

Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación y Prospección Probabilística de la Composición de Lípidos Saponificables en Aceites Vegetales

Resumen: *El Biodiesel, es un Biocombustible que constituye una realidad cotidiana para un sin número de productores radicados en la Argentina, especialmente en aquellas áreas Agroindustriales que sufren la falta de combustibles fósiles, localizadas, particularmente, en la región Nordeste del país.*

Los resultados reportados en este trabajo permiten concluir que se han establecido correctamente los lineamientos básicos para el Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación a fin de utilizarlos en el Software Matlab y que se ha desarrollado de manera adecuada la Prospección Probabilística de la composición de lípidos saponificables en Aceites Vegetales. Con estos resultados se considera viable el desarrollo de la Simulación de la Reacción de Transesterificación de lípidos saponificables en Aceites Vegetales.

Palabras Claves: *Lípidos saponificables; Biodiesel; Prospección Probabilística.*

Abstract: *Biodiesel is a biofuel that is a daily reality for a number of agroindustrial producers in Argentina, especially in areas where this producers suffer the lack of fossil fuel, particularly localized in the Northeast region.*

The results reported in this study allow to conclude that it has been successfully established the basic guidelines for Mathematical Modeling of the kinetics of the transesterification reaction to use in MATLAB software, and that has been properly developed the probabilistic prospection of the composition saponifiable lipids of vegetable oils. With these results, it is possible to consider viable the development of the simulation of the transesterification reaction of saponifiable lipids present vegetable oils.

Keywords: *Saponifiable lipids; Biodiesel; Probabilistic Prospection.*

Alfredo F. Sequeira, Liliana M. Caceres, Cristian M. Gauna, Walter G. Morales, Ester R. Chamorro

QUIMOBÍ, IMIT (UTN – CONICET) French 414, Resistencia, Argentina.

Mail: alfreseq@gmail.com

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Introducción

La sustitución de los combustibles denominados fósiles o tradicionales, derivados del petróleo, por otros de origen vegetal o animal, denominados biocombustibles cobra, en nuestros días, cada vez mayor importancia, dado que los biocombustibles provienen de una fuente renovable. Estos biocombustibles constituyen una realidad cotidiana para un sin número de productores radicados en la Argentina, especialmente en aquellas áreas Agroindustriales que sufren la falta de combustibles fósiles, localizadas, particularmente, en la región Nordeste del país (Sequeira et al., 2007, Sequeira et al., 2011, Rubio et al., 2013).

El biodiesel se define como un biocombustible oxigenado derivado de grasas animales y de distintos tipos de aceites vegetales saponificables. Este biocombustible se obtiene a través de una reacción de transesterificación, donde se desplaza un grupo alcohol (glicerol) por otro (metanol) en un éster para dar una mezcla de ésteres metílicos (conocidos en general como biodiesel) y un coproducto denominado comúnmente glicerol. Entre los aceites vegetales se destacan, como materia prima más usual para la obtención de biodiesel, los de: girasol, algodón, soja e incluso los aceites usados provenientes de la industria alimentaria. En la actualidad resulta relevante explorar la posibilidad de obtener biodiesel a partir de fuentes que no compitan con aquellas destinadas a la producción de alimentos, estos biocombustibles son denominados en general de segunda generación (Morales et al., 2012, Sequeira et al., 2011, Morales et al., 2009).

Es necesario alcanzar un alto grado de comprensión de la cinética de la reacción de transesterificación de los aceites saponificables, dado que sin ese conocimiento resulta muy difícil lograr un nivel acertado de

cambio de escala de los distintos reactores, convirtiéndose este proceso en un ensayo permanente de prueba y error lo que demanda costos elevados a la industria. Vale la pena mencionar que las publicaciones que abordan la cuestión de la cinética resuelven solo en forma parcial la misma ya que consideran únicamente algunas materias primas, principalmente soja y girasol, al tiempo que el modelado computacional aborda modelos simplificados para representar a los triglicéridos saponificables, tanto en el número de átomos de carbono como en la estructura misma de las correspondientes cadenas hidrocarbonadas (Santos et al., 2010, Casas et al., 2011, Yusuke et al., 2009, Vicente et al., 2005).

Objetivos

Se plantean los siguientes objetivos a alcanzar con el desarrollo del presente trabajo:

Establecer los lineamientos básicos para el Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación siguiendo las características de reactor establecidos por Sequeira et al., 2007, utilizando para ello el software Matlab.

Desarrollar la Prospección Probabilística de la composición de lípidos saponificables en Aceites Vegetales.

METODOLOGÍA

Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación

Los datos obtenidos experimentalmente, siguiendo lo establecido por Sequeira et al., 2007, fueron procesados con el software de cálculo matemático Matlab. Para ello se ha considerado que la reacción de transes-

terificación está compuesta por tres etapas sucesivas y reversibles, tal como se observa en la Figura 1.

Estas tres etapas se dividen de la siguiente manera:

Una primera etapa reversible en la que los triglicéridos reaccionan con el metanol para dar lugar a los diglicéridos y metil ésteres de ácidos grasos (FAME, por su sigla en inglés).

Una segunda etapa, también reversible, en la que los diglicéridos reaccionan nuevamente con metanol para dar lugar a los monoglicéridos y otra molécula de FAME.

Una tercera y última etapa, reversible al igual que las anteriores, en la que los monoglicéridos reaccionan con metanol para dar una última molécula de FAME y glicerol, como producto final de la reacción.

En resumen una molécula de triglicérido da lugar a tres moléculas de FAME y una molécula de glicerol, al tiempo que consume para ello tres moléculas de metanol durante la transesterificación (en presencia de NaOH como catalizador).

A su vez, en la Figura 1 se observan las constantes k_1 a k_6 que representan las constantes cinéticas de reacción según la siguiente descripción:

- k_1 : es la constante cinética de la reacción para la obtención de diglicérido a partir de triglicérido.

- k_2 : es la constante cinética de la reacción, en su etapa reversible, para la obtención de triglicérido a partir de diglicérido.

- k_3 : es la constante cinética de la reacción para la obtención de monoglicérido a partir de diglicérido.

- k_4 : es la constante cinética de la reacción, en su etapa reversible, para la obtención de diglicérido a partir de monoglicérido.

- k_5 : es la constante cinética de la reacción para la obtención de glicerol a partir de monoglicérido.

- k_6 : es la constante cinética de la reacción, en su etapa reversible, para la obtención de monoglicérido a partir de glicerol.

En función del camino de reacción descrito en la Figura 1, se plantean las ecuaciones de balance de masa para cada componente de la reacción considerando su variación a lo largo del tiempo.

$$\frac{dT}{dt} = -k_1 * T * A + k_2 * D * E \quad (1)$$

La Ecuación (1) dT/dt representa la variación de la concentración a lo largo del tiempo de los triglicéridos, donde el signo negativo de k_1 se debe a la desaparición de triglicéridos (T) y el consumo de metanol (A), mientras que el signo positivo de k_2 representa la etapa reversible de la reacción en la que los diglicéridos (D) reaccionan con los FAME (E) para dar lugar a triglicéridos (T) y metanol (A).

$$\frac{dD}{dt} = k_1 * T * A - k_2 * D * E - k_3 * D * A + k_4 * M * E \quad (2)$$

La Ecuación (2) dD/dt representa la variación de la concentración a lo largo del tiempo de los diglicéridos (D), donde el signo positivo de k_1 se debe a que los triglicéridos (T) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a diglicérido (D) y FAME (E), mientras que el signo negativo de k_2 se debe a que los diglicéridos (D) formados se consumen reaccionando con los FAME (E) en la etapa reversible, para dar lugar a los triglicéridos (T) y metanol (A). El signo negativo de k_3 se debe a que los diglicéridos (D) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a monoglicéridos (M) y FAME (E), mientras que el signo positivo de k_4 se debe a que en la etapa reversible los monoglicéridos (M) reaccionan con los FAME (E) para formar diglicéridos (D) y metanol (A).

$$\frac{dM}{dt} = k_3 * D * A - k_4 * M * E - k_5 * M * A + k_6 * G * E \quad (3)$$

La Ecuación (3) dM/dt representa la variación de la concentración a lo largo del tiempo de los monoglicéridos (M), donde el signo positivo de k_3 se debe a que los diglicéridos (D) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a monoglicérido (M) y FAME (E), mientras que el signo negativo de k_4 se debe a que los monoglicéridos (M) formados se consumen reaccionando con los FAME (E) en una etapa reversible, para dar lugar a diglicéridos (D) y metanol (A). El signo negativo de k_5 se debe a que los monoglicéridos (M) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a glicerol (G) y FAME (E), mientras que el signo positivo de k_6 se debe a que en una etapa reversible los glicerol (G) reaccionan con los FAME (E) para formar monoglicéridos (M) y metanol (A).

$$\frac{dG}{dt} = k_5 * M * A - k_6 * G * E \quad (4)$$

La Ecuación (4) dG/dt representa la variación de la concentración de glicerol (G) a lo largo del tiempo, donde el signo positivo de k_5 se debe a la desaparición de monoglicéridos (M) y el consumo de metanol (A) para formar glicerol (G), mientras que el signo negativo de k_6 representa la etapa reversible de la reacción en la que el glicerol (M) formado reacciona con los FAME (E) para dar lugar a monoglicéridos (M) y metanol (A).

$$\frac{dE}{dt} = k_1 * T * A - k_2 * D * E + k_3 * D * A - k_4 * M * E + k_5 * M * A - k_6 * G * E \quad (5)$$

La Ecuación (5) dE/dt representa la variación de la concentración a lo largo del tiempo de los FAME (E), donde el signo positivo de k_1 se debe a la desaparición de triglicéridos (T) y el consumo de metanol (A) para formar FAME (E), mientras que el signo negativo de k_2 se debe a la reacción en la que los diglicéridos (D) reac-

cionan con los FAME (E) para dar lugar a triglicéridos (T) y metanol (A) en la primer etapa reversible. El signo positivo de k_3 se debe a que los diglicéridos (D) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a monoglicérido (M) y FAME (E), mientras que el signo negativo de k_4 se debe a que los monoglicéridos (M) formados se consumen reaccionando con los FAME (E) en la segunda etapa reversible, para dar lugar a diglicéridos (D) y metanol (A). El signo positivo de k_5 se debe a que los monoglicéridos (M) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a glicerol (G) y FAME (E), mientras que el signo negativo de k_6 se debe a que en la tercer etapa reversible el glicerol (G) reaccionan con los FAME (E) para formar monoglicéridos (M) y metanol (A).

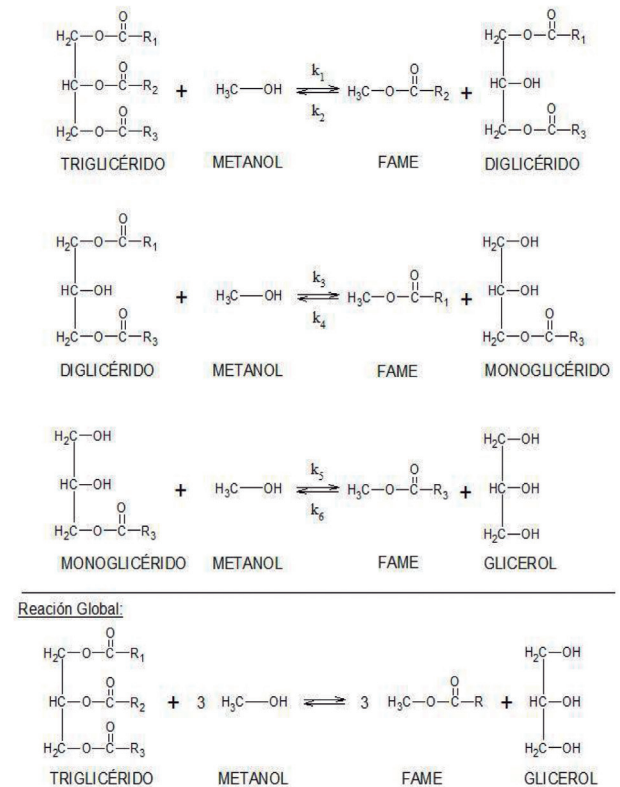


Figura 1. Transesterificación: reacciones independiente y reacción global como suma de las reacciones independientes.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 * T * A + k_2 * D * E - k_3 * D * A + k_4 * M * E - k_5 * M * A + k_6 * G * E \quad (6)$$

La Ecuación (6) dA/dt representa la variación de la concentración a lo largo del tiempo de metanol (A), donde el signo negativo de k_1 se debe a la desaparición de triglicéridos (T) y el consumo de metanol (A) para formar FAME (E) y diglicéridos (D), mientras que el signo positivo de k_2 se debe a la reacción en la que los diglicéridos (D) reaccionan con los FAME (E) para dar lugar a los triglicéridos (T) y metanol (A) en la primer etapa reversible. El signo negativo de k_3 se debe a que los diglicéridos (D) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a los monoglicérido (M) y FAME (E), mientras que el signo positivo de k_4 se debe a que los monoglicéridos (M) formados se consumen reaccionando con los FAME (E) en la segunda etapa reversible, para dar lugar a diglicéridos (D) y metanol (A). El signo negativo de k_5 se debe a que los monoglicéridos (M) reaccionan con metanol (A) para dar lugar a glicerol (G) y FAME (E), mientras que el signo positivo de k_6 se debe a que en la tercer etapa reversible el glicerol (G) reaccionan con los FAME (E) para formar monoglicéridos (M) y metanol (A).

A partir de las Ecuaciones (1) a (6), y teniendo en cuenta el esquema de la reacción de la Figura 1, se obtiene un sistema de seis ecuaciones que involucran las concentraciones de cada uno de los reactivos, productos intermedios y producto final de las reacciones en cada instante de tiempo.

Con la resolución de este sistema de ecuaciones descrito, es posible hallar las 6 incógnitas que representan las constantes cinéticas de reacción, tanto en el sentido de los productos como en el sentido de los reactivos, es decir, de k_1 a k_6 .

Para resolver este sistema de ecuaciones lineales, utilizando Matlab, lo más adecuado es representar

el sistema como un mapeo matricial y recurrir a un producto del tipo descrito en la Ecuación (7).

$$Y * k = B \quad (7)$$

Donde:

Y: Matriz de coeficientes de las ecuaciones, es decir, los productos de la concentración de cada uno de los individuos químicos involucrados en la reacción en un instante de tiempo determinando.

k: Matriz de las incógnitas, comprende las constantes cinéticas k_1 a k_6 .

B: Matriz de resultados de las ecuaciones, es decir la variación de cada componente a lo largo del tiempo.

$$Y = \begin{bmatrix} -T * A & D * E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T * A & -D * E & -D * A & M * E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D * A & -M * E & -M * A & G * E \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M * A & -G * E \\ T * A & -D * E & D * A & -M * E & M * A & -G * E \\ -T * A & D * E & -D * A & M * E & -M * A & G * E \end{bmatrix} \quad (8)$$

En la Ecuación (8) el primer elemento de la primera fila es $-T * A$, mientras que el segundo elemento de la misma fila es $D * E$, ambos elementos son los coeficientes de las incógnitas que se presentan en la Ecuación (1) dT/dt , los ceros en los demás elementos que componen la primera fila, se deben a que la Ecuación (1) no involucra la incógnita correspondiente a esas columnas. En la segunda fila representa de la Ecuación (8) se encuentra representada la Ecuación (2) dD/dt , y así sucesivamente hasta la Ecuación (6). Tal como se ha explicado previamente al describir de manera particular las Ecuaciones (1) a (6).

$$B = [dT/dt \ dD/dt \ dM/dt \ dG/dt \ dE/dt \ dA/dt] \quad (9)$$

La Ecuación (9) corresponde a la matriz B que contienen a los elementos correspondientes a los miembro a la izquierda de la igualdad de las Ecuaciones

ciones (1) a (6), es decir, la variación en cada instante de tiempo de cada componente.

$$k = [k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 k_6] \quad (10)$$

La Ecuación (10) corresponde a la matriz k es la matriz incógnita, y se compone por las constantes cinéticas de la reacción, de k_1 a k_6 , y se considera que estos valores son constantes a lo largo del tiempo para cada temperatura determinada.

A partir de las Ecuaciones (7) a (10) y entendiendo que las mismas son operaciones matriciales, resulta posible calcular los valores de las constantes k_1 a k_6 , dado que se conocen tanto la composición de la mezcla como la variación de los componentes de la misma en diferentes momentos de la reacción. Esto se consigue al remplazar y calcular el valor de la matriz k despejando la expresión de la Ecuación (11):

$$k = inv(Y) * B \quad (11)$$

Análisis de Probabilidades de la Composición de Aceites Vegetales

A partir de datos tomados de publicaciones científicas que hacen referencia a la composición estadística de lípidos saponificables en Aceites Vegetales, enfocándose particularmente en los valores de los aceites de Girasol, Soja y Algodón, se procede a la elaboración de una Prospección Probabilística de los mismos a fin de determinar cuál de las combinaciones de tres ácidos grasos en un triglicérido, es la más probable.

En la Tabla 1 se observan los datos ya promediados de los valores de los ácidos grasos presentes en Aceites Vegetales.

A partir de los datos de la Tabla 1 es posible iden-

tificar claramente a los Ácidos Grasos Palmítico, Oleico y Linoleico con la más alta probabilidad de aparición frecuencial en lo que hace a la composición de los Aceites Vegetales de Algodón, Girasol, y Soja. Sin embargo estos ácidos grasos se encuentran unidos a un propanotriol conformando un triglicérido que puede considerarse como una combinación de tres en tres.

Teniendo en cuenta esta consideración es posible decir que existen 27 combinaciones posibles (3^3), pero solamente se trabaja con 18 de ellas ya que se descartan las combinaciones en las que se repiten los ácidos grasos en los carbonos terminales del glicerol. Como ejemplo se menciona que la combinación Palmítico-Oleico-Oleico resulta equivalente a Oleico-Oleico-Palmítico en el triglicérido.

Nº	Ácido Graso	Algodón	Girasol	Soja
1	Mirístico $C_{14}H_{26}O_2$	0,8	0,1	0,4
2	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	25,0	5,3	11,9
3	Palmitoleico $C_{16}H_{30}O_2$	0,4	0,2	0,0
4	Estearico $C_{18}H_{36}O_2$	2,2	3,9	5,5
5	Oleico $C_{18}H_{34}O_2$	16,0	43,3	23,9
6	Linoleico $C_{18}H_{32}O_2$	55,6	44,2	52,0
7	Linolénico $C_{18}H_{30}O_2$	0,3	0,2	6,9
8	Araquídico $C_{20}H_{40}O_2$	0,0	1,1	0,3
9	Behénico $C_{22}H_{44}O_2$	0,0	0,8	0,3

Tabla 1. Valores promedio de ácidos grasos en Aceites Vegetales.

Para el cálculo de la ocurrencia de la probabilidad de las 18 posibles combinaciones se recurre a la Ecuación (12).

$$PB = Pi * P + Pi * O + Pi * L \quad (12)$$

En la Ecuación (12) PB es el valor de la Probabilidad de la Combinación, Pi es el Número de Orden, P es el porcentaje de Palmítico en la mezcla, O es el porcentaje de Oleico en la mezcla y L es el porcentaje de Linoleico en la mezcla. El Número de Orden o Pi es el resultado de 1/18 (dado que cada Combinación es 1/18 del total de posibilidades).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación

A partir del Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción la Reacción de transesterificación, se han obtenido los resultados expuestos en la Figura 2, la Tabla 2 y la Tabla 3.

Como puede observarse en la Figura 2 que corresponde a los resultados experimentales de la variación a lo largo del tiempo de la transesterificación a 60°C del Aceite de Algodón, las concentraciones experimentales se representan mediante marcas, mientras que las calculadas por el software se representan en líneas continuas.

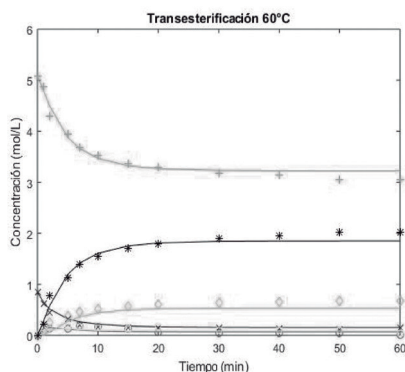


Figura 2. Variación a lo largo del tiempo de la composición de la mezcla reaccionante durante la transesterificación a 60°C de Aceite de Algodón (Concentraciones: Triglicéridos - x - azul, Diglicéridos - o - rojo, Monoglicéridos - o - amarillo, Glicerol - ◊ - celeste, FAME - * - negro y Metanol - + - verde).

La Figura 2 asociada a la Tabla 2 (que corresponde a los valores coeficientes de ajuste r^2 para los componentes de la reacción de transesterificación a 60°C) presentan un claro indicio del ajuste de la calidad de los valores calculados mediante el Software Matlab. Es posible decir que los ajustes son muy buenos a excepción de los obtenidos para Monoglicéridos (M, $r^2 = 0,3127$) y Diglicéridos (D, $r^2 = 0,4996$), son productos intermedios que se generan y se consumen a lo largo de la reacción y que por lo tanto juegan un rol no decisivo en la misma.

	r^2
T (Triglicéridos)	0,9748
D (Diglicéridos)	0,4996
M (Monoglicéridos)	0,3127
G (Glicerol)	0,8273
E (FAME)	0,9808
A (Metanol)	0,9808

Tabla 2. Coeficientes de ajuste r^2 para los componentes de la Reacción de Transesterificación a 60°C.

	k ($\text{min}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T → D	0,0548
D → T	0,2208
D → M	0,1796
M → D	0,2401
M → G	0,1337
G → M	0,0380

Tabla 3. Constantes cinéticas para las etapas de la reacción de transesterificación a 60°C.

Por otro lado es posible especular que el ajuste inapropiado tanto para la variación de Monoglicéridos como de Diglicéridos se debe a que la reacción de Transesterificación que se desarrolla siguiendo los lineamientos establecidos por Sequeira et al., 2007 se conduce con un

exceso de metanol, lo que impulsa la reacción en dirección de los productos y por lo tanto reduce la vida media de los productos intermedios de reacción.

Al observar la Tabla 3 en la que se reportan los valores calculados de las Constantes cinéticas (k) para las etapas de la reacción de transesterificación a 60°C según la Ecuación (11), queda claro que el menor valor, en el sentido de los productos, y por lo tanto el más decisivo es el de Triglicéridos (T) a Diglicéridos (D) lo que coincide con los cálculos de etapas dominantes de la reacción desarrollado por diversos autores.

Los demás valores de k que se observan en la Tabla 3 se encuentran dentro del rango estimado en diferentes publicaciones científicas. Es decir que resultan coherentes y pueden ser considerados como correctos.

Es posible decir entonces que a partir de los valores de la Figura 2, la Tabla 2 y la Tabla 3 la mecánica matemática planteada en el presente trabajo para ser resuelta utilizando el Software Matlab se presenta como una herramienta adecuada para la construcción de lo que puede denominarse como un “Reactor Computacional”.

Análisis de Probabilidades de la Composición de Aceites Vegetales

A partir de la Ecuación (12) se construye la Tabla 4 correspondiente a los valores de la Probabilidad de la Combinación (PB) para los Aceites de Algodón, Soja y Girasol. En la Tabla 4 sólo se incluyen las cinco primeras combinaciones posibles ya que estas son las más relevantes para cada aceite.

Como puede observarse la Tabla 4 no contiene los valores de las probabilidades de Palmítico-Linoleico-Linoleico ni Linoleico-Palmítico-Linoleico para el Aceite de Girasol ni los valores de las probabilidades Oleico-Oleico-Linoleico y Oleico-Linoleico-Oleico para

los Aceites de Algodón y Soja dado que estos resultan poco relevantes desde el punto de vista estadístico.

Combinación de Ácidos Grasos	PB Algodón	PB Soja	PB Girasol
Linoleico-Linoleico-Linoleico	9,59	9,87	7,94
Palmítico-Linoleico-Linoleico	7,83	7,33	-
Linoleico-Palmítico-Linoleico	7,83	7,33	-
Oleico-Linoleico-Linoleico	7,31	8,09	7,89
Linoleico-Oleico-Linoleico	7,31	8,09	7,89
Oleico-Oleico-Linoleico	-	-	7,83
Oleico-Linoleico-Oleico	-	-	7,83

Tabla 4. Probabilidad de la Combinación para distintos tipos de aceite.

Con los valores de la Probabilidad de la Combinación (PB) de la Tabla 4, correspondientes a los Lípidos Saponificables presentes en el Aceite de Algodón, Soja y Girasol, es posible decidir de manera correcta cómo construir las estructuras de los triglicéridos cuya Probabilidad de Combinación resulta ser la más relevante a fin de simular la reacción de Transesterificación mediante la aplicación de un Software de Química Computacional como por ejemplo el Gaussian 09.

CONCLUSIONES

En virtud de los valores de r2 es posible concluir que se han establecido correctamente los lineamientos básicos para el Modelado Matemático de la Cinética de la Reacción de Transesterificación a fin de utilizarlos en el Software Matlab, dado que los ajustes son muy buenos (r2 > 0,8) para triglicéridos, FAME, glicerol y metanol, mientras que para monoglicéridos y diglicéridos se encuentran alejados del r2 óptimo ya que se

trata de productos intermedios que se generan y se consumen a lo largo de la reacción y que por lo tanto juegan un rol no decisivo en la misma.

Se ha desarrollado de manera adecuada la Prospección Probabilística de la composición de lípidos

saponificables en Aceites Vegetales. Con estos resultados se considera viable el desarrollo de la Simulación de la Reacción de Transesterificación de lípidos saponificables en Aceites Vegetales, mediante software adecuados.

REFERENCIAS

- Sequeira A.; Chamorro E.; Morales W.G.; Dagnino P.; Cáceres M. y Díaz A.; (2007). Estudio experimental sobre la optimización de la conversión de aceite de algodón en biodiesel. *AVERMA; Editorial INENCO; 11:01.43-01.46.*
- Rubio Caballero J. M.; Santamaría González J.; Mérida Robles J.; Moreno Tost R.; Alonso Castillo M. L.; Vereda Alonso E.; Jiménez López A.; Maireles Torres P.; (2013). Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. *Fuel 105: 518 – 522.*
- Sequeira; A.; Polich; N.; Morales; W. y Chamorro; E.; (2011). Primeros pasos en la obtención de biodiesel utilizando un reactor continuo de construcción sencilla. *AVERMA; Editorial INENCO; Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. 15 (9):47-55.*
- Morales W. G.; Dagnino P.; Díaz A.; Sequeira A.; Chamorro E. y Herrero E.; (2009). Transesterificación de triglicéridos de algodón catalizada por álcalis. *AVERMA. 13 (6):87-92.*
- Santos A. G.D.; Araujo A. S.; Caldeira V. P. S.; Fernandes V. J. Jr.; Souza L. D.; Barros A. K.; (2010). Model-free kinetics applied to volatilization of Brazilian sunflower oil; and its respective biodiesel. *ThermochimicaActa 506:57-61.*
- Casas A.; Ramos M. J.; Pérez Á.; (2011). Kinetics of chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate for biodiesel and triacetin production. *Chemical Engineering Journal 171:1324- 1332.*
- Vicente G.; Martínez M.; Aracil J.; Esteban A. (2005). Kinetics of Sunflower oil Methanolysis; *Ind. Eng. Chem. Res. 44:5447-5454.*
- Yusuke Asakuma; Kouji Maeda; Hidetoshi Kuramochi; Keiseuke Fukui; (2009). Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel; *Fuel 88:786-791.*