°C en un baño termostático con un caudal de aire seco de 2.33 mL/s. Se extrae la muestra periódicamente y se mide su índice de peróxidos. El periodo de inducción es el tiempo necesario para llegar al límite del índice de peróxido de 20 meq de Oxígeno activo/kg según el método AOCS Cd 8-53. La cantidad de peróxido en la muestra indica el grado de oxidación primaria y por lo tanto su probabilidad de volverse rancio. Un menor número de peróxido indica una buena calidad del biocombustible y un buen estado de conservación. Los ácidos grasos libres insaturados reaccionan con el oxígeno y forman un valor de peróxido, que determinan una serie de reacciones en cadena que generan la producción de sustancias volátiles con olor. Esas reacciones se aceleran por alta temperatura y por exposición a la luz y al oxígeno.

1.2.3. Técnicas analíticas

A continuación, se realiza una breve descripción teórica de cada una de las técnicas analíticas empleadas para la caracterización y determinación del nivel de oxidación de una muestra de biodiésel. Estas son: análisis termogravimétrico y espectroscopia de radiación ultravioleta visible.

1.2.3.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa para la caracterización de propiedades físicas y químicas de los materiales a través de patrones de descomposición térmica característicos a su forma volátil. El TGA se utiliza para estudiar un compuesto puro o una mezcla. Aunque el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos, la mayoría de ellos se descomponen en un rango de temperaturas relativamente estrecho y definido. Esta característica permite diferenciar entre un biodiésel y sus contaminantes. La capacidad del TGA para determinar la pureza del biodiésel se ha comparado con la resonancia magnética nuclear (RMN) y el resultado ha tenido una discrepancia aceptable de $\pm 1.5\%$ [36]. Por otro lado, en un estudio [37] se demostró que la masa residual exhibida por una curva termogravimétrica de la descomposición térmica del biodiésel puede utilizarse como indicador de su nivel de oxidación. En dicho estudio se utiliza un método simple basado en la masa residual para determinar una cifra cuantitativa para el nivel de oxidación de una muestra de biodiésel. Este método proporciona una estimación del estado de oxidación absoluto, a diferencia de otros métodos que proporcionan la oxidación relativa del biodiésel. Con el índice propuesto, la muestra de biodiésel puede rechazarse o aceptarse de forma no subjetiva, en función del nivel de oxidación.

El TGA es una técnica que se usa para medir la variación (ganancia o pérdida) de la masa de una muestra con respecto a la temperatura o el tiempo en un ambiente controlado [38]. Los datos recolectados por esta técnica son compilados en un gráfico llamado “termograma”, teniendo en el “eje de las abscisas” a la temperatura [T] o tiempo [t] y en el “eje de las ordenadas” a la masa o porcentaje de masa, tal y como se muestra en la Figura 4. En este mismo gráfico, se puede trazar una nueva curva de análisis térmico diferencial (DTG) para medir el cambio de masa de la muestra entre dos puntos de tiempo o temperatura. Esto se da con la primera derivada de la gráfica dada por TGA.

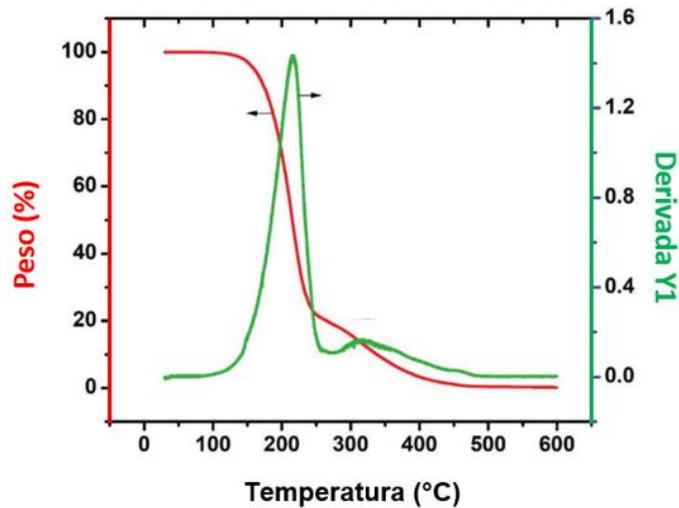


Figura 4. Termograma típico. a) TGA (curva roja y eje izquierdo) y b) DTG (curva verde y eje derecho)

La instrumentación para realizar un análisis termogravimétrico consta de una microbalanza (5-20 mg) conectada a una porta muestra que se encuentra dentro de un horno (temperatura ambiente- 1000°C) con microprocesador para el control del instrumento y el procesamiento de datos. Para la elaboración de las pruebas es necesario determinar tres parámetros importantes: a) la temperatura: definida por la rampa de calentamiento deseada, esta es fijada de manera isotérmica o no isotérmica; b) el ambiente: el tipo de gas utilizado puede ser modificado dependiendo de si se desea utilizar un ambiente oxidante o inerte; y por último c) material del crisol: éste depende de las temperaturas (inciso a) que se utilizarán [39].

Esta técnica tiene múltiples aplicaciones, entre las que se encuentran [40]:

- Determinación y cuantificación de productos volátiles en procesos intermedios y en productos finales
- Estudios cinéticos
- Determinación de impurezas
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica
- Contenido de humedad

1.2.3.2. Espectroscopía de radiación ultravioleta visible

La espectroscopía de radiación ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las técnicas que se emplea más frecuentemente en el análisis químico, ya que su aplicación en la cuantificación de sustancias que absorben esta radiación, la convierten en una técnica única en su estudio [41]. Cuando una sustancia química absorbe o transmite ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible se puede notar una cierta coloración. El rango visible se considera de los 380 a los 750 nm y el de ultravioleta cercano es de 199 a 380 nm.

La base de esta técnica consiste en medir la radiación absorbida (intensidad de color) a una longitud de onda específica comparándola con otras soluciones estándar (soluciones conocidas) que contengan la misma especie absorbente. Para esto, se emplea la Ley de Beer [42], la cual establece que, para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración. El espectro ultravioleta y visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la estructura y no caracterizan a la molécula como entidad.

Algunas ventajas de utilizar este tipo de técnicas son [41]:

- Campo de aplicación. Tiene un campo de aplicación muy amplio, ya que son muchas las especies que son activas en el campo de radiación visible y muchas más las que con un tratamiento adecuado pudieran formar especies coloridas; de la misma manera para el campo de radiación UV.
- Exactitud y precisión. El mínimo de incertidumbre durante las pruebas es de entre el 1 y el 3%, por lo cual se puede considerar la obtención de resultados analíticos óptimos (procediendo de la forma correcta).

1.3. Sección experimental

1.3.1. *Propiedades del biodiésel empleado*

Se utilizó biodiésel (elaborado a partir de aceite usado) y que fue proporcionado por un productor en México (Energía Girón S.A). El biodiésel se produjo siguiendo un procedimiento típico de transesterificación alcalina. El aceite de cocina usado se utilizó después de un paso de filtración para eliminar los restos de comida. Luego, la reacción se llevó a cabo con una relación molar de 6:1 de metanol anhidro grado ultrapuro (99.8%) a residuos de cocción en presencia de KOH como catalizador. La densidad se determinó midiendo la gravedad específica con un higrómetro (ROBSAN-1107, México) en el rango de 0.80 a 0.90 y un baño circulante Polyscience 9106A118 siguiendo la Norma ASTM D-1298.

1.3.2. *Descripción general de las pruebas*

La oxidación fue realizada con variación del área expuesta al aire y variación de la temperatura. El procedimiento fue como sigue: se tomaron muestras de 30 mL de biodiésel que fueron colocadas en cajas de Petri con diferentes áreas nombradas **A1, A2, A3** cuyos diámetros son: 5, 9 y 14 cm, respectivamente. La muestra de biodiésel sin tratamiento térmico se designó como **FB** y las muestras expuestas al proceso de oxidación acelerada se nombraron respecto a las áreas nombradas. Las cajas de Petri fueron introducidas en un horno (horno de vacío Isothermp, modelo 281 A, Fisher Scientific, Pittsburgh, PA) a diferentes temperaturas específicas constantes (**80, 100 y 120°C**) y se mantuvieron en estas condiciones por un periodo de 24 horas. Todas las pruebas de oxidación acelerada se realizaron al menos por triplicado. La figura 5 muestra un esquema para ilustrar el proceso de oxidación acelerada que se realizó con diferentes áreas y temperaturas. Al finalizar la exposición, las muestras fueron retiradas para realizar las técnicas analíticas correspondientes.

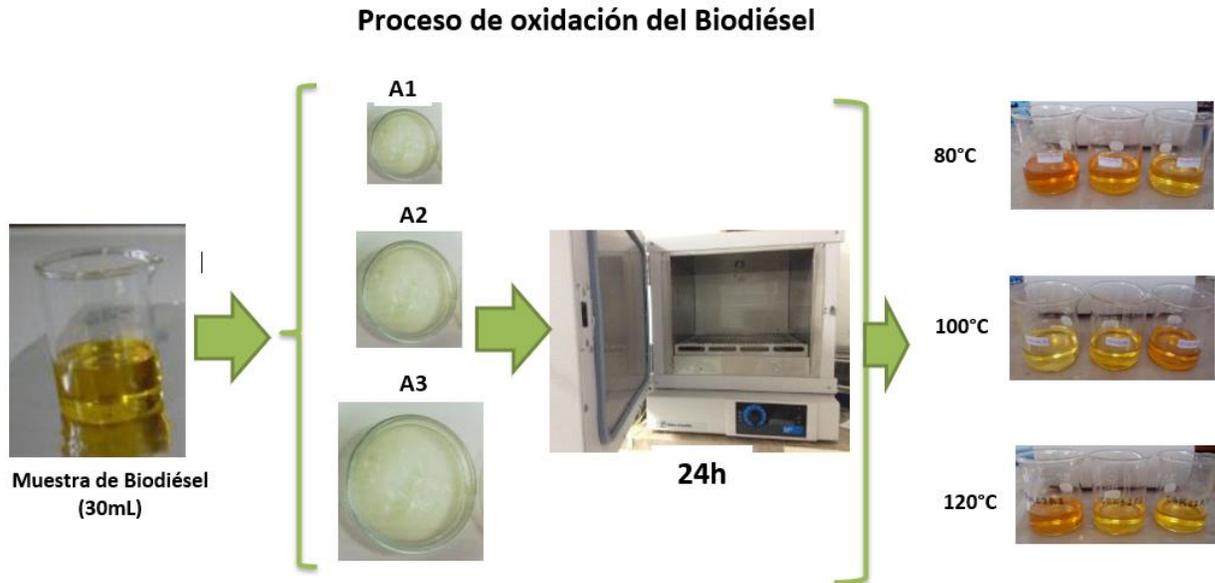


Figura 5. Esquema del proceso de oxidación acelerada del biodiésel derivado de aceite de cocina usado

1.3.2.1. *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Las curvas termogravimétricas no isotérmicas fueron obtenidas con una termobalanza de la empresa CA Instruments, modelo Discovery 2000. Las muestras fueron calentadas de 50 a 600°C a una velocidad de 10°C/min en un crisol de platino con un ambiente de nitrógeno a un flujo de 50 mL/min. El peso inicial aproximado fue de (10 ± 5) mg. La pureza del biodiésel se determinó a partir del peso perdido debido a la volatilización del biodiésel en curvas termogravimétricas.

1.3.2.2. *Viscosidad cinemática*

Esta propiedad del biodiésel, en general de los fluidos, se utilizó como indicador de oxidación. Las mediciones de la viscosidad cinemática se realizaron de acuerdo con el método ASTM D445, descrito en la Norma Americana (ASTM D6751) utilizando un viscosímetro capilar tipo Cannon-Ubbelohde a una temperatura de 40°C, teniendo un rango de 2 a 10 mm²/s.

1.3.2.3. Densidad

La Norma Europea 14214 especifica un rango de densidad de 860 a 900 kg/m³ (ISO 3675) para biodiésel. La especificación de densidad es otro método para distinguir la materia prima del producto biodiésel, ya que la materia prima tiene mayor densidad. Los combustibles biodiésel no deben tener ningún problema para cumplir con esta especificación. Se utilizó un densímetro marca Robsan con temperatura de calibración de 15°C con 300mL de la muestra fresca de biodiésel en una probeta de vidrio de capacidad de 500 mL.

1.3.2.4. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Cada una de las muestras fueron diluidas en forma seriada utilizando como solvente: hexano grado reactivo (Sigma-Aldrich) con una razón de 1:500. Se utilizó un espectrómetro tipo UV-Vis (marca StellarNet Inc./modelo EPP2000) y se registraron mediciones dentro del rango de longitud de onda de 190 a 300 nm.

1.4. Resultados y análisis

En la Tabla 2 se enumeran varios parámetros relevantes de la estabilidad oxidativa del biodiésel fresco.

Tabla 2. Propiedades del biodiésel fresco

Propiedad	Valor*
Pureza (contenido de éster) por TGA	(97.5 ± 0.9) % masa
Viscosidad cinemática, 40°C	(4.800 ± 0.026) mm ² · s ⁻¹
Densidad, 15°C	(0.8770 ± 5.5 x 10 ⁻³) g · cm ³ -

* Los valores son la media de las mediciones por triplicado y la incertidumbre corresponde al error estándar

1.4.1. Análisis termogravimétrico

Para determinar el porcentaje de productos de oxidación presentes en una muestra de biodiésel, se puede utilizar una curva de descomposición térmica, tal y como se muestra en la Figura 6 para un TGA típico de una muestra de FB utilizada en este estudio. Se puede ver que la descomposición térmica de la muestra de biodiésel está en el rango de 198 a 251 °C.

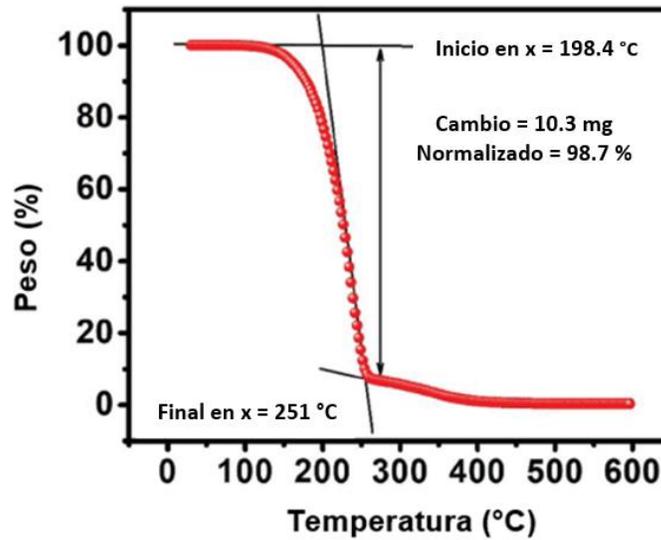


Figura 6. Curva termogravimétrica típica de biodiésel fresco (FB).

La pérdida de peso observada se atribuye al contenido de éster que es del 98.7 % en masa. Se puede utilizar la muestra FB como referencia inicial para estimar el porcentaje de oxidación u otra opción es utilizar la norma europea UN 142146 que especifica un valor mínimo de pureza del 96.5 % en masa. En este caso el FB cumple con esta especificación. El intervalo de temperatura para la descomposición de FB es similar pero mayor al intervalo de temperatura informado para la descomposición térmica de ésteres metílicos de aceite de *Jatropha* (168-218°C) [43]. La curva termogravimétrica (TG) típica y su derivada (DTG) para una muestra de biodiésel oxidada a 120°C con un área de exposición de 63.6 cm² (A2) se presenta en la Figura 7 para ilustrar la aplicabilidad de TGA en la oxidación de biodiésel. La curva TG muestra la pérdida de peso en función de la temperatura. Claramente, se observan y confirman dos pasos

significativos mediante la curva DTG, que tiene dos picos evidentes: el primero se atribuye a los ésteres que componen el biodiésel; el segundo se atribuye a la formación de los productos de oxidación. Las temperaturas clave son $T_{max}(FAME)$ a 216°C y $T_{max}(OxP)$ a 315°C , que corresponden a la tasa máxima de pérdida de peso de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y productos de oxidación (OxP). La diferencia entre estas temperaturas permite identificar claramente los dos procesos descritos.

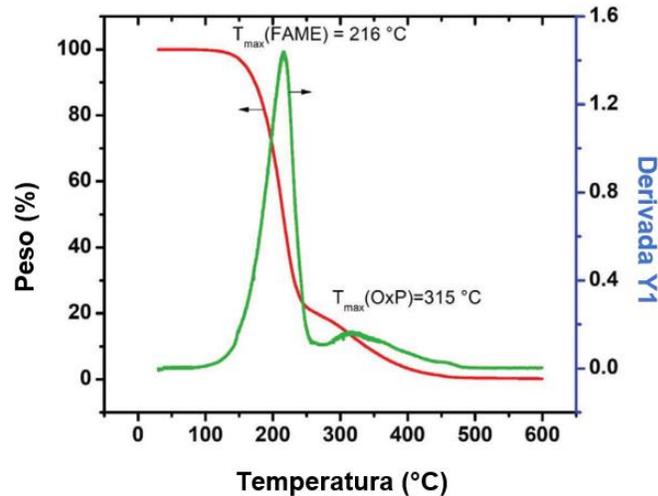


Figura 7. Curvas típicas TG (roja) y DTG (verde) de biodiésel oxidado a 120°C y $A_2 = 63.6\text{ cm}^2$.

La Figura 8 presenta curvas TG típicas de muestras de biodiésel expuestas a tres diferentes áreas al aire atmosférico (A1, A2 y A3), así como a tres diferentes temperaturas de calentamiento (80°C , 100°C y 120°C). El efecto del área sobre la cantidad de productos de oxidación es muy pequeño a 80°C en comparación con la masa residual de FB. Debido a la escasa cantidad de productos de oxidación que se forman a 80°C , estas condiciones no son recomendables para una prueba de oxidación acelerada. Cuando se aumenta la temperatura a 100°C , el porcentaje de productos de oxidación aumenta y son detectables para las áreas A2 y A3. El nivel de oxidación es notable en la muestra oxidada a 120°C cuando se usa el área más grande (A3). El efecto catalítico de la temperatura sobre el proceso de oxidación del biodiésel es bien conocido. Un aumento en el área de contacto entre el biocombustible y el aire atmosférico permite un importante intercambio de oxígeno en la interfaz biodiésel/aire. La cantidad de productos de oxidación se incrementa al

aumentar la temperatura y el área. El porcentaje de oxidación (PO, % en masa) es calculado utilizando la ecuación 1:

$$PO (\%) = R_{OP} - R_{FB} \quad (1)$$

Donde, R_{OP} es porcentaje de pérdida de masa residual del biodiésel oxidado a $T_{m\acute{a}x}$ (O_{xP}) y R_{FB} es el porcentaje de pérdida de masa residual del biodiésel fresco a la misma $T_{m\acute{a}x}$ (O_{xP}); ambas cantidades en porcentaje de masa, % m/m.

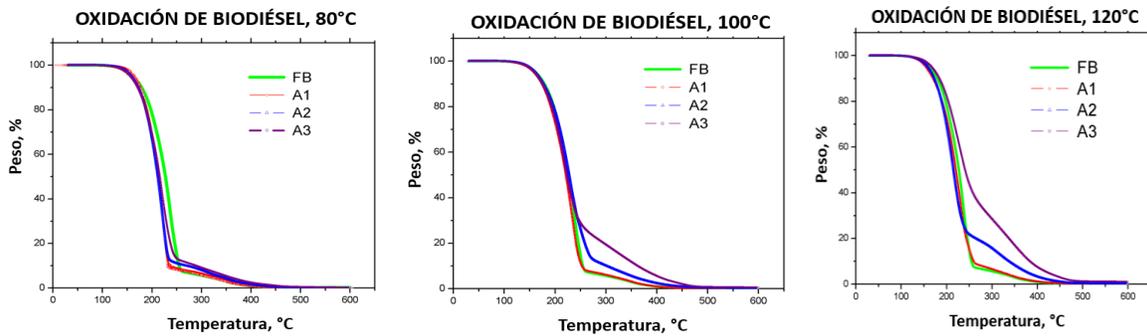


Figura 8. Curvas TGA de muestras de biodiésel oxidadas a diferentes temperaturas y áreas de exposición ($A1 < A2 < A3$), en comparación con el biodiésel fresco (FB).

La cantidad de productos de oxidación crece al aumentar la temperatura y el área de biodiésel expuesta al aire atmosférico. Los valores de la Tabla 3 se obtienen usando el porcentaje de oxidación de biodiésel fresco a $T_{m\acute{a}x}$ (O_{xP}) como se indica. Sin embargo, incluso sin una muestra fresca de biodiésel, se puede determinar una estimación aproximada del porcentaje de oxidación (pureza 96.5%) especificada en la norma UN 14214 como referencia.

Tabla 3. Porcentaje promedio de oxidación

Área de biodiésel expuesta al aire (cm ²)	Porcentaje de oxidación*		
	80 °C	100 °C	120 °C
A1 = 19.6	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.2	0.9 ± 0.3
A2 = 63.6	1.3 ± 0.5	2.7 ± 1.0	8.4 ± 1.2
A3 = 153.9	1.6 ± 0.3	12.7 ± 1.6	23.5 ± 3.3

* Los valores reportados son la media de mediciones por triplicado y la incertidumbre corresponde al error estándar de las mediciones

1.4.2. Viscosidad cinemática

El efecto de la oxidación sobre la viscosidad cinemática de las muestras de biodiésel se visualiza en la Figura 9 para cada temperatura y área. Se observa un pequeño aumento en la viscosidad a 80 °C, aunque ninguna de las muestras supera el límite superior de viscosidad (6,0 mm²/s) especificado por la norma ASTM D6751. Un aumento de temperatura a 100 °C provoca un aumento en la formación de productos de oxidación. La única muestra que cumple con las especificaciones estándar es la muestra oxidada con el área más pequeña (A1).

Cuando la temperatura de oxidación se eleva a 120 °C, un aumento notorio de la viscosidad es evidente con respecto a las otras temperaturas, independientemente del tamaño del área utilizada para el proceso de oxidación. El aumento de viscosidad con el aumento de la oxidación de una muestra de biodiésel ha sido reportado en estudios previos [44]. El aumento de viscosidad se ha relacionado con un alto nivel de oxidación del biodiésel debido a la presencia de oligómeros de alta polaridad y peso molecular que forman depósitos indeseables [14]. Además, la viscosidad se ha asociado con el contenido de éster metílico y los productos de la reacción de transesterificación [45]; como consecuencia, los cambios en la pureza del biodiésel, debido a la oxidación, provocan un cambio en la viscosidad

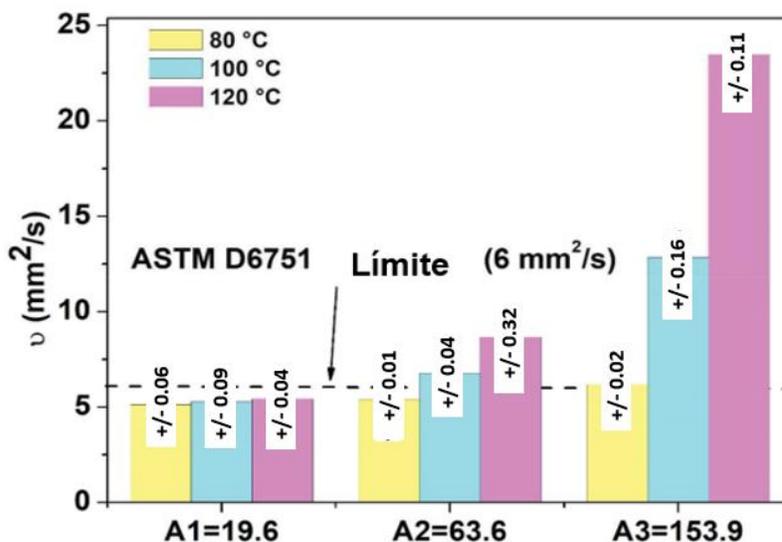


Figura 9. Viscosidad cinemática de muestras oxidadas de biodiésel a tres temperaturas (80, 100 y 120 °C) y tres áreas (A1 < A2 < A3) de exposición al aire atmosférico.

1.4.3. Espectroscopía ultravioleta

Para ilustrar el proceso de oxidación y evitar la saturación de la señal, las muestras de biodiésel oxidado a 100°C se utilizaron como representativas para el análisis UV. Los resultados se muestran en la Figura 10. Las principales bandas de absorción, en el rango de longitud de onda de 220-300 nm, se centran aproximadamente en 232 y 270 nm y se asignan a la formación de dienos conjugados y productos de oxidación secundaria.

Como se observa, la banda a 232 nm crece de manera importante en función del área de exposición, mientras que la banda a 270 nm sólo aumenta ligeramente. Este resultado indica un aumento en los dienos conjugados, como resultado de la degradación de los ésteres monoalquílicos insaturados, confirmando niveles más altos de oxidación con un área de exposición aumentada. En consecuencia, la prueba de oxidación acelerada logra el objetivo y proporciona diferentes estados de oxidación [46].

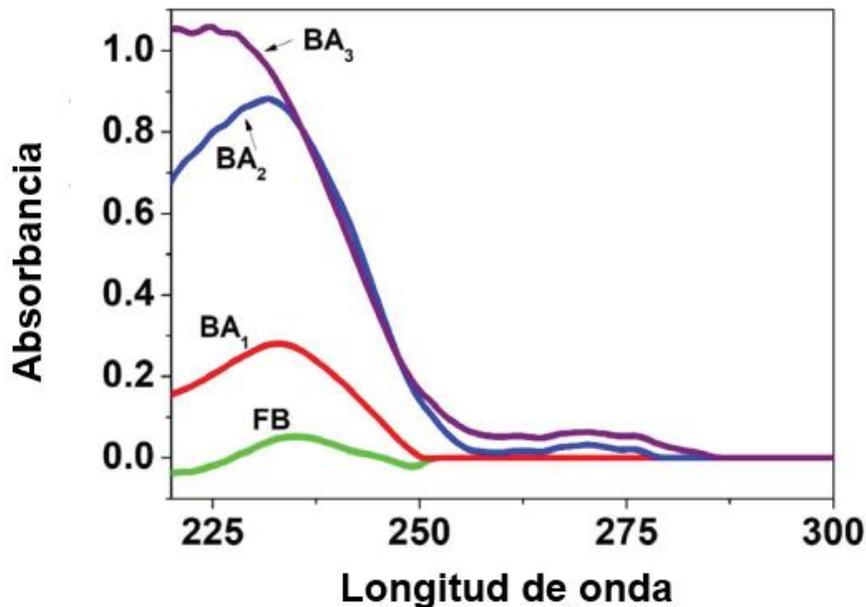


Figura 10. Espectros UV visibles típicos de muestras de biodiésel oxidadas a 100°C con tres áreas diferentes de exposición al aire atmosférico ($A_1 < A_2 < A_3$)

1.4.4. Relación entre porcentaje de oxidación y viscosidad.

En la Figura 11, las viscosidades de todas las muestras se representan gráficamente frente a los porcentajes de oxidación, con las condiciones de oxidación a cualquier temperatura y área de exposición. El ajuste lineal entre el porcentaje de oxidación y la viscosidad ($R^2 = 0.96$) sugiere que la cantidad de productos de oxidación o las viscosidades pueden ser un buen enfoque cuantitativo del estado de oxidación absoluto. Este resultado concuerda con estudios que muestran fuertes correlaciones entre los ésteres monoalquílicos (pureza del biodiésel) y la viscosidad o pérdida de masa en el análisis termogravimétrico [36, 45, 47].

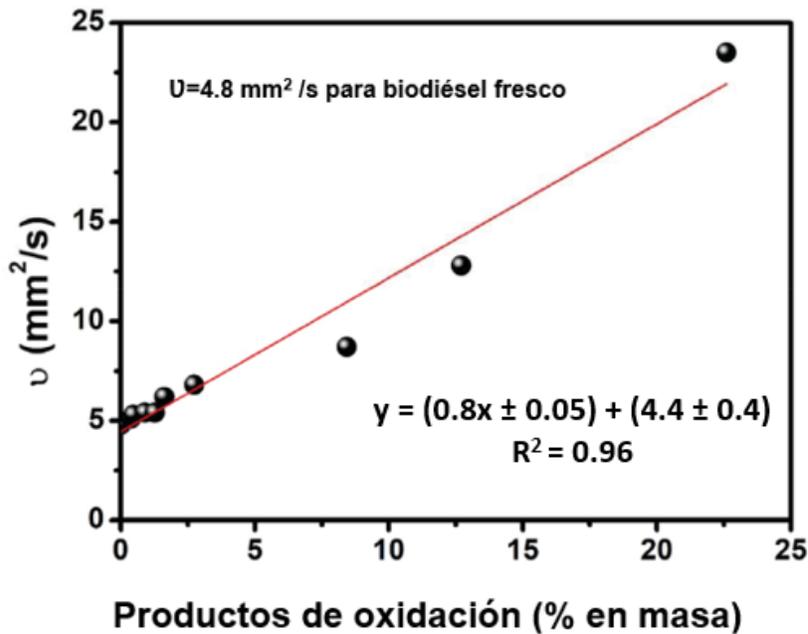


Figura 11. Viscosidades cinemáticas en función del porcentaje medio de productos de oxidación

1.5. Conclusiones

Se analizó la oxidación acelerada, a diversas temperaturas y áreas de exposición al aire atmosférico de un biodiésel comercial obtenido de residuos reciclados de aceite de cocina. Se estudiaron muestras de biodiésel oxidado mediante análisis termogravimétrico y se utilizaron las curvas de descomposición térmica obtenidas para cuantificar el porcentaje de oxidación por los productos de oxidación formados durante las pruebas. Además, el efecto de la prueba de oxidación acelerada sobre el biodiésel se confirmó mediante mediciones de viscosidad cinemática y espectroscopía UV. De los resultados experimentales, es posible plantear las siguientes conclusiones:

- A diferencia de los métodos convencionales que solo proporcionan una medida de estabilidad oxidativa relativa, el porcentaje de oxidación obtenido por TGA proporciona una forma sencilla de determinar una estimación del estado absoluto de oxidación de una muestra de biodiésel.
- En algunas de las curvas Termogravimétricas de las muestras se observa un cambio con respecto a la que no tiene tratamiento térmico, indicando productos de oxidación más relevantes.
- Conforme el área de exposición al aire crece también lo hace la viscosidad de las muestras, indicando la presencia de compuestos poliméricos que son producto final del proceso de oxidación. Bajo estas condiciones experimentales, los porcentajes de productos de oxidación medidos a 80 ° C para todas las áreas de exposición no fueron suficientes para aumentar las viscosidades más allá del límite superior especificado por la norma ASTM D6751.

- La banda de 232 nm observada en los espectros de absorción de UV está asociada a la formación de dienos conjugados durante el proceso oxidativo del biodiésel, mostrando una alternativa para la determinación de la calidad de las muestras en una manera simple y clara.
- Se observó la relevancia relativa del área de exposición y de la temperatura en el proceso de oxidación, lo que es de utilidad para tomar las precauciones necesarias durante el almacenamiento del biodiésel.
- En este estudio, el porcentaje de productos de oxidación, así como las viscosidades, cobraron importancia a 100 y 120°C, particularmente cuando se utilizaron las áreas de exposición A2 (63.6 cm²) y A3 (153.9 cm²).
- Se encontró una fuerte correlación entre el porcentaje de oxidación y la viscosidad de las muestras ($R^2 = 0.96$), lo que sugiere el uso potencial de cualquiera de ambos parámetros para estimar el nivel de oxidación de una muestra de biodiésel.
- Se confirmó la viabilidad del método basado en análisis termogravimétrico que fue desarrollado para determinar la oxidación de un biodiésel derivado de un aceite vegetal reciclado.

CAPITULO 2.

MÉTODO BASADO EN IMPEDANCIA PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE MÁXIMA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN LA SEPARACIÓN DE LA MEZCLA BIODIÉSEL/GLICEROL DESPÚES DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

2.1. Objetivos

General

Estudiar la decantación de la mezcla biodiésel/glicerol por medio de un método basado en la impedancia Farádica.

Específicos

- Analizar el grado de pureza del biodiésel crudo después del proceso de transesterificación por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica
- Determinar el tiempo adecuado de decantación de la mezcla biodiésel/glicerol

2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En este apartado serán planteados los fundamentos teóricos para la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), así como también los diagramas comúnmente utilizados para presentar los datos, siendo de utilidad para exponer los resultados en apartados posteriores.

La EIS es una técnica no destructiva que permite caracterizar sistemas electroquímicos y sus materiales constituyentes. Está basada en aplicar al electrodo de trabajo, una pequeña perturbación de potencial eléctrico [E], dando como respuesta una intensidad de corriente [I] a diferentes frecuencias [f], para así, dar como resultado un “espectro de impedancias”, que es la relación de valores de la impedancia y la frecuencia, dados por el equipo electrónico utilizado [48].

La impedancia (Z) es análoga a la resistencia R en un circuito de corriente directa (DC). De manera similar a como se determina R dividiendo el potencial entre la corriente, así se determina la impedancia, pero, dividiendo un potencial senoidal entre la respuesta de corriente senoidal. De hecho, la impedancia es una generalización de la resistencia en corriente directa. A continuación, en la ecuación 2 se presenta la Ley de Ohm para corriente directa y alterna:

$$\begin{array}{ll} E = IR & E = IZ \\ \text{[Corriente directa]} & \text{[Corriente alterna]} \end{array} \quad (2)$$

donde:

E está dado en volts (V),

I en amperes (A) y

R y Z en ohms (Ω).

Es importante mencionar que la impedancia corresponde a un número complejo (con parte real e imaginaria) y depende de la frecuencia de la señal aplicada, muchas veces dada en unidades de Hertz (Hz) o números de ciclos por segundo (s^{-1}). Los datos que se generan en los ensayos de la EIS se pueden representar en diagramas de Nyquist y de Bode [49], teniendo en cuenta que la impedancia es una magnitud compleja y está dada por:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (3)$$

donde:

Z' es la componente real,

Z'' es la componente imaginaria y

j es la unidad imaginaria ($\sqrt{-1}$)

La instrumentación utilizada comúnmente para tener los espectros de impedancia es: a) un generador de funciones (frequency response analyser), b) un potencióstato de alta velocidad y c) una computadora.

2.2.1 Diagrama de Nyquist.

En este tipo de diagrama (Figura 12) se utiliza la información de la forma que tienen los espectros y está dado por el negativo de la parte imaginaria $[-Z'']$ frente a la parte real $[Z']$. Cada punto de este diagrama significa el valor de la impedancia a una frecuencia a la que se aplicó la señal sinusoidal de potencial eléctrico, dando como resultado una semicircunferencia. Es posible visualizar datos con frecuencias bajas y altas, situados a la derecha e izquierda del diagrama, respectivamente [50].

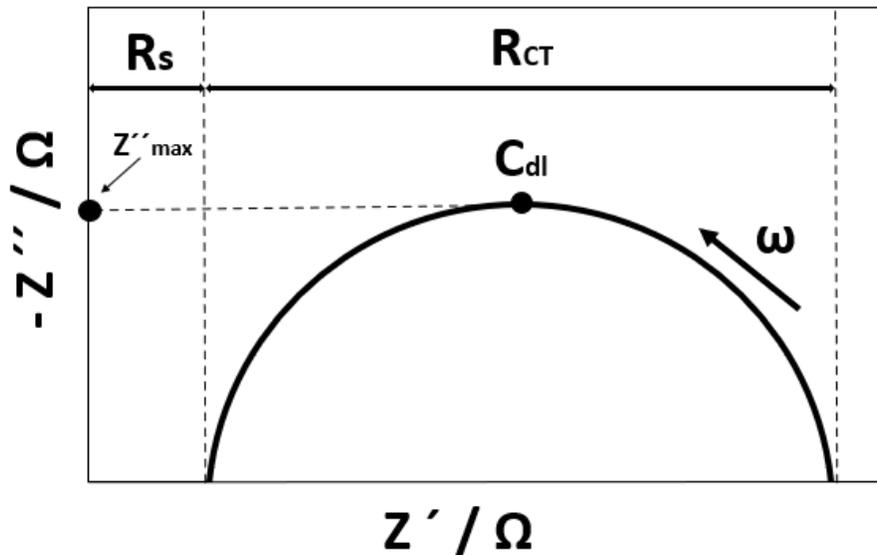


Figura 12. Representación del diagrama de Nyquist

2.2.2 Diagrama de Bode

En este diagrama (Figura 13) la información obtenida es con respecto al comportamiento de la función frecuencia, identificando las frecuencias características de los procesos acontecidos y está dado por el logaritmo decimal del módulo de la impedancia $[\log |Z|]$ y el desfase $[\phi]$ en función del logaritmo de la frecuencia $[f]$. La presencia de resistencias en el circuito provoca líneas horizontales, mientras que los capacitores y los inductores, presentan pendientes negativas y positivas, respectivamente.

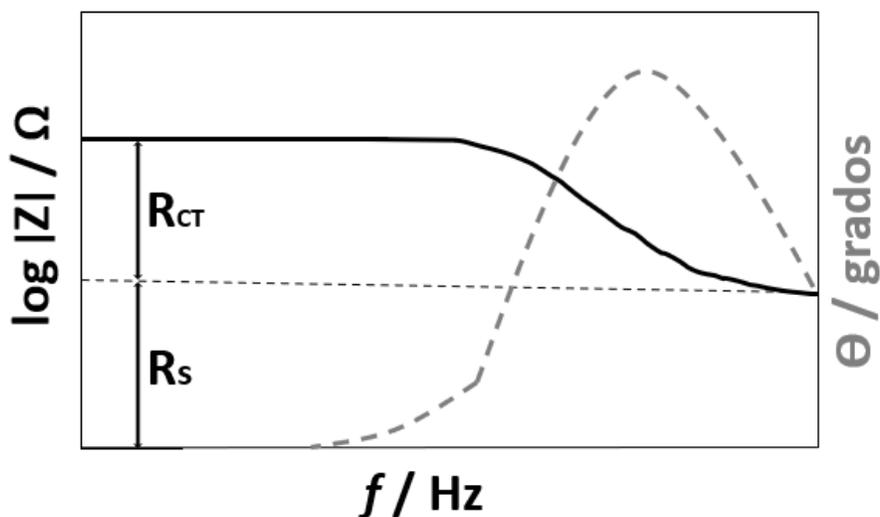


Figura 13. Representación del diagrama de Bode

Con estos diagramas se pueden determinar diferentes parámetros:

- *Resistencia por transferencia de carga* [R_{CT}]. Es la resistencia que determina la rapidez de la reacción de corrosión a través de la interfaz electroquímica o resistencia de Faraday.
- *Resistencia eléctrica del electrolito de trabajo* [R_s]. Es la resistencia no compensada entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo.
- *Capacitancia de la doble capa electroquímica* [C_{dl}]. Es la capacitancia resultante de los iones y moléculas adsorbidos a la superficie del electrodo.

Para la interpretación de los datos proporcionados de los valores de los diferentes parámetros eléctricos en los diagramas, se hacen algunos ajustes utilizando algún modelo de circuito eléctrico del tipo mostrado en la Figura 14. Estos circuitos son utilizados para obtener información tanto de la estructura interna como de los mecanismos físicos y químicos que tienen lugar en el interior del sistema estudiado. El modelo más sencillo es cuando solo se tiene en cuenta la transferencia de carga [51, 52].

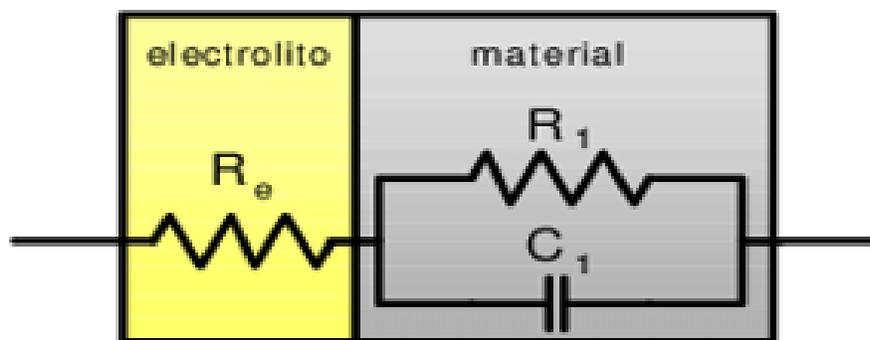


Figura 14. Circuito eléctrico equivalente sencillo. R corresponde a resistencias eléctricas en el circuito, mientras que C se refiere a capacitores eléctricos.

Existen una gran variedad de configuraciones de circuitos eléctricos para analizar los datos; para ello hay que tener en cuenta la siguiente estipulación al momento de elegir alguno: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto tiene una gran relevancia, ya que pueden existir varios circuitos equivalentes que expliquen del mismo modo los datos obtenidos en los diagramas, pero muchas veces son difíciles de describirlos físicamente.

La tecnología de hoy en día y los softwares disponibles dan la posibilidad de tener de una forma simplificada la manera en la que funcionan algunos equipos electrónicos, requiriendo solamente la adquisición de parámetros de referencia.

2.3. Sección experimental

2.3.1 **Materiales y preparación del biodiésel**

La fabricación del biodiésel se llevó a cabo por el proceso de transesterificación convencional [53, 54]. Para este proceso se disolvió 1g de hidróxido de potasio (KOH, Sigma-Aldrich) en 22g de metanol anhidro grado ultrapuro (CH_3OH , 99.8%, Sigma-Aldrich); la mezcla se vertió en un reactor de vidrio (250mL) que contenía 100g de aceite de soya a $(60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C})$. El tiempo de reacción fue de

1 h y durante ese tiempo la mezcla se agitó magnéticamente a 400rpm. Se acopló un condensador al reactor para recuperar el vapor de metanol liberado de la reacción de mezcla, como un enfoque para mantener constante la concentración de metanol. Después de la conversión, el glicerol formado durante la reacción se eliminó inmediatamente de la reacción de la mezcla por medio de decantación en un embudo de separación. Luego, se vertieron aproximadamente 110mL de biodiésel crudo en un recipiente de vidrio (200mL) y el sensor electroquímico se sumergió en el biodiésel para iniciar las mediciones de impedancia.

2.3.2 Mediciones electroquímicas

Las mediciones de impedancia electroquímica se llevaron a cabo en una celda de dos electrodos que consisten en placas paralelas de acero inoxidable SS304 con un área nominal de 7cm^2 y un espacio de separación de 0.4 mm, que actúan como un sensor basado en la impedancia. La celda está conectada a un potencióstato (Gamry 600). Los espectros se adquirieron a intervalos de 30 minutos durante 24 horas utilizando el asistente de secuencia Gamry. Los parámetros principales para las mediciones fueron un barrido de frecuencias en el rango de 100 kHz a 0.2 Hz, una amplitud de perturbación de 50mV y una tasa de adquisición de 10 puntos por década. Los espectros también se repitieron, pero en el rango inverso de frecuencias con un barrido de 0.2 Hz a 100 KHz para probar la estabilidad experimentalmente. El tiempo transcurrido entre el final del proceso de transesterificación y las primeras mediciones de impedancia fue de cerca de 30 minutos. Este tiempo fue suficiente para enfriar el biodiésel a temperatura ambiente (25 °C). Se monitorearon tres lotes de biodiésel con el sensor electroquímico cada uno durante 24 horas. Los datos se analizaron con el software EchemAnalyst que ofrece proveedor del potencióstato ya mencionado.

2.4. Resultados y análisis

2.4.1 *Monitoreo de los productos de la reacción de transesterificación durante el proceso de decantación*

En las figuras 14a y 14b se presenta un número reducido de espectros a partir del número total adquirido durante al menos 24 horas de una prueba típica durante el proceso de decantación, para una ilustración clara del comportamiento de impedancia usando el gráfico de Nyquist. La figura 14a contiene espectros de las primeras seis horas y la figura 14b contiene espectros en el periodo de 6 a 25 horas. Los espectros se separaron porque se observó un comportamiento diferente en función del tiempo de decantación. Todos los gráficos de Nyquist muestran la misma forma, un semicírculo de alta frecuencia y una línea recta a baja frecuencia. La presencia de la línea recta se ha informado en varios estudios de EIS. Por ejemplo, se propuso la EIS como una alternativa para analizar las propiedades eléctricas de las películas de PVC reticulado con silano CS en función de la temperatura y la concentración de PVA. Sus graficas típicas de Nyquist presentaban un semicírculo a alta frecuencia y una línea recta a baja frecuencia que los autores llamaron espiga.

Este comportamiento se asoció con una baja movilidad de iones y una alta resistencia a su flujo entre dos electrodos [55]. En el análisis del contenido del agua en biodiésel utilizando EIS, la respuesta eléctrica se caracterizó por un semicírculo a alta frecuencia y una línea a baja frecuencia que se atribuyó a procesos en la interfaz electrodo/solución [29]. Los gráficos de Nyquist obtenidos del estudio para determinar el contenido de biodiésel en mezclas de biodiésel / diésel también mostraron un arco capacitivo a alta frecuencia y una línea recta a baja frecuencia. Esta última se atribuyó a una capa de alta resistencia en la superficie del electrodo [28].

En un trabajo reciente [30], la línea recta se atribuyó a las impurezas absorbidas en la superficie del sensor de impedancia, por lo que desaparecerá después del siguiente proceso de purificación. En consecuencia, la característica más importante de la gráfica de Nyquist es el arco capacitivo de alta frecuencia que se atribuye a un biodiésel puro (Figura 16). Se observa en la Figura 15a que la impedancia aumenta hasta un máximo, y luego comienza a disminuir (Figura 15b). esto indica que, en función del tiempo, los portadores de carga disminuyen y luego aumentan hasta que alcanza las concentraciones en equilibrio.

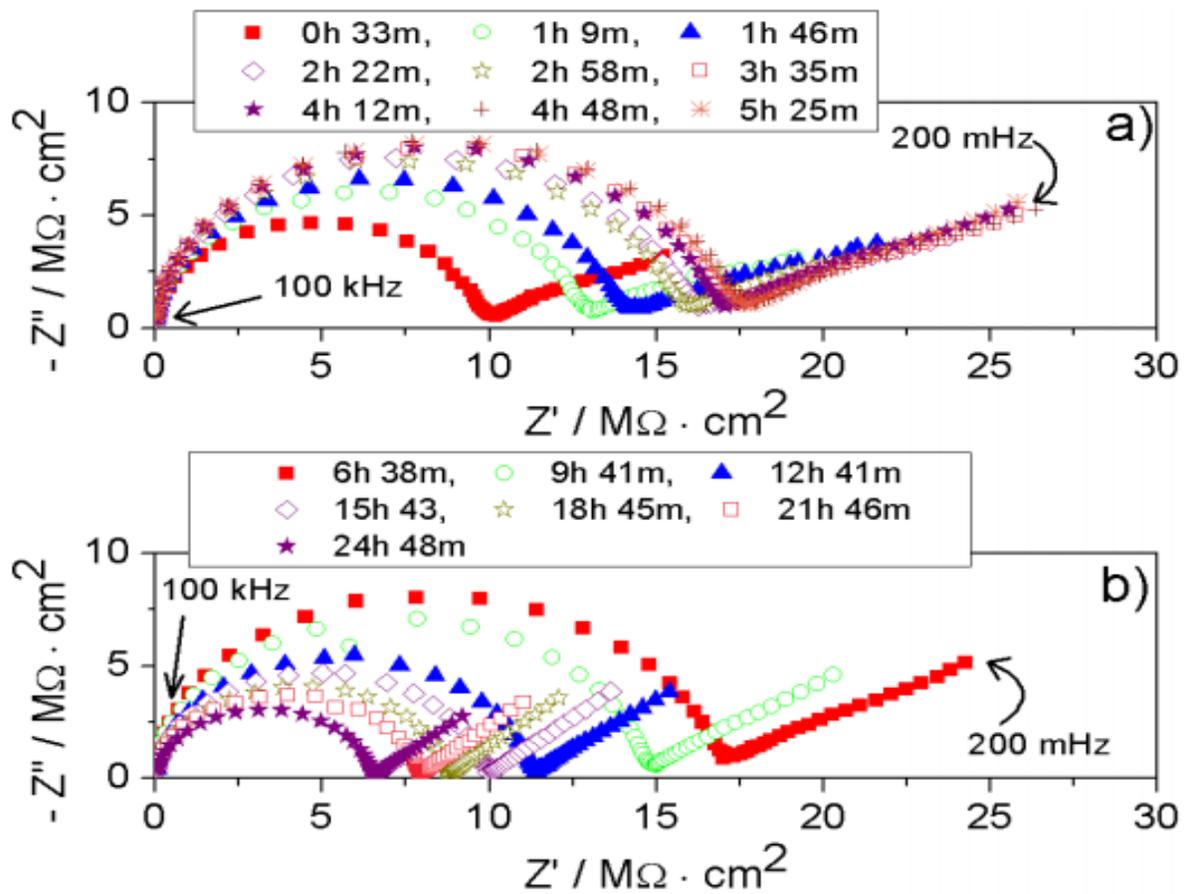


Figura 15. Espectros representativos del diagrama de Nyquist adquiridos durante un período de 24 h durante la decantación de un lote típico de biodiésel fresco. Los espectros están separados para ilustrar el comportamiento a) entre 0 y 6 h, y b) entre 5 y 25 h

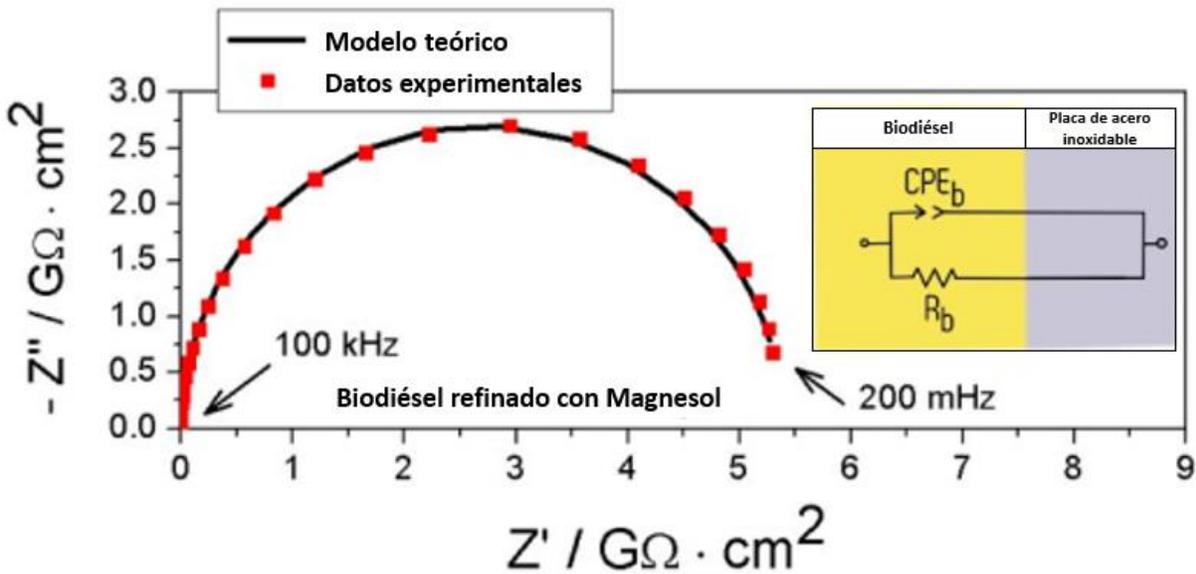


Figura 16. Gráfico de Nyquist de un biodiésel puro y el circuito equivalente utilizado para modelar los datos experimentales

2.4.2 Validación de los datos de impedancia

Antes de instalar un circuito equivalente y analizar los datos de impedancia, se debe confirmar su validación. Esto es realizado a través de transformadas Kramer-Kronig, una relación matemática en la que, el componente real se transforma en componentes imaginarios y viceversa. Un buen ajuste con los resultados experimentales indica que los resultados de impedancia cumplen con los criterios de causalidad, linealidad y estabilidad [56]. La línea continua representa la función de Kramer-Kronig ajustada a los resultados experimentales en las Figuras 17a y 17b. A partir de esas figuras se observa un buen ajuste y se espera su validación. La Figura 17c confirma la validación de los datos de impedancia al mostrar un porcentaje de error residual inferior al 1.2% para ambos componentes (real e imaginario) [57]. El error de ajuste entre el circuito equivalente y los datos experimentales fue del orden de 1.0×10^{-5} .

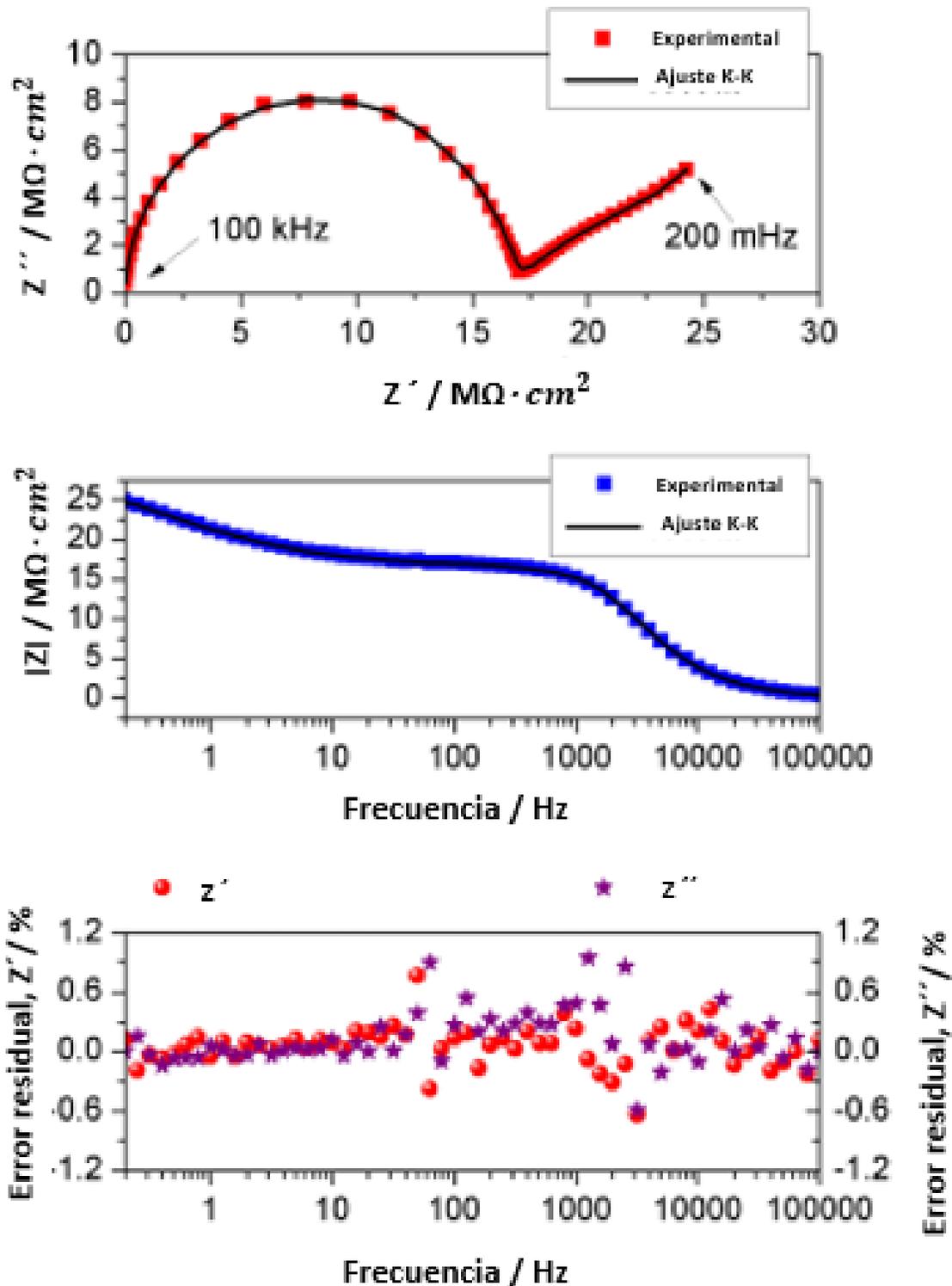


Figura 17. Resultados de la validación para datos de impedancia típicos que muestran un buen ajuste entre los experimentos (símbolos en color) y las transformadas Kramer-Kronig (líneas negras) en a) la gráfica de Nyquist y b) la gráficas de Bode. En c) se muestra el porcentaje de error residual para componentes reales e imaginarios

Además de la prueba de Kramer-Kronig, la adquisición de la impedancia también se realizó de ida y vuelta para investigar la linealidad y la estabilidad del sistema [58, 59]. Los resultados típicos se ilustran en las Figuras 18 (a, b y c). El gráfico de Nyquist en la Figura 18a se adquirió como de costumbre, lo que significa que la frecuencia varía de alta a baja frecuencia. En la Figura 18b, la gráfica de Nyquist se adquirió justo después de la gráfica anterior (Figura 18a), pero en este caso la frecuencia varía de baja a alta frecuencia. Se observa una buena superposición de ambas gráficas en la Figura 18c, confirmando la estabilidad del sistema experimentalmente.

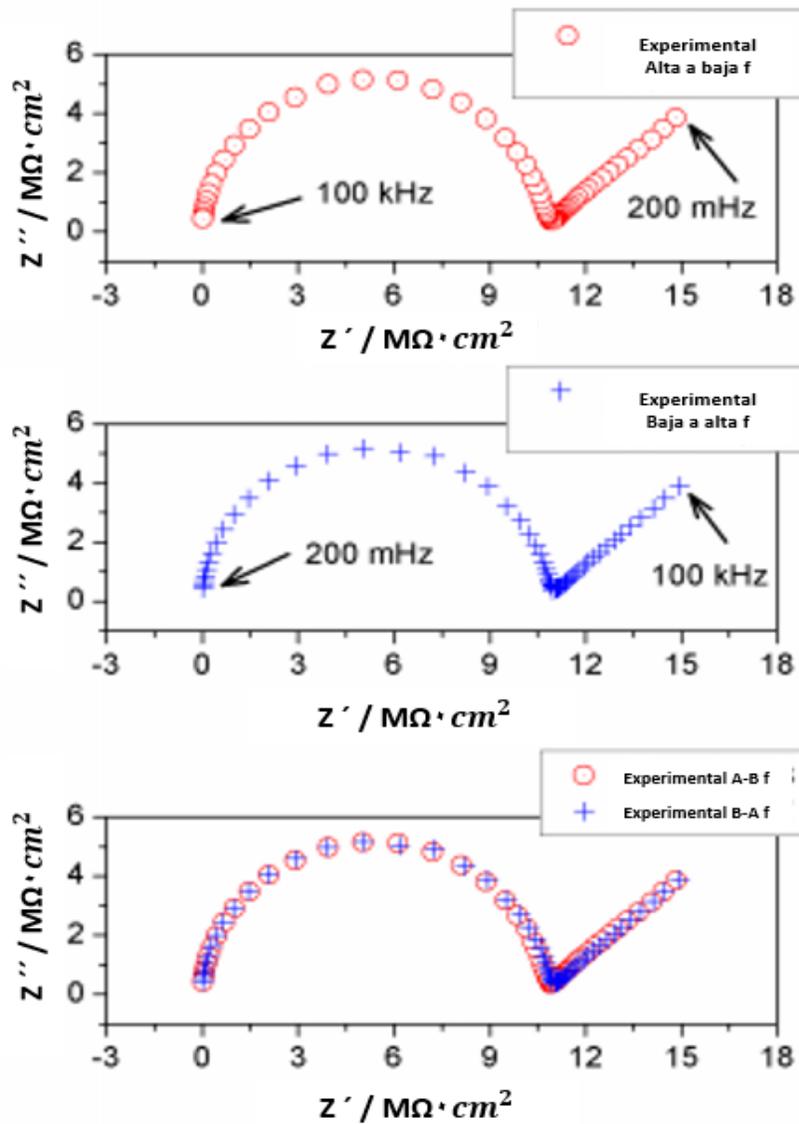


Figura 18. Prueba experimental de estabilidad del sistema: a) alta a baja frecuencia b) baja a alta frecuencia y c) ambos resultados en la misma gráfica.

Con base en la forma física del sensor de impedancia (condensador de placa paralela) y la forma de los gráficos derivados de los resultados del EIS, se propuso el circuito eléctrico equivalente representado en la Figura 19 para modelar y analizar los valores obtenidos. Los componentes eléctricos principales son dos elementos de fase constante que representan el efecto capacitivo de las impurezas en la superficie del electrodo (CPEs) y del sensor de acero inoxidable de los paralelos (CPEb). También hay dos resistencias, R_c que representa la resistencia de contacto debido a las impurezas que aún están presentes durante la decantación del biodiésel crudo y R_b que representa la resistencia al biodiésel. No hay resistencia a la solución porque se usó una configuración de celda de dos electrodos. La figura 20 muestra la variación de la resistencia de contacto (R_c) con el tiempo. Se observa un aumento de R_c que indica la presencia de una película creciente altamente resistiva en la superficie del electrodo. Una razón potencial es la adsorción de impurezas como el glicerol en las placas del condensador utilizado como sensor. Esta película limita la movilidad de iones cerca de la interfaz de placa de biodiésel/acero, lo que resulta en una resistencia creciente del biodiésel.

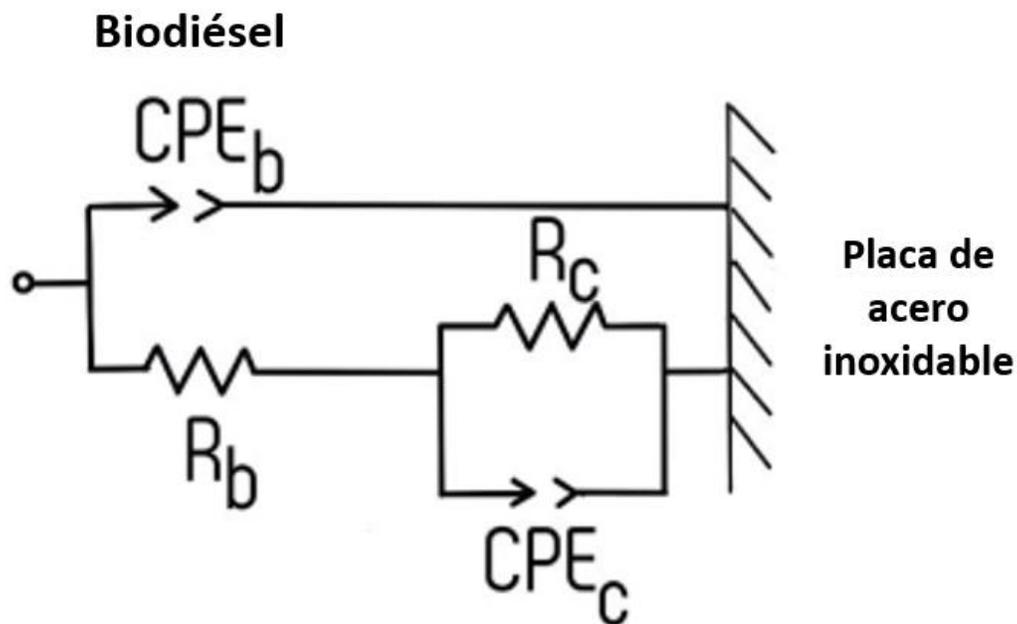


Figura 19. Circuito equivalente utilizado para modelar los resultados del EIS que describen el comportamiento de la impedancia del biodiésel durante la decantación.

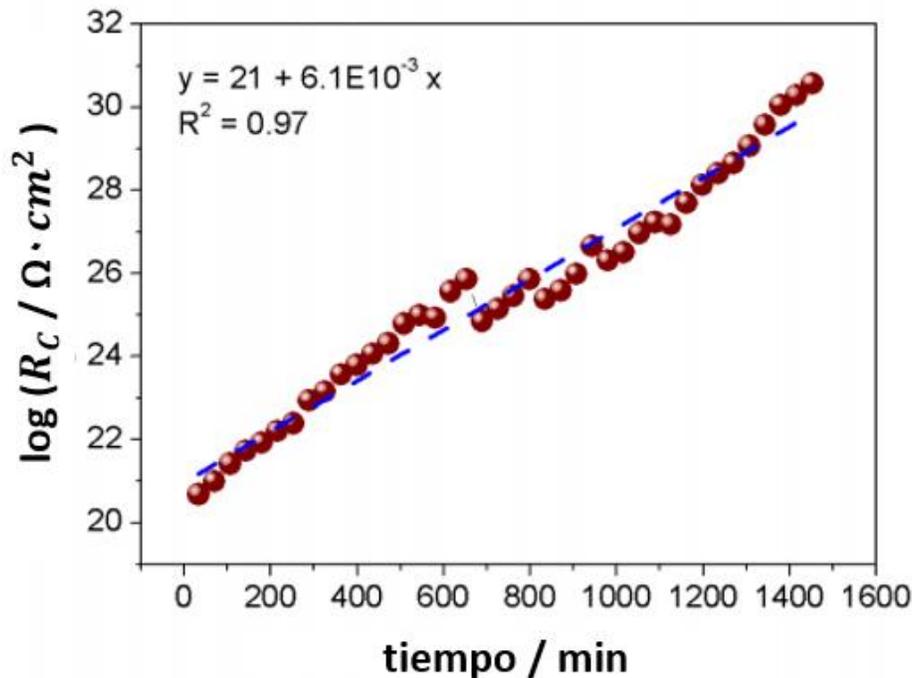


Figura 20. Variación de la resistencia de contacto (R_c) con el tiempo de decantación.

R_b es el parámetro más interesante, porque su variación proporciona una indicación de la calidad del biodiésel [30]. El comportamiento típico de R_b en función del tiempo se presenta en la Figura 21 se observó en todas las mediciones un aumento de la resistencia al biodiésel hasta un máximo (pico) en el rango de 7.5 a 8.0 $M\Omega \cdot cm^2$. Este valor concuerda con el valor de resistencia inicial informada para un biodiésel crudo justo después del proceso de transesterificación y sin ningún proceso de purificación [30]. El tiempo promedio para alcanzar el valor máximo de R_b se encontró en 4h 14min \pm 1h 11min. El pico en el valor de la resistencia del biodiésel en función del tiempo se puede explicar en términos del comportamiento del glicerol durante su sedimentación en biodiésel, como ya ha sido reportado previamente [26]. Según los autores, durante la sedimentación hay gotitas de glicerol que se mueven hacia abajo y pequeñas gotitas que se mueven hacia arriba. El comportamiento de resistencia del biodiésel observado en las pruebas confirma la competencia entre dos componentes del flujo. Al comienzo del proceso de decantación, el aumento observado en la resistencia indica que el principal componente del flujo son las gotas que se mueven hacia abajo, arrastrando las impurezas y eliminando los portadores

de carga del volumen del biodiésel. Sin embargo, después de aproximadamente cuatro horas, la mayor parte del glicerol y las impurezas se encuentran en el fondo del recipiente, y las especies cargadas disueltas en agua o metanol se ven obligadas a fluir hacia arriba debido a que el biodiésel se desplaza del fondo, lo que reduce la resistencia. El aumento de especies cargadas en la mayor parte del biodiésel continúa aumentando hasta que se alcanza un nuevo estado de equilibrio.

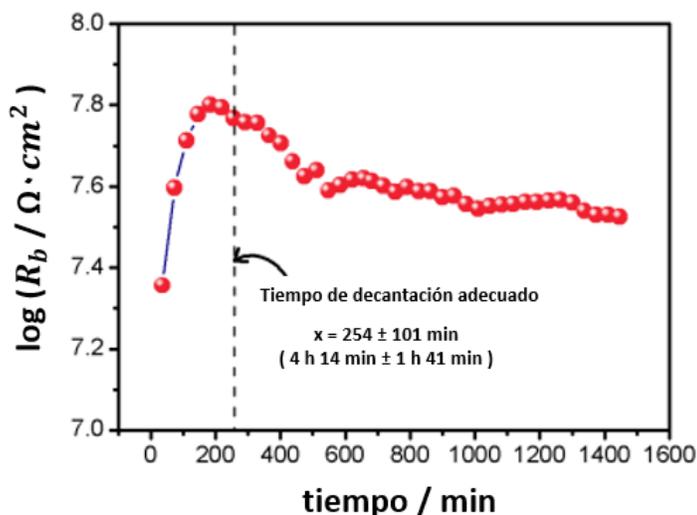


Figura 21. Resistencia del biodiésel (R_b) en función del tiempo de decantación mostrando un pico máximo. El tiempo de decantación adecuado se determina promediando el tiempo correspondiente al pico de cada prueba de impedancia y se indica con la línea vertical punteada.

Los portadores de carga juegan un papel relevante en la purificación del biodiésel porque están asociados con impurezas indeseables disociadas. La impedancia medida con el sensor propuesto representa una cuantificación indirecta del contenido de impurezas. Aunque se requieren más estudios con diferentes materias primas, se espera que el sensor sea útil para monitorear el proceso de decantación de glicerol independientemente de la materia prima utilizada para producir el biodiésel, ya que el sensor solo detecta la presencia de portadores de carga. Por otro lado, aunque el sensor tiene un costo despreciable (básicamente dos placas de acero inoxidable de 7 cm²), todo el sistema de medida puede resultar caro debido al dispositivo comercial que se utiliza para la medición de EIS. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el desarrollo progresivo de los componentes electrónicos y el uso de plataformas de hardware/software de

código abierto como Arduino han permitido la fabricación exitosa de sistemas de medición electroquímica que incluyen un potencióstato [60], un microscopio electroquímico de barrido [61] o un dispositivo de medición de impedancia [62, 63] con un costo estimado en el rango de 100 a 200 dólares [60, 61]. Esta drástica reducción de costos en dispositivos electroquímicos personalizados podría extenderse para facilitar en un futuro cercano la comercialización del sistema de impedancia en la decantación del biodiésel. Esta capacidad de monitorear el proceso de separación para determinar el tiempo de decantación adecuado podría resultar en una reducción en el tiempo de operación y reducir el agua de lavado requerida en el siguiente paso de purificación lo que representaría un beneficio económico y ambiental.

2.5. Conclusiones

Se prepararon diferentes lotes de biodiésel mediante el proceso de transesterificación utilizando aceite de soya, metanol y KOH. El glicerol formado durante el proceso de transesterificación se eliminó inmediatamente y el biodiésel crudo se dejó decantar por al menos 24 horas y se midió su impedancia cada 30 minutos. De los resultados de la medición de impedancia se tienen las siguientes conclusiones:

- Se forma una película altamente resistiva en la superficie de las placas utilizadas como sensor, lo que limita la movilidad y la transferencia de iones cerca de las superficies de las placas.
- Se demostró que utilizando mediciones de impedancia se puede determinar el tiempo de decantación adecuado.
- Bajo las condiciones de los experimentos antes mencionados, se determinó un tiempo de decantación apropiado de 4 h 14 min \pm 1 h 11 min.

CONCLUSIONES GENERALES

Se lograron introducir dos técnicas innovadoras para el análisis de la determinación de la calidad del biodiésel. Estas fueron validadas también con otros métodos ya conocidos. Ambas técnicas mostraron correlaciones aceptables durante su validación. El análisis termogravimétrico y la espectroscopía de impedancia electroquímica no eran técnicas contempladas y aparentemente no tenían relación alguna en el campo de estudio para el control de la calidad del biodiésel, ya que generalmente son utilizadas en otras determinaciones analíticas. Sin embargo, la estabilidad térmica del biodiésel y sus productos de oxidación, así como la presencia de iones derivados de las impurezas llevaron a la introducción de estas técnicas, en la producción y control de la calidad del biocombustible. Los resultados han sido publicados y aceptados por expertos como técnicas funcionales. Por tanto, se espera que estas aportaciones sean de utilidad e inspiración para la investigación en temas relacionados con el biodiésel.

TRABAJOS A FUTURO

El método de análisis termogravimétrico proporciona una herramienta novedosa en la determinación de la oxidación del biodiésel. Además, la técnica es relativamente sencilla y confiable considerando que la medición de masa y el control de la temperatura se realiza con una precisión aceptable. Con esta metodología es posible estudiar las diversas causas de la oxidación del biodiésel como la componente de la oxidación debida a la luz solar, o por absorción de agua, o envejecimiento por calentamiento o contacto con el aire. Otra aplicación del uso del análisis termogravimétrico es en el desarrollo y selección de antioxidantes.

Por otra parte, el sensor de impedancia sin duda tiene un amplio campo de aplicación en el estudio de absorbentes o métodos novedosos para la purificación del biodiésel. Con el sensor se puede dar seguimiento a la pureza del biodiésel al exponerse a los absorbentes comerciales o naturales. Estos últimos de mayor interés por su costo relativamente bajo comparado con los comerciales. Con una amplia validación este sensor podría ser incorporado a las diversas etapas de purificación. Además, es importante desarrollar instrumental electroquímico portátiles y de bajo costo que aprovechen las nuevas tecnologías para un mejor aprovechamiento en los procesos de calidad del biodiésel u otros productos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Parente, E. J. (2003). *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. pp. 68
2. Bender, M. H. (2000). *Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics*. *Resources, Conservation and Recycling*, 30(1), 49-58
3. Demirbas, A. (2008). *Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*. *Energy conversion and management*, 49(8), 2106-2116.
4. Savaliya, M. L., Dhorajiya, B. D., & Dholakiya, B. Z. (2015). Current trends in separation and purification of fatty acid methyl ester. *Separation & Purification Reviews*, 44(1), 28-40.
5. Yongphet, P., Wang, J., Wang, D., Mulbah, C., Fan, Z., Zhang, W., & Amaral, P. (2021). Optimization of operation conditions for biodiesel preparation from soybean oil using an electric field. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(5), 2041-2051.
6. Fangrui, Ma., & Milford A.h. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1), 1-15.
7. Schober, S., & Mittelbach, M. (2004). The impact of antioxidants on biodiesel oxidation stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 106(6), 382-389.
8. Dwivedi, G., & Sharma, M. P. (2015). Application of Box–Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis. *Fuel*, 145, 256-262.
9. Jain, S., & Sharma, M. P. (2011). Oxidation stability of blends of Jatropha biodiesel with diesel. *Fuel*, 90(10), 3014-3020.
10. Pullen, J., & Saeed, K. (2012). An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5924-5950.
11. Dunn, R. O. (2008). Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for a sustainable economy*, 2(4), 304-318.

- 12.** Dunn, R. O. (2002). Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(9), 915-920.
- 13.** Dwivedi, G., & Sharma, M. P. (2016). Experimental investigation on thermal stability of pongamia biodiesel by thermogravimetric analysis. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 33-38.
- 14.** Fang, H. L., & McCormick, R. L. (2006). *Spectroscopic study of biodiesel degradation pathways* (No. 2006-01-3300). SAE Technical Paper.
- 15.** Furlan, P. Y., Wetzel, P., Johnson, S., Wedin, J., & Och, A. (2010). Investigating the oxidation of biodiesel from used vegetable oil by FTIR spectroscopy: used vegetable oil biodiesel oxidation study by FTIR. *Spectroscopy Letters*, 43(7-8), 580-585.
- 16.** Savi, E. L., Herculano, L. S., Lukasiewicz, G. V., Torquato, A. S., Baesso, M. L., Astrath, N. G., & Malacarne, L. C. (2017). Evaluation of thermo-oxidative stability of biodiesel. *Energy & Fuels*, 31(7), 7132-7137.
- 17.** Ostojčić, M., Brkić, S., Tišma, M., Zelić, B., & Budžaki, S. (2020). Membrane Filtration as an Environmentally Friendly Method for Crude Biodiesel Purification. *Kemija u Industriji*, 69.
- 18.** Shirazi, M. M. A., Kargari, A., Tabatabaei, M., Mostafaeid, B., Akia, M., Barkhi, M., & Shirazi, M. J. A. (2013). Acceleration of biodiesel–glycerol decantation through NaCl-assisted gravitational settling: a strategy to economize biodiesel production. *Bioresource technology*, 134, 401-406.
- 19.** Suthar, K., Dwivedi, A., & Joshipura, M. (2019). A review on separation and purification techniques for biodiesel production with special emphasis on Jatropha oil as a feedstock. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(5), e2361.
- 20.** Tabatabaei, K. M., Sarvari, I., & Kumar, R. (2015). Recent trends in biodiesel production. *Biofuel Research Journal, California*.
- 21.** Nouredin, A., Shirazi, M. M. A., Tofeily, J., Kazemi, P., Motaei, E., Kargari, A., ... & Tabatabaei, M. (2014). Accelerated decantation of biodiesel–glycerol mixtures: Optimization of a critical stage in biodiesel biorefinery. *Separation and Purification Technology*, 132, 272-280.

- 22.** Alamu, O. J., Dehinbo, O., & Sulaiman, A. M. (2010). Production and testing of coconut oil biodiesel fuel and its blend. *Leonardo Journal of Sciences*, *16*, 95-104.
- 23.** Anyanwu, C. N., Mbajiorgu, C. C., Oparaku, O. U., Odigboh, E. U., & Emmanuel, U. N. (2012). A design algorithm for batch stirred tank transesterification reactors. *Energy conversion and management*, *62*, 40-46.
- 24.** Luu, P. D., Truong, H. T., Van Luu, B., Pham, L. N., Imamura, K., Takenaka, N., & Maeda, Y. (2014). Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method. *Bioresource technology*, *173*, 309-316.
- 25.** Ogunwole, O. A. (2015). Production of biodiesel from watermelon (*Citrullus lanatus*) seed oil. *Leonardo J. Sci*, *27*, 63-74.
- 26.** Abeynaike, A., Sederman, A. J., Khan, Y., Johns, M. L., Davidson, J. F., & Mackley, M. R. (2012). The experimental measurement and modelling of sedimentation and creaming for glycerol/biodiesel droplet dispersions. *Chemical engineering science*, *79*, 125-137.
- 27.** Kung, Y., Cheng, T. J., & Chen, R. L. (2013). Impedimetric sensing of the ethanol and water contents in gasohol with a flow-through carbon electrode pair. *Measurement Science and Technology*, *24*(10), 105107.
- 28.** Pereira, T. C., Delfino, J. R., Ferreira, A. A., Barros, F. J. S., Marques, E. P., Zhang, J., & Marques, A. L. (2017). Stainless steel electrodes to determine biodiesel content in petroleum diesel fuel by electrochemical impedance spectroscopy. *Electroanalysis*, *29*(3), 814-820.
- 29.** Delfino, J. R., Pereira, T. C., Viegas, H. D. C., Marques, E. P., Ferreira, A. A. P., Zhang, L., ... & Marques, A. L. B. (2018). A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. *Talanta*, *179*, 753-759.
- 30.** Díaz-Ballote, L., Maldonado, L., Genesca, J., Hoil-Canul, E. R., & Vega-Lizama, T. (2020). Electrochemical impedance: A new alternative to assess the soap removal from biodiesel in the washing process. *Fuel*, *265*, 116880.

- 31.** Tiwari, P., & Garg, S. (2016). Study of reversible kinetic models for alkali-catalyzed *Jatropha curcas* transesterification. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(1), 61-70.
- 32.** Dunn, R. O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1071-1085.
- 33.** 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 Acuicultura. *Avances en Nutrición Acuicola*.
- 34.** Farhoosh, R. (2007). The effect of operational parameters of the Rancimat method on the determination of the oxidative stability measures and shelf-life prediction of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(3), 205-209.
- 35.** Madhavi, D. L., Deshpande, S. S., & Salunkhe, D. K. (1995). *Food antioxidants: Technological: Toxicological and health perspectives*. CRC Press.
- 36.** 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.
- 37.** Vega-Lizama, T., Díaz-Ballote, L., Hernández-Mézquita, E., May-Crespo, F., Castro-Borges, P., Castillo-Atoche, A., ... & Maldonado, L. (2015). Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. *Fuel*, 156, 158-162.
- 38.** Gabbott, P. (Ed.). (2008). *Principles and applications of thermal analysis*. John Wiley & Sons.
- 39.** Ferrero, J. A. C. (2014). *Curso básico de análisis térmico*. Editorial Club Universitario.
- 40.** Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88(1053), 906-924.
- 41.** Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2008). *Principios de análisis instrumental*.
- 42.** Swinehart, D. F. (1962). The beer-lambert law. *Journal of chemical education*, 39(7), 333.

- 43.** Rashid, U., Anwar, F., Jamil, A., & Bhatti, H. N. (2010). Jatropha curcas seed oil as a viable source for biodiesel. *Pakistan Journal of Botany*, 42(1), 575-582.
- 44.** Bannister, C. D., Chuck, C. J., Bounds, M., & Hawley, J. G. (2011). Oxidative stability of biodiesel fuel. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 225(1), 99-114.
- 45.** De Filippis, P., Giavarini, C., Scarsella, M., & Sorrentino, M. (1995). Transesterification processes for vegetable oils: A simple control method of methyl ester content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 72(11), 1399-1404.
- 46.** Oliveira, I. P., Souza, A. F., Lescano, C. H., Caires, A. R. L., & Muzzi, R. M. (2015). Thermal oxidation analysis of forage turnip (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Metzg.) oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(3), 403-408.
- 47.** Usmanov, R. A., Mazanov, S. V., Gabitova, A. R., Miftakhova, L. K., Gumerov, F. M., Musin, R. Z., & Abdulagatov, I. M. (2015). The effect of fatty acid ethyl esters concentration on the kinematic viscosity of biodiesel fuel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(11), 3404-3413.
- 48.** Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- 49.** Cottis, R. A., Turgoose, S., & Neuman, R. (1999). Corrosion testing made easy: Impedance and noise analysis.
- 50.** Ramírez, R. J. L., & Uruchurtu, C. J. (2011). Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica. no. April.
- 51.** Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press.
- 52.** Scully, J. R., & Silverman, D. C. (1993). *Electrochemical impedance: analysis and interpretation* (No. 1188). ASTM International.

- 53.** Saydut, A., Kafadar, A. B., Tonbul, Y., Kaya, C., Aydin, F., & Hamamci, C. (2010). Comparison of the biodiesel quality produced from refined sunflower (*Helianthus annuus* L) oil and waste cooking oil. *Energy exploration & exploitation*, *28*(6), 499-512.
- 54.** Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2007). Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: A study of the material balance. *Bioresource technology*, *98*(9), 1754-1761.
- 55.** Islam, A., Imran, Z., Yasin, T., Gull, N., Khan, S. M., Shafiq, M., ... & Jamil, T. (2015). An investigation of ac impedance and dielectric spectroscopic properties of conducting chitosan-silane crosslinked-poly (vinyl alcohol) blended films. *Materials Research*, *18*, 1256-1263.
- 56.** de Faria, R. A. D., Lins, V. D. F. C., Nappi, G. U., Matencio, T., & Heneine, L. G. D. (2018). Development of an impedimetric immunosensor for specific detection of snake venom. *Bionanoscience*, *8*(4), 988-996.
- 57.** MacDonald, M. A., & Andreas, H. A. (2014). Method for equivalent circuit determination for electrochemical impedance spectroscopy data of protein adsorption on solid surfaces. *Electrochimica Acta*, *129*, 290-299.
- 58.** Lu, P., Kursten, B., & Macdonald, D. D. (2014). Deconvolution of the partial anodic and cathodic processes during the corrosion of carbon steel in concrete pore solution under simulated anoxic conditions. *Electrochimica Acta*, *143*, 312-323.
- 59.** Pulido, Y. F., Blanco, C., Anseán, D., García, V. M., Ferrero, F., & Valledor, M. (2017). Determination of suitable parameters for battery analysis by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Measurement*, *106*, 1-11.
- 60.** Sánchez, C., Dessì, P., Duffy, M., & Lens, P. N. (2020). Microbial electrochemical technologies: Electronic circuitry and characterization tools. *Biosensors and Bioelectronics*, *150*, 111884.
- 61.** Kujawa, M., Motała, S., Gonet, M., Pietrzyk, R., Czechowski, T., & Baranowski, M. (2021). Low-cost, programmable infusion pump with bolus mode for in-vivo imaging. *HardwareX*, *9*, e00194.

62. Grassini, S., Corbellini, S., Parvis, M., Angelini, E. P. M. V., & Zucchi, F. (2018). A simple Arduino-based EIS system for in situ corrosion monitoring of metallic works of art. *Measurement*, *114*, 508-514.

63. Jenkins, D. M., Lee, B. E., Jun, S., Reyes-De-Corcuera, J., & McLamore, E. S. (2019). ABE-Stat, a fully open-source and versatile wireless potentiostat project including electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, *166*(9), B3056.