

Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel

C. Cabello^{a*}, S. Rincón^b y A. Zepeda^a

^aUniversidad Autónoma de Yucatán, Facultad de Ingeniería Química, departamento de química inorgánica, Campus de Ingenierías y Ciencias Exactas, Periférico Norte Km. 33.5, Tablaje Catastral 13615, Col. Chuburná de Hidalgo Inn, C.P. 97203, Mérida, Yucatán, México. ^bInstituto Tecnológico de Mérida, Av. Tecnológico Km. 4.5 S/N, C.P. 97118, Departamento de Ingeniería Química-Bioquímica, Mérida, Yucatán, México.

Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production

Catalitzadors heterogenis utilitzats per a l'obtenció de biodièsel

RECEIVED: 10 SEPTEMBER 2015. REVISED: 14 FEBRUARY 2016. ACCEPTED: 14 MARCH 2016

SUMMARY

The energy saving and environmental care are of great importance in all countries, because these aspects has been developed seeking alternative fuels to replace fossil fuels from. This article provides information related to the different catalysts used for the production of biodiesel, citing its chemical and physical classification, chemical properties and morphological characteristics that make them an appropriate choice for use in the transesterification reaction, which is involved in the production of biodiesel. Furthermore it presents, the importance of heterogeneous catalysts for their characteristics of low pollution to the environment, its properties to be reused and easy separation of the product.

Keywords: Biodiesel; transesterification; catalysts; heterogeneous

RESUMEN

El ahorro energético y el cuidado medioambiental son de gran importancia en todos los países, debido a estos aspectos se ha desarrollado la búsqueda de combustibles alternos para sustituir los provenientes de fuentes fósiles. En este artículo se presenta información relacionada con los diferentes catalizadores utilizados para la producción de biodiesel, mencionando su clasificación química y física, también se citan las propiedades químicas y las características morfológicas que los hacen ser una opción apropiada para utilizarlos en la reacción de transesterificación, la cual está implicada en la producción de biodiesel. Además,

se resalta la importancia de los catalizadores heterogéneos por sus características de baja contaminación al medio ambiente, su capacidad de ser reutilizados y porque pueden separarse fácilmente del producto.

Palabras clave: Biodiesel; transesterificación; catalizadores; heterogéneos.

RESUM

L'estalvi energètic i la cura mediambiental són de gran importància en tots els països i degut a aquests aspectes s'ha desenvolupat la recerca de combustibles alterns per substituir els provinents de fonts fòssils. En aquest article es presenta informació relacionada amb els diferents catalitzadors utilitzats per a la producció de biodièsel, esmentant la seva classificació química i física. També es mencionen les propietats químiques i les característiques morfològiques que els fan ser una opció apropiada per utilitzar-los en la reacció de transesterificació, la qual està implicada en la producció de biodièsel. A més, es ressalta la importància dels catalitzadors heterogenis per les seves característiques de baixa contaminació al medi ambient, la seva capacitat de ser reutilitzats i perquè poden separar-se fàcilment del producte.

Paraules clau: Biodièsel; transesterificació; catalitzadors; heterogenis.

*Corresponding autor:
christian.cabello@correo.uady.mx

INTRODUCCIÓN

La energía proveniente de combustibles fósiles alrededor del mundo representa un 77 %, el otro 23 % lo ocupan energías obtenidas de diversas fuentes (Figura 1). El Foro Mundial de Energía en el 2009 pronosticó que las reservas de petróleo se agotarán de no ser descubiertos nuevos depósitos de petróleo en 10 décadas¹. Las principales razones que provocan una rápida disminución de este hidrocarburo son: el crecimiento demográfico y la industrialización a nivel mundial^{2,3}. Dichos fenómenos ocasionan que el precio del petróleo aumente y por consecuencia que se generen conflictos bélicos entre algunos países.

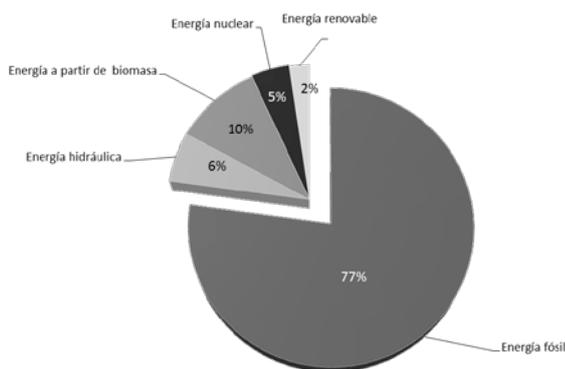


Figura 1. Porcentajes de las energías utilizadas alrededor del mundo⁴.

La escasez de petróleo ha provocado una búsqueda de fuentes energía alternas que puedan sustituir a este hidrocarburo a largo plazo⁵. El uso de energías renovables ha generado una gran expectativa, debido a los resultados favorables obtenidos en distintas aplicaciones. Entre las energías renovables se encuentran: la energía eólica, la energía geotérmica, la energía hidroeléctrica, la energía mareomotriz, la energía solar y la energía proveniente de los biocombustibles.

Lo atractivo de los biocombustibles es que pueden llegar a sustituir algunos combustibles de origen fósil como son: el gas butano y el diésel procedente del petróleo. El biogás, el bioetanol y el biodiesel son biocombustibles que se aprovechan en diversos países como fuentes de energía. Siendo el biodiesel el único combustible alternativo que ha pasado en su totalidad las pruebas referentes de calidad del aire, debido a la baja producción de gases efecto invernadero generados en el proceso de combustión⁶. Este biocombustible está formado por ésteres de alquilo provenientes de aceites vegetales o grasas animales, donde dichos aceites reaccionan con alcoholes de cadena corta en presencia de un catalizador, llevando a cabo la reacción de transesterificación (Figura 2)⁷.

Los factores primordiales a considerar en la reacción de transesterificación son: tener un adecuado desempeño del catalizador y el control de las condiciones óptimas de reacción⁸. Los catalizadores que se utilizan disueltos en el medio de reacción se les conocen como catalizadores homogéneos. Estos catalizadores son económicos y presentan elevados porcentajes de conversión, pero tienen la limitación de no poder ser

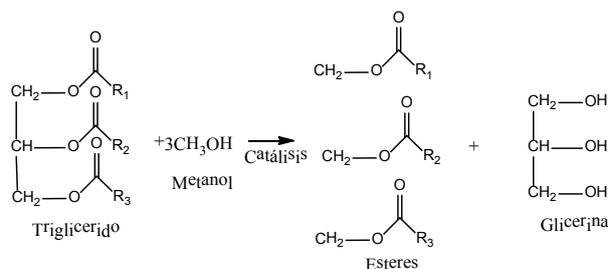


Figura 2. Reacción de transesterificación implicada en la obtención de biodiesel.

recuperados una vez finalizada la reacción de transesterificación. Una opción que se ha estudiado es el empleo de catalizadores heterogéneos que tienen diversas ventajas como son: su capacidad de ser reutilizables, favorecen a su fácil separación del producto y presentan la posibilidad de llevar a cabo simultáneamente las reacciones de esterificación y transesterificación, sin embargo en ocasiones tienen el inconveniente de una limitada difusión de los reactantes a la superficie del catalizador.

En este trabajo se presenta información relacionada con los diferentes tipos de catalizadores (homogéneos y heterogéneos) para la producción de biodiesel, resaltando los estudios de los catalizadores heterogéneos, las materias primas con que se han utilizado en estas investigaciones, las condiciones de reacción y las técnicas alternas de producción de biodiesel con estos catalizadores.

CATALIZADORES

Los catalizadores para la producción de biodiesel pueden ser homogéneos o heterogéneos, según la fase en que se encuentren. Por su capacidad de actuar químicamente pueden clasificarse en: ácidos y básicos. La Tabla 1 muestra diferentes catalizadores utilizados para la obtención de biodiesel dependiendo su clasificación.

Tabla 1. Tipos de catalizadores utilizados en la obtención de biodiesel.

Tipos de catalizadores	Ejemplo de catalizadores
Ácidos homogéneos	H ₂ SO ₄ , HCl y H ₃ PO ₄ ⁹⁻¹¹
Ácidos heterogéneos	Zeolitas, resinas sulfónicas, SO ₄ /ZrO ₂ , TiO ₂ y catalizadores a base de carbono ¹²⁻¹⁶
Básicos homogéneos	KOH y NaOH [17-18]
Básicos heterogéneos	MgO, CaO y Na/NaOH/Al ₂ O ₃ ¹⁹⁻²¹
Enzimáticos	Lipasas, Candida, Penicillium y Pseudomonas ²²⁻²⁵

Catalizadores homogéneos

Catalizadores ácidos homogéneos

La catálisis homogénea para la producción de biodiesel a nivel industrial se ha desarrollado utilizando usualmente ácido sulfúrico (H₂SO₄), esta práctica ha mostrado la desventaja de la corrosión producida a los equipos implicados en el proceso^{26,27}. Debido a esto, se han utilizado con mayor frecuencia los catalizadores básicos como el hidróxido de sodio (NaOH) en niveles que van de 0.75 a 1.5 % en peso²⁸.

Catalizadores básicos homogéneos

Los catalizadores básicos homogéneos proporcionan velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos. Sin embargo, los procesos de separación son considerablemente costosos debido a que tienden a formar emulsiones y requieren del uso de 1 a 6 % en peso de catalizador para alcanzar buenos rendimientos (hasta un 98 %) ²⁹⁻³³. Cuando se utilizan estos catalizadores se debe tener control en las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación. Los catalizadores básicos se utilizan a temperaturas que suelen estar entre 40 y 75 °C ³⁴⁻³⁷.

Los catalizadores básicos como hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH) comúnmente se utilizan para la producción de biodiesel. La ventaja al utilizar KOH en relación con el NaOH es que la glicerina resultante del proceso es menos tóxica, lo que ha permitido el uso de este subproducto para producir fertilizantes artificiales ³⁸⁻⁴⁰.

Catalizadores enzimáticos

La catálisis enzimática se plantea como un desarrollo prometedor para la producción de biodiesel. Los productos obtenidos al utilizar estos catalizadores pueden ser fácilmente separados, además que las enzimas requieren menos cantidad de alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación, disminuyendo el uso de solventes ⁴¹.

La transesterificación enzimática usando lipasas se ha convertido en un método interesante para la producción de biodiesel ⁴², debido a que la lipasa puede reaccionar con metanol fácilmente, por lo que la cantidad de este alcohol en el sistema de reacción debe mantenerse a muy baja concentración y así asegurar la actividad de la enzima ⁴³.

Algunas enzimas como la lipasa obtenida de *Candida antarctica* se ha utilizado para la producción de biodiesel, logrando que la metanolisis se lleve a cabo más rápido al pre-incubar dicha proteína en oleato de metilo durante 0.5 h y posteriormente en aceite de soya durante 12 h. Obteniendo un 97% de conversión (metil ésteres) en un periodo 3.5 h de proceso ⁴⁴.

Para estudios vía enzimática utilizando lipasas se han empleado grasas animales extraídas de residuos orgánicos y lipasas comerciales, las cuales se identificaron como N435 y RM IM, en ambos sistemas el exceso de etanol se presentó como la mejor opción para realizar la reacción alcanzando conversiones de 80% en 48 h en un sistema libre de solvente ⁴⁵.

Sin embargo, a pesar de los diferentes resultados obtenidos por gran variedad de estudios, la producción del biodiesel a escala industrial utilizando enzimas no se ha establecido debido a dos principales factores: al alto costo de los biocatalizadores y a los largos periodos de reacción que se necesitan en algunas ocasiones ⁴⁶. Es por esto que se propone el uso de catalizadores heterogéneos.

Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos se clasifican en dos grupos: ácidos y básicos. Algunos estudios recientes

se han enfocado en la viabilidad técnica y económica para la producción de biodiesel a través de transesterificación heterogénea ⁴¹. Es importante señalar que los catalizadores heterogéneos pueden ser diseñados para dar una mayor actividad y selectividad en diversas reacciones y en el caso de la producción de biodiesel, ayudan a llevar a cabo la esterificación y transesterificación al mismo tiempo ⁴⁸⁻⁴⁹.

Estos catalizadores pueden ser incorporados en un reactor de flujo continuo ayudando a optimizar el proceso de obtención de biodiesel, ésta importante ventaja ayuda a minimizar los costos de separación y purificación del biocombustible. Además que los catalizadores heterogéneos tienden a separarse fácilmente del producto y en algunas ocasiones pueden reutilizarse. A continuación se presenta algunos factores por los cuales se prefiere utilizar catalizadores heterogéneos.

- Después de la reacción el catalizador puede ser recuperado.
- Es posible utilizar en operación continua la metodología del proceso.
- Bajo costo del catalizador.
- Es posible reutilizar el catalizador ⁵⁰.

Generalmente los catalizadores heterogéneos están compuestos por óxidos de metales alcalinotérreos, los cuales son solubles en solventes orgánicos, También pueden ser algunos metóxidos, los cuales producen una mínima cantidad de jabones. Otro tipo de catalizadores heterogéneos pueden ser: resinas de intercambio iónico y compuestos metálicos soportados sobre alúmina o sílice ⁵¹⁻⁵⁶.

Catalizadores ácidos heterogéneos

En la catálisis heterogénea son importantes una serie de parámetros de funcionamiento tales como: temperatura, cantidad del catalizador, agitación, relación molar alcohol-aceite, la presencia de impurezas y el tiempo de reacción. En la catálisis ácida heterogénea además de los factores anteriormente mencionados se tiene que tener un catalizador con superficie hidrofóbica, con una alta concentración de sitios ácidos y un sistema interconectado de poros ⁵⁷.

En los procesos de obtención de biodiesel utilizando catalizadores ácidos heterogéneos se han manejado tiempos de reacción de 0.5 a 5 h, presiones que van desde 0.1 a 5 MPa y temperaturas que pueden variar entre 30 y 200 °C ⁵⁸⁻⁶².

Una desventaja de los catalizadores ácidos heterogéneos es que se pueden obtener porcentajes de conversión bajos de hasta 26 %, debido a una pobre actividad catalítica, pero esto se puede contrarrestar con el aumento de la temperatura de reacción ⁶³.

Algunas ventajas del uso de catalizadores ácidos heterogéneos son:

- Las reacciones de esterificación y transesterificación se producen simultáneamente.
- Se favorece a la eliminación de agua en la etapa de lavado de biodiesel.
- La separación entre el catalizador y el producto se lleva a cabo fácilmente.

- Los porcentajes de conversión con catalizadores ácidos heterogéneos pueden llegar a ser mayores del 95%⁶⁴⁻⁶⁶.

Resinas de intercambio iónico

En la producción de biodiesel se han utilizado distintos materiales como las resinas de intercambio iónico y diferentes óxidos que actúan como catalizadores. Las resinas de intercambio presentan un fenómeno químico superficial que se produce entre un sólido iónico y una solución electrolítica, este proceso se realiza sin modificación de la estructura del sólido. El material utilizado en la mayoría de los casos es un producto sintético con un elevado poder de intercambio iónico, ya sea de naturaleza cerámica o polimérica como son: la sílice, celulosa ó lignina. Las resinas de intercambio iónico comerciales identificadas como: Amberlyst-15, la Amberlyst-35 y el Nafion SAC-13, se han empleado para la producción de biodiesel empleando como materias primas aceite de girasol, de coco y de canola. Los rendimientos en esterificación con este tipo de resinas se consideran aceptables (80 %) y en la etapa de transesterificación se ha logrado obtener de 92.6 a 97.6 % con aceite de canola.

Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos mixtos con características mesoporosas han sido empleados para la producción de biodiesel, debido a que ofrecen adecuada acidez superficial, una conveniente actividad catalítica y estabilidad para desarrollar el proceso de obtención del biocombustible.

El dióxido de zirconio (ZrO_2) ha sido utilizado para la producción de biodiesel empleando aceite de palma, aceite de coco y metanol. Para poder aplicar ZrO_2 como catalizador es recomendable impregnarlo en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Se ha reportado que catalizadores formados con ZrO_2 y H_2SO_4 han logrado obtener rendimientos de 86 a 90.3 %.

Los catalizadores ácidos compuestos con ZrO_2 y modificados con aniones sulfato han resultado adecuados para reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación. Para la obtención de biodiesel se ha reportado el uso del ZrO_2 modificado con un metal de transición utilizando una temperatura de reacción 200°C, una relación molar aceite-alcohol de 1:30 y un 1 % en peso de catalizador. El tiempo de reacción manejado fue de 2 h y la presión de 30 bar. Las fases cristalinas que presentó el ZrO_2 antes de utilizarlo fueron tetragonal y monoclinica. Este tipo de compuestos alcanzaron una producción de biodiesel a partir de aceite de semilla de algodón con rendimientos mayores del 90 %.

El óxido de Titanio (TiO_2) es otro compuesto que se ha utilizado como catalizador en la reacción de transesterificación. Reportes indican que con este tipo de catalizador se han utilizado materias primas como aceite oleico y metanol. El TiO_2 por si solo tiene propiedades ácidas y al añadir un grupo sulfato sobre la superficie del material mejora su fuerza ácida, es por esto que se hace un tratamiento previo con H_2SO_4 . Los rendimientos de reacción obtenidos con este tipo de catalizadores han sido de entre 85 a 90 %.

Una alternativa usada para la producción de biodiesel con catalizadores heterogéneos es el diseño de un reactor con una membrana de TiO_2/Al_2O_3 . Este tipo de membrana se implementó para investigar los efectos de la temperatura de reacción, concentración de catalizador y la velocidad de flujo transversal en la producción de biodiesel, como resultado se obtuvo biodiesel de alta calidad usando aceite de palma. Las condiciones óptimas para la conversión de aceite en el reactor de membrana cerámica fueron de 70 °C de temperatura de reacción, 1.12% en peso de concentración de catalizador de y una velocidad de flujo de 0.211 cm/s.

Los materiales mesoporosos poseen características que permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan otros catalizadores, de forma que pueden proporcionar nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas. Las paredes de estos materiales no presentan ningún orden y poseen defectos estructurales, procedentes de la hidrólisis de la sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa, por lo que átomos de silicio quedan unidos a grupos OH en las paredes y son denominados grupos silano. La sílice mesoporosa del tipo SBA-15- SO_3H ha alcanzado conversiones del 84 % en la producción de biodiesel utilizando tiempos de reacción de 2 h y una temperatura de 180 °C. Para este trabajo empleó aceite de cocina reciclado y metanol. Desafortunadamente, la actividad catalítica del SBA-15- SO_3H al ser reutilizado se redujo, debido a la acumulación de materia orgánica en la superficie del catalizador provocado por el bloqueó los sitios ácidos. En base a los trabajos mencionados anteriormente sobre la producción de biodiesel usando catalizadores heterogéneos, a continuación se mencionan algunas condiciones de operación y tipos de materias primas utilizadas en los trabajos antes mencionados (Tabla 2).

Catalizadores zeolíticos

Otros catalizadores heterogéneos son las zeolitas, catalizadores de carbón sulfatado y los heteropoliaídos. Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos compuestos por aluminio-silicatos. Una de las aplicaciones comunes de estos materiales, está relacionada a la formación de compuestos orgánicos tales como los ésteres⁷⁶. Las zeolitas se pueden sintetizar con diferentes estructuras cristalinas, tamaños de poros y variando la relación aluminio/silicio, debido a esto la fuerza ácida se puede controlar modificando los componentes utilizados. La acidez superficial debe considerarse para un buen desempeño del catalizador, ya que la baja acidez puede causar una velocidad de reacción lenta y un excesivo nivel de acidez ocasiona la desactivación del material o la posible formación de subproductos indeseables. Las zeolitas con estructura de poro específica y área superficial conocida se pueden utilizar para permitir que moléculas con las dimensiones apropiadas puedan difundirse en sus poros⁷⁷.

Aunque las zeolitas tienen numerosas ventajas sobre otros catalizadores heterogéneos, su actividad catalítica en reacciones de transesterificación es relativamente baja. Esto se debe a que se dificulta la difusión

Tabla 2. Condiciones utilizadas en la producción de biodiesel con distintos catalizadores heterogéneos.

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Aceites utilizados	Porcentaje de catalizador (p/p)	Relación metanol: aceite	Rendimientos obtenidos
Resinas de intercambio iónico	150-200	Aceite de girasol Aceite de coco Aceite de canola ⁶⁶⁻⁶⁹	1	100:1	92.6 a 97.6 %
ZrO ₂	200	Aceite de palma Aceite de coco Aceite de semilla de algodón ⁷⁰⁻⁷¹	1	6:1	86 a 90,3 %
TiO ₂	230	Aceite oleico Aceite de palma ⁷²⁻⁷³	3	9:1	85 a 90 %
Sílice mesoporosa	180	Aceite de cocina reciclado ⁷⁴⁻⁷⁵	2	20:1	84 %

para moléculas de volumen mayor al tamaño de poro. Los triglicéridos con un tamaño molecular promedio de 2 nanómetros (nm) pueden tener una transferencia limitada a los nanoporos de la zeolita, que suelen poseer tamaños de 1 a 2 nm, por lo tanto, se considera que la reacción de transesterificación sólo se produce en la superficie externa de la zeolita. Con el objetivo de superar la limitación del tamaño de poro la estructura zeolítica se ajusta variando la relación aluminio/silicio. Se ha considerado que a una mayor relación aluminio/silicio el tamaño de poro aumenta pero disminuye la fuerza ácida y por consecuencia se reduce la velocidad de reacción.

Varios tipos de zeolitas con diferente concentración de alúmina (Al₂O₃) y óxido de sodio (Na₂O) se han utilizado en la reacción de transesterificación. Dichos estudios han empleado aceite de cocina reutilizado, sin embargo se encontró que los catalizadores originan pobres rendimientos de reacción alrededor de 26.6 %⁷⁸.

Se han probado distintos tipos de zeolitas como son: la zeolita ZSM-5, zeolita tipo Y756 y la zeolita tipo Beta para la producción de biodiesel. Con la zeolita ZSM-5 se obtuvieron rendimientos de 80 % en la reacción a una temperatura de 60 °C, concluyendo que el tamaño de poro afecta a que se lleve a cabo la transesterificación, lo que sugiere que en la reacción existe una limitada difusión en los poros de la zeolita y la catálisis probablemente tiene lugar sólo en la superficie externa⁷⁹.

La zeolita tipo Y756 obtuvo su mayor porcentaje de conversión (80 %) a 466 °C, durante un tiempo de 12.35 min y con una relación de metanol/aceite de cocina reciclado de 6:1⁸⁰. Los resultados que se presentaron al utilizar la zeolita tipo beta fueron de porcentajes de conversión del 48.9 %, la relación manejada de metanol/aceite de soya fue de 14:5, la temperatura de reacción de 60 °C y un tiempo de reacción de 4 h⁸¹.

Catalizadores a base de carbono sulfatado

El carbono sulfatado tiene una alta acidez de Hammett que puede compararse con la del H₂SO₄. Los catalizadores de carbono sulfatado emplean grupos funcionales de alta densidad electrónica como lo son el grupo sulfónico (SO₃H) y el carboxílico (COOH)⁸²⁻⁸⁵. Estos catalizadores son provenientes de almidón o celulosa que se carbonizan incompletamente a temperaturas por debajo de 500 °C^{86, 87}.

Estudios han demostrado que el almidón tiene un volumen de poro de 0.81 cm³/g y tamaño de poro de 8.2 nm aproximadamente, esto permite un mejor acceso de las moléculas a los sitios de reacción. Al utilizar catalizadores a base de carbono sulfatado se han

obtenido rendimientos de 92 % para la producción de biodiesel, efectuando la transesterificación con aceite de cocina reutilizado y aplicando una temperatura de reacción de 80 °C. La relación molar metanol aceite fué de 30:1. El contenido de catalizador fue de 10 % en relación al peso de aceite. Se encontró que el catalizador fue estable incluso después de cincuenta ciclos de reacción.

Heteropoliácidos

Un heteropoliácido está constituido por oxígeno y un metal de transición. Este tipo de ácidos se utilizan con frecuencia como un catalizador reutilizable en reacciones químicas. La presencia de los dobles enlaces M=O (metal-oxígeno) polarizan la carga negativa de los átomos de oxígeno hacia los positivos (metálicos). La deslocalización de la carga hace que se presente una acidez Brönsted relativamente alta, mayor que el H₂SO₄ y que algunos sólidos como: alúmina, sílice y zeolitas^{88,89}. Los heteropoliácidos pueden ser ligeramente solubles en los medios de reacción y presentar una fase homogénea en el producto, debido a la alta velocidad de reacción y a la fácil filtración en los sitios activos que algunas veces causa la desactivación del catalizador⁹⁰.

Se ha reportado la aplicación de heteropoliácidos en la síntesis de biodiesel empleando aceite de cocina reciclado, obteniendo rendimientos de 87 % a una temperatura de reacción de 65 °C, 15.65 % en peso del catalizador, la relación molar metanol-aceite de 70:1 y un tiempo de 14 h⁹¹.

Catalizadores básicos heterogéneos

Las zeolitas básicas y óxidos de metales alcalinotérreo son algunos catalizadores básicos que se han desarrollado para la producción de biodiesel. El óxido de calcio (CaO) ha llamado la atención debido a su alta basicidad, baja solubilidad en metanol y la posibilidad de ser obtenido a partir de la calcinación de piedra caliza e hidróxido calcio. Usando CaO, aceite de soya y metanol se han obtenido rendimientos de hasta un 93 % de ésteres metílicos después de 1 h de reacción a una temperatura de reflujo de 60 °C⁹².

ULTRASONIDO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Los procesos alternos para la producción de biodiesel han abierto una opción atractiva para el desarrollo de procesos que no dañen el medio ambiente, en donde se persigue utilizar una menor cantidad de energía y disminuir la generación de subproductos de reacción.

La tecnología ultrasónica aplicada a la transesterificación ha sido un método eficaz para mejorar la velocidad de transferencia de masa⁹³. Las microburbujas se forman y colapsan, generando cambios de temperatura y presión que afectan químicamente a las moléculas presentes en el medio. La tecnología ultrasónica en transesterificación ha demostrado ser una herramienta eficiente, debido a que proporciona la energía de activación suficiente para iniciar la reacción.

El efecto del ultrasonido en la transesterificación utilizando aceite de jatropha y catalizadores heterogéneos se ha investigado recientemente. La relación molar metanol-aceite utilizada fue de 9:1, empleando un catalizador de K/Al_2O_3 logrando obtener un rendimiento de reacción de 97 %⁹⁴. En estudios similares se ha llevado a cabo la transesterificación de aceites vegetales con metanol en una relación (6:1), por medio de ultrasonido de baja frecuencia (28 a 40 kHz), logrando reducir el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador⁹⁵.

La producción de biodiesel con aceite de ricino mediante la técnica de ultrasonido ha generado conversiones de hasta 93.3 %, mencionando que la temperatura de la mezcla de reacción aumenta como consecuencia de la radiación de ultrasonido^{96,97}.

ESTUDIOS RECIENTES SOBRE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS UTILIZADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Algunos estudios han empleado como catalizador para la reacción de transesterificación una lipasa (Novozym 435) inmovilizada en una resina de acrílico, para dicha investigación se utilizó aceite de maíz, obteniendo un rendimiento 91%. Una de las ventajas que presenta este catalizador es que se puede reutilizar hasta 8 veces en la obtención de biodiesel⁹⁸.

Compuestos como el CaO y MgO son considerados buenos catalizadores en la producción de biodiesel, estos óxidos metálicos han tenido rendimientos de entre 89 y 83 % utilizando aceite de una micro-alga marina *Melanothamnus afaqhusainii* para la transesterificación. Las propiedades del biodiesel fueron evaluadas bajo la norma ASTM, cumpliendo con los parámetros de densidad, viscosidad, composición, entre otros⁹⁹. Algunos aspectos importantes del CaO es que posee potencial como catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel a nivel industrial, no causa daño en el medio ambiente y se puede obtener fácilmente en la naturaleza. Sin embargo, su reutilización es cuestionable debido a que en su superficie quedan restos de materia orgánica, por lo cual se le tiene que dar un tratamiento para volver a utilizarlo. Esta limitación se ha tratado de resolver al modificar la superficie con compuestos organometálicos^{100,101}. Estudios referentes a la producción de biodiesel se han llevado a cabo utilizando nanopartículas de CaO funcionalizadas con K_2CO_3 , empleando el método de impregnación. Las materias primas utilizadas fueron aceite de canola y metanol. El rendimiento obtenido fue de 97.62% a un tiempo de reacción de 8 h¹⁰².

CONCLUSIONES

Para una eficiente producción de biodiesel se tiene que controlar las condiciones de reacción y la elegir un adecuado catalizador. En la etapa de transesterificación se pueden utilizar catalizadores homogéneos o heterogéneos dependiendo de la naturaleza de las materias primas. Los catalizadores heterogéneos como los óxidos de zirconio, de titanio, de zinc, las sílices mesoporosas y las resinas de intercambio iónico, han tenido resultados favorables para la producción de biodiesel, considerando sus altos rendimientos de reacción, la capacidad de ser reutilizados y su fácil separación del producto. Estos catalizadores al tener un sistema interconectado de poros y carácter ácido o básico ayudan en la reacción de transesterificación. El empleo del ultrasonido y catalizadores heterogéneos tiende a disminuir la generación de subproductos en la transesterificación y a reducir el tiempo de reacción.

REFERENCIAS

1. Pérez-Lombard L.; Ortiz J.; Pout C. A review on buildings energy consumption information. *Energy and buildings*, **2008**, *40*, 394-398.
2. Balat, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production—A review of current work. *Energy Convers Manage*. **2011**, *52*, 1479-1492.
3. Pimentel D.; Marklein, A.; Toth, M. A.; Karpoff, M. N., Paul Gillian S.; McCormack R.; Kyriazis, J.; Krueger T. Affiliated with Cornell University "Food versus biofuels: environmental and economic costs." *Human ecology*. **2009**, 371-12.
4. Lam M.; Kee K.; Teong L.; Abdul Rahman M. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol Adv*. **2010**, 500-518.
5. Byrne J.; Hughes K.; Rickerson, W.; Kurdgelashvili, L. American policy conflict in the greenhouse: Divergent trends in federal, regional, state, and local green energy and climate change policy. *Energy Policy*. **2007**, *35*, 4555-4573.
6. Dufey, A. Producción y comercio de biocombustibles y desarrollo sustentable: los grandes temas. No. 2. IIED, **2006**, 3-25.
7. Pinto, A.C.; Guarieiro L.L.N.; Rezende M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A. de P.; De Andrade, J.B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2005**, *16*, 1313-1330.
8. González, A.; Jiménez, I.C.; Rodríguez, S.; Restrepo, M.; Gómez, J.M. Biocombustibles de segunda generación y Biodiesel: Una mirada a la contribución de la Universidad de los Andes. *Revista de Ingeniería*. **2008**, *28*, 70-82.
9. Canakci, M.; Jon Van G. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers*. **1999**, *42*, 1203-1210.

10. Cardeño, F.; Ríos, L.; Franco, A. Producción de biodiesel de aceite crudo de palma mediante catálisis heterogénea Production of crude palm oil biodiesel by hetero-geneous catalysi, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, **2010**, *51*, 88-93.
11. Antolin, G., Tinaut F.V., Briceño Y., Castaño V., Perez C., Ramirez A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource technol.* **2002**, *83*, 111-114.
12. Yagiz, F.; Dilek, K.; Nilgun Akin, A. Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites. *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 262-267.
13. Melero, J.A.; Bautista, F.L.; Morales, G.; Iglesias, J.; Sanchez Vazquez, R. Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 323-331.
14. Furuta, S.; Yano K.; Matsushashi, H.; Arata, K. Biodiesel fuel (BDF) production by the transesterification of soybean and castor oils and the esterification of fatty acid using fixed bed reactor with solid superacid and amorphous zirconia catalysts. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3038.
15. Skaf, D.W.; Natrin, N.G.; Brodwater, K.C.; Bong C.R. Comparison of photocatalytic hydrogen production from glycerol and crude glycerol obtained from biodiesel processing. *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 1175-1179.
16. Shu, Q.; Gao, J.; Nawaz, Z.; Liao, Y.; Wang, D.; Wang, J. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst." *Appl. Energ.* **2010**, *87*, 2589-2596.
17. Komers, K.; Skopal, F.; Stloukal, R.; Machek, J. Kinetics and mechanism of the KOH—catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production. *European Eur. J. Lipid. Sci. Tech.* **2002**, *104*, 728-737.
18. Leung, D.Y.C.; Guo, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 883-890.
19. Umdu, E.S.; Mert, T.; Erol, S. Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technol.* **2009**, *100*, 2828-2831.
20. Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel.* **2008**, *87*, 216-221.
21. Hak-Joo, K.; Bo-Seung, K.; Min-Ju, K.; Young, M.P.; Deog-Keun Kim, J.-S.L.; Kwan-Young, L. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catal. Today.* **2004**, *93*, 315-320.
22. Rivera, I.; Villanueva, G.; Sandoval, G. Biodiesel production from animal grease wastes by enzymatic catalysis. *Grasas y Aceites.* **2009**, *60*, 470-476.
23. Samukawa, T.; Kaieda, M.; Matsumoto, T.; Kazuhiro, B.; Shimada, Y.; Noda H.; Fukuda, H. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. *J. Biosci. Bioeng.* **2000**, *90.2*, 180-183.
24. Nouredini, H.; Gao, X.; Philkana, R.S. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technol.* **2005**, *96*, 769-777.
25. Luo, Y.; Zhem, Y.; Jiang, Z.; Ma, Y.; Wei Y. A novel psychrophilic lipase from *Pseudomonas fluorescens* with unique property in chiral resolution and biodiesel production via transesterification. *Appl. Microbiol. Biot.* **2006**, *73*, 349-355.
26. Barbosa, L.; Mosquera, A. Producción de biodiesel mediante el uso de catalizadores heterogéneos una alternativa factible. *Ingeniator*, **2011**, *1*, 13-26.
27. Canakci M.; Jon Van, G.; Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE-American Society of Agricultural Engineers.* **1999**, *42.5*, 1203-1210.
28. Koçar, G.; Nilgün, C. An overview of biofuels from energy crops: Current status and future prospects. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *28*, 900-916.
29. Noiroj, K.; Intarapong, P.; Luengnaruemitchai, A.; Jai-In, S. A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renew. Energ.* **2009**, *34*, 1145-1150.
30. Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems." *Bioresource technol.* **2004**, *92*, 297-305.
31. Campos, J.S. Zirconia sulfatada como un catalizador para la síntesis de biodiesel. *Ingenierías*, **2014**, *17*, 21-26.
32. Encinar, J.M.J.; F. Rodríguez, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5491-5499.
33. Sharma, Y.C.; Bhaskar S.; Korstad, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. *Fuel* **2011**, *90*, 1309-1324.
34. Leung, D.Y.; Xuan W.; Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.* **2010**, *87*, 1083-1095.
35. Kawashima, A.; Koh, M.; Katsuhisa, H. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technol.* **2008**, *99*, 3439-3443.
36. Chongkhong, S.; Tongurai, C.; Chetpattananondh, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renew. Energ.* **2009**, *34*, 1059-1063.
37. Arévalo, P.;Ulloa, J.; Astudillo, S. Obtención de biodiesel a partir de grasa bovina. *La granja.* **2008**, *8*, 9-16.
38. Meher, L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2006**, *10*, 248-268.
39. Xuejun, L.; Xiangla, P.; Yujun, W.; Shenlin, S. Model Study on Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol Using Solid Base Catalyst. *J. Phys. Chem. A.* **2009**, *114*, 3750-3755.

40. Gamba, M.; Lapis, A. AM.; Dupont, J. Supported ionic liquid enzymatic catalysis for the production of biodiesel. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 160-164.
41. Al-Zuhair, S.; Fan Wei Ling; Lim Song Jun. Proposed kinetic mechanism of the production of biodiesel from palm oil using lipase. *Process. Biochem.* **2007**, *42*, 951-960.
42. Wang Y.; Ou S.; Pengzhang, L.; Zhang, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energ. Convers. Manage.* **2007**, *48*, 184-188.
43. Samukawa, T.; Kaieda, M.; Takeshi, M.; Ban, K.; Kondo, A.; Shimada, Y.; Fukuda, H. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. *J Biosci Bioeng* **2000**, *90*, 180-183.
44. Rivera, L.; Villanueva, G.; Sandoval, G. Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática. *Grasas y aceites* **2009**, *60*, 468-474.
45. Bernal Palazón, J.M. Biocatálisis en disolventes neotéricos: nuevos desarrollos de la química verde para la producción de biodiesel y aromas. *Proyecto de investigación*, **2014**.
46. Islam, A.; Taufiq-Yap, Y.; Chan, E.-S.; Moniruzzaman, M.; Islam, S.; Nurun, N. Advances in solid-catalytic and non-catalytic technologies for biodiesel production. *Energ. Convers. Manage.* **2014**, *88*, 1200-1218.
47. Climent, M. J.; Corma, A.; Hamid, S.; Iborra, S.; Mifsud, M. Chemicals from biomass derived products: synthesis of polyoxyethyleneglycol esters from fatty acid methyl esters with solid basic catalysts. *Green Chem.* **2006**, *8*, 524-532.
48. Tagusagawa, C.; Tagaki, A.; Hayashi, S.; Domen, K. Efficient utilization of nanospace of layered transition metal oxide HNbMoO₆ as a strong, water-tolerant solid acid catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7230-7231.
49. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.; Suwannakaran, K.; Brucer, D.A.; Goodwin, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5353-5363.
50. Sarin, A. Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: effect on the cold filter plugging point. *Energ. Fuel.* **2010**, *24*, 1996-2001.
51. Ramadhas, A.; Sakunthalai, S.; Chandrashekar, M. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel.* **2005**, *84*, 335-340.
52. Kumar, T.; Kumar, A.; Raheman, H. Biodiesel production from jatropha oil (> *Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass. Bioenerg.* **2007**, *31*, 569-575.
53. Kumari, V.; Shweta, S.; Munishwar, N. Preparation of biodiesel by lipase-catalyzed transesterification of high free fatty acid containing oil from *Madhuca indica*. *Energ. Fuel.* **2007**, *21*, 368-372.
54. Geuens, J. Microwave-assisted catalyst-free transesterification of triglycerides with 1-butanol under supercritical condition. *Energ. Fuel.* **2007**, *22*, 643-645.
55. Arrieta, A.; Parra Garrido, J.; Sánchez, F. Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea. *Ingeniería e Investigación.* **2005**, *25*, 71-77.
56. Kulkarni, M.G.; Ajay, K.D. Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2901-2913.
57. *The biodiesel handbook*. Champaign, IL: AOCS press, **2005**.
58. Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J. Catalysts for the production of fine chemicals: production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. *J. Catal.* **1998**, *173*, 315-321.
59. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1161-1165.
60. Bayense, C.R.; Herve, H.; Julien, M. Esterification process. U.S. Patent No. 5,508,457. 16 Apr. 1996.
61. Suppes, G. J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J.; Mason, M.; Hepper, J.A. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 139-146.
62. Jacobson, K.; Gophinat, R.; Meher, C.L. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Appl. Catal. B-Environ.* **2008**, *85*, 86-91.
63. Ferrari, F.; Ludwig, R.; Macini, N. Análise da viabilidade da produção de biodiesel a partir do uso do algodão. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista.* **2012**, *8*.
64. Birla, A.; Shing, B.; Upadhyay, S.N.; Sharma, Y.C. Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell. *Bioresource Technol.* **2012**, *106*, 95-100.
65. Suppes, G.J.; Dasari, M.; Doscil, E.J.; Mankidy, P.; Goff M. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *257*, 213-223.
66. Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energ. Fuel.* **2007**, *22*, 207-217
67. Vicente, G.; Coteron, A.; Martinez, M.; Aracil, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production". *Industrial Crops Production.* **1998**, *8*, 29-35.
68. Dos Reis, S.C.M.; Lachter, E.R.; Nascimento Regina S.V.; Rodriguez, J.; Garcia Redi M. Transesterification of Brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 661-665.
69. Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyaki, K.; Attanatho, L.; Pesamani, J. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chem.Eng. J.* **2006**, *116*, 61-66.
70. Morales, W.G.; Sequeira, A.; Chamorro, E.; Braga, M.; Sobral, A.; De Sausa, H.; Herrero, E.R. Ca-

- tálisis heterogénea en la obtención de biodiesel. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. **2012**, 16, 9-22.
71. Almeida, R.M.; Noda, L.K.; Goncalves, N.S.; Meneguetti, S.M.P.; Meneguetti, M.R. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts. *Catal A-Gen*. **2008**, 347, 100-105.
 72. Baroutian, S.; Aroua, M.K.; Aziz, A.; Sulaiman Nick, N.N. TiO₂/Al₂O₃ membrane reactor equipped with a methanol recovery unit to produce palm oil biodiesel. *Int. J.Energ. Res.* **2012**, 36, 120-129.
 73. Mbaraka, I.K.; Kyle, J. McGuire; Brent, H.S. Acidic mesoporous silica for the catalytic conversion of fatty acids in beef tallow. *Industrial & engineering Kitiyanan chemistry research*. **2006**, 45, 3022-3028.
 74. Carrero, A.; Vicente, G.; Rodriguez, R.; Linares, M.; Del Peso G.L. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from Nannochloropsis microalga oil. *Catal. Today*. **2011**, 167, 148-153.
 75. Okamura, M.; Takagaki, Atsushi; Toda, M.; Kondo, J.N.; Domen, K.; Tatsumi T.H.M.; Shigenobu, H. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chem. Mat.* **2006**, 18, 3039-3045.
 76. Shu, Q.; Bolun, Y.; Hong, Y.; Zhu, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La³⁺. *Catalysis Communications*, **2007**, 8, 2159-2165.
 77. Chung, K.-H.; Chang, D.-R.; Park, B.-G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 7438-7443.
 78. Brito, A.; Borges, M.E.; Otero, N. Zeolite Yasa heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil. *Energy Fuels*. **2007**, 213280; 2159-2165.
 79. Balaji, B. S.; Bhanu M. C. Simple and high yielding syntheses of β -keto esters catalysed by zeolites. *Tetrahedron*. **1998**, 54, 13237-13252.
 80. Kiss, A.A.; Dimian, A.; Rothenberg, G. Solid acid catalysts for biodiesel production—towards sustainable energy. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 75-81.
 81. Hara M. Environmental benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. *Chemical Sustainable Chemistry*. **2009**, 2, 129-35.
 82. Nakajima, K.; Hara, M.; Hayashi, S. Environmentally benign production of chemicals and energy using a carbon-based strong solid acid. *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 3725-34.
 83. Takagaki, A.; Toda, M.; Okamura, M.; Kondo Junko, N.; Hayashi, S.; Domen, K.; Hara M. Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid. *Catal. Today*. **2006**, 116, 157-161.
 84. Romanelli, G.P.; Autino, J.C.; Blanco, M.; Pizzio, L. Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranlation and depyranlation. *Catal. A-Gen*. **2005**, 295, 209-215.
 85. Kozhevnikov, I.V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 171-198.
 86. Sivasamy, A.; Cheah, K.Y.; Fornasiero, P.; Kemau-suor, F.; Zinoviev, S.; Miertus, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *Chem.Sus.Chem.* **2009**, 2, 278-300.
 87. Cao, F.; Chen, Y.; Zhai, F.; Lie, J.; Wang, J. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid. *Biotechnol. Bioen.* **2008**, 101, 93-100.
 88. Zabeti, M.; Daud, W.M.A.W.; Aroua, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. *Fuel Process Technol.* **2009**, 90, 770-777.
 89. Ji, J.; Wang, J.; Li, Y.; Yu, Y.; Xu, Z. "Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation." *Ultrasonics*. **2006**, 44, 411-e414.
 90. Colucci, J.A.; Ernesto, E.B.; Alape, F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 525-530.
 91. Galen, J.; Dasari, M.A.; Daskocil, E.J.; Mankidy, P.J.; Goff, M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Catal. A-Gen*. **2004**, 257, 213-223.
 92. Martínez Vicente, G. Obtención de biodiésel por transesterificación de aceites vegetales. Nuevos métodos de síntesis. Catálisis heterogénea. Radiación Microondas. **2012**.
 93. Pardal, A.C.D.V. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis. Tesis Universidad de Extremadura España **2012**, 307.
 94. Gu, J.; Xi, Z.; Meng, X.; Sun, S.; Qiao, Q.; Deng, H. Studies on Biodiesel production from DDGS-extracted corn oil at the catalysis of Novozym 435/super absorbent polymer. *Fuel*, **2016**, 46, 33-40.
 95. Khan, M.A.; Nauren, . Biodiesel synthesis via metal oxides and metal chlorides catalysis from marine alga *Melanothamnus afaqhusainii*. *Chinese J. Chem. Eng.*, **2015**, 12, 1-6.
 96. Marincovic, M.D.; Stankovic, M.; Velickovic, A.; Avramovic, J.; Miladinovic M.; Stamenkovic, O.; Veljkovic, V. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2016**, 56, 1387-1408.
 97. Ullah, F.; Dong, L.; Bano, A.; Peng, Q.; Huang, J. Current Advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. *J. Energy Inst.* **2015**, 1, 11.
 98. Degirmenbasi, N.; Coskun, S.; Boz, N.; Kalyon, D. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles, *Fuel* **2015**, 153, 620-627.