

Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiésel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices

Study of the oxidative stability of palm oil biodiesel in contact with automotive metallic and polymeric materials

Ernesto C. Zuleta *, Luis A. Rios*, Jorge A. Calderón** §

* *Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Sede de Investigación Universitaria, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.*

** *Grupo Corrosión y Protección, Sede de Investigación Universitaria, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.*

§ *eczuletas@gmail.com, larios@udea.edu.co, jacalder@udea.edu.co*

(Recibido: Noviembre 8 de 2011- Aceptado: Noviembre 19 de 2012)

Resumen

En el presente trabajo se evaluó la estabilidad oxidativa del biodiésel de palma africana bajo condiciones de almacenamiento prolongado, y en presencia de materiales metálicos y poliméricos que se encuentran tanto en los sistemas de almacenamiento y transporte de combustible, así como en los automotores. La estabilidad se evaluó mediante el tiempo de inducción, el índice de acidez y el índice de peróxido. Los dos primeros parámetros son regulados por las normas nacionales e internacionales que rigen la calidad del biodiésel. Al final de los 360 días de evaluación, se encontró que el biodiésel expuesto a cobre presenta el mayor cambio en los parámetros evaluados. A los 20 días de almacenamiento, el biodiésel expuesto a cobre presentó un tiempo de inducción de 2.63 horas, muy por debajo del valor para los biodiésel expuesto a los otros materiales (18 horas en promedio) y del valor límite requerido por las normas internacionales (3 horas en EEUU y 6 horas en Colombia y la Unión Europea).

Palabras clave: *Autopartes, Autoxidación, Biodiésel de palma, Rancimat*

Abstract

In the present study, the oxidative stability of palm oil biodiesel was evaluated under prolonged storage conditions, and in the presence of metallic and polymeric materials which are common both in storage and transportation of fuel, as well as motor vehicles. The stability was evaluated through the induction time, the acid value and the peroxide value. The first two parameters are regulated by national and international standards which regulate the quality of biodiesel. At the end of the 360 days of evaluation, it was found that the biodiesel exposed to copper had the greatest change in the parameters. At 20 days of storage, the biodiesel with copper presented an induction time of 2.63 hours, well below the biodiesel exposed to other materials (18 hours on average) and also below the limit value required by international standards (3 hours in the U.S. and 6 hours in Colombia and the European Union).

Keywords: *Automotive parts, Acid value, Oxidative stability, Palm biodiesel, Peroxide value, Rancimat*

1. Introducción

La autooxidación de los lípidos es un proceso investigado en diversos campos de las ciencias naturales, debido a que afecta sistemas biológicos, químicos y alimentarios. En la producción de biodiésel, la autooxidación es un fenómeno crítico que afecta su calidad. La autooxidación es un proceso complejo, pero que básicamente involucra las etapas de iniciación, propagación y terminación (Figura 1).

En la etapa de iniciación un radical libre ataca al lípido, abstrayendo un hidrógeno alilo, y generando un radical alilo (R^\bullet). El iniciador es un radical libre, generalmente producido por la descomposición de un hidroperóxido presente en la grasa que a su vez, es producido por fotooxidación, altas temperaturas o la presencia de iones metálicos en el medio lipídico. La autooxidación se caracteriza por un periodo de inducción, en el cual la concentración de radicales libres aumenta hasta que las etapas de propagación autocatalíticas se vuelven dominantes; en esta etapa hay pequeños incrementos de los productos de la oxidación, Scrimgeour (2005).

La etapa de propagación, consta de dos pasos; en el primero, el radical alilo (R^\bullet) reacciona con el oxígeno molecular produciendo radicales peróxido (ROO^\bullet). En el segundo, el radical peróxido abstrae otro hidrógeno alilo produciendo un peróxido alilo y un nuevo radical alilo; este radical alilo reacciona nuevamente con oxígeno molecular, originándose así una reacción en cadena. Debido a que el segundo paso es más lento, éste es el paso dominante de esta etapa.

En la etapa de terminación se dan reacciones que remueven los radicales formados en las etapas

anteriores. Las reacciones que principalmente se desarrollan son de recombinación entre los radicales, para formar monómeros y polímeros, y rompimiento de los radicales a sustancias no radicales. Entre los productos de reacción se tienen alcoholes, cetonas, éteres, alcanos y aldehídos, Schaich (2005). La abstracción del hidrógeno por el radical libre se da generalmente en el hidrógeno alilo, donde la energía de enlace con el carbono es baja.

A medida que un biodiésel se oxida, se originan una serie de cambios de sus propiedades. Propiedades como el índice de acidez, el índice de peróxido, y la viscosidad aumentan, mientras que el índice de yodo y el contenido de metilésteres disminuye, Knothe (2007). Todos estos cambios afectan la calidad del biodiésel, convirtiendo a la oxidación en un fenómeno de gran importancia y estudio en lo concerniente a la tecnología del biodiésel.

Pruebas como índice de acidez (McCormick & Westbrook, 2009; Leung et al., 2006; Canakci et al., 1999; McCormick et al., 2007; Bouaid et al., 2007), índice de yodo (Lin & Chiu, 2009; Bouaid et al., 2007), índice de peróxido (Das et al., 2009; McCormick & Westbrook, 2009; Canakci et al., 1999; Mittelbach & Gangl, 2001), prueba del ácido tiobarbitúrico (Lin, C. et al., 2006), evalúan la formación de sustancias que se forman por la degradación del biodiésel (productos primarios o secundarios de la reacción). Estas pruebas han sido adaptadas de las usadas en la industria de alimentos para las grasas y los aceites.

El índice de estabilidad oxidativa, es un método que mide la formación de ácidos volátiles por el monitoreo del cambio de la conductividad eléctrica de un recipiente con agua, cuando los productos de oxidación del biodiésel (o un lípido

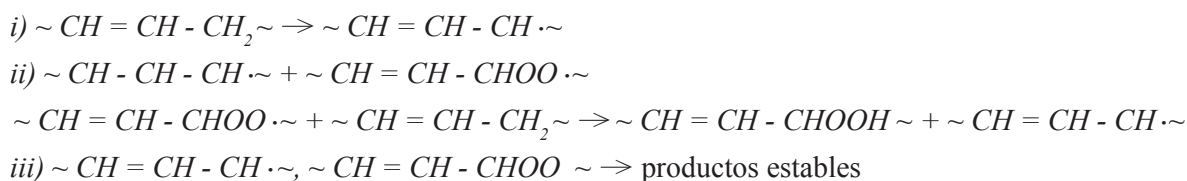


Figura 1. Etapas que comprenden el mecanismo de autooxidación: i) iniciación, ii) propagación y iii) terminación.

en general) pasan a través de éste (Mittelbach & Gangl, 2001). El índice de estabilidad oxidativa es definido como el punto de máximo cambio de la velocidad de oxidación, atribuido al incremento de la conductividad (Shahidid & Zhong, 2005). Este índice es uno de los más importantes en la evaluación de la oxidación del biodiésel; muchos trabajos reportan la utilización del índice de estabilidad oxidativa para la medida de la oxidación del biodiésel (Knothe, 2002; Knothe, 2007; Dunn, 2005a; Russin et al., 2003; Mittelbach & Gangl, 2001; Mittelbach & Schober, 2003; Wang et al., 2010; Liang et al., 2006; Tang et al., 2008; Dunn, 2005b; Läubli & Bruttel, 1986; Knothe & Dunn, 2003; Knothe, 2005; Moser, 2009b; Lin & Chiu, 2010; Moser, 2009a).

El presente trabajo tiene como principal objetivo evaluar la estabilidad oxidativa del biodiésel de aceite de palma africana bajo condiciones de almacenamiento prolongado, y en presencia de materiales metálicos y poliméricos. Los materiales seleccionados se encuentran comúnmente en los automotores y en los sistemas de almacenamiento y transporte de combustible.

2. Metodología

2.1 Materiales

Se adquirió biodiésel de aceite de palma de una empresa productora nacional, y se le realizaron pruebas de índice de acidez, índice de peróxido, porcentaje de metil éster, humedad y tiempo de inducción, según las normas nacionales e internacionales que regulan estos parámetros. Se adquirieron probetas de 10 x 40 x 1 mm de materiales metálicos y poliméricos de acero al carbono, acero inoxidable, aluminio, cobre, estaño, poliamida 66, poliamida 6 con 30 % de fibra de vidrio, polietileno de alta densidad con flúor y polioximetileno. Estas probetas fueron pulidas con lijas número 100, 240, 300, 400 y 600 con el fin de exponer la superficie del material.

2.2 Evaluación del índice de acidez, índice de peróxido y estabilidad oxidativa

El índice de acidez (IA) y el índice de peróxido (IP) se evaluaron por titulación, con la ayuda de un titulador automático 848 Titrino Plus (Metrohm). El contenido de metil ésteres se determinó mediante cromatografía gaseosa siguiendo la norma EN 14103 (CEN, 2003a). Se utilizó un equipo de cromatografía gaseosa (Agilent 7890A) con una columna capilar (Agilent J&W HP-Innowax), un detector de ionización de llama (FID), y utilizando tetradecano ($C_{14}H_{30}$) como estándar interno. El tiempo de inducción (TI) del biodiésel de aceite de palma se evaluó en un equipo 873 Biodiésel Rancimat® (Metrohm®), siguiendo la norma EN 14112 (CEN, 2003b).

2.3 Pruebas de oxidación del biodiésel

El biodiésel de aceite de palma se expuso a oxidación en presencia de materiales metálicos y poliméricos. Este ensayo se realizó en botellas de vidrio ámbar de un litro (9 cm de diámetro y 24 cm de altura aproximadamente), que contenían aproximadamente 870 gr el biocombustible hasta una altura de 18 cm desde el fondo de la botella con el fin de dejar un espacio de cabeza. Las probetas de los materiales se sumergieron totalmente en él biodiésel. Las muestras se expusieron al aire mediante un agujero de 3 mm de diámetro practicado a las tapas de las botellas; cada prueba se realizó por duplicado (dos botellas por material). La evaluación de la oxidación del biocombustible se realizó por 360 días, tomándose muestras periódicas del biocombustible a las que se les realizó las pruebas de índice de acidez, peróxido y tiempo de inducción. Se evaluaron también dos blancos (en ausencia de material) constituidos por una botella con biodiésel expuesta al aire, y otra botella con biodiésel sin exposición al aire. Las pruebas se realizaron a condiciones de laboratorio (22 +/- 3 °C y humedad relativa 54 +/- 5 %).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del biodiésel

En la Tabla 1 se pueden observar los resultados de la caracterización realizada al biodiésel antes de la exposición, comparándolos con los valores

establecidos en las norma ASTM D6751 (ASTM, 2011), EN 14214 (CEN, 2008) que regulan la calidad del biodiésel en Estados Unidos y Europa respectivamente, y la resolución 182087 de 2007 del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía (MINMINAS, 2007), la cual regula los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil. Como se puede apreciar, el biodiésel antes de exposición presenta valores de TI, IA y porcentaje de metilésteres acordes a los requisitos de las normas indicadas. La humedad del biodiésel evaluado presenta un valor ligeramente por encima de los requerimientos normativos. El IP es un parámetro que no es regulado por las normas nacionales ni internacionales mencionadas.

Los valores reportados en la Tabla 1 son acordes con los reportados por otros autores para el biodiésel de palma (Sarin et al., 2007). El alto porcentaje de metil ésteres y la baja acidez del

biodiésel de palma son propios de un biodiésel fabricado a nivel industrial, como es el caso. La alta humedad del biodiésel es normal, si se tiene en cuenta su carácter higroscópico; durante etapas como el almacenamiento y transporte este puede absorber agua del ambiente (Caresana, 2011; Fazal et al., 2011).

El alto TI del biodiésel, se debe a que el aceite de palma posee alto contenido de ácidos grasos saturados y monoinsaturados, y bajo contenido de metilésteres poliinsaturados, tal como se puede apreciar en la Tabla 2. Las dobles posiciones alílicas en los ácidos grasos poliinsaturados como el ácido linoleico (una doble posición alílica) y el ácido linolénico (dos dobles posiciones alílicas), son más propensos a la autooxidación que los ácidos grasos monoinsaturados como el oleico, que solo tienen una posición alílica; se ha establecido que las velocidades relativas de oxidación para los metilésteres y etilésteres de los ácidos oleico, linoleico y linolénico son 1, 41 y 98 respectivamente (Knothe, 2002).

Tabla 1. Pruebas de caracterización realizadas al biodiésel.

Parámetros	Unidades	Valor	ASTM D6751	EN 14214	Res. 18 2087 de 2007
Tiempo de inducción	h	19.34	3 mín.	6 mín.	6 mín.
Índice de acidez	mg KOH/g	0.26	0.5 máx.	0.5 máx.	0.5 máx.
Índice de peróxido	mmol O ₂ /Kg	9.2	-	-	-
Porcentaje de metiléster	%	99.9	-	96.5 mín.	96.5 mín.
Humedad	%	0.149	0.050	500 máx. (ppm)	500 máx. (ppm)

Tabla 2. Perfil de ácidos grasos del biodiésel de palma (Ríos et al., 2009).

Ácidos Grasos	Porcentaje en peso
Laúrico 12:00	0.20
Mirístico 14:00	1.10
Palmitico 16:00	44.10
Palmitoleico 16:01	0.20
Esteárico 18:00	4.40
Oléico 18:01	39.00
Linoléico 18:02	10.60
Linolénico 18:03	0.30
Araquidónico 20:00	0.20
Total Saturados	50.00
Total Insaturados	50.10

3.2 Pruebas de oxidación del biodiésel

Como se mencionó previamente, el biodiésel de palma se expuso a barras de materiales metálicos y poliméricos con una relación área/volumen de $9/0.4 \text{ cm}^{-1}$. En la Figuras 2, 3 y 4 se presentan los resultados de la evaluación del tiempo de inducción, índice de peróxido e índice de acidez respectivamente, del biodiésel expuesto a los diferentes materiales durante 360 días.

Como se puede apreciar en la Figura 2, todas las muestras de biodiésel presentaron un decrecimiento similar del TI, a excepción del biodiésel expuesto a cobre. El biodiésel expuesto a cobre presentó un tiempo de inducción de 2 h después de 20 días de evaluación. A los 40 días, el TI alcanzó un valor cercano a cero, manteniéndose así hasta el final de la evaluación.

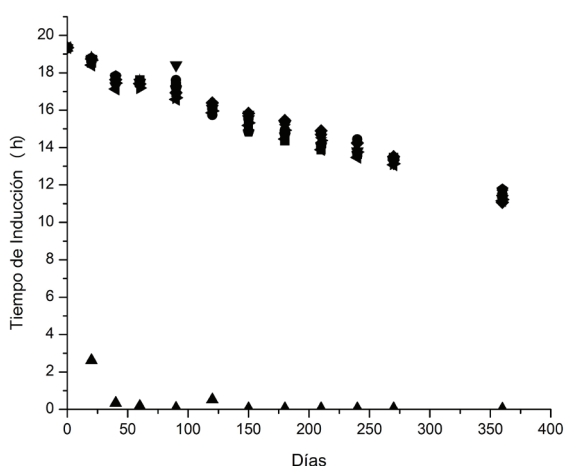


Figura 2. Efecto de los materiales metálicos y poliméricos sobre el tiempo de inducción del biodiésel: acero al carbono (cuadro), poliamida 6 gf 30 (circulo), cobre (▲), acero inoxidable (▼), polioximetileno (►), poliamida 66 (◄), aluminio (diamante), polietileno (●), estaño (■), blanco abierto (★), blanco cerrado (+).

A excepción del biodiésel expuesto a cobre, todas las muestras de biodiésel expuestas a los materiales evaluados presentaron una evolución en el IP similar a los blancos evaluados, (de 9.2 a 21.5 $\text{mmol O}_2/\text{Kg}$, aproximadamente) (Figura 3). El biodiésel expuesto a cobre presentó un incremento sostenido en el IP durante todo el intervalo de tiempo o durante todo el tiempo de evaluación.

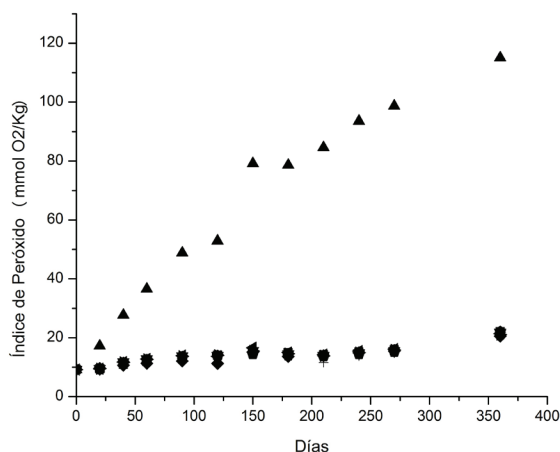


Figura 3. Efecto de los materiales metálicos y poliméricos sobre el índice de peróxido del biodiésel: acero al carbono (cuadro), poliamida 6 gf 30 (circulo), cobre (▲), acero inoxidable (▼), polioximetileno (►), poliamida 66 (◄), aluminio (diamante), polietileno (●), estaño (■), blanco abierto (★), blanco cerrado (+).

El mayor incremento en el IP y el acelerado decaimiento del TI de la muestra de biodiésel expuesta a cobre, muestra como este metal es un gran iniciador para la oxidación del biodiésel de palma en las condiciones evaluadas. Este resultado concuerda con lo reportado por Knothe & Dunn (2003), el cual evaluó el efecto de la adición de cobre, hierro, y níquel sobre la estabilidad oxidativa del biodiésel. Otros autores como Canakci et al. (1999) reportan resultados similares.

Aunque el IP no se encuentra regulado por la normas, Dunn (2005b) reporta que el aumento del índice de peróxido aumenta el índice de cetano, afectando el número de cetano del biodiésel, y reduciendo su tiempo de ignición (el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible en el cilindro y el inicio de la ignición). Esto es debido, posiblemente, a que los hidroperóxidos son más reactivos y aceleran la combustión de la mezcla. Sin embargo, Lin y Chiu (2010) reportan que el índice de cetano de muestras de biodiésel de palma decrece con el tiempo de almacenamiento, lo que contradice lo expuesto por Dunn (2005b); Lin y Chiu (2010) sostienen que la formación de productos de oxidación como hidroperóxidos, agua, polímeros, dienos conjugados, causa que el índice de cetano del biodiésel de palma disminuya.

El IA de las muestras de biodiésel mostró un comportamiento diferente al IP y al TI (Figura 4). Desde el día 1 hasta el día 120, el IA presenta una evolución similar en todas las muestras de biodiésel. En este período de tiempo, las muestras de biodiésel presentaron un ligero incremento en el índice de acidez hasta el día 60 y luego un decaimiento al final de este período. A partir del día 120, el biodiésel con cobre presenta un incremento en su índice de acidez, llegando a valores de 0.66 a los 360 días.

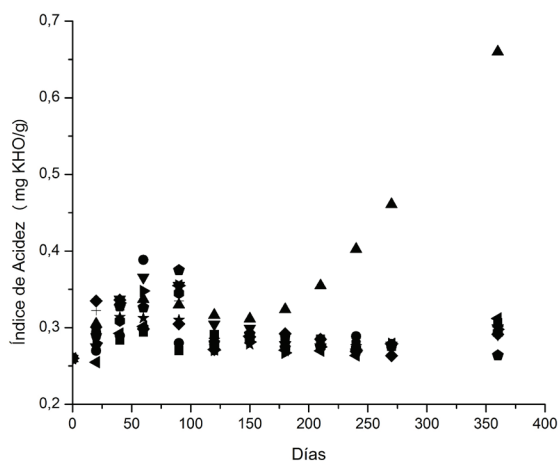


Figura 4. Efecto de los materiales metálicos y poliméricos sobre el índice de acidez del biodiésel: acero al carbono (cuadro), poliamida 6 gf 30 (circulo), cobre (▲), acero inoxidable (▼), polioximetileno (►), poliamida 66 (◄), aluminio (diamante), polietileno (●), estaño (■), blanco abierto (★), blanco cerrado (+).

Este incremento del IA en el biodiésel expuesto a cobre, se puede explicar por la gran concentración de peróxidos formados, ya que estos se transforman en aldehídos, que a su vez se oxidan en ácidos orgánicos (Bouaid et al., 2007; Monyem et al., 2000). La acidez también aumenta cuando los restos de agua en el biodiésel provocan la hidrólisis de los ésteres produciendo ácidos grasos libres (Bouaid et al., 2007; Dunn, 2005a). Debido a que el biodiésel evaluado presenta bajo contenido de humedad inicial, esto sugiere que la acidez de las muestras evaluadas es producto de procesos oxidativos y no hidrolíticos, lo que explicaría el poco incremento relativo del índice de acidez. El aumento del IA del biodiésel de palma representa un problema potencial para la estabilidad de los materiales, principalmente

para los materiales metálicos, dado que estos son más susceptibles de corroerse y perder sus propiedades mecánicas en valores bajos de pH. De acuerdo a estos resultados preliminares, el cobre sería un metal que debería evitarse en los sistemas de almacenamiento del biodiésel de palma.

4. Conclusiones

La oxidación del biodiésel es un proceso que puede generar cambios en sus parámetros de calidad. Como se pudo evidenciar en este trabajo, a condiciones ambientales, la presencia de los materiales de acero al carbono, acero inoxidable, aluminio, estaño, poliamida 6, poliamida 6 con flúor, polietileno y polioximetileno, presentes en autopartes, genera cambios en el tiempo de inducción del biodiésel similares al obtenido con biodiésel usado como blanco (sin exponer a ningún material), aun para tiempos de exposición de 360 días.

El cobre por su parte genera grandes cambios en la estabilidad oxidativa del biodiésel en el tiempo, haciendo que el biodiésel de palma, que tiene buena estabilidad oxidativa (TI inicial de 19.34 h), se oxide carbono hasta adquirir un tiempo de inducción de 2.4 h a los 20 días de exposición y 0.3 h a los 40 días. Por otro lado, los productos de oxidación causan a largo plazo un incremento de la acidez del biodiésel, que puede originar un ataque a los sistemas de almacenamiento y a las autopartes que entren en contacto con el biodiésel oxidado.

El hecho que el TI del biodiésel expuesto a cobre alcance un valor de cero en un tiempo tan corto (40 días), y que sin embargo se evidencie la continuidad del fenómeno oxidativo por las variaciones en el IP y el IA, muestra que el TI por el método Rancimat, no es adecuado para evaluar y explicar los cambios ocurridos en la oxidación del biodiésel en el largo plazo.

5. Agradecimientos

Los autores de este artículo agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación Colciencias, por la financiación del proyecto titulado “La

corrosividad del biodiésel y su incidencia en el desempeño de auto partes - Estudio de métodos de prevención y control, código 1115-489-25421”, y a la Universidad de Antioquia-Estrategia Sostenibilidad.

6. Referencias bibliográficas

ASTM (American Section of the International Association for Testing Materials). (2011). D6751, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. West Conshohocken, Pennsylvania, United States.

Bouaid, A., Martinez, M., & Aracil, J. (2007). Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel* 86, 2596-2602.

Canakci, M., Monyem, A., & Van Gerpen, J. (1999). Accelerated oxidation processes in biodiesel. *Transactions of the ASAE* 42, 1565-1572

Caresana, F. (2011). Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure. *Fuel* 90, 477-485.

CEN (Comité Europeo de Normalización). (2003a). EN 14103 Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de los contenidos de éster y de éster metílico de ácido linoleico. Europa.

CEN (Comité Europeo de Normalización). (2003b). EN 14112 Productos derivados de aceites y grasas. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Determinación de la estabilidad a la oxidación en biodiesel. Europa.

CEN (Comité Europeo de Normalización). (2008). EN 14214 Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo. Biodiesel Estandar. Europa.

Das, L. M., Bora, D. K., Pradhan, S., Naik, M. K., & Naik, S. N. (2009). Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. *Fuel* 88, 2315-2318.

Dunn, R. (2005a). Oxidative stability of soybean oil fatty acid methyl esters by oil stability index (OSI). *Journal of the American Oil Chemists' Society* 82 381-387.

Dunn, R. O. (2005b). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology* 86 1071-1085.

Fazal, M. A., Haseeb, A. S. M. A. & Masjuki, H. H. (2011). Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel. *Energy* 36, 3328-3334.

Knothe, G. (2002). Structure indices in FA chemistry. How relevant is the iodine value?. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 847-854.

Knothe, G. (2005). Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86, 1059-1070.

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

Knothe, G. & Dunn, R. (2003). Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 1021-1026.

Läubli, M. & Bruttel, P. (1986). Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63, 792-795.

Leung, D. Y. C., Koo, B. C. P. & Guo, Y. (2006). Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology* 97, 250-256.

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

- Lin, C. & Chiu, C. (2009). Effects of Oxidation during Long-term Storage on the Fuel Properties of Palm Oil-based Biodiesel. *Energy & Fuels* 23, 3285-3289.
- Lin, C. & Chiu, C. (2010). Burning characteristics of palm-oil biodiesel under long-term storage conditions. *Energy Conversion and Management* 51, 1464-1467.
- Lin, C., Lin, H & Hung, L. (2006). Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process. *Fuel* 85, 1743-1749.
- Mccormick, R. L., Ratcliff, M., Moens, L. & Lawrence, R. (2007). Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology* 88, 651-657.
- Mccormick, R. L. & Westbrook, S. R. (2009). Storage Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends. *Energy & Fuels* 24, 690-698.
- MINMINAS (Ministerio de Minas y Energía) y MINAMBIENTE (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial). (2007). Resolución No. 180782 de mayo 30 de 2007, Por la cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con el combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión. Colombia.
- Mittelbach, M. & Gangl, S. (2001). Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 573-577.
- Mittelbach, M. & Schober, S. (2003). The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 817-823.
- Monyem, A., Van Gerpen, J. & Canakci, M. (2000). Investigation of Biodiesel Thermal Stability Under Simulated In-use Conditions. *Applied engineering in agriculture* 16, 373-378
- Moser, B. (2009a). Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant* 45, 229-266.
- Moser, B. (2009b). Comparative Oxidative Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 86, 699-706.
- Ríos, L. A., Castrillon, A. F. & Zuleta-Suárez, E. (2009). Producción de biodiesel de aceite de palma con catalizadores básicos heterogéneos comparados con los homogéneos convencionales. *Energética* (42), 45-52.
- Russin, T., Van De Voort, F. & Sedman, J. (2003). Novel method for rapid monitoring of lipid oxidation by FTIR spectroscopy using disposable IR cards. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 635-641.
- Sarin, R., Sharma, M., Sinharay, S., & Malhotra, R. K. (2007). Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel* 86, 1365-1371.
- Scrimgeour, C. (2005). Chemistry of Fatty Acids. En: Shahidi, F. (editor), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Wiley-Interscience, vol 1 (Capítulo 1).
- Schaich, K. M. (2005). Lipid Oxidation: Theoretical Aspects. En: Shahidi, F. (editor) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Wiley-Interscience, vol 1 (Capítulo 7).
- Shahidid, F. & Zhong, Y. 2005. Lipid Oxidation: Measurement methods. En: Shahidi, F. (editor) *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Wiley-Interscience, vol 1 (Capítulo 8).
- Tang, H., Wang, A., Salley, S. & Ng, K. (2008). The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 85, 373-382.
- Wang, Y., Zhao, M., Tang, S., Song, K., Han, X. & Ou, S. (2010) Evaluation of the Oxidative Stability of Diacylglycerol-Enriched Soybean Oil and Palm Olein Under Rancimat-Accelerated Oxidation Conditions. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 87, 483-491.