

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGUA Y ULTRASONIDO SOBRE
LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE SINTÉTICO DE
ALGAS.**

**WILSON ALEXANDER GALLARDO ROZO
KAROL JIMENA ORDOÑEZ ORTÍZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGUA Y ULTRASONIDO SOBRE
LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE SINTÉTICO DE
ALGAS.**

**WILSON ALEXANDER GALLARDO ROZO
KAROL JIMENA ORDOÑEZ ORTÍZ**

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

**Director:
Viatcheslav Kafarov
Ingeniero Químico Dr. Sc.**

**Co-director:
Vladimir Plata Chávez
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIA FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

- MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, por su apoyo económico.
- INSTITUTO COLOMBIANO DEL PETROLEO, por su aporte en el marco de este proyecto.
- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, por brindarnos los conocimientos que fueron base para el desarrollo de este trabajo.
- CORPORACIÓN INSTITUTO MOSRROSQUILLO, por proveer las algas a trabajar.
- GRUPO DE INVESTIGACION CIDES, y al laboratorio de biomasa, por suministrar los medios necesarios para lleva a cabo esta investigación.
- Dr. VIATCHESLAV KAFAROV, por la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación y por su respaldo como líder del proyecto.
- VLADIMIR PLATA CHAVEZ, por su valioso apoyo y dedicación.
- EDUARDO CARREÑO Y WILSON CARREÑO, por su colaboración y orientación incondicional.
- JOSE ANDRES PEREZ MENDOZA, por su valiosa y oportuna colaboración.
- JAIRO MOSQUERA, por su oportuna colaboración, y gran consideración.
- A Dios, a nuestras familias y amigos, por su apoyo y por ser nuestra fortaleza.

***A Dios, por brindarme todo lo necesario y más para alcanzar lo propuesto,
A mis padres y mis hermanos, por su gran admiración y apoyo incondicional,
A mis amigos, y todas las personas que aprecio profundamente por su valiosa
confianza, compañía, paciencia y amistad sincera,
Karol Jimena Ordoñez Ortiz.***

*A **Dios** por permitirme culminar esta etapa de mi vida satisfactoriamente,
A mis padres, quienes me brindaron su amor y apoyo incondicional durante toda
mi vida,
A mi familia, amigos y personas que ocupan un lugar especial en mi vida por
haber confiado en mí y por su valiosa compañía.*

Wilson Alexander Gallardo Rozo.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	16
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
2.1. Catálisis en fase heterogénea	19
2.2. Química de formación de los esteres metílicos grasos	19
2.2.1. Mecanismo en la reacción heterogénea de transesterificación con CaO	20
2.2.2. Mecanismo de transesterificación con CaO en presencia de un poco de agua	22
2.3. Ultrasonido	22
2.3.1 Efectos del ultrasonido sobre reacciones químicas	23
2.3.2 Cavitación y ultrasonido en la producción de biodiesel	24
2.3.3 Efecto del ultrasonido en la activación de catalizadores sólidos	25
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1. Preparación del aceite sintético de algas	26
3.2. Preparación del catalizador y alcóxido	27
3.3. Reacción	27
3.4. Análisis espectroscópico.....	28
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	29
4.1 Densidad del biodiesel en el sistema aceite-metanol-CaO	29
4.2 Densidad del biodiesel con adición de H ₂ O	30
4.3 Densidad del biodiesel con adición de ultrasonido	31
4.4 Densidad del biodiesel con adición de ultrasonido y agua	32

4.5	Densidad del biodiesel obtenido con CaO activado con ultrasonido	34
4.6	Evaluación global	35
5.	CONCLUSIONES	37
6.	RECOMENDACIONES	38
7.	BIBLIOGRAFIA	39

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1 Obtención de ésteres metílicos por Transesterificación de Triglicéridos [18]	19
Figura 2 Mecanismo de la reacción de transesterificación [1]	21
Figura 3 Efecto del agua en la preparación del alcóxido.[1].....	22
Figura 4 Metodología experimental.	26
Figura 5 Fotografía del montaje utilizado.	28
Figura 6 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO	29
Figura 7 Densidad del biodiesel obtenido con adición de agua.	30
Figura 8 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO-Agua (270 min).	31
Figura 9 Reacción de Saponificación.....	31
Figura 10 Densidad del biodiesel del sistema Aceite-Metanol-CaO-UT.....	31
Figura 11 Densidades finales sistemas Aceite-CaO-agua-UT	33
Figura 12 Descomposición del agua en radicales libres	33
Figura 13 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO-UT+UT (60 min).....	34
Figura 14 Espectro catalizador.....	35
Figura 15 Densidad final en todas las pruebas (270 min).....	36

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1 Composición aceite sintético de algas.....	27
Tabla 2 Sistemas de reacción utilizados.....	28

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGUA Y ULTRASONIDO SOBRE
LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE ACEITE SINTÉTICO DE
ALGAS***

AUTORES: Wilson Alexander Gallardo Rozo, Karol Jimena Ordoñez Ortíz.

PALABRAS CLAVE Óxido de Calcio, aceite de algas, transesterificación, ultrasonido.

Resumen:

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de agua y ultrasonido sobre la conversión en la metanólisis en fase heterogénea con CaO como catalizador, de una mezcla de aceites y una grasa. La mezcla, denominada aceite sintético, simulaba la composición de ácidos grasos del aceite del alga *Chlorella vulgaris*, ésta se utilizó debido a la dificultad para conseguir el aceite puro en las cantidades requeridas para dicho estudio. Se evaluó también el efecto de la activación con ultrasonido sobre el desempeño del CaO en la reacción de transesterificación. Se probaron diferentes sistemas de reacción: aceite-metanol-CaO, aceite-metanol-CaO-agua, aceite-metanol-CaO-ultrasonido, aceite-metanol-CaO (activado con ultrasonido), aceite-metanol-CaO-agua-ultrasonido y aceite-metanol-CaO (activado con ultrasonido)-ultrasonido. En todos los experimentos, se trabajó con 3% de CaO con base en el peso del aceite sintético, 55 °C, relación molar metanol a aceite sintético 6:1 y velocidad de agitación 700 rpm. La frecuencia del ultrasonido fue 50/60 Hz y el agua se agregó en una proporción de 2,8%, 2,03%, 1,47%, y 0,60% con respecto a la masa de aceite sintético. El mayor efecto se obtuvo para el sistema aceite-metanol-CaO (activado con ultrasonido)-ultrasonido, lográndose la mayor disminución de la densidad del biodiesel en el menor tiempo de reacción. Por otra parte, para el sistema con adición de 0.60% de agua se observó una mayor disminución en el valor de la densidad que en el primer sistema después de 90 minutos; sin embargo, con una mayor cantidad de agua se produjo un biodiesel con un valor final de la densidad superior al valor obtenido sin adición de agua. Contrariamente a lo que se esperaba, el efecto combinado del agua y ultrasonido consistió en un incremento en la extensión de la saponificación, que puede explicarse en términos de la formación de radicales libres a partir de la cavitación del agua presente en la mezcla reaccionante. El desempeño del CaO al activarlo con ultrasonido no superó el alcanzado en el sistema aceite-metanol-CaO-ultrasonido; sin embargo, fue mejor que el observado en el primer sistema, por lo que el uso de ultrasonido tanto en la etapa inicial de activación del catalizador como durante la reacción aparece como una opción muy promisoría para mejorar la eficiencia del proceso.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Codirector: Ingeniero químico Vladimir Plata Chavez.

STUDY OF THE EFFECT OF THE ADDITION OF WATER AND ULTRASOUND ON THE BIODIESEL PRODUCTION FROM SYNTHETIC ALGAE OIL

AUTORS: Wilson Alexander Gallardo Rozo, Karol Jimena Ordoñez Ortíz.

KEY WORDS: Calcium Oxide, algae Oil, transesterificación, ultrasound.

ABSTRACT

In this research it was studied the effect of adding water and ultrasound on the conversion in the methanolysis in heterogeneous phase with CaO as catalyst of a mixture of oils and a grease. This mixture, named synthetic oil, simulated the composition of fatty acids of algae *chlorella vulgaris* oil, this was used due to the difficulty to get pure oil in the required quantity to this study. It was also assessed the effect of the activation with ultrasound on the performance of CaO in the transesterification reaction. It was tried different reaction systems: oil-methanol-CaO, oil-methanol-CaO-water, oil-methanol-CaO-ultrasound, oil-methanol-CaO (activated with ultrasound), oil-methanol-water-ultrasound. In all the experiments, . It was used 3% of Catalyst (CaO) based on the weight of synthetic oil in all the experiments, 55°C, molar relation methanol-oil of 6:1 and stirring speed of 700 rpm. Ultrasound frequency was 50/60 Hz and water was added in a proportion of 2,8%, 2,03%, 1,47% and 0,60% based on the synthetic oil weight. The greatest effect was obtained for oil-methanol-CaO-Ultrasound system, achieving the lowest density value in the lesser reaction time. On the other hand, the system with 0,60% water system decreased enough to go under the density values of the system 1 after 90 minutes; nevertheless, when it was added a major quantity of water, the biodiesel produced had a higher density value than the one without water addition. Contrary to what it was expected, the combined effect of water and ultrasound addition consisted of an increase in saponification extent, this can be explained by the formation of free radicals from the cavitation of the water in the reacting mixture. The CaO performance didn't pass the system oil-methanol-CaO-Ultrasound behaviour when it was activated by ultrasound; It was better than the system 1 though, for this reason, using ultrasound in both steps, initial activation step and during the reaction, comes out as a good option to improve the process's yield.

* Graduate project.

** Faculty of Physicochemical Engineering, Chemical Engineering School. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov, Codirector: Chemical engineer Vladimir Plata Chavez.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento en la demanda energética mundial y en los precios del petróleo, el mayor impacto ambiental y el agotamiento de combustibles fósiles, la búsqueda de nuevas tecnologías y combustibles limpios así como la necesidad de fuentes alternativas energéticas han tenido un aumento significativo. Tal búsqueda se basa en la producción de combustibles de mejor calidad, menor impacto ambiental y altamente eficientes. El biodiesel es una de las opciones más trascendentales que se ha venido explorando para el reemplazo gradual de los combustibles derivados del petróleo. Tiene la gran ventaja de ser un combustible renovable, biodegradable y no tóxico, además de características sobresalientes con respecto al petrodiesel como el contenido nulo de azufre, corto tiempo de ignición e indudablemente la gran ventaja de reducción en emisiones de CO, material particulado y SOx [2].

El biodiesel es una mezcla de mono-alquíl ésteres de alcoholes de cadena corta con ácidos grasos de cadena larga. Este biocombustible se puede utilizar en motores que trabajan con petrodiesel los cuales, con pequeños ajustes, se desempeñan de manera muy similar, teniendo en cuenta que ambos combustibles poseen características en común como el número de cetano, contenido energético y viscosidad cinemática [3]. Actualmente en Colombia rige la ley 939 de 2004 la cual establece una proporción del 10% en mezcla (Biodiesel-Diesel); Ésta proporción se rige de acuerdo a la legislación de cada país [4].

El uso de algas para la producción de biodiesel es una opción de gran ventaja, debido a su elevada producción de lípidos, que supera la de la mayoría de plantas terrestres oleaginosas [5], además de su capacidad de crecer en distintos tipos de aguas [6], con una elevada velocidad de crecimiento [7].

Los procesos de obtención del biodiesel pueden ser catalizados por enzimas, catalizadores ácidos o básicos en fase homogénea o heterogénea. Comúnmente el proceso de transesterificación se ha llevado a cabo utilizando catalizadores en fase homogénea tales como NaOH y KOH; sin embargo, se requieren grandes cantidades de agua (20 litros de agua por cada 100 litros de biodiesel) para eliminar el catalizador remanente de producto, provocándose un gran impacto ambiental [8] junto con la pérdida del catalizador [9]. Por otro lado, los catalizadores sólidos ofrecen entre otras ventajas que pueden ser fácilmente separados del medio de reacción y reutilizados [10].

En los últimos años, distintos materiales han sido probados como catalizadores sólidos, los cuales pueden ser ácidos o básicos. Los ácidos ofrecen la ventaja de ser insensibles a la presencia de ácidos grasos libres; asimismo, pueden catalizar la esterificación y la transesterificación simultáneamente. No obstante, no se conoce a fondo el mecanismo de reacción sobre la superficie del sólido, y su síntesis es muy costosa, lo cual los hace inviables económicamente. Entre los de naturaleza básica, se destacan principalmente algunos óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos e hidrotalcitas [11]. Éstos presentan una alta basicidad, baja solubilidad en metanol (principal alcohol utilizado en la producción de biodiesel), fácil y económica obtención, velocidades de reacción superiores a los catalizadores ácidos, y pueden utilizarse en condiciones de operación moderadas [11]. No obstante, Becerra (2009) concluyó que el desempeño catalítico y la estabilidad del CaO en la transesterificación de triacetina son mayores que los de catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgO modificados con metales alcalinos e hidrotalcitas, a las mismas condiciones de reacción. Asimismo, realizó la metanólisis de aceite de palma catalizada con CaO alcanzando una conversión aproximada a 93 % en 5 horas, lo que evidencia limitaciones difusionales inherentes al proceso [12].

Por otra parte, diferentes investigadores han demostrado las ventajas que ofrece el uso de ultrasonido en el mejoramiento del desempeño de las reacciones

químicas en términos de la disminución en los tiempos requeridos para alcanzar la misma conversión [13].

Adicionalmente se encontró que la adición de una pequeña cantidad de agua a la mezcla reaccionante en la transesterificación de aceite de soya con CaO, ocasiona un aumento en la producción de ésteres [1]. Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente, se determinó la utilización del CaO como catalizador sólido, además de la adición de agua y ultrasonido. El objetivo principal de este trabajo consistió en identificar y comparar los efectos de estos factores por separado y conjuntamente, sobre la conversión del aceite de algas en biodiesel. Debido a la dificultad para conseguir el aceite de algas puro en las cantidades requeridas para este estudio, se empleó una mezcla de aceite de linaza, girasol y oliva, y superestearina de palma cuya composición simula el perfil de ácidos grasos saturados e insaturados (mono, di y tri insaturados) del aceite de la especie "*Chlorella Vulgaris*" [14]. Se tomó la densidad del biodiesel como parámetro de medida indirecta de la conversión [15]

El trabajo se realizó con base en la hipótesis:

"Es posible mejorar el desempeño de la transesterificación en fase heterogénea, en términos de un menor tiempo de reacción, mediante la adición de agua y ultrasonido"

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Catálisis en fase heterogénea

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química. Éste proceso implica la presencia de una sustancia que hace parte del sistema de reacción, el catalizador, el cual afecta la cinética reaccionando, regenerándose, y que puede ser recuperado al final de la reacción.

La catálisis heterogénea es un proceso en el cual el catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases. Este fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. [16].

La utilización de este tipo de catalizadores simplifica y hace más económico el proceso de purificación, debido a la fácil separación de los productos y reactivos. Los catalizadores más comunes empleados en catálisis heterogénea son: las resinas de intercambio aniónico y catiónico, óxidos metálicos, zeolitas, ácidos de Lewis, catalizadores de titanio y catalizadores de circonio [17].

2.2. Química de formación de los ésteres metílicos grasos

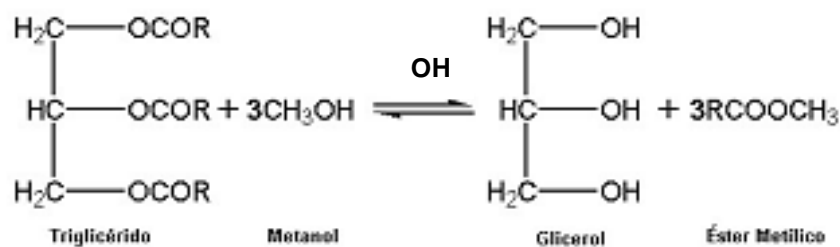


Figura 1 Obtención de ésteres metílicos por Transesterificación de Triglicéridos [18]

La transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes ha sido examinada utilizando diversas materias primas en busca, principalmente, de sustitutos energéticos de los derivados del petróleo; en la gran mayoría de los estudios se ha utilizado metanol como reactivo. Esta reacción es resultado de tres reacciones reversibles consecutivas: transesterificación parcial del triglicérido para formar el diglicérido, transesterificación parcial del diglicérido para formar el monoglicérido, y transesterificación parcial del monoglicérido para formar finalmente tres moléculas de éster y una de glicerina [18].

Como se mencionó previamente existe el problema que al utilizar catálisis homogénea, el catalizador, disuelto en el medio de reacción, permanece en el producto y forma jabones como subproductos del proceso, lo cual dificulta la separación entre la fase de ésteres de ácidos grasos y glicerol. Después de dicha separación, se deben remover el catalizador remanente y los jabones formados del biodiesel mediante un lavado con grandes cantidades de agua, que a su vez forma emulsiones muy difíciles de separar.

Por otro lado, se observan numerosas ventajas al utilizar catalizadores de naturaleza heterogénea, como insolubilidad en el medio reaccionante, larga vida de duración, resistencia a altas temperaturas, gran área superficial, mayor facilidad en la etapa de separación posterior a la reacción, además de su posible recuperación. Es decir, al emplear catalizadores sólidos en el proceso de transesterificación, se reducen el número de etapas del proceso, además de reducirse el número de productos indeseados y facilitarse la separación de la mezcla post-reacción.

2.2.1. Mecanismo en la reacción heterogénea de transesterificación con CaO.

El mecanismo de la transesterificación de glicéridos a biodiesel procede de la siguiente manera: el anión metóxido formado de la disociación del metanol en la superficie del CaO ataca el átomo de carbono del grupo carbonilo de la molécula

del glicérido para formar una molécula intermedia tetraédrica (ecuación 1). Posteriormente, la molécula intermedia abstrae un átomo H^+ de la superficie del CaO (ecuación 2).

La molécula tetraédrica también puede reaccionar con metanol para generar el anión metóxido (ecuación 3). Finalmente, la molécula tetraédrica se reestructura, formando biodiesel y glicerol (ecuación 4), la reacción completa puede ser expresada en la (ecuación 5), donde la R_1 , R_2 y R_3 representan cadenas largas de grupos alquilo.

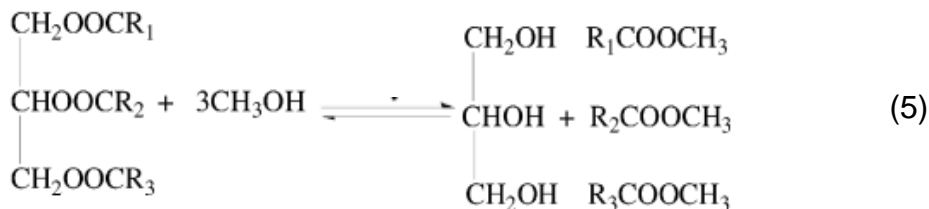
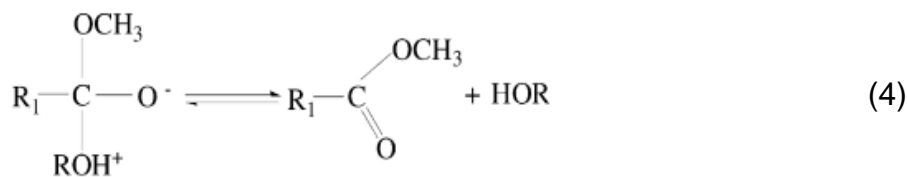
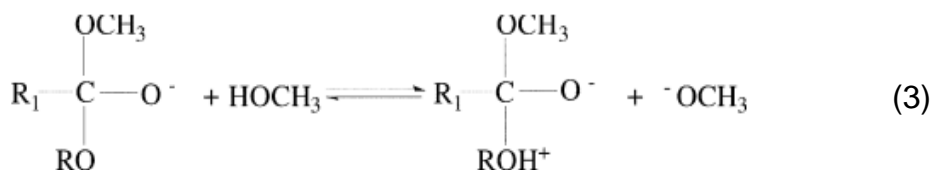
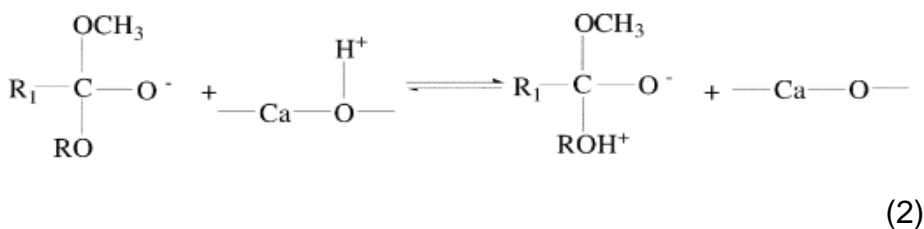
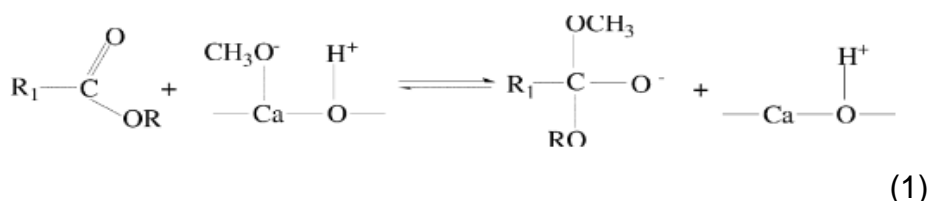


Figura 2 Mecanismo de la reacción de transesterificación [1]

2.2.2. Mecanismo de transesterificación con CaO en presencia de un poco de agua

Liu et al (2008) estudiaron el efecto de agregar una pequeña cantidad de agua a la mezcla reaccionante en la transesterificación de aceite de soya con CaO. El agua favorece la formación de un mayor número de aniones metóxido. De esta forma la reacción puede ser acelerada. El efecto de la adición de tal cantidad de agua se puede explicar siguiendo el mecanismo de la figura 3. El O^{2-} superficial, que actúa como sitio básico del CaO, extrae el H^+ del agua, para formar OH^- superficial (Ec 6), el cual es fácilmente extraído por los reactantes en la reacción química. El OH^- extrae H^+ del metanol para generar el anión metóxido y agua (Ec 7).

El anión metóxido es una base fuerte y tiene una alta actividad catalítica en la reacción de transesterificación. También, el O^{2-} puede extraer H^+ del grupo hidroxilo del metanol para formar aniones metóxido superficiales. (Ec. 8) [1].

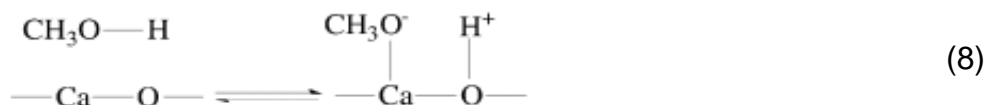
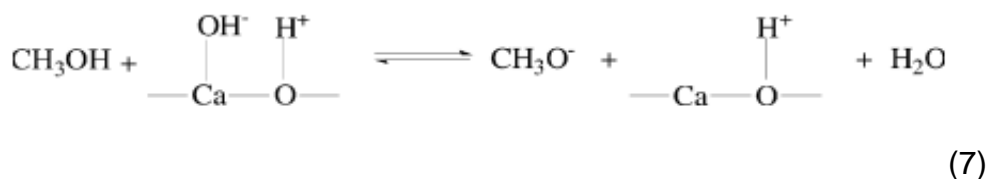
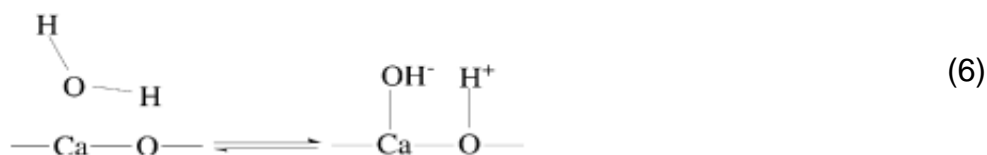


Figura 3 Efecto del agua en la preparación del alcóxido. [1]

2.3. Ultrasonido

A pesar de que el rango audible del sonido no tiene efecto sobre las reacciones químicas, el ultrasonido hace disponible un intervalo de energías en escalas de tiempo que no se pueden obtener de otros recursos. El interés químico en el poder ultrasónico ha sido establecido, ya sea para mejorar rendimientos, acelerar procesos químicos o físicos, usar solventes o reactivos no purificados, remplazar,

catalizar transferencia de fases, permitir que la reacción ocurra en condiciones menos extremas, o como parece en algunos casos, cambiar completamente el curso de la reacción. La razón por la cual esto ocurre es la formación e implosión de cavidades durante ciclos de presiones ultrasónicas en un rango de frecuencia de 22 kHz a 1 MHz.

Los usos del ultrasonido dependiendo de las frecuencias utilizadas, se podrían dividir en dos áreas: bajo poder, alta frecuencia (1-10MHz) el cual es el ultrasonido normalmente usado para propósito médico tal como diagnósticos, chequeos y análisis químicos; y ultrasonido de alto poder y bajas densidades (20-100kHz) el cual es normalmente usado para limpieza, soldadura plástica y reacciones químicas. El objetivo del ultrasonido de alto poder es tener un efecto químico o físico permanente sobre la mezcla reaccionante. [19].

2.3.1 Efectos del ultrasonido sobre reacciones químicas

El ultrasonido mejora las reacciones químicas mediante la generación de microburbujas de cavitación en la mezcla reaccionante. El crecimiento y colapso de estas microburbujas producen presiones extremadamente altas del orden de cientos de bares y temperaturas extremas del orden de 5000 kelvin. Estas presiones y temperaturas ocasionan la formación de radicales libres altamente reactivos, como consecuencia de la descomposición del vapor contenido en las burbujas, que no alcanza a escapar antes de que éstas revienten [20].

Adicionalmente, el colapso de las burbujas en la vecindad de la superficie de un catalizador sólido libera energía en la forma de ondas que impactan dicha superficie, removiendo los compuestos depositados sobre los sitios activos; de esta forma, una mayor cantidad de estos sitios activos quedan disponibles para la adsorción de nuevas moléculas de los reactivos. Asimismo, la implosión de las burbujas causa la erosión de la superficie del catalizador y el fraccionamiento de éste, lo que a su vez aumenta el área catalítica activa [19].

2.3.2 Cavitación y ultrasonido en la producción de biodiesel

Debido a la inmiscibilidad entre el aceite y el metanol, el proceso presenta limitaciones de transferencia de masa dentro del sistema de reacción, por lo tanto, se requieren alta velocidad de agitación para el entremezclado de los reactantes, la cual es sumamente importante en la etapa inicial de la reacción para disminuir el tiempo de reacción. Una vez la reacción ha avanzado, los ésteres producidos actúan como disolventes de los triglicéridos y el alcohol [21].

Con el objetivo de disminuir esta problemática, en los últimos años diferentes investigadores han propuesto la utilización de la cavitación como una herramienta para mejorar las velocidades de producción de biodiesel. La cavitación es un fenómeno que se presenta debido a una descompresión generada en un líquido; esta descompresión forma burbujas, las cuales crecen y colapsan. Dicho colapso, en el caso de nuestro estudio, promueve la penetración de los triglicéridos en el metanol, debido al rompimiento de la interface que existe entre éstos. De esta forma, es posible reducir el tiempo del proceso hasta en un 90%. Cabe destacar que el ahorro en el gasto de la energía requerida por la generación de las burbujas puede ser hasta un 63% mayor que la necesaria al usar agitación mecánica [19].

Existen dos tipos de cavitación: la ultrasónica e hidrodinámica [20]. La cavitación ultrasónica se induce mediante ondas ultrasónicas suministradas al medio reaccionante. Estas ondas establecen un cambio de presión a través de éste, la cual se caracteriza por ciclos de rarefacción y compresión, de tal forma que se generan y crecen burbujas durante la primera parte del ciclo, que posteriormente implosionan [22].

Por otra parte, la cavitación hidrodinámica se define como la formación, crecimiento y colapso implosivo de vapor en un líquido, creada por la fluctuación

de la presión en un fluido generada mediante una sección de encogimiento en un sistema de flujo, ésta sección se puede simular con un plato perforado, o una válvula de estrangulamiento [23]. Si la velocidad del líquido aumenta al paso por la sección de encogimiento, éste se ve acompañado por una disminución en la presión. Si la disminución en la sección es suficiente para disminuir la presión por debajo de la presión de vapor del medio, se generan burbujas, las cuales colapsan e inmediatamente la presión retorna a su valor inicial [24].

La implementación de ambos tipos de cavitación ha mostrado resultados eficientes en la obtención de biodiesel [25, 26, 27, 28, 29]. No obstante en la reacción de transesterificación con catalizadores sólidos sólo se ha utilizado la cavitación ultrasónica.

2.3.3 Efecto del ultrasonido en la activación de catalizadores sólidos

Recientemente, Verziu et al [31] reportó que la sonicación del CaO con metanol durante una hora a temperatura ambiente produjo un mejor desempeño en la metanólisis de diferentes aceites que con el catalizador activado mediante calcinación a 515 °C durante 24 horas. Esto se debe a la generación de un mayor número de iones metóxido sobre la superficie del CaO como consecuencia de la cavitación del metanol.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La totalidad de los reactivos y equipos empleados en este estudio fueron suministrados por el laboratorio de transformación de biomasa de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Los equipos utilizados se listan a continuación:

1. Balón de 4 bocas 500 ml (Reactor)
2. Baño de ultrasonido (500 ml, 50/60 Hz, Helma)
3. Soporte universal
4. Agitador de vidrio esculpizable
5. Motor mecánico
6. Toma muestra
7. Termómetro
8. Picnómetro
9. Centrifuga
10. Balanza de precisión (0.0001 g)
11. Condensador
12. Cámara de extracción
13. Filtros (0.45 μm).
14. Lámpara estroboscópica

A continuación la figura 4 muestra el procedimiento utilizado.

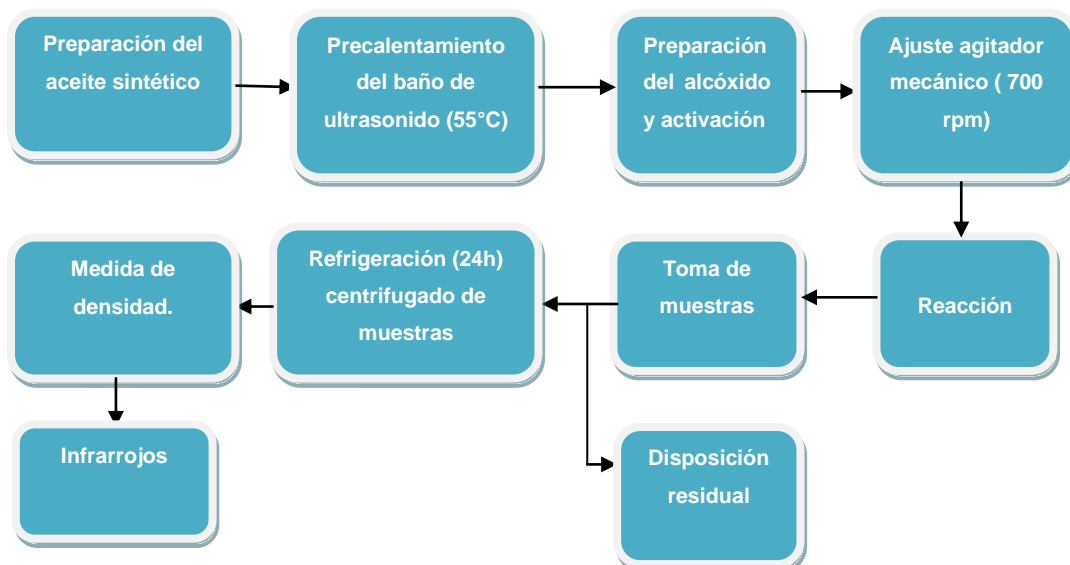


Figura 4 Metodología experimental.

3.1. Preparación del aceite sintético de algas

La mezcla empleada se preparó siguiendo el procedimiento descrito en Plata et al [14]. La tabla 1 muestra la composición de este aceite sintético.

Tabla 1 Composición aceite sintético de algas.

COMPOSICIÓN DE ACEITE SINTETICO DE ALGA	% P/P
Aceite de Linaza	73,2
Aceite de Girasol	24,1
Aceite de Oliva	0,88
Superestearina de palma	2,2

3.2. Preparación del catalizador y alcóxido

El óxido de calcio comercial se trituró y pulverizó; posteriormente se llevó a una estufa de secado para eliminar toda el agua presente en él, ya que es higroscópico. Inmediatamente después, se mezcló con el metanol y se agitó continuamente por un periodo de aproximadamente 24 horas para garantizar la activación del CaO.

3.3. Reacción

Durante el desarrollo experimental de este proyecto se probaron 5 sistemas de reacción: Aceite-metanol-CaO, Aceite-metanol-CaO-agua, Aceite-metanol-CaO-ultrasonido, Aceite-metanol-CaO-ultrasonido-agua, Aceite-metanol-CaO-(activado con ultrasonido) y Aceite-metanol-CaO-(activado con ultrasonido)-ultrasonido, en los cuales se utilizó el mismo montaje y cantidades de reactivos en iguales proporciones (200 ml de aceite sintético, relación molar metanol a aceite 6:1, 3% de catalizador con base en la masa del aceite, 55 °C, 700 rpm) garantizando similitud en las condiciones de reacción. Una vez los reactivos alcanzaron la temperatura de reacción, se mezclaron en el balón y se mantuvo la agitación durante 5 horas. Las muestras fueron tomadas cada 15 minutos durante la primera hora, y posteriormente cada 30 minutos. Para detener la reacción, se utilizaron filtros de 0.45 micras de poro, que retuvieron el catalizador. Al finalizar la reacción se obtuvieron un total de 12 muestras de aproximadamente 4 ml; dichas muestras se refrigeraron a 4°C durante un día. Posteriormente, dichas muestras se centrifugaron a una velocidad de 3400 rpm por 15 minutos, ocurriendo la separación de fases: el biodiesel en la parte superior y la glicerina en la parte

inferior. Luego, se procedió a la medición de la densidad a condiciones ambiente (25°C y 1 atm presión), para lo cual se utilizó un picnómetro de 2 ml, el cual fue debidamente limpiado, secado y pesado antes de cada medición. Con el propósito de observar la influencia de la adición de ultrasonido sobre la conversión del aceite sintético en biodiesel, se realizó una prueba sometiendo la mezcla reaccionante a una longitud de onda en un rango de 50/60 Hz durante el tiempo de reacción. Por otra parte, con el fin de comprobar el efecto de la adición de agua, se agregó agua al alcóxido en una proporción de 2.8%, 2.03%, 1.47%, y 0.60% con respecto al peso total del aceite. Asimismo, se realizaron pruebas adicionales combinando agua y ultrasonido.

También se llevaron a cabo pruebas con el catalizador activado con ultrasonido. A continuación se presenta la nomenclatura dada a cada prueba y el orden en que fueron realizados, y una fotografía del montaje utilizado:

Tabla 2 Sistemas de reacción utilizados.

Experimento	Descripción
1	CaO
2	CaO-UT
3	CaO activado con UT
4	CaO-agua 2,03 %
5	CaO-UT-agua 2,03 %
6	CaO-agua 1,47 %
7	CaO-UT-agua 1,47 %
8	CaO-agua 2,8%
9	CaO-agua 0,60 %
10	CaO-UT-agua 0,60%
11	CaO -activado con UT- UT

*UT = Ultrasonido.



Figura 5 Fotografía del montaje utilizado.

3.4. Análisis espectroscópico

Se analizó mediante espectroscopía infrarroja el catalizador activado con ultrasonido y sin activar.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Densidad del biodiesel en el sistema aceite-metanol-CaO

La figura 6 muestra la variación de la densidad del biodiesel en el sistema aceite-metanol-CaO.

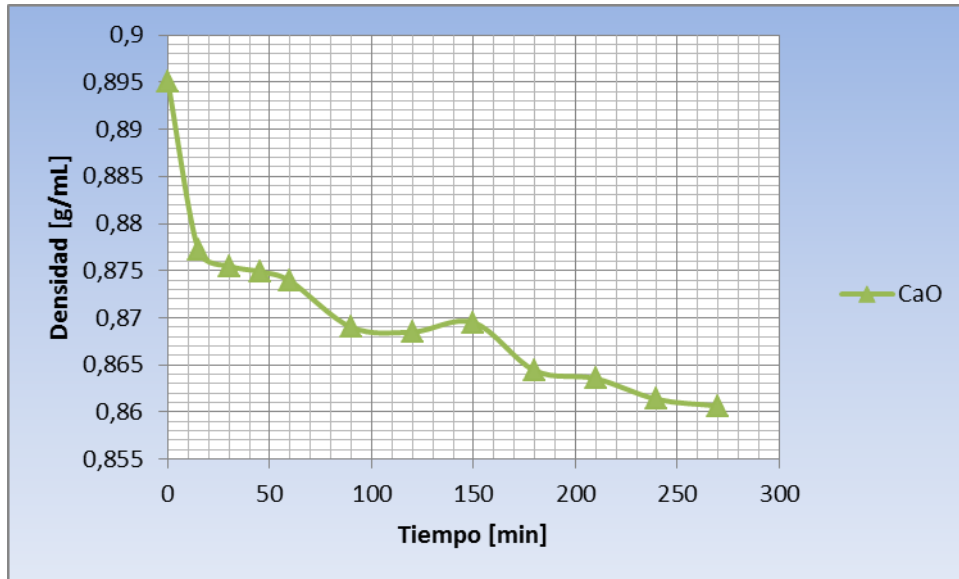


Figura 6 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO

Se observa que la densidad disminuye siguiendo un comportamiento de proceso puramente heterogéneo, pues no se acelera notablemente en la fase inicial, lo que sucede cuando la especie catalíticamente activa se encuentra disuelta en el medio. Este comportamiento, reportado por autores como Becerra [12], es resultado de las limitaciones difusionales inherentes a la transesterificación en fase heterogénea; en ésta el sistema de reacción está conformado por dos fases líquidas inmiscibles (triglicéridos y metanol) y una fase sólida (el catalizador), siendo necesario que ocurra la difusión de los triglicéridos hacia el metanol disperso en forma de gotas, a través de la interfase que se forma entre ellos, y posteriormente de éstos hacia el interior del catalizador, según lo ilustran Stamenkovic et al [32] y Veljkovic et al [33].

4.2 Densidad del biodiesel con adición de H₂O

La figura 7 muestra los valores finales de la densidad del biodiesel obtenidos con el sistema aceite-metanol-CaO-agua.

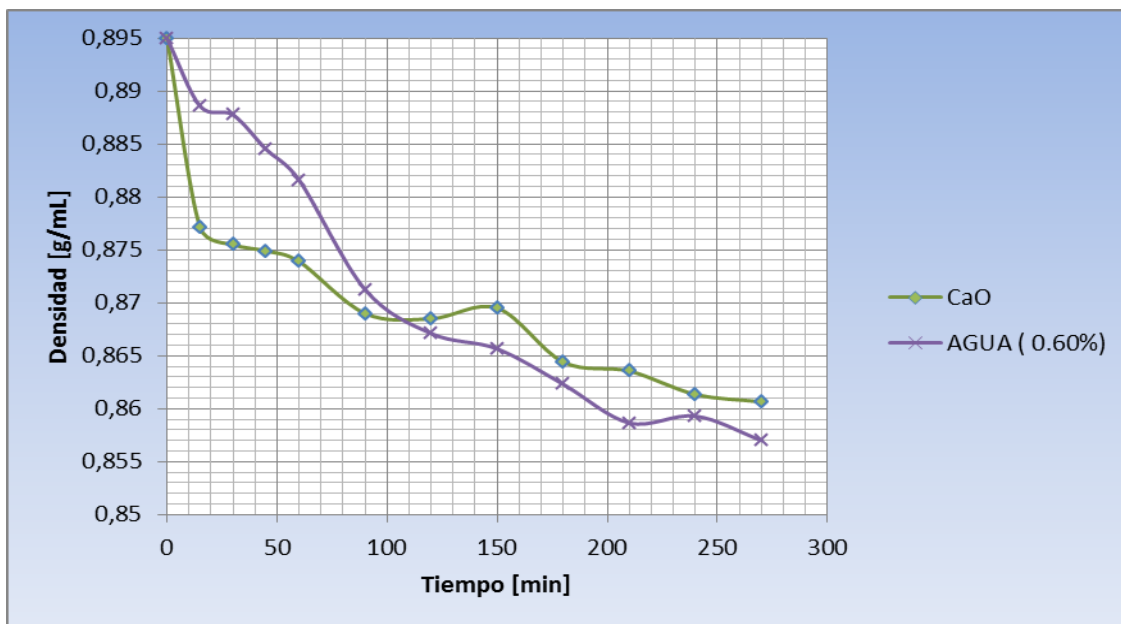


Figura 7 Densidad del biodiesel obtenido con adición de agua.

Para este sistema, se aprecia en la figura 8 que la adición de 0.6% de agua provoca una disminución en la densidad en comparación con la alcanzada sin agua; sin embargo, una mayor cantidad de agua no tiene este mismo efecto, contrariamente a lo reportado por Liu et al [1], quienes encontraron que la adición de 2.03% de agua en la metanólisis de aceite de soya con CaO provoca un incremento en la producción de ésteres. Esto puede obedecer a la diferencia en la composición del aceite sintético y de soya, puesto que tanto el grado de conversión de los acilglicéridos como la producción de ésteres y algunas de las propiedades del biodiesel se afectan significativamente por el grado de saturación del aceite precursor y la longitud de la cadena hidrocarbonada de los ácidos carboxílicos que forman los triglicéridos [34].

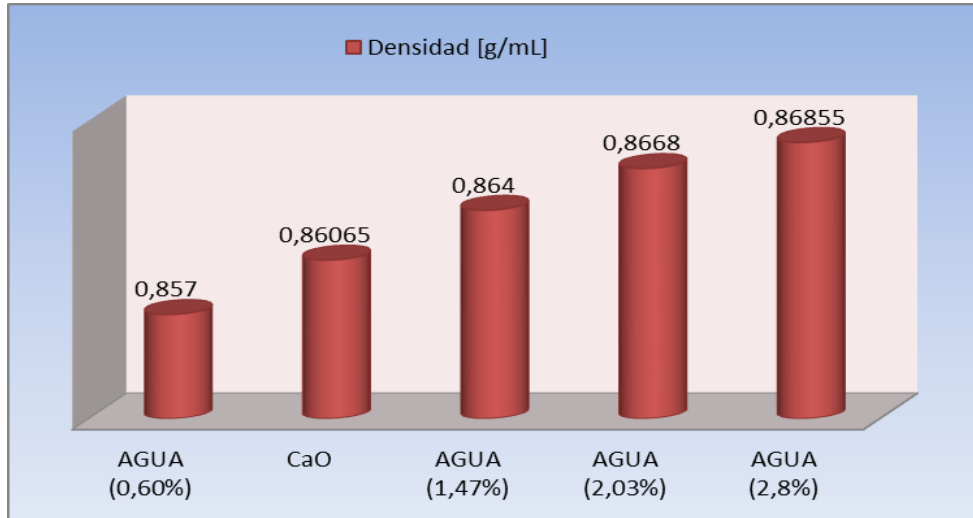


Figura 8 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO-Agua (270 min).

El efecto negativo de agregar una mayor cantidad de agua puede explicarse en términos de la hidrólisis de los ésteres que tiene lugar y que forma ácidos grasos, los cuales a su vez reaccionan con el CaO para producir jabones, como se muestra en la figura.

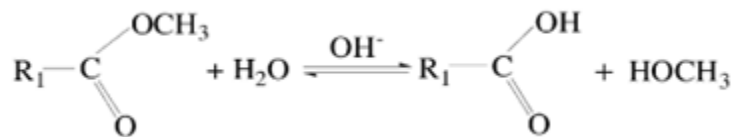


Figura 9 Reacción de Saponificación.

4.3 Densidad del biodiesel con adición de ultrasonido

La figura 10 compara los resultados obtenidos con y sin adición de ultrasonido.

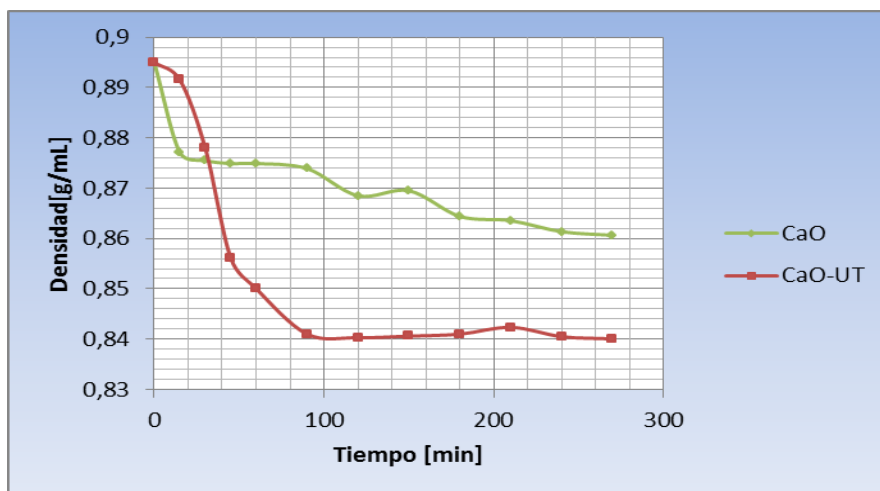


Figura 10 Densidad del biodiesel del sistema Aceite-Metanol-CaO-UT

Se puede apreciar que el valor de la densidad cayó drásticamente durante los primeros 100 minutos de reacción, similar a lo que ocurrió con las anteriores pruebas, pero se destaca que la disminución fue significativamente mayor; éste resultado se puede atribuir a un fenómeno llamado cavitación ultrasónica, el cual consiste en la generación de unas pequeñas burbujas, denominadas microburbujas de cavitación. La aparición de estas burbujas se debe a las grandes diferencias de presión creadas por las ondas ultrasónicas que atraviesan el medio reaccionante, de tal forma que la presión puede disminuir por debajo de la presión de vapor de la mezcla reaccionante y por lo tanto se evapora; cuando la presión de ésta aumenta, de nuevo por el efecto de las ondas ultrasónicas, el vapor regresa a su estado líquido de manera súbita, haciendo implotar las burbujas violentamente. Este estallido produce presiones extremadamente altas (hasta de 100 Bar) al igual que temperaturas muy elevadas (5000K); además, según lo reportado por Gong et al. [24], libera energía en la forma de microcorrientes que impactan las superficie de los granos de catalizador (CaO), contribuyendo a la limpieza de los compuestos depositados sobre los sitios activos, erosionando la superficie y fraccionando el sólido. Tal acción crea nuevos sitios activos y genera una mayor superficie catalítica. Asimismo, el entremezclado de las fases se ve favorecido por la irrupción de las ondas ultrasónicas, las cuales aumentan el área interfacial existente entre ellas y de esta manera la velocidad de difusión de los triglicéridos hacia el metanol [35]. Los tres efectos anteriormente descritos son los responsables de los mejores resultados obtenidos.

4.4 Densidad del biodiesel con adición de ultrasonido y agua

En la figura 11 se puede observar los valores finales de la densidad del biodiesel obtenidos al someter la reacción a la presencia simultánea de ultrasonido y agua:

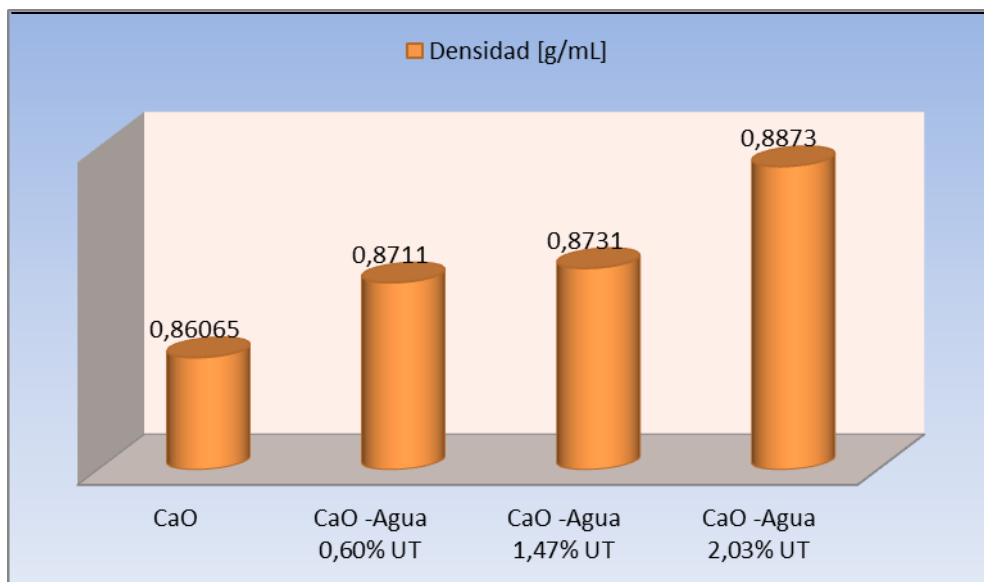


Figura 11 Densidades finales sistemas Aceite-CaO-agua-UT

Contrariamente a lo que se esperaba, el efecto combinado del agua y ultrasonido fue negativo. Este efecto puede explicarse en términos de la formación de radicales libres a partir de la cavitación del agua presente en la mezcla reaccionante, según lo reportado por diferentes autores [20], quienes afirman que el vapor de agua atrapado en las burbujas no alcanza a escapar antes de que éstas colapsen (debido a que la velocidad de difusión del agua es mucho menor que la velocidad con que se mueve la interfase de la burbuja) y se disocia [24].

La reacción que describe la descomposición del agua en radicales libres se muestran a continuación:

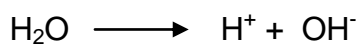


Figura 12 Descomposición del agua en radicales libres

Tales radicales libres atacan los ésteres ya formados, promoviendo la formación ácidos grasos y su consecuente transformación en jabones, disminuyendo por tanto la conversión. Teniendo en cuenta lo anterior se concluye que el efecto combinado de la adición de agua y ultrasonido no favorece la reacción de transesterificación y por tanto, si se desea mejorar la conversión, se deben utilizar materias primas cuyo contenido de agua sea menor que el que podría tolerarse sin

la presencia de ultrasonido, ya que la disociación de esta agua podría incrementar significativamente la extensión de la saponificación.

4.5 Densidad del biodiesel obtenido con CaO activado con ultrasonido

La figura 13 muestra el valor de la densidad del biodiesel obtenido después de una hora de reacción con y sin la activación del CaO con ultrasonido, y los compara. Presenta además los resultados encontrados con y sin la adición de ultrasonido a la mezcla reaccionante. Se incluye en la gráfica la densidad final del biodiesel producido empleando NaOH, reportado en la referencia [36], con el fin de comparar el desempeño de la reacción en fase homogénea con el alcanzado en fase heterogénea.

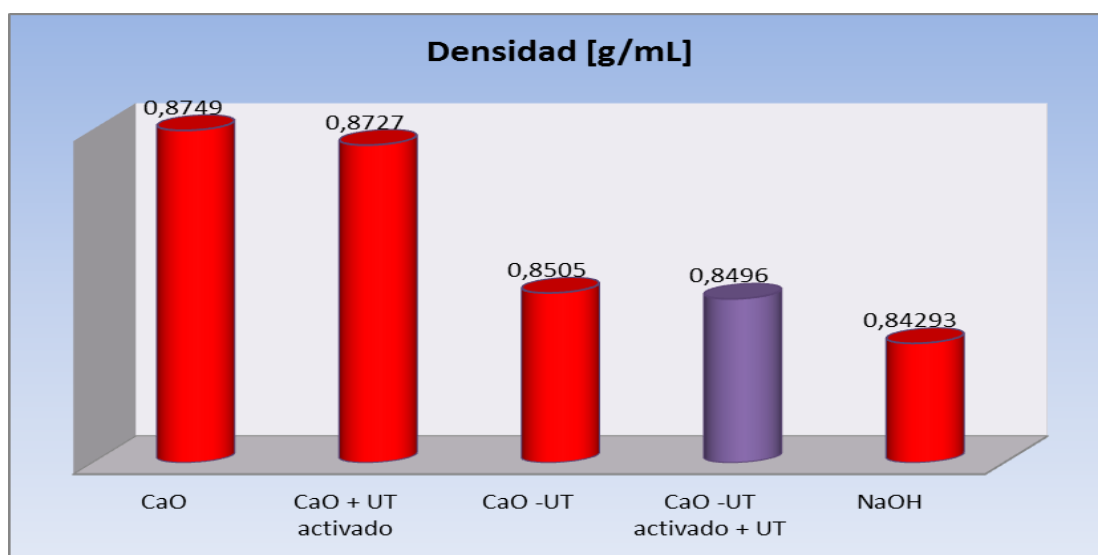


Figura 13 Densidad del Biodiesel en el sistema de Aceite-Metanol-CaO-UT+UT (60 min).

Como ya se había mencionado, el desempeño del CaO mejora con la adición de ultrasonido a la mezcla reaccionante. Este resultado, junto con lo reportado por Verziu et al, motivó el planteamiento de la hipótesis adicional que el efecto combinado de la sonicación previa del catalizador y la irradiación de ultrasonido sobre la mezcla reaccionante consistiría en una disminución de la densidad mayor que sin la activación con ultrasonido. No obstante, la figura muestra que aunque la combinación de ambas acciones produjo un biodiesel con una densidad menor que con el CaO activado únicamente con metanol, esta disminución no representa

un aumento de la producción de ésteres mayor que 4,1%. Lo anterior puede obedecer al hecho que si bien se genera un mayor número de iones metóxido y sitios activos por la cavitación del metanol, existe una concentración máxima de estos iones que pueden ser adsorbidos sobre la superficie del CaO.

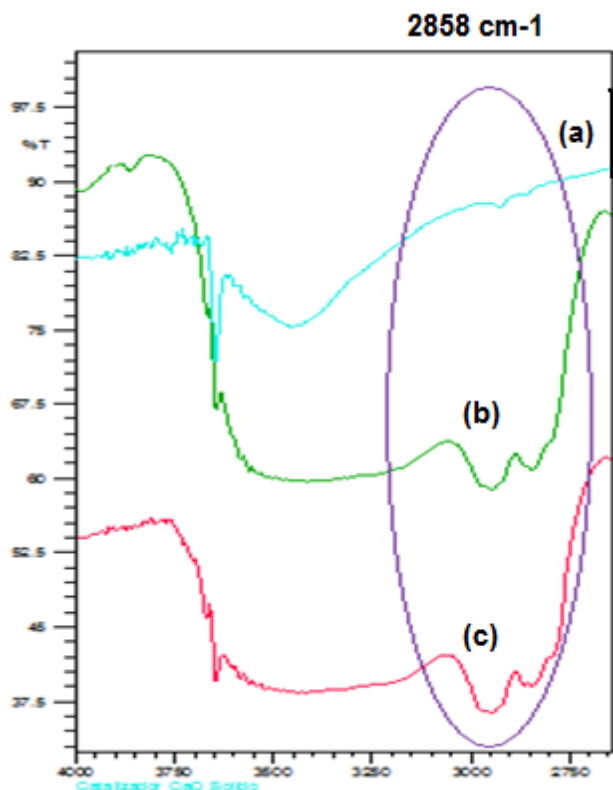


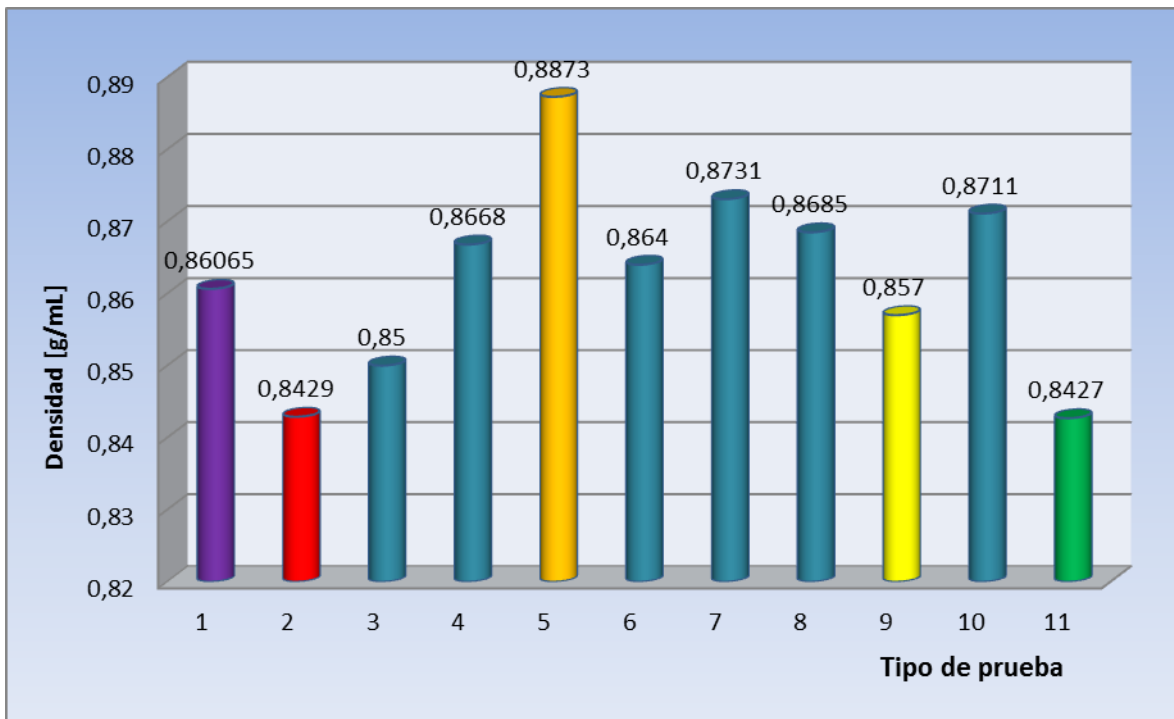
Figura 14 Espectro catalizador

Tal afirmación se corrobora al comparar los espectros infrarrojos de una muestra de catalizador sin activar (a), una activada con metanol únicamente (b) y una sonicada (c).

En el espectro del CaO sin activar, no se aprecia la banda en 2858 cm^{-1} correspondiente a la adsorción de iones metóxido sobre su superficie. Por el contrario, los espectro del catalizador activado muestran esta banda, pero sin una diferencia significativa en su intensidad.

4.6 Evaluación global

Se observó que las densidades del biodiesel obtenido difieren entre sí dependiendo del sistema de reacción. Se encontró mayor actividad durante los primeros 100 minutos de cada uno; cabe destacar que para tiempos mayores, los valores de esta propiedad tienden a permanecer constantes; lo que significa que la reacción se aproxima a su equilibrio.



• Ver Tabla 2, sistemas de reacción utilizados.
 Figura 15 Densidad final en todas las pruebas (270 min).

Se quiso comparar los resultados después de haber culminado 5 horas de reacción para todas las pruebas realizadas (figura 15); se encontró que los valores de la densidad del biodiesel bajo el efecto de ultrasonido dejan de manifiesto su gran influencia sobre la conversión de triglicéridos a ésteres, siendo el mejor valor obtenido en las 11 pruebas. El efecto producido por la adición de agua también fue de gran impacto en su menor proporción (0.60 %). Tanto el efecto de agua como el del ultrasonido dejaron en evidencia que se obtuvo biodiesel con un valor de la densidad menor al alcanzado en el sistema Aceite-metanol-CaO. En las pruebas en las cuales se probaron cantidades de agua en las proporciones más altas se obtuvo un efecto negativo; sin embargo, al emplear una proporción de agua de 0,6% se observó un efecto benéfico, de igual manera al juntar la adición de agua en proporciones altas bajo la presencia de ultrasonido, presentaron los valores más elevados en la medición de la densidad, donde se puede decir que se inhiben mutuamente sus respectivos beneficios.

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que el efecto del ultrasonido mejora notablemente el proceso de transesterificación puesto que éste genera el efecto de cavitación en la reacción, el cual disminuye el valor de la densidad de los ésteres finales.

Durante los primeros 100 minutos de cada reacción se evidencia la mayor razón de cambio en el valor de la densidad, lo que indirectamente se explica en una rápida conversión de los triglicéridos a metil-ésteres.

El efecto de la adición de agua depende de la proporción agregada a la mezcla reaccionante, y de la naturaleza del aceite empleado. Se encontró que la cantidad más indicada para obtener un beneficio significativo en la conversión a metil-ésteres fue de 0.60%.

El tiempo requerido para la activación del catalizador con metanol mediante ultrasonido comparado con el tiempo necesario para activarlo con agitación, disminuye notablemente (de 24 horas a 1 hora), consecuentemente el consumo de energía necesario decrece en gran proporción.

Llevar a cabo la reacción de transesterificación en presencia de ultrasonido y además habiendo sonicado el CaO previamente, produjo el mejor desempeño en el menor tiempo de reacción, lo cual se evidenció en la disminución del valor de la densidad.

El efecto conjunto de adicionar agua en presencia de ultrasonido inhabilita el beneficio que proporciona cada factor por separado, por lo tanto, si se desea mejorar la conversión, se deben utilizar materias primas cuyo contenido de agua sea menor que el que podría tolerarse sin la presencia de ultrasonido, ya que la disociación de esta agua podría incrementar significativamente la extensión de la saponificación.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda seguir profundizando en la investigación de nuevos catalizadores que permitan reducir el impacto ambiental. Lo cual sería de gran importancia para conseguir una producción de biodiesel de una forma más eficiente y ecológica que la lograda en la actualidad con los sistemas industriales utilizando catalizadores homogéneos.

Se recomienda profundizar en el hallazgo del valor óptimo en la cantidad de agua necesaria para que la reacción de transesterificación tenga una mayor conversión y por ende mínimo valor de la densidad.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] WANG, Y. LIU, X. HE, H. ZHU, S. PIAO, X. "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst". Fuel. Vol. 87, 2008, p. 216-221.
- [2] FUKUDA, H. KONDO, A. NODA, H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils". Journal Bioscience Bioengineering, Vol. 92, 2001, p. 405–16.
- [3] DARNOKO, D. MUNIR, C. "Continuous Production of Palm Methyl Esters". JAOCS, Vol. 77, No. 12. 2000, p. 1269-1272.
- [4] FEDEPALMA., Ley 939 de 2004. Disponible en internet: <http://www.fedepalma.org/documen/2005/> .
- [5] CHISTI, Y. "Biodiesel from microalgae". Biotechnology Advance. Vol. 25, 2007, p. 294–306.
- [6] SCHENK, P. THOMAS-HALL, S.R. STEPHENS, E. MARX, U.C. MUSSGNUG, J.H. POSTEN, C. KRUSE, O. HANKAMER, B. "Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production", Bioenergy, Vol. 1, 2008, p. 20–43.
- [7] RITTMANN B.E, "Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms", Biotechnology & Bioengineering, Vol. 100, 2008, p. 203–212.
- [8] SUEHARA, K. KAWAMOTO, Y. FUJII, E. KOHDA, J. NAKANO, Y. YANO, T. "Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification". Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol. 100(4), 2004, p. 437-442.
- [9] YAN, S. SALLEY, S.O. SIMON, N. "Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts". Applied Catalysis. Vol. 353, 2009, p. 203–212.
- [10] REFAAT, M. "Biodiesel production using solid metal oxide catalysts", Environment Science Technology. Vol. 8, 2011, p. 203-221.

- [11] LAM^A. M. K. LEE, K. T. "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review." *Biotechnology Advances*. Vol. 28, 2010, p. 500-518.
- [12] BECERRA, M. "Desarrollo de catalizadores sólidos de naturaleza básica y su aplicación en la producción de biodiesel a partir de aceite de palma africana". M.Sc. Tesis. Universidad industrial de Santander, Colombia, 2009, ps. 60.
- [13] SALAMATINIA B., ABDULLAH A.Z., MOOTABADI H., BHATIA S., "Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach". *Fuel Processing Technology*. Vol 91 (5), 2010, p. 441-448.
- [14] PLATA, V., KAFAROV, V., MORENO, N. "Producción de Biocombustibles de Tercera Generación: Transesterificación de Aceite Sintético de Microalgas para la Producción de Biodiesel". En IV Simposio de Química Aplicada. Armenia, Colombia, Septiembre, 2009.
- [15] WIDYAN, A. SHYOUKH, A. "Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel". *Bioresource Technology*. Vol. 85(3), 2002, p 253-256.
- [16] CHORKENDORFF, I. NIEMANTSVERDRIET, J.W. "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics". WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2003, C.1, p. 2-18.
- [17] ARBELÁEZ, A. RIVERA, M. Diseño conceptual de un proceso para la obtención de Biodiesel a partir de algunos aceites vegetales Colombianos. Proyecto de Grado de la Universidad EAFIT. Medellín (2007).
- [18] FREEDMAN, B. ROYDEN, O. PRYDE, E. "Transesterification Kinetics of Soybean Oil". *JAOCS*. Vol 63 (10), 1986, p. 1375-1380.
- [19] DI SERIO, M. TESSER, R. PENGMEI, L, SANTACESARIA, E."Heterogeneous catalyst for biodiesel production". *Energy & fuels*, 2008. Doi:10.1021/ef700250g disponible en internet en <http://www.docstoc.com/docs/14959812/Heterogeneous-Catalysts-for-Biodiesel-Production>.

- [20] SHAH, Y. T., PANDIT, A. B., MOHOLKAR, V. S., "Cavitation Reaction Engineering". The plenum chemical engineering series. vol. 1(3), 1999, C. 2, p. 8-26.
- [21] WANG, J. Ji, J. Li, Y. Yu, Y. Xu, Z. "Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation". Ultrasonics. Vol. 44(1), 2006, p. 411-414.
- [22] ARUMUGAM, S. R. "Handbook of Plant-based Biofuels". Taylor & Francis Group. Vol 1(1), 2009, C. 13, p 183-197.
- [23] KUMAR, K.S. MOHOLKAR, V.S. "Conceptual design of a novel hydrodynamic cavitation reactor". Chemical Engineering Science. Vol. 62, 2007, p. 2698-2711.
- [24] GONG, C., HART, D. P. "Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields". Journal of the Acoustical Society of America. Vol. 104, 1998, p. 1-16.
- [25] PARAG R. GOGATE, ABHIJEET M. KABADI. "A review of applications of cavitation in biochemical engineering/biotechnology". Biochemical Engineering Journal. Vol. 44, (2009), p. 60-72.
- [26] FERNANDES, F.A.N. SANTOS, F.F.P. RODRIGUES, S. "Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis". Fuel Processing Technology. 90, 2009, p. 312-316.
- [27] PAL, A. VERMA, A. KACHHWAHA, S.S. MAJI, S. "Biodiesel production through hydrodynamic cavitation and performance testing". Renewable Energy. 35, 2010, p. 619-624.
- [28] STAVARACHE, C. VINATORU, M. NISHIMURA, R. MAEDA, Y. "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy". Ultrasonics Sonochemistry. 12, 2005, p. 367-372.
- [29] SALAMATINIA, B. ABDULLAH, A.Z. MOOTABADI, H. BHATIA, S. "Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach". Fuel Processing Technology. 2009, doi:10.1016/j.fuproc.2009.12.002.
- [30] CINTAS, P. MANTEGNA, S. GAUDINO, E. CRAVOTTO, G. "A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation. Application to the synthesis of

biodiesel". Ultrasonics Sonochemistry. 2010,
doi:10.1016/j.ultsonch.2009.12.003.

- [31] VERZIU, M. COMANA, S. Richards, R. Parvulescu, B. "Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts". Catalysis Today. Vol.10, 2011, p. 1-7.
- [32] STAMENKOVIC, O. TODOROVIC, Z. LAZIC, M. "Kinetics of Sunflower oil methanolysis at Low Temperatures". Bioresource Technology. Vol 99, 2008, p. 1131-1140.
- [33] VELJKOVIC, V. STAMENKOVIC, O. TODOROVIC, Z. LAZIC, M. "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis Catalyzed by Calcium Oxide". Vol. 88, 2009, p. 1554-1562.
- [34] CANAKCI, M. SANLI, H. " Biodiesel Production from Various Feedstocks and their Effects on the Fuel Properties". Society for Industrial Microbiology. Vol. 35, 2008, p. 431-441.
- [35] MOOTABADI, H. SALAMATINIA, B. "Ultrasonic-assisted Biodiesel Production Process from Palm Oil Using Earth Metal Oxides as the Heterogeneous Catalysis. Fuel. Vol. 89, 2010, p. 1818-1825.
- [36] CALDERON, K. FAJARDO, L. "Evaluación Del Proceso De Producción De Biodiesel Mediante Transesterificación De Aceite De Microalgas Con Metanol En Medio Básico". XXIX Congreso Latinoamericano De Química.