

# TERMOGRAVIMETRIA Y ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO PARA EL CONTROL DEL RENDIMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE ALQUIL ESTERES

Walter G. Morales<sup>1</sup>, Alfredo Sequeira<sup>1</sup>, Ester Chamorro<sup>1</sup>, Mara Braga<sup>2</sup>, Abilio Sobral<sup>3</sup>, Herminio De Sousa<sup>2</sup>

## RESUMEN:

En este trabajo se preparó zirconia modificada con sulfato de cerio al 5%, se evaluaron sus propiedades texturales y de acidez, y se han comparado bajo las mismas condiciones como catalizadores de las reacciones de esterificación y transesterificación de aceite de semilla de algodón con etanol y metanol.

Las reacciones se llevaron a cabo en reactor batch bajo diferentes condiciones de temperatura de reacción, relación molar aceite:alcohol, cantidad de catalizador y tiempo de reacción, la presión fue autogenerada de 30bar. Los productos de reacción fueron cuantificados por HPLC y posteriormente con análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IRTF).

Se halló que el análisis TGA es muy útil para seguimiento de reacciones de obtención de etil y metil ésteres, ha-

llándose diferencias importantes hasta concentración del 96%, mientras que el IRTF es mucho menos sensible.

**Palabras clave:** biodiesel; IR biodiesel, TGA biodiesel, zirconio; transesterificación; aceite de algodón.

## Introducción

La sustitución de los combustibles de origen fósiles o tradicionales, derivados del petróleo, por otros renovables, representa uno de los grandes retos que, en términos de abastecimiento energético, enfrenta la humanidad actualmente. Una alternativa para reemplazar parcialmente el diésel de petróleo es el biodiesel (Sequeira *et al.* 2011, Medina Ramírez *et al.* 2012).

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al Biodiesel como "el éster monoalquílico de cadena larga de ácidos grasos derivados de recursos reno-

<sup>(1)</sup> Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBIO). Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Resistencia, French 414, C.P. H3500CHJ, Resistencia, Argentina, email: wmoales@fre.utn.edu.ar.

<sup>(2)</sup> Departamento de Engenharia Química, FCTUC, Universidade de Coimbra, Rua Sílvio Lima, Pólo II - Pinhal de Marrocos, 3030-790. Coimbra, Portugal.

<sup>(3)</sup> Departamento de Química - FCTUC Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, Portugal. asobral@ci.uc.pt. Tel. 0054-362-4432928 e-mail: wmoales1471@hotmail.com

vables, como por ejemplo aceites vegetales o grasas animales, para utilizarlos en motores Diésel". El porcentaje de ésteres que debe contener el biodiesel, para llevar tal designación, está establecido en estándares internacionales tanto de la ASTM como en las Normas Europas (EN) las que han sido adoptadas por la legislación en la Argentina y volcadas en la Norma IRAM 6515-1.

El uso de biodiesel, como combustible para un motor de ciclo diésel, presenta un número importante de ventajas respecto del diésel de origen fósil, ampliamente desarrollado en diferentes bibliografías. (Xue *et al.* 2011, Giakoumis *et al.* 2012, Morales *et al.* 2012, Ameya *et al.* 2013, Roy *et al.* 2013).

La síntesis más comúnmente utilizada en la obtención de biodiesel es la reacción de transesterificación, en la cual un triglicérido reacciona con un alcohol de bajo peso molecular, generalmente metanol, en presencia de un catalizador que puede encontrarse en fase homogénea o fase heterogénea, la Figura 1 da un panorama global de la reacción y puede observarse que debido a la naturaleza reversible de la misma y con el fin de conseguir una máxima conversión de triglicéridos a ésteres metí-

cos, es necesario emplear exceso de alcohol para favorecer el equilibrio hacia la formación de ésteres metílicos (biodiesel) y glicerol como coproducto (Morales *et al.* 2008, Naik *et al.* 2010, Sequeira *et al.* 2011).

A medida que la producción y el consumo de biodiesel, como combustible, han aumentado, las posibilidades de adulteración del mismo a través de la mezcla con diésel de petróleo y aceite de partida, también van en aumento. Por otro lado, existe la necesidad de controlar de una forma práctica y con bajo costo el rendimiento de la transesterificación del aceite vegetal en las plantas de proceso. La determinación rápida y confiable del contenido de metilesteres en el biodiesel es un punto muy importante cuando se quiere cumplir con los estándares establecidos a medida que se lo produce, para alcanzar este objetivo diversos autores presentan la posibilidad de recurrir a los métodos de termogravimetría (TGA) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) como alternativas a las cromatografía gaseosas (GC) o la cromatografía líquida de alta performance (HPLC) (Chien *et al.* 2009, Medina Valtierra *et al.* 2011, Tariqa *et al.* 2011).

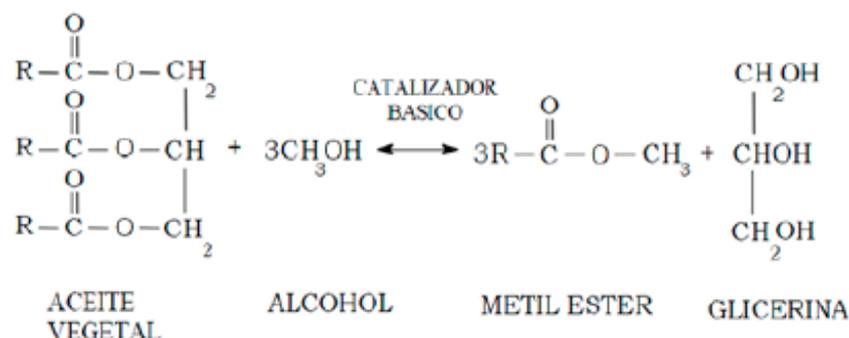


Figura 1: Esquema global de la Reacción de transesterificación.

La termogravimetría (TGA) es un método de análisis térmico en el que se cuantifica la pérdida de masa de los materiales como una función del aumento de la temperatura con velocidad constante de calentamiento, o como una función del tiempo con temperatura constante. En ambos casos las determinaciones se realizan en una atmósfera específica que en general contienen oxígeno o nitrógeno. La técnica TGA puede proporcionar información acerca de los fenómenos físicos, como las transiciones de fase de segundo orden, incluyendo la vaporización, sublimación, absorción, adsorción, y desorción. Del mismo modo, el TGA puede proporcionar información sobre productos químicos incluyendo fenómenos de quimisorción, desolvatación (especialmente deshidratación), descomposición y reacciones sólido-gas (por ejemplo, oxidación o reducción) (Chand *et al.* 2009, Marques da Fonseca *et al.* 2009).

La TGA se utiliza comúnmente para determinar y cuantificar variaciones de materiales seleccionados que presentan ya sea la pérdida o aumento de masa debida a descomposición, oxidación, o la pérdida de sustancias o compuesto volátiles tales como la humedad. Las aplicaciones más comunes de la termogravimetría son:

- La caracterización de materiales mediante el análisis de patrones de descomposición característicos.
- El estudio de los mecanismos de degradación y la cinética de reacción.
- La determinación de contenido orgánico en una muestra determinada.
- La determinación de inorgánicos por

ejemplo, contenido cenizas en una muestra.

Chand *et al.* 2009, quienes han trabajado con biodiesel obtenido a partir de aceite de soja, concluyen que el análisis termogravimétrico (TGA) es un método eficaz, que está dentro de  $\pm 1,5\%$  de error para estimar el porcentaje de biodiesel en mezclas de reacción de transesterificación lo cual fue comparado con resonancia magnética nuclear (NMR), lo cual permite decir, según los autores, que los dos métodos produjeron resultados que resultan muy comparables. Por otro lado con respecto al tiempo requerido para llevar a cabo la caracterización de biodiesel, estos autores, dicen que el análisis TGA es comparable a GC y HPLC. Por otro lado, el análisis TGA no requiere la adición de reactivos o disolventes a la muestra antes del análisis, reduciendo así el costo y la probabilidad de errores a partir de tales fuentes. Sugieren finalmente que el análisis por TGA resulta más simple, conveniente y económico para el seguimiento de la producción de biodiesel.

Existen antecedentes del uso de mediciones de TGA como método para la determinación de la estabilidad térmica y oxidativa del aceite de *Jatropha curcas* y los esteres metílicos obtenidos a partir de éste, utilizando para ello tanto atmósferas de oxígeno como de nitrógeno, sin embargo los resultados obtenidos no se contrastan con IRTF (Mazumdar *et al.* 2012).

Por otro lado la espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF) resulta ser de gran utilidad en química orgánica, dado sobre todo a que esta técnica funciona de manera excelente en la identificación de denominados enlaces covalentes ya que aporta datos sobre los distintos

estados vibracionales de los mismos, su importancia reside en la identificación de determinados grupos funcionales que integran una molécula orgánica para los que se observan bandas características en determinadas regiones del Espectro Infrarrojo, tal como puede observarse en la publicación de Zhang Wei-Bon, 2012.

Este fenómeno de absorción, mediante el cual es posible identificar claramente la "huella digital (*fingerprint*)" de los grupos funcionales involucrados en la transesterificación de aceites vegetales, permite plantearse el hecho de recurrir a esta técnica en el seguimiento de esta reacción, recurriendo a equipos IRTF. Sin embargo en la zona del espectro, de longitudes de onda comprendidas entre 1300-400  $\text{cm}^{-1}$  la asignación de bandas de absorción a determinadas vibraciones moleculares es muy difícil de realizar. Esta dificultad radica en que en esta zona la que se ha mencionado como huella digital característica de cada compuesto, al ocurrir pequeñas diferencias o cambios en la estructura de una molécula orgánica tienen lugar variaciones muy importantes en los máximos de absorción (Oliveira *et al.* 2006, Lima *et al.* 2008, O'Donnell *et al.* 2013).

En el presente trabajo se exponen los resultados obtenidos a partir de la aplicación del análisis de Termogravimetría (TGA) y Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF), evaluados a partir de los resultados obtenidos mediante la aplicación de la Cromatografía Líquida de Alta Performance (HPLC), para el seguimiento de la reacción de transesterificación de aceite de algodón destinado a la obtención de ésteres etílicos y metílicos recurriendo a la zirconia sulfatada como catalizador. El objetivo de este trabajo es con-

tribuir con la aplicación de métodos analíticos sencillos, rápidos y confiables destinados a cubrir la existente necesidad de controlar de una forma práctica y con bajo costo el rendimiento de la transesterificación del aceite vegetal en las plantas de proceso.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Elaboración del catalizador:*

El catalizador de zirconia sulfatada se obtiene a partir del hidróxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ), al que se impregna con 10 ml de solución al 0,5 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácidosulfúrico) por gramo de sólido, durante 2 horas a fin de sulfatarlo e inmediatamente se seca durante 12 horas a 100°C y finalmente se calcina a 600°C durante 3 horas. Este procedimiento, al igual que la caracterización del catalizador y una discusión más profunda sobre el mismo se realiza con más detalles en trabajos previos (Morales *et al.*, 2012).

### *Transesterificación de Aceite de Algodón:*

La síntesis de metil ésteres (ME) de ácidos grasos de aceite crudo de semilla de algodón empleando el catalizador sintetizado fue realizada en un reactor batch de alta presión (HPR-Series High Pressure Chemical Reactor), provisto de un sistema electrónico de control de agitación. El aceite de algodón, el alcohol metílico y el catalizador se colocaron en el reactor, luego se cerró herméticamente el mismo y se dio inicio a la agitación y calentamiento.

La mezcla de reacción fue agitada a 650 rpm para incrementar la dispersión de los reactivos ya que los mismos no son miscibles a las temperaturas de trabajo. El calentamiento se realiza a través de un hor-

no que envuelve al reactor, este último está provisto de dos sondas de temperatura, una ubicada en el horno y otra en el reactor.

Las reacciones se realizaron a presión autogenerada, utilizando metanol y etanol como alcohol para las transesterificación, en todos los casos se utilizó 50 gramos de aceite, el cual se toma como base para el cálculo de la cantidad de catalizador. El catalizador se utilizó en forma de polvo fino (tamaño de partícula 0,1 mm) con cantidades variables de 1, 2, 5 y 10% respecto a la masa de aceite.

Las condiciones de reacción para los diferentes ensayos incluyen: relaciones molares aceite/alcohol que van de 1/10 a 1/40, el tiempo de reacción también fue una variable analizada, tomando este valores de 1, 2 y 4 horas, por último se estudió el efecto de la temperatura, realizando reacciones a 100, 150 y 200°C.

Finalmente el rendimiento relativo se expresó como porcentaje de metil ésteres (ME). Todos los ensayos fueron realizados por duplicado y las características de los mismos se resumen en la Tabla 1.

Reacción N°	Alcohol	Catalizador (%)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Relación aceite:alcohol	Rendimiento (%)
R01	Etanol	0.5	200	4	1:30	96,95
R02	Etanol	1	200	4	1:30	98,40
R03	Etanol	2.5	200	4	1:30	98,33
R04	Etanol	10	200	4	1:30	98,01
R05	Etanol	1	100	4	1:30	17,12
R06	Etanol	1	150	4	1:30	62,77
R02	Etanol	1	200	4	1:30	98,40
R07	Etanol	1	200	1	1:30	79,02
R08	Etanol	1	200	2	1:30	83,85
R02	Etanol	1	200	4	1:30	98,40
R09	Etanol	1	200	4	1:10	96,74
R10	Etanol	1	200	4	1:20	97,98
R02	Etanol	1	200	4	1:30	98,40
R11	Metanol	1	100	4	1:30	52,16
R12	Metanol	1	150	4	1:30	68,60
R13	Metanol	1	200	4	1:30	93,66
R14	Metanol	1	200	4	1:40	94,97
R15	Metanol	1	200	4	1:20	83,21

Tabla 1: esquema global de las reacciones desarrolladas y Resultados.

El catalizador fue separado del producto de reacción por centrifugación a 4000 rpm durante 10 minutos en tubo de centrifuga, observando dos fases, una superior líquida y una inferior sólida conteniendo el catalizador. Posteriormente, de la fase líquida sobrenadante se evaporó el metanol calentando la fase a 60°C y se determinó el grado de conversión por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

Este procedimiento, al igual que la caracterización del catalizador y una discusión más profunda sobre el mismo se realiza en el trabajo de Morales *et al.* 2012a.

#### Cuantificación del grado de conversión:

Para la cuantificación del contenido de

metil ésteres y triglicéridos presentes en la mezcla de reacción se utilizó un equipo HPLC (WellChrom Maxi-Star k-1001, Knauer, Germany). Los análisis fueron realizados en una columna Eurospher column 100-5C18 (250x4 mm d.i., 5 mm, Germany) equipado con una pre columna, acoplado a un detector UV (WellChrom k-2500, Knauer, Germany). Las mediciones se realizaron a 205 nm, el caudal fue de 1 ml/min. La temperatura de la columna fue de 40°C, la constitución de la fase móvil fue: solvente A (agua), solvente B (acetonitrilo) y solvente C (2-propanol-hexano 5:4, v/v). Fue empleado un gradiente ternario de 25 min con dos gradientes lineales: 30% A + 70% B a 0 min, 100% B en 10 min, 50% B + 50% C en 20 min, seguida de una elución isocrática con 50% B + 50% C para los últimos 5 minutos. Para cada análisis fue realizado un tratamiento de equilibrio de 40 minutos, antes de la inyección. Todas las muestras fueron analizadas por duplicado.

#### *Análisis termo gravimétrico (TGA):*

Los estudios de análisis térmico diferencial simultáneo (SDT) se realizaron utilizando un calorímetro (Q600 modelo TA Instruments). Las muestras se equilibraron a 25°C, y los análisis se llevaron a cabo usando una velocidad de calentamiento de 10°C/min (hasta 600°C), la velocidad de flujo de nitrógeno fue de 100 ml/min. Los pesos de las muestras fueron de alrededor de 8 mg, usando un contenedor de alúmina. Todas las mediciones se realizaron por duplicado.

#### *Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF):*

Las mediciones correspondientes al Espectro de Infrarrojo con Transforma-

da de Fourier se realizaron en un espectrómetro JASCO FT/IR-5300 a temperatura ambiente; cada espectro se obtuvo en un intervalo de absorbancia entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ , con 16 *scan numbers* y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Todas las mediciones se hicieron por duplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Análisis Termogravimétrico (TGA):*

A través del estudio de análisis térmico diferencial simultáneo (SDT) se investigó el comportamiento de la degradación térmica de los productos de reacción y las características de descomposición, el análisis de TG, y DTG se realizó bajo atmósfera de nitrógeno y velocidad de calentamiento 10°C/min. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta los 600°C.

Del análisis de las Figuras 2 se puede concluir que las curvas se superponen entre sí hasta antes de los 150°C, alrededor de los 160°C presentan solo una ligera diferencia y a temperaturas mayores se comportan de manera diferente. Las curvas correspondientes a las R05 y R11 presentan un comportamiento diferente a todas las demás coincidiendo ambas con reacciones a baja temperatura y consecuentemente baja conversión. Podemos observar que ambas curvas, cuya reacción se realizó a temperatura de reacción de 100°C presentan una inmediata pero pequeña pérdida de peso inicial, que luego se mantiene hasta los 370°C aproximadamente, lo cual denota algún proceso de secado (algunos compuestos con menos punto de ebullición se evaporaron rápidamente) y luego quedaron los de mayor peso molecular y punto de ebullición (mono, di y triglicéridos), en

concordancia con la baja conversión a metil ésteres, de menor punto de ebullición.

Las curvas de reacción R07, R08 y R15, con conversiones de aproximadamente del 80%, realizadas a temperatura de reacción de 200°C y durante un tiempo de 1 h la primera (menor conversión, mayor salto) y 2 hs las otras dos, muestran una descomposición multietapas con intermedios relativamente estables. Según los autores Priyanka Chand y colaboradores, se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría de la reacción.

Las reacciones R06 y R12 (conversiones de 60 – 70%), de menor conversiones que las anteriores, muestran un salto mayor entre las temperaturas de 270°C y 450°C, esto se puede deber a las cantidades de aceite presentes en las muestras (mayor cantidad de aceite, mayor es el salto) y las variaciones

entre las condiciones de reacción. También indican una descomposición multietapas, pero los productos intermedios no son estables, poca información se podría obtener de la estequiometría de la reacción.

Las demás curvas, correspondientes a conversiones mayores de 95%, sin saltos, solo presentan una disminución abrupta de peso a partir de los 250-270°C que correspondería a la descomposición de las moléculas de metil o etil ésteres.

Una observación importante fue la determinación del punto de ebullición de los etil ésteres provenientes de triglicéridos de aceite de semilla de algodón, que fue de 230°C, mientras que los metil ésteres fue de 210°C (Goodrum *et al.* 2002), esta determinación fue realizada a través del trazado de tangente de los cambios de velocidad de pérdida de masa.

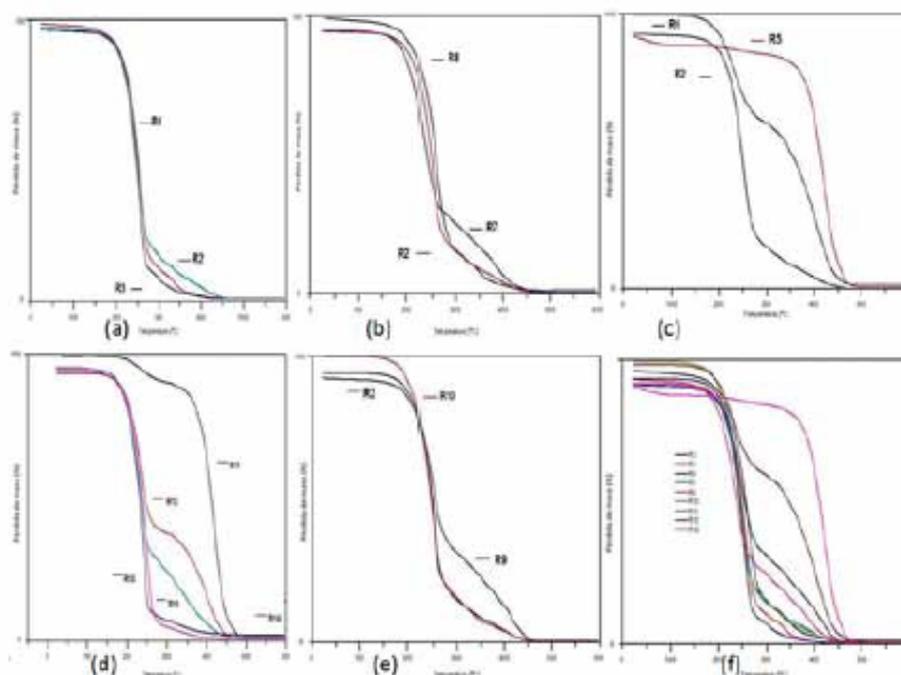


Figura 2: Curvas correspondientes al análisis TGA a- b- c-d.

*Análisis Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF):*

El biodiesel lo mismo que el aceite vegetal absorbe en la región de  $2850\text{ cm}^{-1}$  -  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de vibración de  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ . A medida que los triglicéridos presentes en el aceite se transformen en ésteres metílicos cuando el reactivo es metanol, los grupos  $-\text{CH}_3$  aumentan en el biodiesel, compuesto principalmente de alquilésteres de ácidos grasos y por consiguiente la intensidad del pico en  $\sim 2929\text{ cm}^{-1}$  también aumenta. Por otro lado, los picos entre  $1170\text{ cm}^{-1}$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la banda de vibración asimétrica de los enlaces O-C-C. Estos enlaces están presentes en los triglicéridos que tienden a disminuir al romperse los enlaces C-C (unión de la cadena carbonada con el glicerol) para dar como resultado tres ésteres metílicos por cada triglicérido, producto que ha perdido los grupos O-C-C. Solo en el caso de que se use un alcohol con un número mayor de átomos de carbono, se conserva el número de estos grupos.

Para analizar las muestras de productos de las reacciones por la técnica de espectroscopia IRTF, Figura N° 3, los gráficos se separaron en regiones para su mejor análisis y entendimiento, las regiones definidas fueron **R1** que va de  $750$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , **R2** de  $1000$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , **R3** de  $1500$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$  y por último **R4** de  $2500\text{ cm}^{-1}$  en adelante. Se puede observar que existe una gran similitud en la posición de los picos obtenidos, lo que indica la presencia de los mismos grupos funcionales característicos tanto del aceite como del biodiesel, siendo la única y mayor diferencia, la intensidad de los picos.

En la Figura N°3 se presentan para su

observación solo las reacciones con diferencias marcadas de conversión, por un lado la reacción R05 con 17,12% de rendimiento y por otra parte la reacción con rendimiento intermedios R07, y por último una de rendimiento alto como la R02.

En la región **R1** se observó la extensión de las bandas alrededor de los  $600$ - $1000\text{ cm}^{-1}$  que muestra la existencia de enlaces C-H fuera del plano, la intensidad de las mismas depende de las proporciones de mezcla existente en cada reacción, denotándose la pre-sencia de aceite en la reacción R05.

En la región **R2** se observan las bandas características de enlaces O-C y C-C; estos enlaces que están presentes en los triglicéridos tienden a disminuir al romperse los enlaces C-C que aparecen a  $1470\text{ cm}^{-1}$  para dar como resultados los ésteres metílicos que conforman al biodiesel. Se espera que estas bandas de enlaces O-C estén entre  $1175$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ . La absorbancia a  $1376\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de los enlaces C-H. También en esta región es notoria la diferencia entre la reacción con bajo y alto rendimiento R05 y R02.

Las curvas correspondientes a la reacción R05 presentan una elevada concordancia con los espectros de mono y diglicéridos. Se puede observar la presencia de la banda correspondiente al OH en la región **R4**, hacia los  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

Dado que el Biodiesel es principalmente un éster monoalquílico, en la región **R3** el intenso enlace C=O muestra que la banda del éster metílico y etílico se extiende y aparece a  $1743\text{ cm}^{-1}$ , a diferencia de los triglicéridos que aparecen aproximadamente antes.

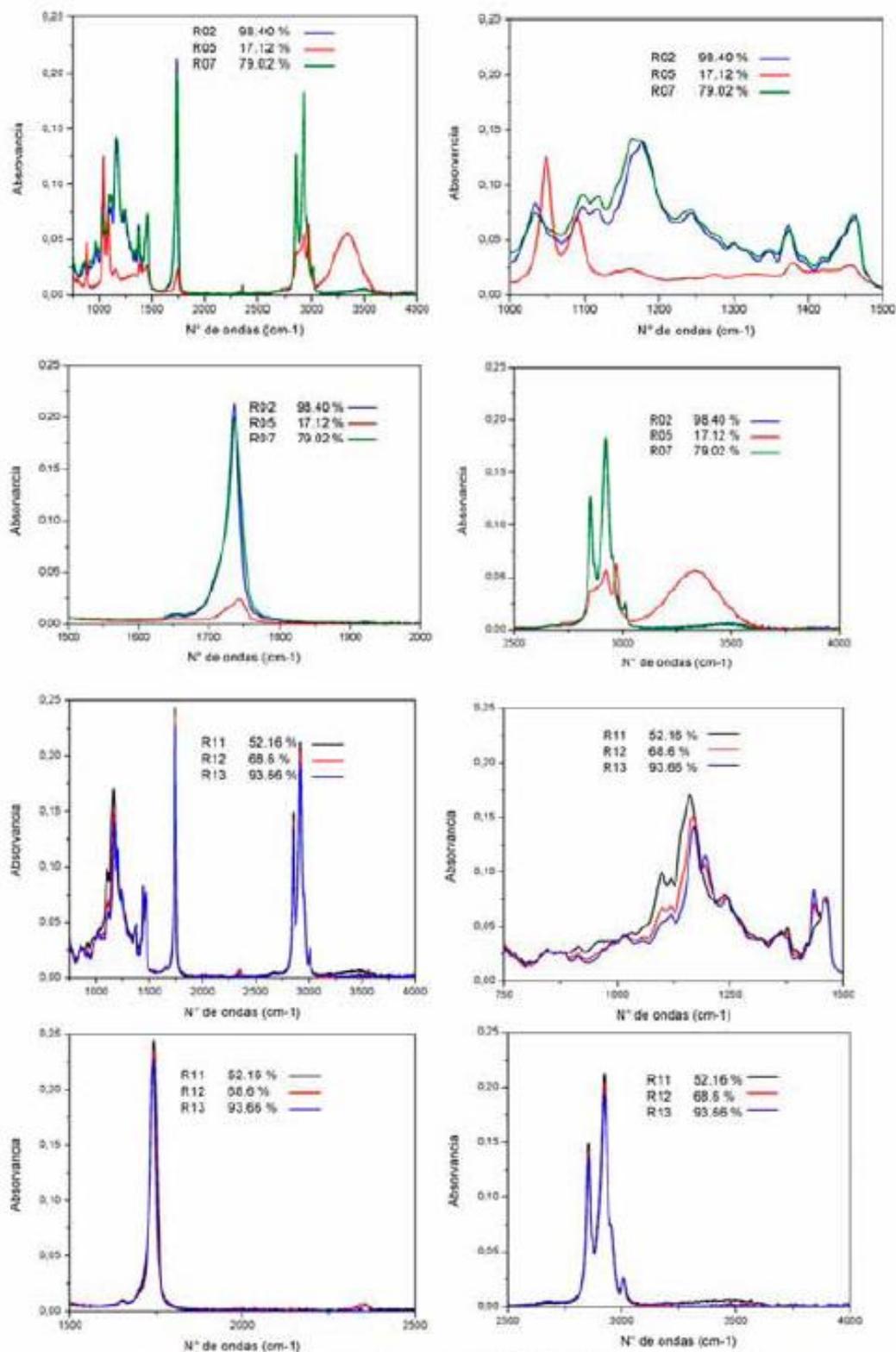


Figura 3: Espectros infrarrojos de las diferentes reacciones.

Por último en la región R4, se puede observar la presencia de hidrogeno alifático a bandas a 2929 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  indicando que los principales componentes del biodiesel son largas cadenas carbonadas.

## CONCLUSIONES

Con objeto de obtener biodiesel se realizaron y analizaron los productos de reacción de aceite de semilla de algodón y catalizador heterogéneo zirconia sulfatada, variando la concentración del mismo, además de la temperatura y tiempo de reacción, la relación aceite:alcohol y el tipo de alcohol. El rendimiento de las reacciones fue cuantificado a través de cromatografía líquida de alta presión. Luego las muestras fueron analizadas utilizando técnicas de análisis termogravimétrico y espectroscopia de infrarrojo, esto último con el objetivo de relacionar calidad y rendimiento de reacción.

Del análisis de las curvas de TGA se pudo observar claramente la diferencia que existe entre las curvas que poseen mezcla de triglicéridos y metil o etil ésteres de

aquellas donde el porcentaje de alquil ésteres es superior al 96%. En estos casos, rendimientos superiores al 96% las curvas de TGA se solapan perfectamente, por lo tanto se puede concluir que es un método de análisis que puede identificar presencia de mezclas de aceite y alquil ésteres.

En cuanto al análisis por espectroscopia IRTF, puede observarse que la diferenciación, y sobre todo la cuantificación es mucho más complicada, ya que ambos compuestos poseen los mismos grupos funcionales, encontrándose la diferencia en la intensidad de los picos y un corrimiento de la banda en la zona alrededor de 1743  $\text{cm}^{-1}$ , banda correspondiente al grupo C=O, dado el entorno diferente se observa un corrimiento del mismo. La técnica es útil cuando hay grandes diferencias en rendimientos de reacción, superior al 70%.

## AGRADECIMIENTOS

Erasmus Mundus Lote 16, por la beca doctoral PhD Sandwich en la Universidad de Coímbra, Portugal.

## Referencias

- Ameya V. M., Sanjay T. S., "Production of Palm fatty acid distillate biodiesel and effects of its blends on performance of single cylinder diesel engine", *Procedia Engineering*, 64, 1485-1494, (2013).
- Chien Y. C., Lu M., Chai M., Boreo F. J., "Characterization of biodiesel and biodiesel particulate matter by TG, TG-MS, and FTIR", *Energy & Fuels*, 23, 202-206, (2009).
- Chand P., Reddy Ch. V., Verkade J. G., Wang T., Grewell D., "Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil", *Energy & Fuels*, 23, 989-992, (2009).
- Giakoumis E. G., Rakopoulos C. D., Dimaratos A. M., Rakopoulos D. C., "Exhaust emissions of diesel engines operating under transient conditions with biodiesel fuel blends", *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 691-715, (2012).
- Goodrum J. W., "Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow", *Biomass and Bioenergy*, 22, 205-211, (2002).
- Lima S. M., Izida T., Figueiredo M. S., Andrade L. H. C., Del Rêv P. V., Jorge N., Buba E., Aristone F., "Analysis of biodiesel and frying vegetable oils by means of FTIR photoacoustic spectroscopy", *The European Physical Journal Special Topics*, 153, 535,

- (2008).
- Marques da Fonseca M., Yoshida M. I., "Análise térmica do óleo de linhaça natural e oxidado", *VÉRTICES*, Campos dos Goytacazes/RJ, 11, 61-75, (2009).
- Mazumdar P., Borugadda V. B., Goud V. V., Sahoo L., "Physico-chemical characteristics of *Jatropha curcas* L. of North East India for exploration of biodiesel", *Biomass and Bioenergy*, 46, 546-554, (2012).
- Medina Ramírez I. E., Chávez Vela N. A. y Jáuregui Rincón J., "Biodiesel, a renewable fuel", *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguas Calientes*, 55, 62-70, (2012).
- Medina Valtierra J., Camarillo Martínez G., Ramírez-Ortiz J., "Método para monitorear el rendimiento y contenido de metil-ésteres en el biodiesel usando la espectroscopia vibracional IR", *Acta Universitaria*, 21, 27-32, (2011).
- Morales W. G., Sequeira A., Chamorro E., Braga M., Sobral A., De Sousa H. y Herrero E. R., "Catálisis heterogénea en la obtención de biodiesel", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 16, 09.15, (2012).
- Morales, W.G., Polich, N. L., Sequeira, A. F., Chamorro, E. R., Herrero, E., "Biodiesel de aceite de semilla de algodón. Propiedades y formación de precipitados a bajas temperaturas. Performance en motores diésel", *Universidad Tecnológica Nacional en el Nordeste Argentino. Investigación y Desarrollo en la Facultad Regional Resistencia*, 45-51, (2012).
- Morales, W. Dagnino, P. Sequeira, A. Díaz, A. Chamorro, E., "Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 12, 6. 95, (2008).
- Naik S.N., Goud V. V., Rout P. K. y Dalaib A. K., "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 578, (2010).
- Oliveira J. S., Montalvao R., Daher L., Suarez P. A. Z., Rubim J. C., "Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies", *Talanta*, 69, 1278-1284, (2006).
- O'Donnell S., Demshemino I., Yahaya M., Nwadike I., Okoro L., "A review on the Spectroscopic Analyses of Biodiesel", *European International Journal of Science and Technology*, 7, 137-146, (2013).
- Roy M. M., Wang W., Bujold J., "Biodiesel production and comparison of emissions of a DI diesel engine fueled by biodiesel-diesel and canola oil-diesel blends at high idling operations", *Applied Energy*, 106, 198-208, (2013).
- Sequeira A., Polich N., Morales W., Chamorro E., "Primeros pasos en la obtención de biodiesel utilizando un reactor continuo de construcción sencilla", *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 15, 09.47, (2011).
- Tariqa M., Alia S., Ahmadb F., Ahmadd M., Zafard M., Khalidc N., Khan M. A., "Identification, FT-IR, NMR (1H and 13C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil", *Fuel Processing Technology*, 92, 336-341, (2011).
- Xue J., Grift T. E. y Hansen A. C., "Effect of biodiesel on engine performances and emissions", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1098-1116, (2011).
- Zhang Wei-Bon., "Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 6048-6058, (2012).