

# **CONTRIBUȚII LA OBȚINEREA BIODIESELULUI**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea "Politehnica" din Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Ioana Adela Bașa**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing. Lucian-Mircea Rusnac  
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Adrian Chiriac  
conf.dr.ing. Marta Stroescu  
prof.univ.dr.ing. Corneliu-Mircea Davidescu

Ziua susținerii tezei: 17.12.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică | 12. Ingineria sistemelor                    |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2010

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității prestate în perioada stagiului de doctorat cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității „POLITEHNICA” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite, pentru realizarea acestei lucrări, se cuvin conducătorului de doctorat, domnului Prof. Dr. Ing. Lucian-Mircea Rusnac, pentru îndrumarea competentă și ajutorul acordat pe parcursul întregii perioade de stagiul.

De asemenea, doresc să aduc mulțumiri domnului Conf. Dr. Ing. Geza Bandur și domnului Prof. Dr. Ing. Francisc Peter pentru entuziasmul constant cu care m-au îndrumat și sfătuit dar și pentru sprijinul moral acordat pe perioada stagiului.

Doresc să mulțumesc domnului Prof. Mohand Tazerout din cadrul „Département Systèmes Energétique et Environnement” al „Ecole des Mines de Nantes” din Franța, pentru oportunitatea pe care mi-a oferit-o, de a efectua un stagiul de cercetare în cadrul departamentului din care dânsul face parte.

Îmi exprim întreaga considerație față de membrii comisiei de doctorat: domnul președinte al comisiei, Prof. Dr. Ing. Petru Negrea, de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara; domnul Prof. Univ. Dr. Ing. Adrian Chiriac, de la Universitatea de Vest din Timișoara; doamna Conf. Dr. Ing. Marta Stroescu de la Universitatea „Politehnica” din București; domnul Prof. Univ. Dr. Ing. Corneliu-Mircea Davidescu de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, care au răspuns solicitării de a face parte din comisia de analiză a tezei și le mulțumesc pentru timpul acordat lucrării.

Totodată, adresez mulțumiri colegelor mele (Mihaela, Cristina și Anca) din cadrul Departamentului de Chimie Aplicată și Ingineria Compușilor Organici și Naturali, pentru ajutorul acordat în vederea realizării analizelor cromatografice; precum și colegilor mei (Maria, Sary, Cristian și Radu) din cadrul „Département Systèmes Energétique et Environnement” al „Ecole des Mines de Nantes” din Franța pentru ajutorul moral și științific acordat pe parcursul stagiului. În special, doresc să mulțumesc colegilor și prietenilor mei: Ioana, Ana, Marinela, Sabina, Sorina, Carmen și Cosmin.

Nu în ultimul rând, mulțumesc soțului, părinților și întregii mele familii, care mi-au fost alături și m-au susținut în toți acești ani.

Timișoara, decembrie 2010

Ioana Adela Bașa

Başa, Ioana Adela

### **Contribuții la obținerea biodieselului**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 47, Editura Politehnica, 2010, 162 pagini, 81 figuri, 69 tabele.

ISSN:1842-8223

ISBN:978-606-554-238-9

Cuvinte cheie:

biodiesel, transesterificare, metanoliza, etanoliza, esteri metilici/etilici ai acizilor grași liberi,

Rezumat:

Necesarul de energie se mărește continuu cu creșterea numerică a populației globului. În mare majoritate, această energie este obținută din resurse fosile (petrol, cărbune și gaze naturale) la care se adaugă energia hidroelectrică și cea nucleară. Resursele fosile sunt finite, iar consumurile în creștere vor duce la epuizarea acestora în scurt timp.

Biodieselul este o sursă promițătoare de energie. Acesta este un combustibil regenerabil și biodegradabil cu emisii mai puțin dăunătoare decât motorina. Reciclarea dioxidului de carbon cu biodieselul contribuie la o reducere de 78% din emisiile. De asemenea, prezența oxigenului în biodiesel îi permite acestuia să ardă complet, ceea ce face să scadă cantitatea de materii nearse. În comparație cu alte opțiuni de transport durabile, cum ar fi vehicule propulsate cu energie electrică, acesta nu necesită schimbări ale sistemului actual de distribuție a combustibilului sau ale motoarelor, întrucât poate înlocui parțial sau complet motorina. Utilizarea biodieselului permite crearea unui echilibru între agricultură, dezvoltare economică și mediu.

Scopul acestei lucrări a fost optimizarea procesului discontinuu de obținere a biodieselului din diverse uleiuri (floarea-soarelui, soia, palmier, friptură) native sau uzate, realizarea și optimizarea unui sistem continuu de obținere a biodieselului echipat cu un reactor tip coloană cu amestecătoare statice, precum și caracterizarea produșilor obținuți.

În urma cercetărilor experimentale s-a obținut biodiesel în flux discontinuu (din nouă tipuri de uleiuri native sau uzate) și în flux continuu (din ulei de floarea soarelui nativ) obținându-se randamente bune. Sintezele în flux continuu arată că obținerea biodieselului în reactoare continue echipate cu promotori statici de amestecare este superioară sintezei discontinue, din următoarele motive: timpul de reacție este mult mai mic (aproximativ 15 min față de 45 min); temperatura de reacție este mai scăzută (45°C față de 55°C) și excesul de metanol este mai redus (33% față de 100%). Cantitatea de catalizator, însă, este similară cu cea din sintezele în sistem discontinuu, deoarece acesta depinde doar de aciditatea liberă a materiei prime utilizate.

Caracteristicile fizico-chimice (densitatea, vâscozitatea, indicii de aciditate, punctul de inflamabilitate, umiditatea, puterea calorică superioară, conținutul de sulf) au fost în concordanță cu standardul european pentru biodiesel EN 14214. Compoziția în esteri metilici ai acizilor grași a fost relevată prin analiza GC și HPLC. Structura produșilor obținuți a fost confirmată prin analiza spectrală FTIR și prin analiza compoziției elementare. Datele DSC și TG permit fixarea condițiilor optime de depozitare și de manipulare a biodieselului.

# CUPRINS

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCERE  | 9  |
| I. Capitolul I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII                            | 12 |
| I.1. Introducere   | 12 |
| I.2. Definiții și considerații generale asupra biodieselului             | 14 |
| I.3. Scurt istoric   | 18 |
| I.4. Materii prime   | 19 |
| I.5. Obținerea biodieselului prin transesterificare                      | 23 |
| I.5.1. Transesterificarea în cataliză bazică                             | 25 |
| I.5.2. Transesterificarea în cataliză acidă                              | 26 |
| I.5.3. Transesterificarea în cataliză acidă și bazică heterogenă         | 28 |
| I.5.4. Factorii care influențează transesterificarea uleiurilor vegetale | 29 |
| I.5.4.1. Efectul acidității și umidității materiei prime                 | 30 |
| I.5.4.2. Concentrația și tipul catalizatorului                           | 30 |
| I.5.4.3. Raportul molar ulei:alcool și tipul de alcool                   | 31 |
| I.5.4.4. Efectul timpului de reacție și al temperaturii                  | 32 |
| I.5.4.5. Intensitatea amestecării  | 32 |
| I.5.4.6. Efectul utilizării solvenților organici                         | 33 |
| I.5.5. Alte metode de transesterificare                                  | 34 |
| I.5.5.1. Transesterificarea enzimatică                                   | 34 |
| I.5.5.2. Transesterificarea în condiții supercritice                     | 36 |
| I.5.5.3. Transesterificarea asistată de microunde                        | 37 |
| I.5.5.4. Transesterificarea asistată de ultrasunete                      | 39 |
| I.5.6. Cazuri particulare de transesterificare                           | 40 |
| I.6. Proprietăți de combustibil a biodieselului                          | 40 |

## 6 Cuprins

---

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| I.7.        | Stabilitatea la depozitare a biodieselului                             | 42 |
| II.         | Capitolul II. CONTRIBUȚII ORIGINALE                                    | 44 |
| II.1.       | Introducere  | 44 |
| II.2.       | Sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu    | 44 |
| II.2.1.     | Obținerea biodieselului în flux discontinuu                            | 44 |
| II.2.1.1.   | Obținerea biodieselului din ulei de floarea soarelui nativ sau uzat    | 45 |
| II.2.1.1.1. | Influența timpului de reacție  | 54 |
| II.2.1.1.2. | Influența cantității de catalizator                                    | 56 |
| II.2.1.1.3. | Influența raportului molar ulei:metanol                                | 58 |
| II.2.1.1.4. | Influența tipului de catalizator                                       | 60 |
| II.2.1.1.5. | Concluzii  | 62 |
| II.2.1.2.   | Obținerea biodieselului din ulei de palmier, soia sau floarea soarelui | 62 |
| II.2.1.2.1. | Influența timpului de reacție  | 64 |
| II.2.1.2.2. | Influența cantității de catalizator                                    | 65 |
| II.2.1.2.3. | Influența temperaturii   | 66 |
| II.2.1.2.4. | Concluzii  | 67 |
| II.2.1.3.   | Obținerea biodieselului din uleiuri de friptură uzate                  | 67 |
| II.2.1.3.1. | Influența timpului de reacție  | 70 |
| II.2.1.3.2. | Influența temperaturii   | 71 |
| II.2.1.3.3. | Influența cantității de catalizator                                    | 72 |
| II.2.1.3.4. | Influența raportului molar ulei:alcool                                 | 73 |
| II.2.1.3.5. | Influența tipului de alcool  | 75 |
| II.2.1.3.6. | Concluzii  | 78 |

---

|   |     |
|---|-----|
| II.2.2. Caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu  | 78  |
| II.2.2.1. Densitatea  | 86  |
| II.2.2.2. Vâscozitatea  | 86  |
| II.2.2.3. Punctul de inflamabilitate  | 86  |
| II.2.2.4. Indicele de aciditate   | 87  |
| II.2.2.5. Umiditatea  | 87  |
| II.2.2.6. Puterea calorifică superioară   | 87  |
| II.2.2.7. Compoziția elementară   | 88  |
| II.2.2.8. Determinarea compoziției de esteri metilici ai acizilor grași din biodiesel prin cromatografie de gaze                          | 89  |
| II.2.2.9. Analiza biodieselului prin spectroscopie în infraroșu   | 92  |
| II.2.2.10. Analiza biodieselului prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)  | 93  |
| II.2.2.11. Analiza termogravimetrică (TG) a biodieselului   | 99  |
| II.2.2.12. Indici de refracție  | 104 |
| II.2.3. Concluzii la sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu  | 105 |
| II.3. Sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu  | 106 |
| II.3.1. Descrierea instalației de obținere a biodieselului în flux continuu   | 106 |
| II.3.2. Obținerea biodieselului în flux continuu  | 112 |
| II.3.3. Caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu   | 115 |
| II.3.3.1. Proprietăți fizico-chimice  | 115 |
| II.3.3.2. Determinarea compoziției în esteri metilici ai acizilor grași din biodiesel prin cromatografie de lichide de înaltă performanță | 116 |
| II.3.3.3. Analiza biodieselului prin spectroscopie în infraroșu   | 117 |

## 8 Cuprins

---

|        |   |     |
|--------|---|-----|
|        | II.3.4. Concluzii la sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu   | 118 |
| III.   | Capitolul III. PARTEA EXPERIMENTALĂ   | 119 |
| III.1. | Materiale   | 119 |
| III.2. | Obținerea discontinuă a biodieselului - mod de lucru  | 119 |
| III.3. | Obținerea continuă a biodieselului - mod de lucru   | 120 |
| III.4. | Metode de analiză a biodieselului   | 120 |
|        | III.4.1. Determinarea densității  | 120 |
|        | III.4.2. Determinarea vâscozității  | 121 |
|        | III.4.3. Determinarea punctului de inflamabilitate  | 121 |
|        | III.4.4. Determinarea indicelui de aciditate și acidității libere   | 121 |
|        | III.4.5. Determinarea umidității  | 122 |
|        | III.4.6. Determinarea puterii calorifice superioare   | 122 |
|        | III.4.7. Determinarea compoziției elementare  | 122 |
|        | III.4.8. Determinarea compoziției biodieselului prin cromatografie de gaze  | 122 |
|        | III.4.9. Determinarea structurii biodieselului prin spectroscopie în infraroșu  | 123 |
|        | III.4.10. Analiza biodieselului prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)   | 123 |
|        | III.4.11. Analiza termogravimetrică (TG) a biodieselului  | 123 |
|        | III.4.12. Determinarea indicilor de refracție   | 123 |
|        | III.4.13. Determinarea compoziției în esteri metilici ai acizilor grași din biodiesel prin cromatografie de lichide de înaltă performanță | 125 |
|        | CONCLUZII FINALE  | 126 |
|        | BIBLIOGRAFIE  | 128 |
|        | ANEXE   | 144 |



## INTRODUCERE

Necesarul de energie se mărește continuu cu creșterea numerică a populației globului. În mare majoritate, această energie este obținută din resurse fosile (petrol, cărbune și gaze naturale) la care se adaugă energia hidroelectrică și cea nucleară. Resursele fosile sunt finite, iar consumurile în creștere vor duce la epuizarea acestora în scurt timp.

Sectorul transporturilor consumă aproximativ jumătate din petrolul extras în lume și emite aproximativ un sfert din dioxidul de carbon generat la nivel mondial. În Europa, din totalul emisiilor de gaze cu efect de seră, transportul este responsabil de aproximativ 22%, din care transportul rutier generează aproximativ 72%. Această fracțiune a crescut cu 32% între 1990 și 2005, deoarece dezvoltarea economică determină o dezvoltare proporțională a transportului. De menționat că se preconizează dublarea transportului mondial până în anul 2050.

Multe studii privind energia și schimbările climatice indică faptul că în următoarele decenii trebuie reduse drastic emisiile gazelor cu efect de seră. Raportul Stern privind schimbările climatice (publicat în anul 2006) indică faptul că, pentru a preveni schimbările climatice majore în Europa, emisiile de dioxid de carbon trebuie reduce cu 60-80% până în 2050 (în raport cu anul 2000). În vederea reducerii emisiilor de CO<sub>2</sub> se dorește reducerea dependenței de petrol.

Biodieselul este o sursă promițătoare de energie. Acesta este un combustibil regenerabil și biodegradabil cu emisii mai puțin dăunătoare decât motorina. Reciclarea dioxidului de carbon cu biodieselul contribuie la o reducere de 78% din emisiile. De asemenea, prezența oxigenului în biodiesel îi permite acestuia să ardă complet, ceea ce face să scadă cantitatea de materii nearchive. În comparație cu alte opțiuni de transport durabile, cum ar fi vehiculele propulsate cu energie electrică, acesta nu necesită schimbări ale sistemului actual de distribuție a combustibilului sau ale motoarelor, întrucât poate înlocui parțial sau complet motorina. Utilizarea biodieselului permite crearea unui echilibru între agricultură, dezvoltare economică și mediu.

Biodieselul poate fi produs din uleiuri vegetale sau grăsimi animale prin intermediul unei reacții de transesterificare. Costurile relativ mari ale uleiurilor vegetale îl fac însă mai scump decât Dieselul. Prin urmare, o materie primă mai ieftină, cum ar fi grăsimile uzate au câștigat interesul producătorilor de biodiesel. Catalizatorii alcalini, cum ar fi hidroxidul de sodiu și hidroxidul de potasiu sunt cei mai frecvent utilizați în transesterificare deoarece sunt mult mai eficienți decât catalizatorii acizi. Alcoolii utilizați în transesterificare sunt cei cu lanț de carbon scurt. Cel mai folosit este metanolul în principal datorită prețului mai mic și reactivității mai mari. Întrucât solubilitatea reciprocă a uleiurilor și metanolului este scăzută, transesterificare este limitată de transferul de masă. Etanolul este mai solubil și reduce efectul limitării transferului de masă. Putând fi produs din surse regenerabile, reduce dependența de petrol, însă are dezavantajul că formează emulsii în timpul transesterificării și, ca urmare, apar dificultăți în separarea glicerinei din proces.

Având în vedere stadiul actual al cunoașterii, obiectivele urmărite în cadrul tezei de doctorat au fost:

- un studiu comparativ al obținerii discontinue a biodieselului din diverse uleiuri (floarea soarelui, soia, palmier, ulei de friptură) native sau uzate;
- testarea comparativă a mai multor sisteme catalitice, respectiv a metanolului și etanolului ca parteneri de reacție;
- optimizarea obținerii biodieselului în sistem discontinuu;
- realizarea și optimizarea unui sistem continuu de obținere a biodieselului.

**Teza de doctorat** este structurată în trei părți:

- **Capitolul I. Stadiul actual al cunoașterii** în care sunt detaliate: definiții și considerații generale asupra biodieselului, un scurt istoric, materiile prime, transesterificarea în cataliză bazică, acidă și eterogenă, factorii care afectează transesterificarea uleiurilor vegetale, alte metode de transesterificare (enzimatică, în condiții supercritice, asistată de microunde sau de ultrasunete),

cazuri particulare de transesterificare, proprietățile de combustibil și stabilitatea la depozitare a biodieselului.

- **Capitolul II. Contribuții originale** prezintă rezultatele obținute pe parcursul cercetărilor experimentale desfășurate conform obiectivelor mai sus enunțate. Pentru validarea rezultatelor experimentale comparația s-a efectuat cu standardele europene.
- **Capitolul III. Partea experimentală** detaliază metodele de obținere și caracterizare a biodieselului.

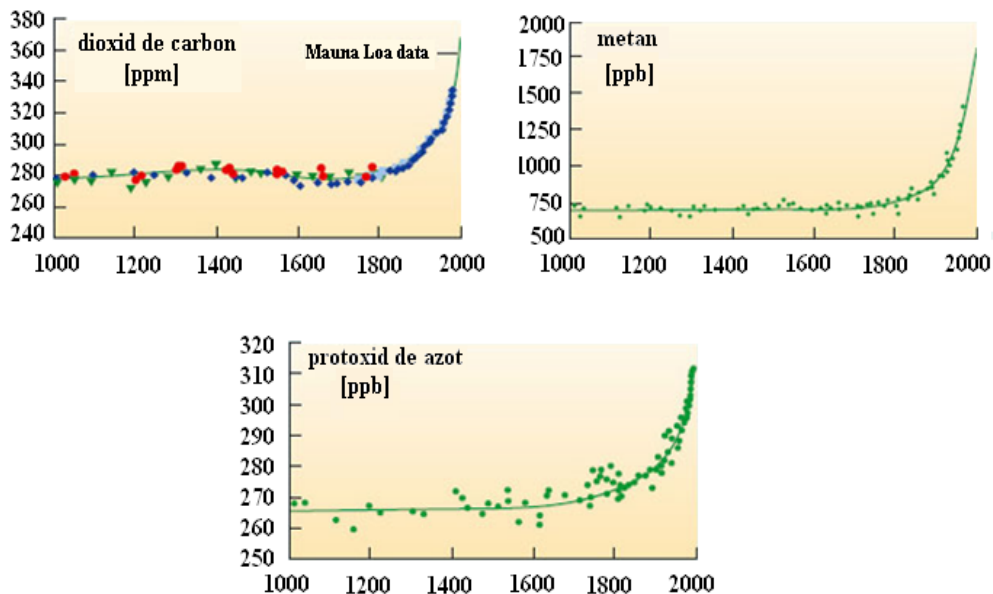
# I. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII

## I.1. Introducere

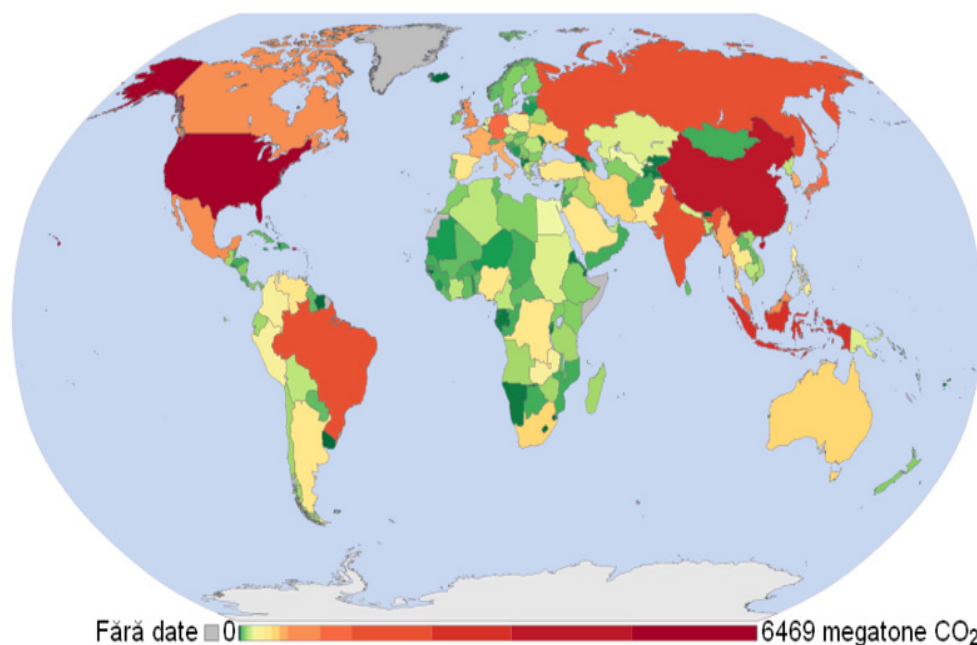
Se consideră că cele trei pericole care amenință omenirea sunt [1] :

1. Poluarea tot mai gravă a aerului, apei și solului, care contribuie hotărâtor la deteriorarea sănătății populației (în special a copiilor și vârstnicilor);
2. Încălzirea globală a Terrei (datorată creșterii emisiilor de gaze cu efect de seră în atmosferă), care provoacă fenomene meteorologice catastrofale și amenință cu schimbarea completă a condițiilor ce fac posibilă viața pe planeta noastră;
3. Epuizarea în relativ scurt timp a rezervelor cunoscute de combustibili fosili (în ordinea preconizată petrol, gaze naturale, cărbuni), care a dus la scumpirea continuă și rapidă, în ultimii treizeci de ani, a prețului lor pe piața mondială și va afecta, peste câteva decenii, principalele ramuri economice actuale.

Studiile, efectuate în întreaga lume, arată că emisiile de CO<sub>2</sub> au crescut odată cu creșterea producției industriale (Fig.I.1.), cantitatea emisă fiind cu atât mai mare cu cât producția industrială este mai mare (Fig.I.2.)



**Fig.I.1.** Evoluția concentrației gazelor cu efect de seră în atmosferă în mileniu



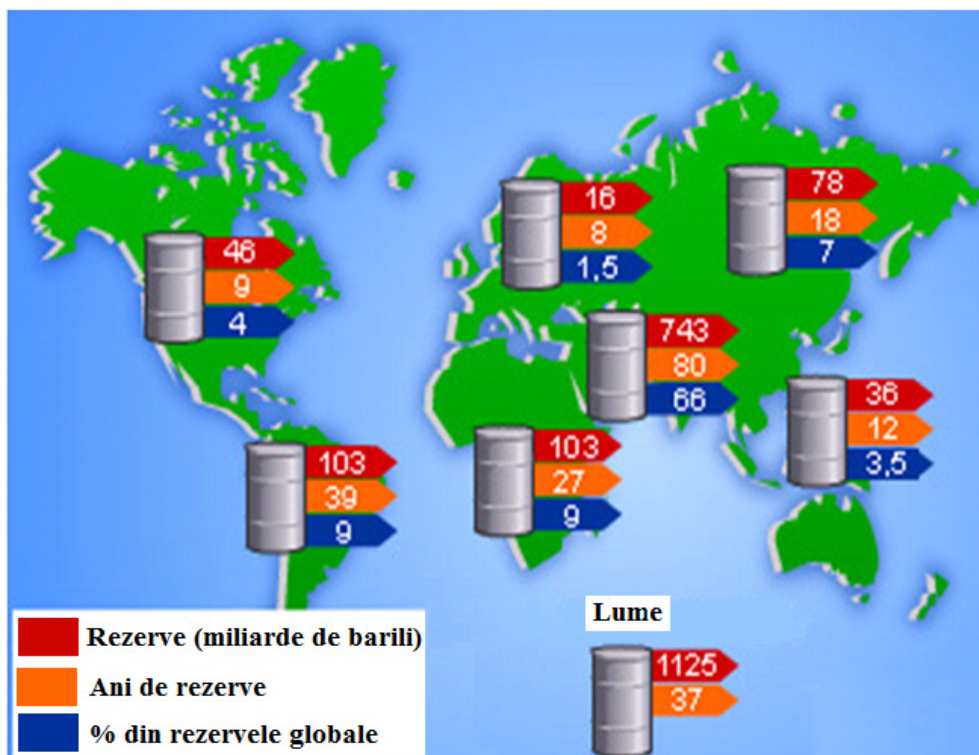
**Fig.I.2.** Emisiuni ale gazelor cu efect de seră în lume în anul 2000

După cum se vede în Fig.I.2., cele mai mari emisii de dioxid de carbon le au Statele Unite ale Americii urmate de China, Indonezia, Rusia, India și Brazilia. Cele ale Statelor Unite ale Americii se datorează economiei sale mare consumatoare de petrol, în timp ce ale Chinei și Rusiei provin în special din industriile lor energetice bazate pe cărbuni.

Comunitatea internațională a întreprins o serie de acțiuni în vederea eliminării efectelor acestor emisii. De exemplu, ca urmare a aplicării Protocolului de la Kyoto (1997) s-a pus la punct o strategie mondială de limitare și reducere a emisiilor de gaze cu efect de seră. În același sens acționează și legislația diferitelor țări referitoare la protecția mediului, care devine tot mai severă.

Transportul rutier, feroviar și naval, împreună cu termoenergetica, chimia și metalurgia, sunt mari consumatori de carburanți procesați din combustibili fosili și, deci, principalii responsabili de agravarea, pe zi ce trece, a celor trei pericole semnalate mai sus.

Combustibilii fosili sunt în prezent principala sursă energetică. Conform ultimelor evaluări, rezervele certe de țiței sunt de circa 1000 miliarde barili. Se estimează că la nivelul actual de consum, rezervele de țiței ar putea acoperi necesarul mondial pentru cel mult 37 ani (Fig.I.3.). Resursele fosile sunt neuniform repartizate pe glob și limitate cantitativ, în timp ce consumul anual este în creștere. Analizând distribuția pe glob a rezervelor de țiței, s-a constatat o situație alarmantă în unele zone mari consumatoare de derivați petrolieri, ca de exemplu Europa de Vest.



**Fig.I.3.** Situația rezervelor de țiței în lume

Încă de la începutul anilor 1980, în țările dezvoltate și nu numai, s-au întreprins acțiuni pentru a dezvolta tehnologii de producție și pentru a încuraja producerea și consumul de carburanți alternativi în locul celor clasici (fosili), biodieselul fiind una dintre direcțiile abordate [2]. Mai mult, directiva europeană 2003/30/EC impune ca până în 2020, 20% din totalul combustibilului consumat să fie biocombustibil.

Biodieselul este combustibil alternativ de origine fie vegetală (ulei de rapiță, floarea soarelui, soia sau palmier native sau uzate) fie animală (resturi animaliere, grăsimi etc.) [1].

## I.2. Definiții și considerații generale asupra biodieselului

Termenul *biodiesel* are definiții multiple. Într-o primă accepțiune, prin biodiesel se înțelege orice tip de combustibil, provenit din uleiuri vegetale sau grăsimi animale, care poate fi utilizat drept combustibil pentru motoarele Diesel, ca atare, sub formă de ulei nativ, sau ca ulei procesat (sub formă de esteri metilici sau alții).

Prin extensie, denumirea de biodiesel se aplică și amestecurilor formate din motorină și ulei vegetal sau esteri ai acestuia.

Într-o accepțiune mai nouă, standardele internaționale definesc biodieselul ca și combustibilul pentru motoarele Diesel provenit exclusiv prin transesterificarea uleiurilor vegetale și grăsimilor animale proaspete sau uzate; denumirea se folosește atât pentru esterii puri (B100), cât și pentru amestecurile esteri - motorină (ex. B20 = 20% ester și 80% motorină). [1-47]

În funcție de climat și condițiile solului, în țările producătoare sunt folosite ca și materii prime pentru producerea biodieselului diferite tipuri de uleiuri vegetale, native și uzate. De exemplu, uleiul de soia este folosit în SUA, uleiurile de rapiță și de floarea soarelui în Europa, uleiul de palmier în sud-estul Asiei (în special în Malaysia și Indonezia) și uleiul de cocos în Filipine. S-a obținut biodiesel din aproape toate tipurile de uleiuri vegetale: soia, rapiță, floarea soarelui, palmier, cocos, bumbac, in, porumb, susan, tutun, orez, ricin, alune, copra, Jojoba, canola, măslină, gulii, semințe de tomate, alune, arahide, mac, din uleiul unor alte plante oleaginoase specifice Indiei (75 de specii), precum și din grăsimi animale: untură, seu și grăsimi de pasăre. S-au pus la punct și se aplică tehnologii de obținere a biodieselului din diferite grăsimi și uleiuri uzate (folosite în prepararea hranei) [48-85].

Biodieselul utilizează surplusurile vegetale sau animale și poate fi fabricat pe cale industrială folosind capacitățile industriale existente, ceea ce conferă unei țări o mare securitate din punct de vedere energetic.

Este un produs sigur și este biodegradabil reducând serios producția poluanți ca: cenușa, particulele solide, monoxidul de carbon, hidrocarburile și noxele.

Performanțele, cerințele legate de stocare, precum și cele legate de întreținere, sunt similare combustibililor petrolieri. Biodieselul crește lubrifierea (chiar în amestecuri cu sub 3%), fapt care prelungeste viața motoarelor reducând frecvența înlocuirii unor părți ale acestora.

Biodieselul aparține combustibililor ecologici și datorită compoziției sale calitative (carbon 77%, hidrogen 12%, oxigen 11%) și datorită faptului că nu conține hidrocarburi aromatice și nici derivați cu sulf; are o cifră cetanică suficient de ridicată [1-94].

Un studiu al Departamentului pentru Energie al Statelor Unite ale Americii arată că producția și utilizarea biodieselului în comparație cu cea a combustibilului diesel clasic, reduce emisiile de dioxid de carbon cu 78,5%. Mai mult, biodieselul are o balanță energetică pozitivă: pentru fiecare unitate de energie necesară producerii unui galon (3,8 L) de biodiesel se câștigă 3,24 unități de energie [1].

Dacă avem în vedere costurile petrolului importat și deci dependența energetică de piața mondială a petrolului, este evident că importanța combustibililor regenerabili de tipul biodieselului crește exponențial, mai ales pentru domeniul securității naționale militare [1].

Biodieselul aduce beneficii semnificative din punct de vedere microeconomic, atât în sectorul urban, cât și în cel rural. Departamentul Agriculturii din Statele Unite ale Americii a demonstrat că o creștere a cererii medii anuale echivalente a 200 milioane galoane (760 milioane litri) de biodiesel bazat pe uleiul de soia, va însemna o producție cumulată până în 2010 de 5,2 miliarde de dolari, ceea ce înseamnă o creștere netă a producției în ferme de circa 300 milioane de dolari pe an. [1].

Biodieselul pur nu este toxic. Doza letală  $LD_{50}$ , este mai mare de 17,4 g/kg corp. Prin comparație de exemplu: sarea de bucătărie este de 10 ori mai toxică decât biodieselul pur [1, 49]. Iritarea pielii, ca urmare a aplicării timp de 24 de ore a unei comprese cu biodiesel pur, a fost mai mică decât cea produsă de o soluție apoasă de 4% săpun [1].

Biodieselul este de 4 ori mai biodegradabil decât combustibilul diesel petrolier. În apă biodieselul pur s-a degradat în procent de 85-88% în timp de 28 de zile, viteză de degradare comparabilă cu cea a dextrozei [1, 49].

Punctul de inflamabilitate al unui combustibil este definit ca fiind temperatura la care acesta se aprinde atunci când este expus unei scânteii sau unei flăcări. Punctul de inflamabilitate al biodieselului este peste 148,8°C, în timp ce al unui combustibil diesel petrolier este mult inferior (60°C). Testările au arătat că punctul de inflamabilitate al amestecurilor de motorină cu biodiesel crește cu creșterea procentajului de biocombustibil. De aceea, biodieselul pur și amestecurile de biodiesel cu motorină sunt mai sigure din punct de vedere al stocării, manevrării și utilizării decât combustibilii diesel convenționali [1].

Biodieselul are proprietăți fizice asemănătoare cu cele ale motorinei (tabel I.1.).

**Tabel I.1.** Caracteristici ale dieselului și biodieselului [3]

| Proprietăți   | Diesel   | Biodiesel                                |
|---|--|--|
| Compoziție  | Hidrocarburi<br>C <sub>10</sub> -C <sub>21</sub> | EMAG<br>C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub> |
| Vâscozitate cinematică la 40°C (mm <sup>2</sup> /s) | 1,9-4,1  | 1,9-6,0                                  |
| Greutate specifică (g/ml)                           | 0,85   | 0,88                                     |
| Punct de inflamabilitate (°C)                       | 60-80  | 100-170                                  |
| Punct de tulburare (°C)                             | -15 la 5   | -3 la 12                                 |
| Temperatura de congelare (°C)                       | -35 la -15                                       | -15 la 16                                |
| Apă (vol. %)  | 0,05   | 0,05                                     |
| Carbon (% masă)                                     | 87   | 77                                       |
| Hidrogen (% masă)                                   | 13   | 12                                       |
| Oxigen (% masă)                                     | 0  | 11                                       |
| Sulf (% masă)                                       | 0,05   | 0,05                                     |
| Cifra cetanică                                      | 40-55  | 48-60                                    |

*EMAG = esteri metilici ai acizilor grași*

Biodieselul este primul și singurul combustibil alternativ pentru care s-a efectuat o evaluare completă a emisiilor produse prin arderea sa în motoarele cu ardere internă. Agenția Statelor Unite ale Americii pentru Protecția Mediului (EPA) a evaluat și efectele asupra sănătății ale produselor de ardere a biodieselului. Începând cu anul 2000 biodieselul a devenit singurul combustibil alternativ din Statele Unite ale Americii care corespunde standardelor EPA de nivelul I și II, referitoare la poluarea aerului și la riscurile de îmbolnăvire [1].

Nivelul emisiilor poluante ale biodieselului, conform Consiliul Național al Biodieselului (SUA) sunt sintetizate în tabelul I.2.

Se pot trage următoarele concluzii:

- Potențialul de alterare a stratului de ozon prin formarea „smogului” este mai mic în cazul biodieselului (B100 și B20) decât în cazul motorinei;



## I.2. Definiții și considerații generale asupra biodieselului 17

- Emisiile acide sunt eliminate complet prin utilizarea biodieselului pur (B100). Gazele de evacuare nu mai conțin oxizi ai sulfului și nici sulfați (componente importante ale ploilor acide), deoarece în structura moleculară nu se mai găsește sulfurul;
- Biodieselul reduce riscurile de îmbolnăvire asociate motorinei. Emisiile produse de biodiesel pun în evidență reducerea hidrocarburilor aromatice policiclice și a nitriților acestora, factori cancerigeni importanți.

**Tabelul I.2.** Reducerea emisiilor poluante produse de biodiesel față de motorină

| Tipul emisiilor poluante                                 | B100  | B20               |
|--|-------|-------------------|
| <i>Uzuale</i>  |       |                   |
| Hidrocarburi nearse                                      | -68%  | - 14%             |
| CO   | -44%  | -9%               |
| Particule solide   | -40%  | -8%               |
| NO <sub>x</sub>  | +6%   | +1%               |
| <i>Specifice</i>   |       |                   |
| Sulfați  | -100% | -20% <sup>a</sup> |
| Hidrocarburi aromatice policiclice                       | -80%  | -13%              |
| Nitriți ai hidrocarburilor aromatice policiclice         | -90%  | -50%              |
| Potențial asupra nivelului de ozon indus de hidrocarburi | -50%  | -10%              |

a - Estimări față de rezultatele obținute pentru B100

Cercetările referitoare la folosirea uleiurilor vegetale și a grăsimilor animale ca și combustibil diesel au reliefat unele dificultăți a căror principală cauză o constituie însăși natura acestora [37]. Este cunoscut faptul că folosirea ca atare a uleiurilor vegetale în motoarele diesel duce la o serie de probleme legate de natura uleiului și condițiile de mediu. Caracteristicile de injecție, atomizare și combustie ale uleiurilor vegetale în motoarele diesel sunt semnificativ diferite față de cele ale combustibilului diesel din țitei. Vâscozitatea ridicată a uleiurilor vegetale intervine în procesul de injecție și conduce la atomizarea incompletă a combustibilului. În concluzie amestecul combustibil-aer este inefficient, ceea ce duce la ardere parțială respectiv depuneri de reziduu pe injectoare, segmenti și degenerarea uleiului de lubrifiere a motorului. Combinația de vâscozitate ridicată și volatilitate redusă a uleiurilor vegetale duce la probleme de pornire a motorului când acesta este rece, rateuri și întârzieri ale pornirii motorului. Oxidările și polimerizările termice cauzează depuneri pe injectoare formând un film care va continua să crească și să interfereze cu arderea. Practic pentru o utilizare de lungă durată, uleiurile vegetale formează gume, pot să producă înfundarea injectoarelor și, respectiv, griparea segmentilor. O altă problemă este incompatibilitatea cu combustibilii diesel convenționali [55-56].

### I.3. Scurt istoric

Transesterificarea uleiurilor vegetale a fost realizată de către P. Duffy cu mulți ani înainte ca motorul diesel să devină funcțional [95]. Primul motor al lui Rudolf Diesel, un singur cilindru de fier de 10 ft (3m) cu un volant la bază, a fost pus în funcțiune prima dată în Augsburg, Germania, în 10 august 1893, folosind drept combustibil uleiul de arahide. În amintirea acestui eveniment, data de 10 august a fost declarată „Ziua Internațională a biodieselului” [10-11].

Deși aserțiunea generală este că R. Diesel și-a conceput motorul pentru a folosi drept combustibil uleiul de arahide, în cartea sa „Die Entstehung des Dieselmotors” [97] inventatorul arată că la baza dezvoltării motorului a stat ideea eficientizării termodinamice. La Expoziția Universală de la Paris din 1900, compania Otto a prezentat un motor, conceput pentru a funcționa cu produse petroliere, dar care a funcționat fără modificări și cu ulei de arahide (testarea cu ulei a fost efectuată la cererea guvernului francez, deoarece acesta era disponibil în cantități considerabile în coloniile africane ale Franței) [37].

În pofida utilizării pe scară largă a combustibililor diesel derivați din petrol, interesul pentru uleiurile vegetale ca și combustibili pentru motoarele cu ardere internă a fost major în mai multe țări între 1920 și cel de al doilea război mondial (inclusiv). În Belgia, Franța, Italia, Marea Britanie, Portugalia, Germania, Brazilia, Argentina, Japonia și China au fost testate și s-au folosit uleiuri vegetale drept combustibil. Dificultățile constatate se datoresc vâscozității mai mari a uleiurilor vegetale, comparativ cu motorina, ceea ce duce la atomizarea slabă a acestora în cilindrii, la depozite și la arderea injectoarelor, a camerei de combustie și a valvelor. Pentru surmontarea acestor probleme, s-au încercat diverse variante: încălzirea uleiului vegetal, amestecarea lui cu motorină sau etanol și chiar piroliza și cracarea uleiurilor [41].

În 31 august 1937, G. Chavanne de la Universitatea din Bruxelles (Belgia) a scos un brevet pentru "o procedură de transformare a uleiurilor vegetale în scopul utilizării lor drept combustibili". Acest brevet descrie adesea denumită și transesterificare) uleiurilor vegetale cu etanolul (se menționează însă și metanolul). Aceasta pare să fie prima mențiune despre producția a ceea ce, astăzi, este cunoscut sub numele de „biodiesel” [38].

Între 1939-1945, dificultățile de aprovizionare cu hidrocarburi, legate de cel de al doilea război mondial au făcut ca în unele regiuni ale lumii să se dezvolte motoare care funcționau cu ulei vegetal. Cercetările au continuat și în anii imediat următori războiului, însă disponibilitatea și prețul redus al petrolului au stopat interesul pentru utilizarea biocarburanților [41].

Primul și al doilea șoc petrolier (1973 și 1979) au reiterat cercetările în domeniu, fapt certificat de numeroasele studii publicate la sfârșitul anilor '70 și începutul anilor '80. De exemplu, în Statele Unite, activitatea în domeniul energiei regenerabile a început în anii '70 la National Renewable Energy Laboratory aparținând U. S. Department of Energy [41].

În 1977, Expedito Parente a prezentat pentru brevetare, primul proces industrial pentru producerea de biodiesel. Compania Tecbio a lui Parente a lucrat imediat după aceea cu Boeing și NASA pentru a realiza și certifica biokerosenu [39-40].

Cercetarea în obținerea biodieselului din uleiul de floarea soarelui și aducerea acestuia la standardele combustibilului diesel, a fost inițiată în Africa de

Sud în 1979. Patru ani mai târziu procesul de producere și testare pe motor a biodieselului a fost finalizat și publicat pe plan internațional.

O companie austriacă, Gaskoks, preia tehnologia de la Africa de Sud și o adaptează pentru uleiul de rapiță; compania a construit prima instalație pilot de biodiesel în noiembrie 1987 și a pus în funcțiune prima instalație industrială în aprilie 1989 (cu o capacitate de 30.000 de tone de semințe de rapiță pe an) [42].

În anii '90, au fost puse în exploatare fabrici în multe țări europene, inclusiv în Republica Cehă, Germania și Suedia. Franța a lansat producția de biodiesel (denumit în continuare diester) din ulei de rapiță, care este amestecat în combustibilul diesel obișnuit la un nivel de 5%, iar în combustibilul diesel utilizat în anumite domenii (de exemplu: transportul public), la un nivel de 30%. Renault, Peugeot și alți producători au certificat folosirea în motoarele de camion a amestecurilor biodiesel - motorină conținând biodiesel în proporții chiar mai mari; experimente cu amestecuri ce conțin 50% biodiesel sunt în curs de desfășurare. În aceeași perioadă, în alte părți ale lumii, de asemenea, producția locală de biodiesel a început să crească. În 1998, Institutul Austriac de Biocombustibili a identificat 21 de țări în care operează instalații de biodiesel. Biodieselul pur este acum disponibil la mai multe stații din întreaga Europă [42].

Din 2000, creșterea prețului petrolului, necesitatea reducerii efectului de seră și amenințările la adresa securității aprovizionării cu petrol au condus guvernele la o intensificare a sprijinului pentru sectorul de biocombustibili [1].

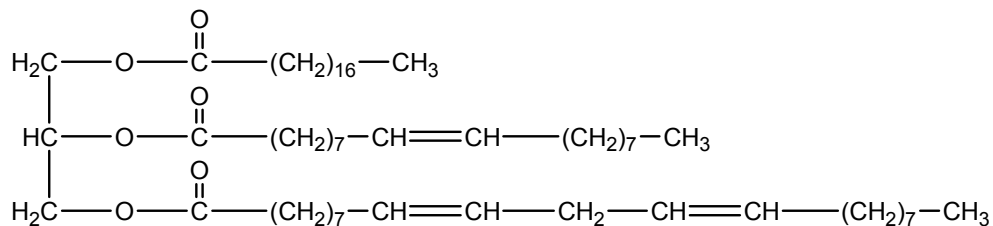
În septembrie 2005, Minnesota a devenit primul stat din SUA care a decis ca motorina să conțină și biodiesel, impunând pentru început un conținut minim de 2%.

În 2008, ASTM (American Society for Testing and Materials) a publicat noi standarde cu privire la amestecurile de biodiesel [41].

## I.4. Materii prime

Uleiurile vegetale sunt amestecuri naturale complexe de compuși din clasa lipidelor. Alături de trigliceride, care sunt majoritatea (97,5-99% masă) apar mici cantități de lipide compuse (în special fosfogliceride și cerebrozide) și de substanțe rezultate prin hidroliza lipidelor simple sau compuse (acizi grași, alcooli, steroli, carotenoide și vitamine liposolubile) [3, 48, 49, 98].

Trigliceridele sunt esteri ai glicerinei cu acizii grași având structura din fig. I.4.



**Fig.I.4.** Structura unei molecule de trigliceridă

Acizii grași (tabelul I.3.) sunt compuși care au 12 – 22 atomi de carbon în moleculă și un număr variabil de legături nesaturate. Conțin de asemenea cantități

semnificative de oxigen în moleculele lor. Acizii grași cei mai des întâlniți sunt: acidul stearic, palmitic, oleic, linoleic și linolenic, așa cum rezultă din tabelul I.4. în care se redă distribuția acizilor grași pentru câteva uleiuri, iar în tabelul I.5. sunt prezentate proprietățile care favorizează utilizarea uleiurilor vegetale drept combustibili.

**Tabelul I.3.** Structura chimica a acizilor grași uzuali

| Acid gras                       | Denumire sistematica   | Formula  |
|---------------------------------|--|--|
| Lauric (C <sub>12:0</sub> )     | Dodecanoic   | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |
| Miristic (C <sub>14:0</sub> )   | Tetradecanoic  | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> |
| Palmitic (C <sub>16:0</sub> )   | Hexadecanoic   | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| Stearic (C <sub>18:0</sub> )    | Octadecanoic   | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> |
| Arahidic (C <sub>20:0</sub> )   | Eicosanoic   | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> |
| Behenic (C <sub>22:0</sub> )    | Docosanoic   | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> |
| Lignoceric (C <sub>24:0</sub> ) | Tetracosanoic  | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> |
| Oleic (C <sub>18:1</sub> )      | <i>cis</i> -9-Octadecanoic                                     | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> |
| Linoleic (C <sub>18:2</sub> )   | <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-Octadecadienoic                  | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| Linolenic (C <sub>18:3</sub> )  | <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12- <i>cis</i> -15-Octadecatrienoic | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |
| Erucic (C <sub>22:1</sub> )     | <i>cis</i> -13-Docosenoic                                      | C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> |

**Tabelul I.4.** Distribuția acizilor grași în unele uleiurile vegetale

| Uleiul           | Compoziția în acizi grași (% greutate) |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                  | C <sub>14:0</sub>                      | C <sub>16:0</sub> | C <sub>18:0</sub> | C <sub>20:0</sub> | C <sub>22:0</sub> | C <sub>24:0</sub> | C <sub>18:1</sub> | C <sub>18:2</sub> | C <sub>18:3</sub> | C <sub>22:1</sub> |
| Soia             | 0                                      | 11                | 5                 | 0                 | 0                 | 0                 | 24                | 52                | 8                 | 0                 |
| Floarea soarelui | 0                                      | 6                 | 3                 | 0                 | 0                 | 0                 | 17                | 74                | 0                 | 0                 |
| Palmier          | urme                                   | 44                | 5                 | 0                 | 0                 | 0                 | 39                | 10                | urme              | 0                 |
| Porumb           | 0                                      | 11                | 2                 | urme              | 0                 | 0                 | 27                | 59                | 1                 | urme              |
| Bumbac           | 0                                      | 28                | 1                 | 0                 | 0                 | 0                 | 13                | 58                | 0                 | 0                 |
| In               | 0                                      | 5                 | 2                 | 0                 | 0                 | 0                 | 20                | 18                | 55                | 0                 |
| Arahide          | 0                                      | 10                | 2                 | 1                 | 2                 | 1                 | 57                | 27                | urme              | 0                 |
| Rapiță           | 0                                      | 3                 | 1                 | 0                 | 0                 | 0                 | 64                | 22                | 8                 | 0                 |
| Șofran           | 0                                      | 9                 | 2                 | 0                 | 0                 | 0                 | 12                | 77                | 0                 | 0                 |
| Susan            | 0                                      | 13                | 4                 | 0                 | 0                 | 0                 | 53                | 30                | 0                 | 0                 |

Vâscozitatea cinematică a uleiurilor vegetale este cuprinsă între 30 și 40 cSt (mm<sup>2</sup>/s), la 38°C, de 10-20 de ori mai mare decât a motorinei [99-100].

**Tabelul I.5.** Proprietățile fizice ale unor uleiuri vegetale

| Ulei             | $\nu$<br>(mm <sup>2</sup> /s) | CC   | CA<br>(MJ/kg) | PT<br>(°C) | PC<br>(°C) | PI<br>(°C) | $\rho$ (kg/l) | Rc<br>(%) | C (%) | Sulf<br>(%) |
|------------------|-------------------------------|------|---------------|------------|------------|------------|---------------|-----------|-------|-------------|
| Soia             | 32,6                          | 37,9 | 39,6          | -3,9       | -12,2      | 254        | 0,9138        | 0,27      | 0,001 | 0,01        |
| Floarea soarelui | 33,9                          | 37,1 | 39,6          | 7,2        | -15,0      | 274        | 0,9161        | 0,23      | 0,010 | 0,01        |
| Palmier          | 39,6                          | 42,0 | -             | 31,0       | -          | 267        | 0,9180        | -         | -     | -           |
| Porumb           | 34,9                          | 37,6 | 39,5          | -1,1       | -40,0      | 277        | 0,9095        | 0,24      | 0,010 | 0,01        |
| Bumbac           | 33,5                          | 41,8 | 39,5          | 1,7        | -15,0      | 234        | 0,9148        | 0,24      | 0,010 | 0,01        |
| In               | 27,2                          | 34,6 | 39,3          | 1,7        | -15,0      | 241        | 0,9236        | 0,22      | 0,010 | 0,01        |
| Arahide          | 39,6                          | 41,8 | 39,8          | 12,8       | -6,7       | 271        | 0,9026        | 0,24      | 0,005 | 0,01        |
| Rapiță           | 37,0                          | 37,6 | 39,7          | -3,9       | -31,7      | 246        | 0,9115        | 0,30      | 0,054 | 0,01        |
| Șofran           | 31,3                          | 41,3 | 39,5          | 18,3       | -6,7       | 260        | 0,9144        | 0,25      | 0,006 | 0,01        |
| Susan            | 35,5                          | 40,2 | 39,3          | -3,9       | -9,4       | 260        | 0,9133        | 0,25      | 0,001 | 0,01        |
| Babassu          | 30,3                          | 38,0 | -             | 20,0       | -          | 150        | 0,9460        | -         | -     | -           |
| Seu              | -                             | -    | 40,0          | -          | -          | 210        | -             | 6,21      | -     | -           |

$\nu$  = vâscozitate cinematică la 38°C; CC = Cifra cetanică; CA = Căldura de ardere;  
PT= Punct de tulburare; PC = Punct de solidificare; PI = Punct de inflamabilitate;  
 $\rho$  = Densitate; Rc = Reziduu carbon; C = Cenușă

22 I. Stadiul actual al cunoașterii

Vâscozitatea mare a acestor uleiuri se datorează masei moleculare ridicate, cuprinsă între 600-900 g/mol, respectiv structurii chimice.

Punctele de inflamabilitate ale uleiurilor vegetale sunt ridicate, peste 200°C. Căldura rezultată la arderea uleiurilor este mai redusă decât a hidrocarburilor din diesel, 39-40 MJ/kg față de 45 MJ/kg datorită prezenței oxigenului în moleculă; se reduce puterea calorică cu aproximativ 10%. Pentru uleiurile vegetale cifra cetanică este cuprinsă între 32-40, iar indicele de iod este cuprins între 0-200 în funcție de nesaturarea uleiului respectiv. Punctele de tulburare ale uleiurilor diferă în funcție de natura lor [51-54].

Pentru reducerea vâscozității sunt folosite patru variante: diluția, microemulsificarea, piroliza și transesterificarea [100-102], larg aplicată fiind doar transesterificarea.

**Tabelul I.12.** Compararea unor surse de ulei

| Recolta                   | Producția de ulei (l/ha) | Conținut ulei (% masă) |
|---------------------------|--------------------------|------------------------|
| Porumb                    | 172                      |                        |
| Soia                      | 446                      |                        |
| Canola                    | 1190                     |                        |
| Jatropha                  | 1892                     |                        |
| Cocos                     | 2689                     |                        |
| Ulei de palmier           | 5950                     |                        |
| Microalge (70% masă ulei) | 136900                   |                        |
| Microalge (30% masă ulei) | 58700                    |                        |
| Botryococcus braunii      |                          | 25-75                  |
| Chlorella sp.             |                          | 28-32                  |
| Cryptocodinium cohnii     |                          | 20                     |
| Cylindrotheca sp.         |                          | 16-37                  |
| Dunaliella primolecta     |                          | 23                     |
| Isochrysis sp.            |                          | 25-33                  |
| Monallanyhus salina       |                          | >20                    |
| Nannochloris sp.          |                          | 20-35                  |
| Nannochloropsis sp.       |                          | 31-68                  |
| Neochloris oleoabundans   |                          | 35-54                  |
| Nitzschia sp.             |                          | 45-47                  |
| Phaeodactylum tricornutum |                          | 20-30                  |
| Schizochytrium sp.        |                          | 50-77                  |
| Tetraselmis sueica        |                          | 15-23                  |

Algele sunt o altă sursă de trigliceride. Algele sunt mai productive decât porumbul, soia sau alte plante oleaginoase și, spre deosebire de acestea, nu sunt necesare soluri arabile (tabelul I.12.); se găsesc sau se pot cultiva în apa iazurilor, lacurilor și chiar a mărilor și oceanelor. Mai mult, algele pot fi și consumatoare de poluanți [103].

Microalgele produc ulei de 15-300 de ori mai mult decât culturile tradiționale. În timp ce plantele convenționale sunt de obicei recoltate o dată sau de două ori pe an, microalge au o durată foarte scurtă de dezvoltare (aproximativ 1-10 zile în funcție de condiții), permițând o recoltare multiplă sau chiar continuă cu randamente mari [104]. Nu toate algele sunt adecvate pentru obținerea de uleiuri, în funcție de specie microalgele producând și alți compuși (lipide diferite de trigliceride sau hidrocarburi). Speciile considerate ca satisfăcătoare [26] sunt indicate, de asemenea, în tabelul I.12.

Pe lângă creșterea cantitativă, se pot menționa și alte avantaje pentru biodieselul din alge: nu conține sulf, este netoxic și este extrem de biodegradabil [105]

Recoltarea algelor și extracția uleiului este însă costisitoare și, mai ales, dificilă din punct de vedere tehnic, cercetătorii căutând în prezent variante mai eficiente.

## **I.5. Obținerea biodieselului prin transesterificare**

Transesterificarea este reacția unui ester cu un alcool (numită și alcooliză) sau cu un acid (acidoliză) care duce la formarea unui alt ester și unui alt alcool, respectiv acid. Pentru obținerea biodieselului, o moleculă de trigliceridă naturală (din grăsime sau ulei vegetal) reacționează cu un alcool inferior formând trei molecule de esteri ai acizilor grași și glicerină.

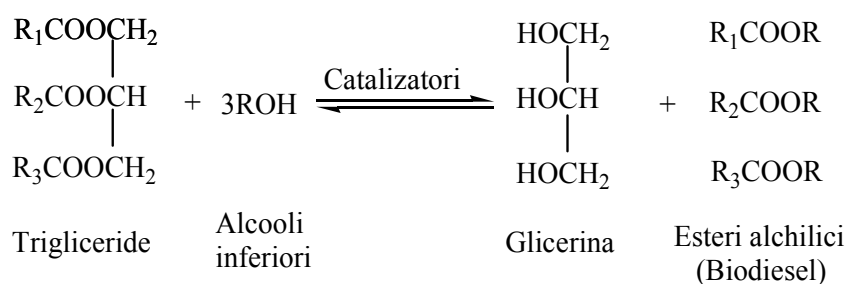
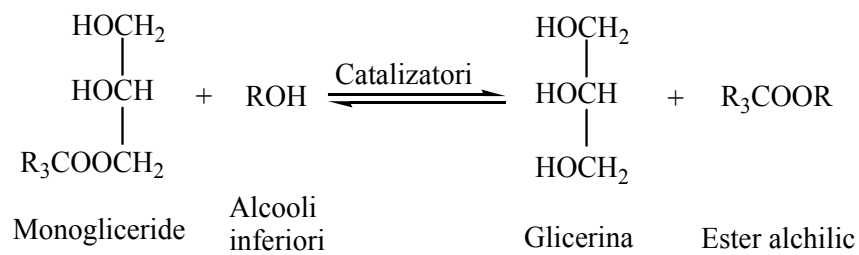
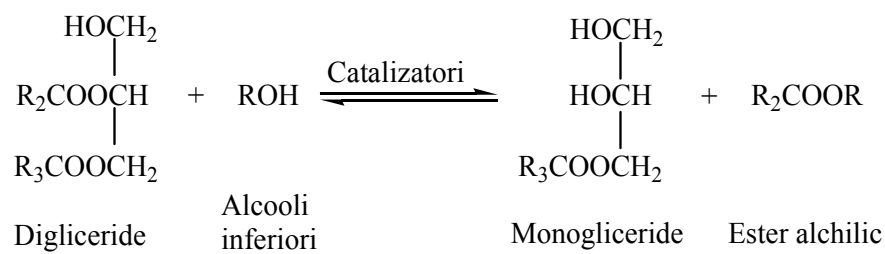
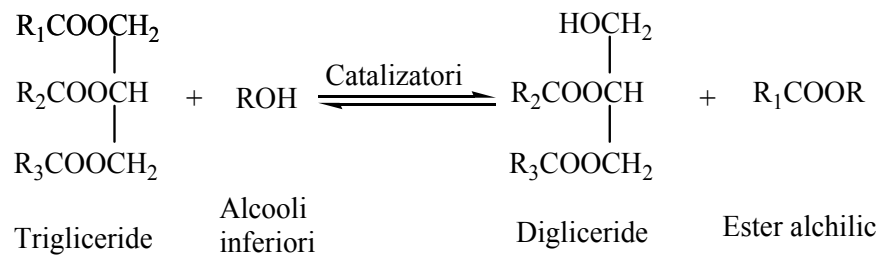
Deoarece reacția este reversibilă, se folosește alcool în exces pentru a deplasa echilibrul reacției spre formarea de produși [3, 106]. În prezența excesului de alcool, reacția directă este de pseudo-ordin unu, iar reacția inversă este de ordinul doi.

Transesterificare uleiurilor cu un alcool, decurge în trepte. Primul pas este conversia trigliceridelor la digliceride, care este urmată de transformarea ulterioară a digliceridelor în monogliceride și, în final, eliberarea glicerinei din monogliceride, în fiecare treaptă formându-se o moleculă de ester al alcoolului cu acizii grași din trigliceride (Fig.I.5.) [107].

Global, transesterificarea trigliceridelor produce esteri ai acizilor grași și glicerină, digliceridele și monogliceridele fiind intermediari în acest proces (Fig.I.5.).

S-a observat, de asemenea, că transesterificare este mai rapidă atunci când este catalizată [108].

Catalizatorii solubili în alcool au performanțe bune în transesterificare. Problemele asociate cu catalizatorii omogeni sunt consumul ridicat de energie, formarea săpunului, costurile ridicate impuse de separarea catalizatorului din amestecul de reacție [109] și cantitatea mare de apă uzată, care este generată în timpul proceselor de separare și de îndepărtare a catalizatorului și a produselor [110].



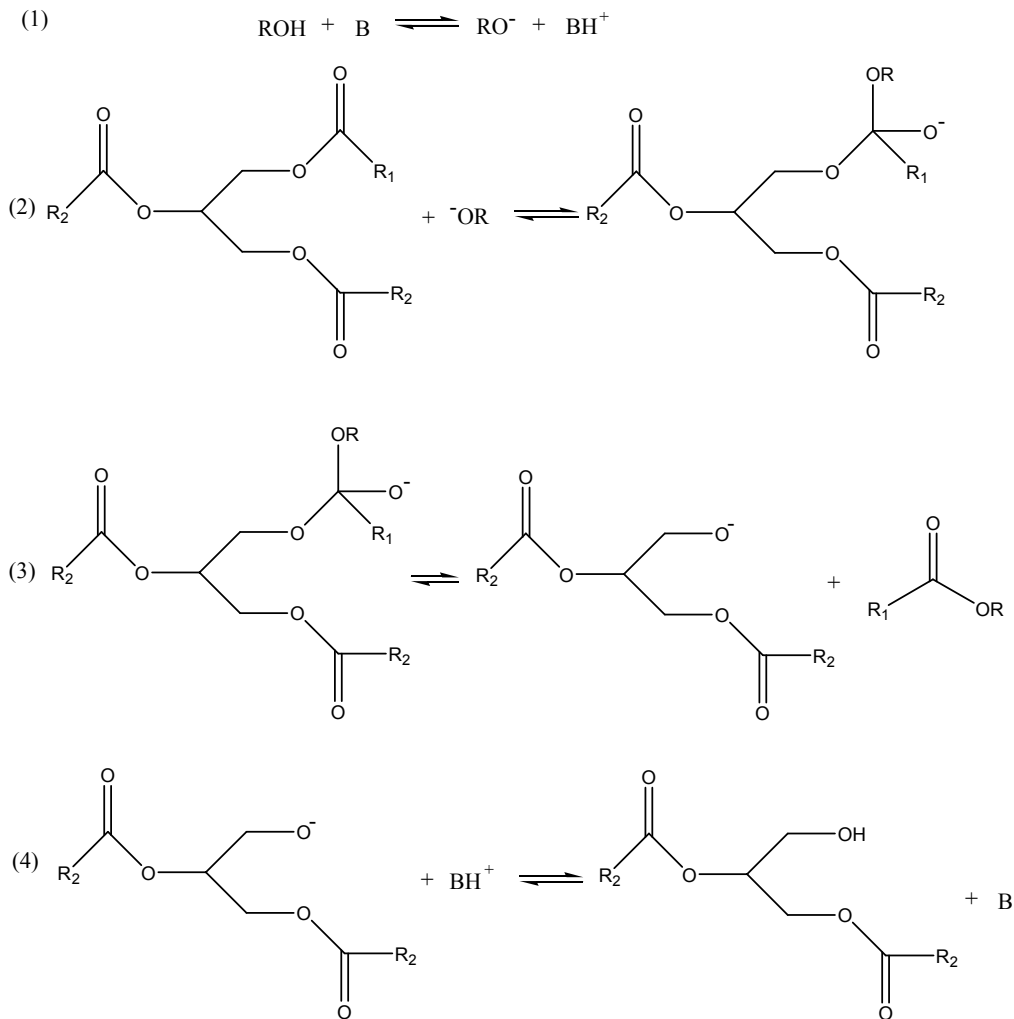
**Fig.I.5.** Transesterificarea trigliceridelor  
*R = metil, etil, 2-propil, butil; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = lanț carbonic de acid gras.*



### I.5.1. Transesterificare în cataliză bazică

Reacția de transesterificare poate să aibă loc atât în cataliză omogenă (alcalină sau acidă), precum și în cataliză eterogenă. Cel mai frecvent folosiți sunt catalizatori alcalini NaOH, CH<sub>3</sub>ONa, și KOH [111-114].

Mecanismul de reacție pentru transesterificarea în cataliză alcalină relevă trei etape, așa cum arată Demirbas [115] și este prezentat în fig.I.6.



**Fig.I.6.** Mecanismul reacției de transesterificare a trigliceridelor în cataliză bazică  
*R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = lanț carbonic de acid gras; R = grupul alchil al alcoolului; B = catalizator bazic.*

Primul pas îl constituie formarea speciei active RO<sup>-</sup>, prin reacția alcoolului cu baza, urmată de atacul acesteia asupra carbonilului din molecula trigliceridelor (2),

cu formarea unui intermediar tetraedric. Intermediarul elimină esterul acidului gras formând un alt ion alcoxid (3). În ultimul pas, prin reacția cu specia  $BH^+$  se formează diglicerida [106]; ș.a.m.d.

În transesterificarea cu metanol în cataliză alcalină, catalizatorul se dizolvă în metanol prin agitare puternică într-un mic reactor. Uleiul este introdus în reactor și apoi se adaugă alcoolul cu catalizator. Amestecul este agitat intens timp de 2 h la 340 K la presiune ambiantă. O reacție de transesterificare completă produce două faze lichide: ester și glicerina brută (stratul inferior) [26].

Gemma și colaboratorii [111] au investigat patru catalizatori alcalini (NaOH, KOH,  $CH_3ONa$ ,  $CH_3OK$ ) pentru transesterificarea în cataliză alcalină a uleiului de floarea soarelui. Puritatea biodieselului a fost aproape de 100% (masă) pentru toți catalizatorii. Randamente mari de biodiesel au fost obținute prin utilizarea metoxidului de sodiu sau potasiu (99,33% și 98,46%), deoarece ei conțin grupa hidroxil, care produce saponificarea uleiurilor, într-o proporție scăzută (ca o impuritate).

Folosirea hidroxizilor de sodiu sau de potasiu în calitate de catalizatori, reduce randamentele în biodiesel la 86,71% respectiv 91,67%, probabil datorită formării de săpunuri care se dizolvă în glicerină îngreunând separarea. Mai mult, săpunurile cresc solubilitatea esterului metilic în glicerină, altă cauză a micșorării randamentului [111].

Dias și colaboratorii [116] au obținut randamente mai mari (până la 97%) pentru uleiurile native, în timp ce pentru uleiurile folosite la prăjit randamentul nu atinge decât 92%. Reacția în cataliză bazică este foarte sensibilă la puritatea și la conținutul de acizi grași liberi (acesta trebuie să nu fie mai mare de aproximativ 3%) a materiei prime. S-a constatat că procesul de transesterificare în cataliză alcalină nu este adecvat pentru uleiuri nerafinate [55]. Pentru a preveni saponificarea în timpul reacției, conținutul de apă al uleiurilor trebuie să fie mai mic 0,05%. Din cauza acestor limitări, numai uleiurile vegetale pure sunt adecvate pentru transesterificarea în cataliză alcalină [117].

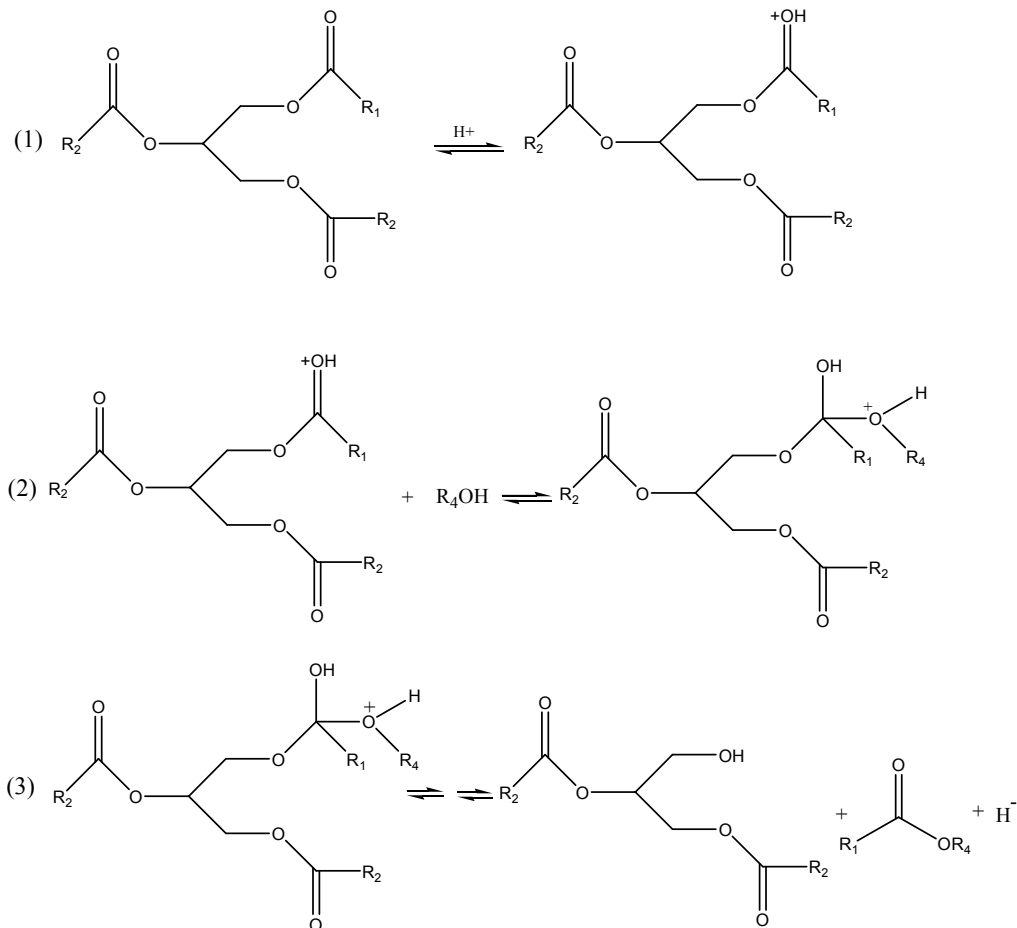
### *1.5.2. Transesterificare în cataliză acidă*

Procesul de transesterificare în cataliză acidă în fază lichidă este mult mai puțin folosit decât procesul în cataliză bazică. Reacția este de aproximativ 4000 de ori mai lentă decât cea în cataliză bazică, însă performanțele catalizatorilor acizi nu sunt afectate de prezența acizilor grași liberi. De fapt, catalizatorii acizi pot cataliza simultan atât esterificarea cât și transesterificarea. Astfel, un mare avantaj al catalizatorilor acizi este faptul că aceștia pot produce direct biodiesel din materii prime lipide low-cost, care, în general, prezintă concentrații foarte mari de acizi grași liberi (uleiul de gătit și grăsimile uzate conțin acizi grași liberi în proporții de minim 6%) [48].

Au fost utilizați drept catalizatori: acidul sulfuric [117-120], HCl,  $BF_3$ ,  $H_3PO_4$ , acizi organici sulfonici [48]. Transesterificarea poate fi catalizată de acizi Brønsted, de preferință de acidul sulfonic și acidul sulfuric. Acești catalizatori dau randamente foarte mari în alchil esteri, dar reacțiile sunt lente necesitând de obicei temperaturi de peste 100°C și mai mult de trei ore pentru a finaliza reacția [121].

Mecanismul transesterificării în cataliză acidă a uleiurilor vegetale a fost discutat în detaliu de către Schuchardt și colaboratorii săi [121]. Mecanismul de

transesterificare în cataliză acidă a uneia din grupele esterice al unui ulei vegetal este prezentat în fig.I.7. putând fi extins și pentru celelalte grupe esterice.



**Fig.I.7.** Mecanismul reacției de transesterificare a trigliceridelor catalizat de acizi omogeni

$R_1, R_2, R_3 =$  lanț carbonic de acid gras;  $R_4 =$  grupul alchil al alcoolului

Protonarea grupei carbonil a esterului duce la un carbocation, care, după atacul nucleofil al alcoolului produce un intermediar tetraedric. Acest intermediar elimină glicerina pentru a forma un ester nou și pentru a regenera catalizatorul.

S-a studiat metanoliza uleiului de soia, în prezență de 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și un raport molar ulei:alcool de 1:30. La o temperatură de reacție de  $65^\circ\text{C}$  conversia totală a avut loc în 20 de ore, în timp ce butanoliza la  $117^\circ\text{C}$  și etanoliza la  $78^\circ\text{C}$  utilizând aceleași cantități de catalizator și de alcool, a avut loc în 3, respectiv 18 ore [108].

Tabelul I.6. prezintă studiile privind folosirea catalizei acide.

**Tabelul I.6.** Transesterificarea în cataliză acidă

| Ulei/Bibliografie | Catalizator                    | Cc (%) | Alcool    | RM   | Condiții de reacție   | $\eta$ (%) |
|-------------------|--------------------------------|--------|-----------|------|-----------------------|------------|
| Ulei uzat [109]   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4      | Metanol   | 1:20 | 95°C; 10h             | ≥90        |
| Soia [113]        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 3      | n-Butanol | 1:6  | 120°C; 1h             | >95        |
| Soia [114, 105]   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1      | Metanol   | 1:30 | 65°C; 50h             | >99        |
|                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1      | Etanol    | 1:30 | 78°C; 18h             | >99        |
|                   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1      | Butanol   | 1:30 | 117°C; 3h             | >99        |
| Soia [115]        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,5    | Metanol   | 1:9  | 100°C; 8h;<br>3,5 bar | 99         |

*Cc = Cantitatea de catalizator în % masă față de ulei;  
RM = raportul molar ulei:alcool;  $\eta$  = randamentul în ester.*

Freedman și colaboratorii [117], au comparat transesterificarea uleiului de soia cu metanol, etanol și butanol folosind 1% acid sulfuric concentrat raportat la masa uleiului. În experimentele preliminare cu raporturi molare ulei:alcool de 1:6 și 1:20, după 3 ore și respectiv 18 ore, conversiile în ester au fost nesatisfăcătoare. Un raport molar ulei:alcool de 1:30 a dus la o conversie mai mare în ester metilic. Fiecare alcooliză a fost realizată în apropierea punctului de fierbere a alcoolului. Timpul necesar pentru a obține conversii mari în ester a fost de 3, 22 și 69 ore pentru esterii butilici, etilici și, respectiv, metilici [117]. Al-Widyan și colaboratorii [118] arată că acidul sulfuric este superior acidului clorhidric ca și catalizator acid pentru transesterificarea uleiurilor vegetale.

### I.5.3. Transesterificare în cataliză acidă și bazică eterogenă

Catalizatorii eterogeni pot fi separați mai ușor de produșii de reacție [122]. Reacțiile de saponificare nedorite pot fi evitate prin utilizarea de catalizatori eterogeni acizi. Aceștia permit transesterificarea uleiurilor vegetale sau grăsimilor animale, cu conținut ridicat de acizi grași liberi, cum ar fi uleiurile folosite la prăjit de la restaurante și de la prelucrarea alimentelor [123]. Sintezele de biodiesel care folosesc catalizatori solizi ar putea conduce la costuri de producție mai mici, datorită refolosirii catalizatorilor și posibilității de a efectua atât transesterificarea cât și esterificarea simultan [124].

Furuta și colaboratorii [125] au realizat transesterificarea uleiului de soia cu metanol folosind catalizatori super acizi solizi (wolframat de zirconiu/alumină, sulfat de zirconiu/alumină, oxid de staniu sulfatat) la 200°C-300°C într-un reactor în pat fix la presiunea atmosferică. Wolframatul de zirconiu/alumină este un catalizator care asigură conversia de peste 90% a uleiului de soia. Tabelul I.7. sintetizează datele de literatură referitoare la obținerea biodieselului din diferite uleiuri în cataliza eterogenă (acidă și bazică).

**Tabelul I.7.** Transesterificarea uleiurilor vegetale folosind diferiți catalizatori eterogeni

| Ulei/<br>Bibliografie        | Catalizator  | Cc<br>(%) | Alcool  | RM   | Condiții de<br>reacție       | $\eta$<br>(%) |
|------------------------------|--|-----------|---------|------|------------------------------|---------------|
| Floarea<br>soarelui<br>[109] | Mg/La<br>(magneziu-<br>lantan-oxid mixt)                               | 5         | metanol | 1:53 | 65°C;<br>30 min              | 100           |
|                              |  | 5         | metanol | 1:53 | temperatura<br>camerei; 2,2h | 100           |
| Soia [123]                   | S-ZrO <sub>2</sub> zirconiu<br>sulfatat                                | 5         | metanol | 1:20 | 120°C; 1h                    | 98,6          |
| Soia [126]                   | Etoxid de calciu<br>Ca(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 3         | metanol | 1:12 | 65°C; 1,5h                   | 95,0          |
|                              |  | 2         | Etanol  | 1:12 | 65°C; 3h                     | 91,8          |
| Karanja<br>[127]             | Li/CaO   | 2         | metanol | 1:12 | 65°C; 8h                     | 94,8          |
| Palmier [128]                | KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 4         | metanol | 1:12 | 65°C; 3h                     | 90,0          |
| Soia [129]                   | KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 6,5       | metanol | 1:15 | 65°C; 7h                     | 87            |
| Jatropha<br>[130]            | KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 6,0       | metanol | 1:12 | 65°C; 1h                     | 84            |
| Rapiță [131]                 | KF/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 3         | metanol | 1:12 | 65°C; 1h                     | 92,5          |
| Soia [132]                   | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 10        | metanol | 1:6  | 70°C; 8h                     | 63,0          |
| Soia [110]                   | KI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 2,5       | metanol | 1:15 | 65°C; 8h                     | 96,0          |
| Ulei<br>uzat[133]            | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>      | 3         | metanol | 1:9  | 200°C; 5h                    | 92,0          |
| Soia [134]                   | Mg-Al hidrotalcit  | 7,5       | metanol | 1:15 | 65°C; 9h                     | 67,0          |
| Ulei uzat<br>[135]           | (ZS/Si) stearat<br>de zinc imobilizat<br>în silica gel                 | 3         | metanol | 1:18 | 200°C; 10h                   | 98,0          |
| Soia [136]                   | KOH/NaX zeolit   | 3         | metanol | 1:10 | 65°C; 8h                     | 85,6          |
| Soia [137]                   | CaO  | 8         | metanol | 1:12 | 65°C; 3h                     | 95            |

*Cc = Cantitatea de catalizator în % masă față de ulei;  
RM = raportul molar ulei:alcool;  $\eta$  = randamentul în ester.*

#### I.5.4. Factori care influențează transesterificarea uleiurilor vegetale

Așa cum s-a arătat anterior, obținerea unor randamente ridicate în procesul de transesterificare este condiționată de calitatea uleiului supus procesării și de condițiile de operare alese. Se impune deci o analiză a acestor factori.

#### **I.5.4.1. Efectul acidității și umidității materiei prime**

Uleiurile extrase din plante conțin o serie de compuși minoritari primari (extrași odată cu uleiul din plante) și secundari (formați prin transformări ale componentelor uleiurilor brute în timpul separării și purificării). Deși acești compuși sunt relativ numeroși, doar conținutul în acizi grași liberi și respectiv de apă sunt menționate în literatură ca și parametri importanți pentru procesul de transesterificare al uleiurilor vegetale.

Industrial, biodieselul se obține prin transesterificarea uleiurilor în cataliză bazică ceea ce face ca o aciditate mărită să ducă la un consum mărit de catalizator și la formarea de săpun care cauzează o creștere a vâscozității produsului sau formarea de geluri care interferează în reacție și creează dificultăți la separarea glicerinei [117]. Randamente corespunzătoare se obțin numai dacă conținutul de acizi liberi este sub 3% și scad cu creșterea acidității libere [138].

Ma și colaboratorii [139] au studiat transesterificarea seului de vită catalizată de hidroxid de sodiu în prezență de acizi grași liberi și apă. Adăugarea de acizi grași liberi și apă, duce la scăderi ale randamentului transesterificării. Randamentul minim a corespuns unui adaos de acizi grași de 0,6%, iar un adaos de apă de 0,9% a redus randamentul la 17%. Se menționează că produșii au fost solizi la temperatura camerei, similar cu ai seului de vită inițial.

Efectul negativ al apei poate fi atribuit inhibării formării ionilor alcoxid, extrem de sensibili la prezența apei, motiv pentru care catalizatorii trebuie menținuți anhidri.

Transesterificarea în cataliză acidă, nu este afectată de prezența acizilor grași liberi întrucât, se pare că a priori transesterificării, are loc esterificarea acestora cu alcool ceea ce reduce aciditatea liberă la valori acceptabile. Un studiu pe amestecuri sintetice conținând 20% acizi liberi a arătat că nivelul acidității libere poate fi redus la circa 1% folosind metanol în cataliză acidă [140]; rezultatul a fost confirmat pentru uleiuri uzate având un conținut de 12% și respectiv 33% acizi liberi, a căror aciditate a fost mai întâi redusă la ~1% în cataliză acidă, iar, după stabilizarea amestecului prin îndepărtarea apei rezultate la esterificare, acesta a fost supus transesterificării în cataliză bazică.

În concluzie, uleiurile supuse transesterificării bazice trebuie să aibă un conținut redus de acizi grași și de apă. Deși în literatură nu se fac referiri la o prealabilă purificare a uleiurilor, se pare că aceasta este necesară întrucât uleiurile brute au o aciditate ce poate atinge 7% și un conținut de apă de circa 0,5%. Dacă marea majoritate a apei poate fi eliminată printr-o decantare în timp lung, neutralizarea acidității libere este posibilă numai după efectuarea dezmucilaginării uleiurilor, în caz contrar pierderile de ulei fiind mari [98]. Decizia privind o eventuală purificare a uleiurilor este una economică, alternativa fiind un consum mai mare de catalizator.

#### **I.5.4.2. Concentrația și tipul catalizatorului**

Pentru transesterificarea trigliceridelor au fost testați un număr mare de catalizatori alcalini, acizi, enzimatici și eterogeni, cei mai investigați fiind catalizatorii alcalini, care asigură viteze de reacție mai mari.

Dintre catalizatorii alcalini, hidroxidul de sodiu, metoxidul de sodiu, hidroxidul de potasiu, metoxidul de potasiu sunt cei mai eficienți [106].

Un studiu comparativ al transesterificării bazice a uleiului de rapiță [141] arată că hidroxidul de sodiu a avut cea mai mare activitate catalitică, conversia substratului fiind de 85% după 30 de minute și respectiv 95% după 1,5 ore. Rezultate inferioare s-au obținut la utilizarea unor compuși bazici ai metalelor alcalino-pământoase. Hidroxidul de bariu a fost mai puțin activ decât cel de sodiu - o conversie de 75% după 30 minute. Metoxidul de calciu a avut o activitate medie, gradul de reacționare al substratului fiind de 55% după 30 de minute, de 80% după o oră, iar conversii apropiate de cele de echilibru (93%) au fost realizate după 2,5 ore. Viteza de reacție a fost net inferioară în cazul utilizării oxidului de calciu, în timp ce oxidul de magneziu și hidroxidul de calciu nu au prezentat activitate catalitică.

Deși metoxidul de sodiu este recunoscut ca un bun catalizator de transesterificare, studiile comparative (puține la număr) nu sunt edificatoare. Astfel, transformarea seului de vită are loc la concentrații mai mici ale hidroxidului de sodiu (0,3%) decât ale metoxidului de sodiu (0,3%) [139]; mai mult metoxidul duce la formarea unor cantități sporite de produse secundare (în special săruri) și impune o purificare avansată a materiei prime [142]. În cazul uleiurilor, în condiții identice și pentru un același timp de reacție, conversii apropiate s-au obținut la concentrații de 0,5% ale metoxidului de sodiu și respectiv de 1% ale hidroxidului de sodiu [143].

Metanoliza diferitelor uleiuri s-a efectuat în prezentă a 0,4 - 2% (masă) catalizatori alcalini față de uleiuri. Atât excesul, precum și cantitatea insuficientă de catalizator pot cauza formarea de săpun [138].

Dacă uleiul are un conținut ridicat de acizi grași liberi și apă, transesterificarea în cataliză acidă este cea mai adecvată. S-au folosit următorii acizi: acidul sulfuric [117-120], acidul fosforic, acidul clorhidric sau acizi organici sulfonici [48].

S-a studiat transesterificarea în cataliză acidă a uleiurilor vegetale uzate. Reacția a fost efectuată la patru concentrații diferite de catalizator: 0,5 ; 1,0 ; 1,5 și 2,25 M HCl în prezența unui exces de 100% de alcool, iar rezultatul a fost comparat cu 2,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. S-a observat o scădere a vâscozității. Acidul sulfuric are activitate catalitică superioară în domeniul de concentrații 1,5 - 2,25 M [118].

Catalizatorii enzimatici cum ar fi lipazele sunt în măsură să catalizeze în mod eficient transesterificarea trigliceridelor, în sisteme apoase sau neapoase, surmontând dificultățile transesterificării în cataliză bazică: consum relativ ridicat de energie, recuperarea dificilă a glicerinei, necesitatea neutralizării catalizatorului, ape reziduale alcaline care trebuiesc tratate, interferența acizilor grași liberi și a apei [144]. De exemplu: glicerina poate fi îndepărtată din sistem prin procedee simple, iar acizii grași liberi conținuți pot fi complet convertiți în alchil esteri. Pe de altă parte, costul unui catalizator lipazic este semnificativ mai mare decât cel al unui catalizator alcalin.

#### **I.5.4.3. Raportul molar ulei:alcool și tipul de alcool**

Stoichiometric, reacția de transesterificare impune 3 moli de alcool la un mol de trigliceridă. Transesterificarea este însă o reacție de echilibru, iar obținerea unor conversii ridicate a trigliceridelor impune utilizarea alcoolului în exces. Pe de altă parte, excesul de metanol solubilizează glicerina (insolubilă în ulei), și ca urmare, la conversii mari, creșterea concentrației glicerinei face posibilă și reacția inversă, scăzând conversia în monoesteri.

Se poate menționa un studiu al influenței raportului trigliceride:alcool pentru un caz particular [145]: transesterificarea uleiului de anghinare cu etanol, rapoartele molare ulei:alcool fiind cuprinse între 1:3 și 1:15. Randamentul în ester a crescut odată cu creșterea acestuia până la 1:15, însă cele mai bune rezultate s-au obținut pentru rapoarte molare cuprinse între 1:9 și 1:12. Pentru rapoarte molare mai mici de 1:6, reacția a fost incompletă. Pentru un raport molar de 1:15 separarea glicerinei este dificilă, iar randamentul scade pentru că o parte a glicerinei rămâne în faza de biodiesel. Prin urmare, raportul molar optim pare a fi 1:9.

În cataliză bazică, formarea esterilor etilici este dificilă în comparație cu cea a esterilor metilici. Metanolul și etanolul nu sunt miscibili cu trigliceride la temperatura ambiantă și, de aceea, amestecurile de reacție sunt agitate mecanic pentru a intensifica transferul de masă prin formarea de emulsii. În cazul utilizării metanolului, aceste emulsii se sparg rapid și ușor, separându-se un strat superior bogat în esteri metilici și un strat inferior bogat în glicerină. În cazul etanolului, aceste emulsii sunt mai stabile și complică sistemul [146].

În parte, emulsionarea este cauzată de formarea intermediară de monogliceride și digliceride, care sunt compuși amfifili și agenți tensioactivi puternici. În cazul în care concentrațiile acestor intermediari ajung la un anumit nivel (critic) se formează emulsii stabile. Dacă însă concentrațiile de mono- și digliceride sunt menținute la un nivel redus, emulsiile sunt instabile, ceea ce este posibil atunci când viteza de reacție este mai mare (cazul metanolului).

#### **I.5.4.4. Efectul timpului de reacție și al temperaturii**

Freedman și colaboratorii [117] au transesterificat ulei de arahide, semințe de bumbac, floarea soarelui și soia folosind un raport molar ulei:metanol de 1:6, o temperatură de 60°C și 0,5% metoxid de sodiu față de ulei. La uleiul de soia și cel de floarea soarelui, după un minut, s-a observat un randament de aproximativ 80%. După o oră conversia a fost aproape aceeași pentru toate cele patru uleiuri (93-98%). Ma și colaboratorii [147] au studiat efectul timpului de reacție la transesterificarea seului de vită cu metanol. Reacția a fost foarte lentă în primul minut din cauza amestecării și dispersiei metanolului în seul de vită. Între 1 - 5 minute, reacția a fost foarte rapidă. Obținerea metil esterilor de seul de vită a ajuns la valoarea maximă după aproximativ 15 minute.

Transesterificarea poate să decurgă la temperaturi diferite, în funcție de uleiul utilizat. Pentru transesterificarea uleiului rafinat cu metanol (1:6) și 1% NaOH s-a studiat reacția la trei temperaturi diferite [117]. După 0,1 ore, randamentele în esteri au fost de 94,87% și 64% pentru toate temperaturile de reacție (60°C, 45°C și respectiv 32°C). După o oră, formarea de ester a fost identică pentru temperaturile de 60°C și 45°C și doar puțin mai mică pentru temperatura de 32°C. Temperatura, în mod clar, influențează viteza reacției și randamentul de esteri [106].

#### **I.5.4.5. Intensitatea amestecării**

Amestecarea este un factor important în reacția de transesterificare, deoarece soluția de catalizator în metanol nu este solubilă și nici miscibilă cu



uleiurile/grăsimile, reacția având loc, în primă instanță, la interfața dintre cele două faze.

Cu toate acestea, efectul amestecării a fost puțin investigat. Ma și colaboratorii [147] au constatat că fără agitare transesterificarea seului de vită cu metanol în prezența NaOH nu are loc, în timp ce la adăugarea soluției de catalizator la seul topit sub agitare randamentul a fost determinat de timpul de reacție. Viteza de amestecare fiind "nesemnificativă", autorii sugerează că s-a depășit pragul necesar amestecării.

#### I.5.4.6. Efectul utilizării solvenților organici

S-a constatat [148] că metanoliza uleiului de soia în cataliză bazică, la 40°C (raportul molar ulei:metanol de 1:6), decurge mai lent decât butanoliza la 30°C. Autorii consideră că această diferență este determinată de faptul că la metanoliză sunt prezente două faze. În vederea realizării unei singure faze, se adaugă sistemului inițial solvenți: tetrahidrofuran, 1,4 dioxan și dietil eter, primul fiind preferat deoarece are un punct de fierbere apropiat de al metanolului și, la terminarea reacției, poate fi distilat împreună cu acesta, iar amestecul se recirculă. Folosind un raport molar ulei:metanol de 1:6, adăugarea a 1,25 volume de tetrahidrofuran pe unitatea de volum de metanol induce un sistem monofazic în care componenta dominantă este uleiul; ca urmare viteza metanolizei crește spectaculos și are loc la fel de rapid ca butanoliza.

Intr-un alt studiu [149], transesterificarea uleiului de soia cu metanol a fost realizată la diferite concentrații de hidroxid de sodiu, folosind tetrahidrofuran ca solvent. După un minut, pentru o concentrație a catalizatorului de 1,1%, 1,3%, 1,4% și 2,0% hidroxid de sodiu, conținutul de ester a fost de 82,5%, 85%, 87% și respectiv 96,2%,. Rezultatele indică posibilitatea de a obține o conversie de 95% în 15 minute folosind o concentrație de hidroxid de 1,3%. Similar la transesterificarea uleiului de nucă de cocos folosind tetrahidrofuran (87% (vol.) față de metanol) și 1% NaOH, s-a atins o conversie de 99% într-un minut.

S-a brevetat și un proces monofazic pentru esterificarea unui amestec de acizi grași și trigliceride (simulând un ulei uzat) cu metanol sau etanol, raportul molar trigliceride:alcool fiind cuprins între 1:15 și 1:35 folosind un solvent (tetrahidrofuran sau metil terț-butil eter) care asigură formarea unei singure faze [150]. Într-o primă etapă, se adaugă un catalizator acid pentru esterificarea acizilor grași liberi, după care se neutralizează catalizatorul acid și se adaugă un catalizator bazic pentru transesterificarea trigliceridelor. Se menționează obținerea unor randamente ridicate. Se revendică și o îmbunătățire, prin metode similare, a proceselor de metanoliză și etanoliză a uleiurilor naturale cu un conținut ridicat de acizi grași cu scopul de a fabrica înlocuitori pentru motorină sau aditivi pentru aceasta.

Uleiul de palmier a fost transmetilat continuu la 70°C într-un solvent organic, folosind metoxid de sodiu ca și catalizator. Raportul optim de toluen la ulei de palmier este de 1:1 (v/v). Când s-a folosit un raport molar de ulei:metanol de 1:13, în 60 secunde se produce o transmetilare de 96%. Dacă raportul molar este superior (1:17), în 15 secunde transmetilarea este de 99%. Pentru raporturi molare inferioare de ulei:metanol (1:9 și 1:5,8), randamentele în esteri metilici ai uleiului de palmier au fost de 84% și respectiv 58%. Și benzenul a fost un bun solvent pentru transmetilare, dar randamentele în esteri metilici ai uleiului de palmier au fost ușor

mai scăzute decât în cazul toluenului. Tetrahidrofuranul nu a accelerat transesterificarea [151].

#### 1.5.5. Alte metode de transesterificare

##### 1.5.5.1. Transesterificarea enzimatică

Folosirea lipazei pentru transesterificarea enzimatică pare a fi atractivă și încurajatoare din următoarele motive: separarea ușoară a produsilor, tratamentul minim al apelor reziduale, recuperarea ușoară a glicerinei și absența unor reacții secundare [152]. Practic însă, utilizarea lipazei în sisteme de reacție pseudo-homogene prezintă dificultăți tehnice și economice: contaminarea produsului de către enzimă, recuperarea parțială a enzimei din glicerină și costuri ridicate ale enzimelor. Pentru a evita contaminarea, enzima este folosită de obicei imobilizată, ceea ce permite o separare ușoară și completă, utilizarea repetată și o reducere a costurilor; se îmbunătățește de asemenea, calitatea produsului [153 - 154].

Unele studii [155 - 156] vizează obținerea de biodiesel prin transesterificarea catalizată de lipaze în sisteme fără solvent. În astfel de sisteme, o dispersare avansată a metanolului are efect negativ asupra activității lipazei [155, 157]. Shimada și colaboratorii [158] recomandă adăugarea progresivă a metanolului, deoarece solubilitatea metanolului în esteri este mai mare decât în ulei și în consecință se reduce dezactivarea enzimei.

Solubilitatea enzimei în glicerină (insolubilă în ulei sau solvenți organici) face ca odată cu eliberarea acesteia să apară o reducere a activității [159]. S-au folosit ca solvenți eterul de petrol, hexanul și benzina fără rezultate notabile [160]. tert-Butanolul este însă solvențul ideal deoarece, folosit într-o anumită proporție, asigură omogenitatea mediului și elimină efectele negative ale metanolului și glicerinei asupra activității lipazei [160 - 161].

În afara alcoolilor cunoscuți - metanol [161 - 163], etanol [164 - 166], 2-propanol [167] și 2-butanol [168] - au mai fost folosiți ca și parteneri de reacție acetatul de metil [169 - 170] și acetatul de etil [171]. Chen și colaboratorii [172] au utilizat diferite tipuri de alcooli pentru a testa efectul de dezactivare asupra enzimei, atât alcooli liniari, cum ar fi metanol, etanol, propanol și butanol cât și alcooli ramificați cum ar fi izopropanolul, 2-butanolul și izobutanolul. Chen și colaboratorii au arătat că toți alcoolii liniari sunt toxici pentru enzima imobilizată, gradul de dezactivare fiind invers proporțional cu numărul de atomi de carbon; în cazul alcoolilor ramificați gradul de dezactivare a fost mai mic decât în cazul alcoolilor liniari

Obținerea biodieselului din ulei de soia folosind lipaze din *R. oryzae*, *C. rugosa* și *P. fluorescens*, *Novozym 435* și *B. cepacia* este posibilă în prezența unei mici cantități de apă (pentru activarea enzimei), în absența acesteia constatându-se o activitate redusă a enzimei. Cantitatea de apă din sistem este un subiect controversat. Conform lui Al-Zuhair [153] creșterea conținutului de apă este benefică pentru activitatea enzimei, în timp ce Shimada și colaboratorii [155] indică conversii mai mici.

Tabelul I.8. prezintă o comparație între diverse lipaze folosite pentru obținerea de biodiesel.

**Tabelul I.8.** Transesterificări catalizate de diferite lipaze

| Suport/Sursa de enzime/Bibliografie                           | a (%) | Ulei             | Partener de reacție | Solvent      | RM    | Condiții de reacție | $\eta$ (%) |
|---|-------|------------------|---------------------|--------------|-------|---------------------|------------|
| <i>Candida antarctica</i> [160]                               | 1,6   | bumbac           | metanol             | t-Butanol    | 1:4:  | 50°C, 24h           | 95         |
| <i>Candida antarctica</i> [161]                               | 4     | palmier uzat     | metanol             | t-Butanol    | 1:4   | 40°C, 12h           | 88         |
| Polipropilena ep 100/ <i>Pseudomonas fluorescens</i> [163]    | 10    | Floarea soarelui | metanol             | hexan        | 1:4,5 | 40°C, 48h           | 91         |
| <i>Thermomyces lanuginosus</i> [164]                          | 15    | soia             | etanol              | -            | 1:7,5 | 31°C, 7h            | 96         |
| Celite-545/ <i>Chromobacterium viscosum</i> [165]             | 10    | Jatropha         | etanol              | -            | 1:4   | 40°C, 10h           | 92         |
| POS-PVA/ <i>Pseudomonas fluorescens</i> [166]                 | 20    | palmier          | etanol              | -            | 1:18  | 58°C, <24h          | 98         |
| Rășină acrilică/ <i>Candida antarctica</i> [167]              | 10    | Jatropha         | 2-propanol          | -            | 1:4   | 50°C, 8h            | 92,8       |
|   | 10    | Karanja          | 2-propanol          | -            | 1:4   | 50°C, 8h            | 91,7       |
|   | 10    | Floarea soarelui | 2-propanol          | -            | 1:4   | 50°C, 8h            | 93,4       |
| Rășină acrilică/ <i>Candida antarctica</i> [170]              | 30    | Soia             | Acetat de metil     | -            | 1:12  | 40°C, 10h           | 92         |
| Rășină acrilică macroporoasă/ <i>Candida antarctica</i> [171] | 10    | Jatropha         | Acetat de etil      | -            | 1:11  | 40°C, 12h           | 91,3       |
| <i>Candida antarctica</i> [173]                               | 3     | Rapiță           | metanol             | t-Butanol    | 1:4   | 35°C, 12h           | 95         |
| Toyonite-200 M/ <i>Pseudomonas fluorescens</i> [174]          | 9,4   | Floarea soarelui | 1-propanol          | -            | 1:3   | 60°C, 20h           | 91         |
| Rășină acrilică/ <i>Candida antarctica</i> [175]              | 2     | Soia             | metanol             | [Emim] [TfO] | 1:4   | 50°C, 12h           | 80         |

*a* = cantitatea de enzimă folosită (% masă față de ulei);  
 RM= raportul molar ulei:alcool;  $\eta$  = randamentul în esteri.

Un alt studiu [152] indică dependența cantității de apă, în reacția catalizată de lipaze imobilizate, de o serie de factori, fiind necesară o optimizare a acestora:

- *materia primă* (mai exact de conținutul de apă al materiilor prime),
- *sursa de lipază* (unele lipaze comerciale sunt sub formă de pulbere care trebuie dizolvate înainte de procesul de imobilizare),
- *tehnica de imobilizare* (unele tehnici de imobilizare implică utilizarea apei)
- *puritatea alcoolului* (grad analitic sau reactiv).

Costul lipazei rămâne problema majoră pentru industrializarea transesterificării enzimaticice.

Du și colaboratorii [157] iau în considerare două variante de reducere a costului lipazei: dezvoltarea unor noi lipaze mai performante, respectiv extinderea duratei de viață operațională a lipazei prin modul de imobilizare a enzimei și optimizarea reacției de alcooliză etc.

Costul lipazei rămâne problema majoră pentru industrializarea transesterificării enzimaticice.

### **I.5.5.2. Transesterificarea în condiții supercritice**

Transesterificarea necatalitică a uleiului vegetal cu metanol în condiții supercritice este o nouă modalitate de obținere a biodieselului. Reacția decurge într-un interval de timp mai scurt decât transesterificările convenționale catalitice (care necesită mai multe ore) [176]. Transesterificarea trigliceridelor (molecule nepolare) cu un alcool (moleculă polară) este de obicei o reacție eterogenă la temperaturile de prelucrare convenționale, din cauza miscibilității incomplete a componentelor sistemului. În condiții supercritice, amestecul devine omogen ceea ce face ca transferul de masă interfazic (lent) să fie înlocuit de transferul de masă difuzional (acesta este accelerat de difuzivitatea apropiată de cea a gazelor a componentei aflate în stare supercritică). Mai mult în condiții supercritice alcoolul nu este doar un reactant, ci și un catalizator acid [177 - 178].

Metanolul, etanolul, 1-propanolul, 1-butanolul, sau 1-octanolul au fost folosiți pentru transesterificarea uleiului de rapiță la temperaturi de 350°C (raportul molar ulei de rapiță:alcool a fost de 1:42), obținându-se randamente de peste 90% în metil esterii [179 - 180]. Pe de altă parte, în cazul etanolului, 1-propanolului, și 1-butanolului a fost nevoie doar de 8 minute pentru a obține același randament de alchil esterii, și puțin mai mult pentru octanol. În cazul etanolului, 1-propanolului și 1-butanolului a fost necesar un tratament supercritic de aproximativ 8-14 minute pentru a se realiza conversia aproape completă a trigliceridelor la alchil esterii acizilor grași, în timp ce pentru 1-octanol au fost necesare 20 de minute pentru a obține același randament. Sinteza biodieselului cu metanol supercritic are un inconvenient și anume costul ridicat al aparatelor din cauza temperaturii și presiunii ridicate și ca urmare un astfel de proces nu poate fi (deocamdată) industrializat [181].

Eforturile s-au concentrat asupra reducerii severității condițiilor de reacție. Co-solvenți, cum ar fi dioxidul de carbon [179 - 180], hexanul [181 - 182], propanul [183], oxidul de calciu [76] și alcool subcritic cu o cantitate mică de catalizator [184], adăugați în amestecul de reacție pot reduce temperatura, presiunea și necesarul de alcool. Pentru transesterificarea cu metanol supercritic co-solvenți, cum sunt hexanul sau dioxidul de carbon, pot îmbunătăți randamentul [181]. Prezența unui catalizator (0.1% hidroxid de potasiu) a permis obținerea unui randament de 98% în 20 minute, în condiții subcritice (160°C și 25 MPa) și folosind

un raport ulei:metanol de 1:24 [182]. Tabelul I.9. prezintă lucrările efectuate pentru producția de biodiesel în condiții supercritice pornind de la diferite materii prime.

**Tabelul I.9.** Condițiile reacției de transesterificare cu alcool supercritic

| Ulei/<br>Bibliografie        | RM   | Alcool  | T și p            | Timp<br>reacție | Tipul reactorului   | $\eta$ (%) |
|------------------------------|------|---------|-------------------|-----------------|---|------------|
| Floarea<br>soarelui<br>[101] | 1:40 | metanol | 350°C,<br>200 bar | 40 min          | Reactor de 8 ml<br>din oțel inoxidabil                          | 96         |
| Rapiță<br>[185]              | 1:42 | metanol | 350°C,<br>45 MPa  | 240 s           | Vas de reacție de<br>5 ml din Inconel-<br>625                   | 95         |
| Alune [74]                   | 1:41 | metanol | 350°C             | 300 s           | Autoclavă<br>cilindrică de 100<br>ml din oțel<br>inoxidabil 316 | 95         |
| Jatropha<br>[16]             | 1:40 | metanol | 350°C,<br>200 bar | 40 min          | Reactor de 11 ml<br>din oțel inoxidabil<br>316                  | >90        |
| Soia [186]                   | 1:40 | metanol | 310°C,<br>35 MPa  | 25 min          | Reactor tubular<br>de 75 ml                                     | 96         |
| cocos,<br>palmier<br>[187]   | 1:42 | metanol | 350°C,<br>19 MPa  | 400s            | Reactor tubular   | 95-96      |
| Bumbac<br>[188]              | 1:41 | metanol | 230°C             | 8 min           | Autoclavă   | 98         |
|                              | 1:41 | etanol  | 230°C             | 8 min           | Autoclavă   | 75         |
| Palmier<br>[189]             | 1:45 | metanol | 300°C             | 60 min          | Reactor de 8,8 ml<br>din oțel inoxidabil                        | 60         |

*RM = raportul molar ulei:alcool; T și p = temperatura și presiunea;  $\eta$  = randamentul în esteri*

### I.5.5.3. Transesterificarea asistată de microunde

Câmpul electric variabil, care interacționează cu dipolii moleculari și cu ionii, imprimă acestora o rotație rapidă iar căldura este generată prin frecarea moleculară [190]. Obținerea biodieselului asistată de microunde este caracterizată de un timp de reacție scurt, un raport molar de metanol:ulei scăzut, ușurință de operare, o reducere drastică a cantității de produse secundare și un consum redus de energie.

Se cunosc transesterificări în câmp de microunde, folosind catalizatori acizi [191] și alcalini [190, 192, 193], precum și catalizatori eterogeni [194 - 195]. Azcan și colaboratorii [192] au transesterificat uleiul de rapiță prin încălzire timp de un minut la microunde și au obținut randamente de 93,7% folosind 1% (masă) KOH și respectiv 92,2% cu 1% (masă) NaOH la temperatura de 313 K. Barnard și colaboratorii [196] au folosit pentru transesterificare o variantă de reactor în care

încălzirea a fost realizată cu microunde demonstrând o eficiență energetică superioară încălzirii convenționale.

Transesterificarea asistată de microunde a uleiului de ricin a fost efectuată cu metanol sau etanol (raport molar de ulei:alcool de 1:6) în prezența a 10% (masă) catalizator  $\text{Al}_2\text{O}_3/50\% \text{KOH}$ . În condițiile convenționale ( $60^\circ \text{C}$ , sub agitare, o oră), respectiv în reacția asistată de microunde (5 min), a fost obținută o conversie de 95% [195].

Transpunerea la scară industrială este limitată de următoarele: adâncimea de penetrare redusă a microundelor în materiale (câțiva centimetri, în funcție de proprietățile lor dielectrice) și respectiv siguranța redusă în exploatare a acestora [191].

Tabelul I.10. prezintă lucrările efectuate pentru producția de biodiesel din diferite materii prime, în diferite condiții, folosind microundele.

**Tabelul I.10.** Sintează a datelor referitoare la transesterificarea asistată de microunde

| Ulei/<br>Bibliografie | Catalizator                               | Cc<br>(%) | Alcool  | RM        | Putere | Condiții<br>reacție | $\eta$<br>(%) |
|-----------------------|---|-----------|---------|-----------|--------|---------------------|---------------|
| Bumbac<br>[190]       | KOH                                       | 1,5       | Metanol | 1 :6      | 252W   | 7 min,<br>333 K     | 92,4          |
| Rapiță<br>[192]       | KOH                                       | 1         | Metanol | 1 :6      | 804W   | 5 min,<br>323 K     | 93,7          |
|                       | NaOH                                      |           |         |           |        | 3 min,<br>313 K     | 93,7          |
| Ricin [195]           | $\text{SiO}_2/50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1         | Metanol | 1 :6      | 40W    | 30 min              | 95            |
|                       | $\text{SiO}_2/50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ | 1         | Etanol  | 1 :6      | 220W   | 25 min              | 95            |
|                       | $\text{Al}_2\text{O}_3/50\% \text{KOH}$   | 1         | Metanol | 1 :6      | 40W    | 5min                | 95            |
| Trioleina<br>[197]    | KOH                                       | 5         | Metanol | 1 :6      | 25W    | 1 min,<br>323K      | 98            |
|                       | NaOH                                      |           | Metanol | 1 :6      |        |                     | 98            |
| Ricin [198]           | $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{C}$          | 5         | Metanol | 1 :1<br>2 | 200W   | 60 min,<br>338K     | 94            |

*Cc = cantitatea de catalizator (% masă față de ulei); RM = raportul molar ulei:alcool;  
 $\eta$  = randamentul în ester.*

#### I.5.5.4. Transesterificarea asistată de ultrasunete

Ultrasunetele s-au dovedit utile pentru creșterea vitezei diverselor reacții. Ulterior s-a arătat că acestea au și alte efecte benefice: cresc conversia și randamentul, modifică calea de reacție și/sau inițiază reacția în sistemele chimice, biologice și electrochimice. [199].

Ultrasunetul este definit ca fiind sunetul a cărui frecvență depășește pe cele percepute de urechea umană. Intervalul de frecvență normal perceptibil de om este 16 Hz - 18 kHz, iar în sonochimie se utilizează domeniul 20 kHz - 2 MHz [200].

Iradieră ultrasonică la o frecvență redusă ar putea fi utilă pentru transesterificarea trigliceridelor cu alcool. Ultrasonarea furnizează energia mecanică pentru amestecare și energia de activare necesară inițierii reacției de transesterificare [201 - 203]. Ultrasonarea crește viteza reacției chimice și randamentul transesterificării uleiurilor vegetale și grăsimilor de origine animală în biodiesel [204]. Metoda de transesterificare asistată de ultrasunete prezintă avantaje, cum ar fi timp de reacție mai scurt și consum de energie mai mic decât în agitare convențională [205], raport molar (metanol: trigliceride) mai mic și simplitate [206]. De exemplu, pentru transesterificarea unui kilogram de ulei de soia în metoda cu agitare convențională se consumă 500 W, în timp ce metoda cu ultrasunete necesită numai 250 W [205]. Stavache și colaboratorii [202] și Georgogianni și colaboratorii [207] arată că o conversie bună (95%) a uleiului vegetal (natura uleiului neprecizată) în esteri metilici s-a obținut folosind o concentrație de catalizator (NaOH) de 1,0% (timp de reacție 10 minute, la temperatura camerei, ultrasonare la 28 kHz).

**Tabelul I.11.** Transesterificarea asistată de ultrasunete

| Ulei/ Sursa de ultrasunete/ Bibliografie | Catalizator                       | Cc (%) | Alcool     | RM   | FU (kHz) | Condiții reacție | $\eta$ (%) |
|--|-----------------------------------|--------|------------|------|----------|------------------|------------|
| Trioleina/ 1200W/[202]                   | NaOH                              | 0,5    | n-propanol | 1 :6 | 28       | 25°C, 20 min     | 92         |
|  | NaOH                              | 0,5    | n-propanol | 1 :6 | 40       | 25°C, 20 min     | 88         |
| Trioleina/ 1200W/[208]                   | NaOH                              | 1      | etanol     | 1 :6 | 40       | 25°C, <20 min    | 98         |
| Trioleina/ 1200W/[211]                   | KOH                               | 1      | metanol    | 1 :6 | 40       | 25°C, 10 min     | >90        |
| Soia/200W [212]                          | NaOH                              | 1,5    | metanol    | -    | 24       | 60°C, 20 min     | 97         |
| Pește/ Sondă cu ultrasunete/ [213]       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa | 0,8    | etanol     | 1 :6 | 20       | 60°C, 20 min     | 98,2       |

*Cc = cantitatea de catalizator (% masă față de ulei); RM = raportul molar ulei:alcool;  
FU = frecvența ultrasonică;  $\eta$  = randamentul în ester.*

Duc și colaboratorii [208] au studiat efectele raportului molar, concentrației de catalizator și a temperaturii pentru transesterificarea trioleinei cu etanol prin iradiere cu ultrasunete. Formarea de esteri etilici prin iradiere cu ultrasunete prezintă următoarele condițiile optime: o temperatură de 25° C, un raport molar (trioleină:etanol) de 1:6, o concentrație a catalizatorului bazic (hidroxid de potasiu

sau de sodiu) de 1% și un timp de reacție mai mic de 20 de minute. Lifka și Ondruschka [209] au studiat efectul de ultrasonare comparativ cu amestecarea mecanică pentru transesterificarea alcalină a uleiului de rapiță, folosind o concentrație de 0,5% hidroxid de potasiu la 45°C. După 30 de minute s-a obținut o conversie de 80-85% pentru ambele cazuri. Stavache și colaboratorii (2007) [210] au folosit, pentru transesterificarea uleiului de palmier, un proces ultrasonic continuu și au raportat o conversie mai mare de 90% la un timp reacție de 20 de minute cu un raport molar ulei:metanol la de 1:6.

Tabelul I.11. indică lucrările efectuate pentru obținerea de biodiesel din diferite materii prime, în diferite condiții, folosind iradiere cu ultrasunete.

### *I.5.6. Cazuri particulare de transesterificare*

Jackson și King [214] descriu metanoliza trigliceridelor în dioxid de carbon supercritic în prezența unei lipaze imobilizate. Două pompe cu piston alimentează dioxidului de carbon la 24,1 MPa. Alte două micropompe sunt folosite pentru a pompa uleiul de porumb în fluxul de dioxid de carbon cu un debit de 4 μl/min, respectiv metanolul cu 5 μl/min. Randamentul de transformare a trigliceridelor în esteri metilici a depășit 98%.

Aceeași sursă [214] indică o desfășurare simultană a metanolizei cu extracția uleiului din fulgi de soia la 17,2 MPa și 50°C, randamentele în esteri metilici fiind, de asemenea, ridicate.

S-a studiat [185], reacția de transesterificare a uleiului de rapiță în metanol supercritic fără catalizator. Reacția, efectuată la 350°C - 400°C și presiuni de 45-65 MPa, folosind un raport molar ulei de rapiță:metanol de 1:42, a durat 450 de secunde. Esterii metilici obținuți au fost în esență aceeași cu cei obținuți prin metoda convențională cu catalizator bazic, randamentul fiind similar.

S-a testat esterificarea acizilor grași în metanol supercritic fără catalizator la 400°C obținându-se conversii totale pentru acizii saturați. S-a constatat că la temperaturi mai mari de 350°C produșii obținuți din acizi nesaturați se degradează, iar la această temperatură, acizii reacționează în proporție de 95%. Rezultate bune s-au obținut și pentru uleiul brut de rapiță, a cărui aciditate liberă este ridicată [108].

## **I.6. Proprietățile de combustibil ale biodieselului**

Deoarece biodieselul este produs în instalații de diferite dimensiuni, din uleiuri vegetale de calitate și origine diferite, a fost necesară o standardizare a calităților de carburant pentru a garanta buna funcționare a motoarelor (standardizarea fiind o condiție prealabilă a introducerii pe piață a biodieselului).

Austria a fost prima țară din lume care a definit și a aprobat standardele pentru metil esterii uleiului de rapiță ca și combustibil diesel.

Parametrii, care definesc calitatea biodieselului, pot fi împărțiți în două grupuri. Un grup care conține parametrii generali, folosiți și pentru motorină, și un alt grup care descrie compoziția chimică și puritatea monoesterilor de acizi grași [215]. Tabelul I.13. prezintă parametrii generali, iar tabelul I.14. pe cei specifici biodieselului, conform standardelor Germaniei, Italiei, Franței, Cehiei, Statelor Unite ale Americii și României [108, 216].



Vâscozitatea determină funcționarea injectoarelor motoarelor diesel. Dat fiind că vâscozitate biodieselului poate atinge valori ridicate, aceasta trebuie menținută la un nivel acceptabil pentru a nu împiedica performanțele sistemului de injecție. Ca urmare, standardele propun vâscozități similare cu ale motorinei.

Punctul de inflamabilitate al biodieselului este mai mare decât al petrodieselului, ceea ce îi conferă primului o siguranță sporită la transport.

Punctul de colmatare a filtrului al unui combustibil reflectă performanța acestuia la frig. La temperaturi scăzute de operare combustibilul se poate îngroșa și apar dificultăți în sistemul de alimentare a motoarelor (conducte, pompe și injectoare de combustibil). Punctul de colmatare a filtrului definește limita de filtrabilitate a combustibililor, având relevanță mai mare decât punctul de tulburare.

**Tabelul I.13.** Calitatea biodieselului – parametri generali

| Parametri                                | Austria (ON) | Cehia (CSN) | Franța (Jurnalul oficial) | Germania (DIN) | Italia (UNI) | USA (ASTM) | România (SR) |
|--|--------------|-------------|---------------------------|----------------|--------------|------------|--------------|
| Densitate la 15°C (g/cm <sup>3</sup> )   | 0,85-0,89    | 0,87-0,89   | 0,87-0,89                 | 0,875-0,89     | 0,86-0,90    | -          | 0,86-0,90    |
| Vâscozitate la 40°C (mm <sup>2</sup> /s) | 3,5-5,0      | 3,5-5,0     | 3,5-5,0                   | 3,5-5,0        | 3,5-5,0      | 1,9-6,0    | 3,5-5,0      |
| Punct de inflamabilitate (°C)            | 100          | 110         | 100                       | 110            | 100          | 130        | >101         |
| Punct de colmatare a filtrului (°C)      | 0/-5         | -5          | -                         | 0-10/-20       | -            | -          | -            |
| Punct de congelare (°C)                  | -            | -           | -10                       | -              | 0/-5         | -          | -            |
| Cifra cetanică                           | ≥49          | ≥48         | ≥49                       | ≥49            | -            | ≥47        | >51          |
| Indice de aciditate (mg KOH/g)           | ≤0,8         | ≤0,5        | ≤0,5                      | ≤0,5           | ≤0,5         | ≤0,8       | ≤0,5         |
| Reziduu de carbon (%)                    | 0,05         | 0,05        | -                         | 0,05           | -            | 0,05       | 0,3          |

Punctul de curgere este temperatura cea mai scăzută la care combustibilul încă mai curge.

În mod normal, se specifică fie punctul de curgere, fie punctul de colmatare a filtrului. Standardele franceze și italiene precizează punctul de curgere, pe când altele precizează punctul de colmatare a filtrului.

Cifra cetanică a unui combustibil diesel este o valoare orientativă a caracteristicilor sale de aprindere, indicând ușurința aprinderii și finețea arderii. Cu cât cifra cetanică este mai mare cu atât sunt mai bune proprietățile sale de aprindere. Unii parametri de performanță ai motorului (arderea, stabilitatea, fumul alb, zgomotul și emisiile de monoxid de carbon și hidrocarburi) sunt cu atât mai buni

cu cât cifra cetanică este mai mare. Biodieselul are o cifră cetanică mai mare decât combustibilul diesel convențional, ceea ce duce la o eficiență mai mare la ardere.

Indicele de aciditate reflectă proprietățile de îmbătrânire a combustibilului respectiv un proces de fabricație corespunzător: prezența acizilor grași liberi (sau acizilor utilizați) respectiv degradarea acestuia.

**Tabelul I.14.** Calitatea biodieselului – parametri specifici

| Parametri             | Austria (ON) | Cehia (CSN) | Franța (Jurnalul oficial) | Germania (DIN) | Italia (UNI) | USA (ASTM) | România (SR) |
|-----------------------|--------------|-------------|---------------------------|----------------|--------------|------------|--------------|
| metanol/etanol (%)    | ≤0,2         | -           | ≤0,1                      | ≤0,3           | ≤0,2         | -          | ≤0,2         |
| conținut de ester (%) | -            | -           | ≥96,6                     | -              | ≥98          | -          | ≥96,5        |
| mono-gliceride (%)    | -            | -           | ≤0,8                      | ≤0,8           | ≤0,8         | -          | ≤0,8         |
| digliceride (%)       | -            | -           | ≤0,2                      | ≤0,4           | ≤0,2         | -          | ≤0,2         |
| trigliceride (%)      | -            | -           | ≤0,2                      | ≤0,4           | ≤0,1         | -          | ≤0,2         |
| glicerină liberă (%)  | ≤0,02        | ≤0,02       | ≤0,02                     | ≤0,02          | ≤0,05        | ≤0,02      | ≤0,02        |
| glicerina totală (%)  | ≤0,24        | ≤0,24       | ≤0,25                     | ≤0,25          | -            | ≤0,24      | ≤0,25        |
| indicele de iod       | ≤120         | -           | ≤115                      | ≤115           | -            | -          | ≤120         |

Reziduul de carbon al combustibilului este indicatorul tendințelor de depunere ale carbonului la ardere. Reziduul de carbon este mai important pentru biodiesel decât pentru motorină, fiind corelat cu conținutul de acizi grași liberi, gliceride, săpunuri, polimeri, acizi grași puternic nesaturați.

Prezența unor cantități ridicate de alcool inferior în biodiesel accelerează deteriorarea garniturilor de cauciuc natural; ca urmare, este necesar un control al conținutului de alcool.

### I.7. Stabilitatea la depozitare a biodieselului

Una dintre principalele cerințe pentru calitatea biodieselului este stabilitatea la depozitare.

Esterii acizilor grași tind să se deterioreze prin reacții de hidroliză, iar nesaturarea îi face susceptibili la oxidare și polimerizare termică și/sau oxidativă

(aceasta din urmă duce la formarea de produse insolubile care înfundă sistemul de alimentare al motoarelor, în special, pompele de injecție).

Mittelbach și Gangl [230] au studiat stabilitatea la depozitare a biodieselului din ulei de rapiță urmărind pe termen lung indicele de aciditate și cel de peroxid. Ambii cresc cu creșterea timpului de depozitare, creșterea indicelui de peroxid fiind mai mare în cazul probelor de biodiesel expuse la lumină și în contact cu aerul. Atât în cazul probelor expuse la lumină și aer, cât și în cazul celor ținute la întuneric, creșterea indicelui de aciditate este mai puțin semnificativă față de cea a indicelui de peroxid.

Bondioli și colaboratorii [231] au prezentat rezultatele obținute de la un studiu de depozitare pe termen lung a unsprezece probe diferite de biodiesel. Aceste probe obținute din materii prime diferite, unele aditivat cu un antioxidant, au fost monitorizate pe perioada depozitării pe baza a cincisprezece proprietăți diferite. Unele dintre proprietăți au prezentat variații ne semnificative, în timp ce altele (vâscozitatea, indicii de peroxid) au prezentat modificări apreciabile față de produsul inițial. În paralel, s-au simulat condiții de depozitare neadecvate, ceea ce a dus la schimbări semnificative în compoziția biodieselului.

Aceste teste pot fi utilizate pentru elaborarea condițiilor necesare pentru producția, depozitarea și distribuția biodieselului.

## II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

### II.1. Introducere

În această lucrare se propune optimizarea procesului discontinuu de obținere a biodieselului, construirea unei instalații pilot cu un reactor tip coloană cu amestecătoare statice și stabilirea condițiilor optime de exploatare a reactorului. Diferite tipuri de uleiuri, atât native (uleiuri rafinate din comerț) cât și uzate (folosite la prepararea hranei) au fost supuse transesterificării cu metanol sau etanol în cataliză bazică, obținându-se biodiesel. Drept catalizatori s-au folosit hidroxidul de sodiu sau de potasiu. S-a studiat influența mai multor parametrii (timp, temperatură, tipul catalizatorului, cantitatea de catalizator, raportul molar ulei:alcool și tipul alcoolului) asupra reacției de transesterificare în vederea optimizării condițiilor de reacție necesare pentru obținerea biodieselului.

Caracteristicile fizico-chimice (vâscozitate, densitate, umiditate, punct de inflamabilitate, aciditate, indice de refracție, putere calorifică, compoziția elementară) ale biodieselului au fost analizate și comparate cu valorile indicate în standardul european EN 14214.

Structura produșilor a fost confirmată prin spectrometrie FTIR, iar compoziția în esteri ai acizilor grași prin cromatografie de gaze sau prin cromatografie de lichide de înaltă performanță. Stabilitatea termică și comportamentul biodieselului la temperaturi scăzute au fost evaluate prin analizele TG și DSC ale produșilor.

### II.2. Sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu

#### II.2.1. Obținerea biodieselului în flux discontinuu

Biodieselul a fost obținut prin transesterificarea următoarelor tipuri de ulei: ulei de floarea soarelui, ulei de soia, ulei de palmier, ulei de floarea soarelui uzat și ulei de friptură uzat, a căror caracterizare este prezentată în tabelul II.1.

S-a optat pentru cataliză bazică, respectiv pentru utilizarea hidroxidului de sodiu și de potasiu.

Randamentele au fost calculate pe baza indicelui de refracție al produselor și a dreptelor de etalonare exemplificate în „Partea experimentală” (Fig.III.3.), după îndepărtarea fazei glicerinoase. În cazul uleiurilor de friptură, randamentele au fost calculate din date cromatografice, pe baza conținutului în esteri al produsului.

**Tabel II.1.** Caracteristicile fizico-chimice ale uleiurilor

| Tip ulei  | Palmier | Soia | Floarea soarelui | Floarea soarelui | Floarea soarelui uzat |      | Ulei de friptură uzat |     |     |
|---|---------|------|------------------|------------------|-----------------------|------|-----------------------|-----|-----|
| Acronim   | P       | S    | F                | FS               | FSU                   | FSU' | U1                    | U2  | U3  |
| Indice de aciditate (mg KOH/g)                      | 0,4     | 0,2  | 0,25             | 0,2              | 0,6                   | 0,95 | 1,4                   | 0,8 | 6,3 |
| Aciditatea liberă (% acid oleic)                    | 0,2     | 0,1  | 0,13             | 0,1              | 0,3                   | 0,48 | 0,7                   | 0,4 | 3,2 |
| Umiditate (%)                                       | <0,05   |      |                  |                  |                       |      |                       |     |     |
| Vâscozitate cinematică la 40°C (mm <sup>2</sup> /s) | 39,6    | 32,6 | 33,8             | 33,9             | 33,7                  | 33,6 | 37,8                  |     |     |
| Densitate (g/cm <sup>3</sup> )                      | 0,93    | 0,91 | 0,92             |                  |                       |      | 0,89                  |     |     |
| Masa moleculară (g/mol)                             | ~834    | ~868 | ~874             |                  |                       |      | ~860                  |     |     |

**II.2.1.1. Obținerea biodieselului din ulei de floarea soarelui nativ și uzat**

Uleiul de floarea soarelui nativ (FS) și uleiurile de floarea soarelui uzate (FSU și FSU') au fost supuse transesterificării cu metanol în prezența unuia dintre catalizatori.

În concordanță cu datele de literatură [106, 117, 147], testele preliminare au indicat că temperatura optimă de transesterificare a uleiului de floarea soarelui este de 55°C. Dintre factorii care influențează reacția de transesterificare s-au studiat: timpul de reacție, raportul molar ulei:metanol, cantitatea de catalizator și tipul catalizatorului.

Condițiile de reacție și randamentele obținute sunt prezentate în tabelele II.2-II.11.

**Tabel II.2.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de NaOH;  
raport molar ulei:metanol de 1:4

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator* (%) | Randament (%) |
|-------|------------|----------------------------|---------------|
| 1     | 30         | 0,25                       | 25,01         |
| 2     | 30         | 0,50                       | 60,99         |
| 3     | 30         | 0,75                       | 57,05         |
| 4     | 30         | 1,00                       | 52,80         |
| 5     | 45         | 0,25                       | 49,86         |
| 6     | 45         | 0,50                       | 88,35         |
| 7     | 45         | 0,75                       | 84,70         |
| 8     | 45         | 1,00                       | 81,10         |
| 9     | 60         | 0,25                       | 49,56         |
| 10    | 60         | 0,50                       | 86,70         |
| 11    | 60         | 0,75                       | 83,15         |
| 12    | 60         | 1,00                       | 79,05         |
| 13    | 75         | 0,25                       | 48,03         |
| 14    | 75         | 0,50                       | 84,95         |
| 15    | 75         | 0,75                       | 82,45         |
| 16    | 75         | 1,00                       | 78,25         |
| 17    | 90         | 0,25                       | 45,33         |
| 18    | 90         | 0,50                       | 81,95         |
| 19    | 90         | 0,75                       | 78,75         |
| 20    | 90         | 1,00                       | 74,80         |
| 21    | 105        | 0,25                       | 38,21         |
| 22    | 105        | 0,50                       | 76,45         |
| 23    | 105        | 0,75                       | 75,25         |
| 24    | 105        | 1,00                       | 72,15         |
| 25    | 120        | 0,25                       | 37,19         |
| 26    | 120        | 0,50                       | 75,27         |
| 27    | 120        | 0,75                       | 72,45         |
| 28    | 120        | 1,00                       | 71,65         |

**Tabel II.3.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de KOH; raport molar ulei:metanol de 1:4

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|---------------------------|---------------|
| 29    | 30         | 0,25                      | 25,55         |
| 30    | 30         | 0,50                      | 60,85         |
| 31    | 30         | 0,75                      | 57,75         |
| 32    | 30         | 1,00                      | 52,05         |
| 33    | 45         | 0,25                      | 49,85         |
| 34    | 45         | 0,50                      | 88,34         |
| 35    | 45         | 0,75                      | 84,65         |
| 36    | 45         | 1,00                      | 81,15         |
| 37    | 60         | 0,25                      | 49,45         |
| 38    | 60         | 0,50                      | 86,75         |
| 39    | 60         | 0,75                      | 83,60         |
| 40    | 60         | 1,00                      | 79,25         |
| 41    | 75         | 0,25                      | 47,95         |
| 42    | 75         | 0,50                      | 85,27         |
| 43    | 75         | 0,75                      | 72,65         |
| 44    | 75         | 1,00                      | 78,10         |
| 45    | 90         | 0,25                      | 45,45         |
| 46    | 90         | 0,50                      | 82,05         |
| 47    | 90         | 0,75                      | 78,45         |
| 48    | 90         | 1,00                      | 74,53         |
| 49    | 105        | 0,25                      | 38,30         |
| 50    | 105        | 0,50                      | 76,65         |
| 51    | 105        | 0,75                      | 75,50         |
| 52    | 105        | 1,00                      | 72,00         |
| 53    | 120        | 0,25                      | 37,20         |
| 54    | 120        | 0,50                      | 74,75         |
| 55    | 120        | 0,75                      | 72,75         |
| 56    | 120        | 1,00                      | 72,20         |

**Tabel II.4.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de NaOH; raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|---------------------------|---------------|
| 57    | 30         | 0,25                      | 34,93         |
| 58    | 30         | 0,50                      | 71,29         |
| 59    | 30         | 0,75                      | 67,70         |
| 60    | 30         | 1,00                      | 62,85         |
| 61    | 45         | 0,25                      | 60,15         |
| 62    | 45         | 0,50                      | 98,10         |
| 63    | 45         | 0,75                      | 94,45         |
| 64    | 45         | 1,00                      | 90,55         |
| 65    | 60         | 0,25                      | 59,03         |
| 66    | 60         | 0,50                      | 96,60         |
| 67    | 60         | 0,75                      | 93,36         |
| 68    | 60         | 1,00                      | 89,05         |
| 69    | 75         | 0,25                      | 58,10         |
| 70    | 75         | 0,50                      | 95,30         |
| 71    | 75         | 0,75                      | 92,90         |
| 72    | 75         | 1,00                      | 87,50         |
| 73    | 90         | 0,25                      | 55,75         |
| 74    | 90         | 0,50                      | 92,05         |
| 75    | 90         | 0,75                      | 88,30         |
| 76    | 90         | 1,00                      | 84,35         |
| 77    | 105        | 0,25                      | 48,05         |
| 78    | 105        | 0,50                      | 86,80         |
| 79    | 105        | 0,75                      | 85,95         |
| 80    | 105        | 1,00                      | 82,10         |
| 81    | 120        | 0,25                      | 47,25         |
| 82    | 120        | 0,50                      | 85,21         |
| 83    | 120        | 0,75                      | 82,87         |
| 84    | 120        | 1,00                      | 82,00         |



**Tabel II.5.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de KOH; raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|---------------------------|---------------|
| 85    | 30         | 0,25                      | 34,83         |
| 86    | 30         | 0,50                      | 71,30         |
| 87    | 30         | 0,75                      | 67,75         |
| 88    | 30         | 1,00                      | 62,95         |
| 89    | 45         | 0,25                      | 60,10         |
| 90    | 45         | 0,50                      | 98,00         |
| 91    | 45         | 0,75                      | 94,35         |
| 92    | 45         | 1,00                      | 90,75         |
| 93    | 60         | 0,25                      | 59,23         |
| 94    | 60         | 0,50                      | 96,50         |
| 95    | 60         | 0,75                      | 93,40         |
| 96    | 60         | 1,00                      | 89,15         |
| 97    | 75         | 0,25                      | 58,10         |
| 98    | 75         | 0,50                      | 95,25         |
| 99    | 75         | 0,75                      | 92,79         |
| 100   | 75         | 1,00                      | 87,45         |
| 101   | 90         | 0,25                      | 55,65         |
| 102   | 90         | 0,50                      | 92,15         |
| 103   | 90         | 0,75                      | 88,32         |
| 104   | 90         | 1,00                      | 84,36         |
| 105   | 105        | 0,25                      | 48,11         |
| 106   | 105        | 0,50                      | 86,81         |
| 107   | 105        | 0,75                      | 85,85         |
| 108   | 105        | 1,00                      | 82,12         |
| 109   | 120        | 0,25                      | 47,25         |
| 110   | 120        | 0,50                      | 85,26         |
| 111   | 120        | 0,75                      | 82,76         |
| 112   | 120        | 1,00                      | 82,16         |

**Tabel II.6.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de NaOH; raport molar ulei:metanol de 1:8

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|---------------------------|---------------|
| 113   | 30         | 0,25                      | 34,98         |
| 114   | 30         | 0,50                      | 71,55         |
| 115   | 30         | 0,75                      | 68,05         |
| 116   | 30         | 1,00                      | 63,05         |
| 117   | 45         | 0,25                      | 60,95         |
| 118   | 45         | 0,50                      | 98,75         |
| 119   | 45         | 0,75                      | 94,63         |
| 120   | 45         | 1,00                      | 91,55         |
| 121   | 60         | 0,25                      | 59,90         |
| 122   | 60         | 0,50                      | 96,93         |
| 123   | 60         | 0,75                      | 93,60         |
| 124   | 60         | 1,00                      | 89,90         |
| 125   | 75         | 0,25                      | 59,15         |
| 126   | 75         | 0,50                      | 95,70         |
| 127   | 75         | 0,75                      | 92,95         |
| 128   | 75         | 1,00                      | 88,35         |
| 129   | 90         | 0,25                      | 55,75         |
| 130   | 90         | 0,50                      | 92,65         |
| 131   | 90         | 0,75                      | 88,90         |
| 132   | 90         | 1,00                      | 85,23         |
| 133   | 105        | 0,25                      | 48,45         |
| 134   | 105        | 0,50                      | 87,65         |
| 135   | 105        | 0,75                      | 86,15         |
| 136   | 105        | 1,00                      | 82,65         |
| 137   | 120        | 0,25                      | 47,50         |
| 138   | 120        | 0,50                      | 85,35         |
| 139   | 120        | 0,75                      | 83,25         |
| 140   | 120        | 1,00                      | 82,25         |

**Tabel II.7.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFS) în prezență de KOH; raport molar ulei:metanol de 1:8

| Proba | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|---------------------------|---------------|
| 141   | 30         | 0,25                      | 35,25         |
| 142   | 30         | 0,50                      | 71,75         |
| 143   | 30         | 0,75                      | 67,55         |
| 144   | 30         | 1,00                      | 63,15         |
| 145   | 45         | 0,25                      | 59,90         |
| 146   | 45         | 0,50                      | 98,80         |
| 147   | 45         | 0,75                      | 94,55         |
| 148   | 45         | 1,00                      | 91,20         |
| 149   | 60         | 0,25                      | 59,45         |
| 150   | 60         | 0,50                      | 97,15         |
| 151   | 60         | 0,75                      | 93,20         |
| 152   | 60         | 1,00                      | 89,20         |
| 153   | 75         | 0,25                      | 58,00         |
| 154   | 75         | 0,50                      | 95,35         |
| 155   | 75         | 0,75                      | 92,20         |
| 156   | 75         | 1,00                      | 88,22         |
| 157   | 90         | 0,25                      | 55,60         |
| 158   | 90         | 0,50                      | 92,55         |
| 159   | 90         | 0,75                      | 88,40         |
| 160   | 90         | 1,00                      | 85,08         |
| 161   | 105        | 0,25                      | 48,20         |
| 162   | 105        | 0,50                      | 86,95         |
| 163   | 105        | 0,75                      | 85,50         |
| 164   | 105        | 1,00                      | 82,30         |
| 165   | 120        | 0,25                      | 47,90         |
| 166   | 120        | 0,50                      | 85,80         |
| 167   | 120        | 0,75                      | 82,70         |
| 168   | 120        | 1,00                      | 82,35         |

**Tabel II.8.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui uzat (BFSU) în prezență de NaOH

| Proba  | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|--------|------------|---------------------------|--------------|---------------|
| BFSU1  | 45         | 0,25                      | 1:6          | 30,90         |
| BFSU2  | 45         | 0,5                       | 1:6          | 60,10         |
| BFSU3  | 45         | 0,75                      | 1:6          | 97,00         |
| BFSU4  | 45         | 1,00                      | 1:6          | 93,25         |
| BFSU5  | 45         | 0,75                      | 1:4          | 86,70         |
| BFSU6  | 45         | 0,75                      | 1:8          | 97,47         |
| BFSU7  | 30         | 0,75                      | 1:6          | 70,38         |
| BFSU8  | 60         | 0,75                      | 1:6          | 95,12         |
| BFSU9  | 75         | 0,75                      | 1:6          | 94,23         |
| BFSU10 | 90         | 0,75                      | 1:6          | 91,65         |
| BFSU11 | 105        | 0,75                      | 1:6          | 85,20         |
| BFSU12 | 120        | 0,75                      | 1:6          | 84,41         |

**Tabel II.9.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFSU) în prezență de KOH

| Proba  | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|--------|------------|---------------------------|--------------|---------------|
| BFSU13 | 45         | 0,25                      | 1:6          | 31,10         |
| BFSU14 | 45         | 0,5                       | 1:6          | 59,91         |
| BFSU15 | 45         | 0,75                      | 1:6          | 97,10         |
| BFSU16 | 45         | 1,00                      | 1:6          | 93,35         |
| BFSU17 | 45         | 0,75                      | 1:4          | 87,00         |
| BFSU18 | 45         | 0,75                      | 1:8          | 97,40         |
| BFSU19 | 30         | 0,75                      | 1:6          | 70,00         |
| BFSU20 | 60         | 0,75                      | 1:6          | 95,22         |
| BFSU21 | 75         | 0,75                      | 1:6          | 94,13         |
| BFSU22 | 90         | 0,75                      | 1:6          | 92,01         |
| BFSU23 | 105        | 0,75                      | 1:6          | 84,98         |
| BFSU24 | 120        | 0,75                      | 1:6          | 84,36         |

**Tabel II.10.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFSU') în prezență de NaOH

| Proba   | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|---------|------------|---------------------------|--------------|---------------|
| BFSU'1  | 45         | 0,25                      | 1:6          | 5,00          |
| BFSU'2  | 45         | 0,5                       | 1:6          | 30,90         |
| BFSU'3  | 45         | 0,75                      | 1:6          | 63,90         |
| BFSU'4  | 45         | 1,00                      | 1:6          | 97,00         |
| BFSU'5  | 45         | 1,25                      | 1:6          | 93,34         |
| BFSU'6  | 45         | 1,00                      | 1:4          | 86,70         |
| BFSU'7  | 45         | 1,00                      | 1:8          | 97,37         |
| BFSU'8  | 30         | 1,00                      | 1:6          | 69,71         |
| BFSU'9  | 60         | 1,00                      | 1:6          | 95,10         |
| BFSU'10 | 75         | 1,00                      | 1:6          | 94,13         |
| BFSU'11 | 90         | 1,00                      | 1:6          | 91,55         |
| BFSU'12 | 105        | 1,00                      | 1:6          | 85,12         |
| BFSU'13 | 120        | 1,00                      | 1:6          | 84,21         |

**Tabel II.11.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui (BFSU') în prezență de KOH

| Proba   | Timp (min) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|---------|------------|---------------------------|--------------|---------------|
| BFSU'14 | 45         | 0,25                      | 1:6          | 4,00          |
| BFSU'15 | 45         | 0,5                       | 1:6          | 30,40         |
| BFSU'16 | 45         | 0,75                      | 1:6          | 64,10         |
| BFSU'17 | 45         | 1,00                      | 1:6          | 97,05         |
| BFSU'18 | 45         | 1,25                      | 1:6          | 93,45         |
| BFSU'19 | 45         | 1,00                      | 1:4          | 86,00         |
| BFSU'20 | 45         | 1,00                      | 1:8          | 97,30         |
| BFSU'21 | 30         | 1,00                      | 1:6          | 69,75         |
| BFSU'22 | 60         | 1,00                      | 1:6          | 95,20         |
| BFSU'23 | 75         | 1,00                      | 1:6          | 94,23         |
| BFSU'24 | 90         | 1,00                      | 1:6          | 92,01         |
| BFSU'25 | 105        | 1,00                      | 1:6          | 84,98         |
| BFSU'26 | 120        | 1,00                      | 1:6          | 84,18         |

### II.2.1.1.1. Influența timpului de reacție

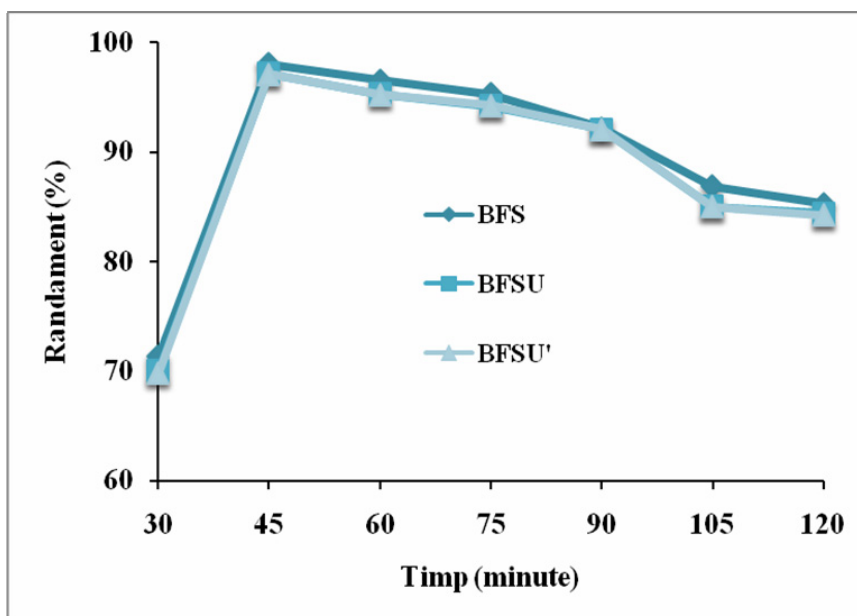
Se poate observa că randamentul în biodiesel crește cu creșterea timpului de reacție până la un maxim (specific fiecărui tip de ulei), după care scade. Se atribuie scăderea randamentului creșterii ponderii reacției inverse. În Fig.II.1. se exemplifică această variație pentru uleiul de floarea soarelui nativ comparativ cu uleiul de floarea soarelui uzat.

De remarcat este faptul că randamentele în biodiesel obținut din uleiuri uzate sunt mai mici decât cele din uleiuri native.

Se constată că, pentru aceste tipuri de ulei, timpul de reacție căruia îi corespunde randamentul maxim (denumit în continuare timp de reacție optim) este de 45 de minute.

Pentru fiecare tip de ulei, timpul de reacție optim nu este influențat nici de concentrația catalizatorului (Fig.II.2) și nici de raportul molar ulei:metanol (Fig.II.3) [219].

În concluzie, timpul de reacție optim atât pentru uleiul de floarea soarelui nativ cât și pentru cel uzat, este de 45 minute și nu depinde de concentrația catalizatorului și raportul molar ulei:metanol.



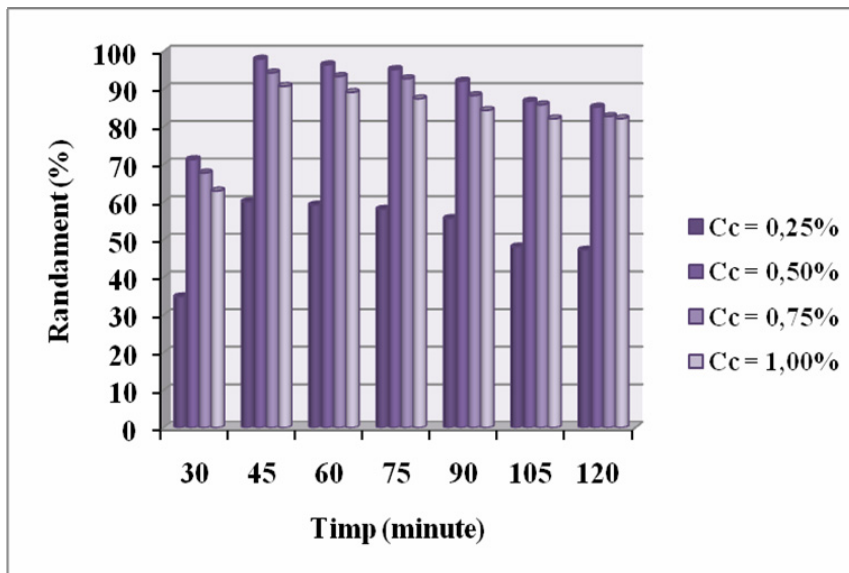
**Fig.II.1.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU'

*BFS = Biodiesel obținut din ulei FS cu o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu;*

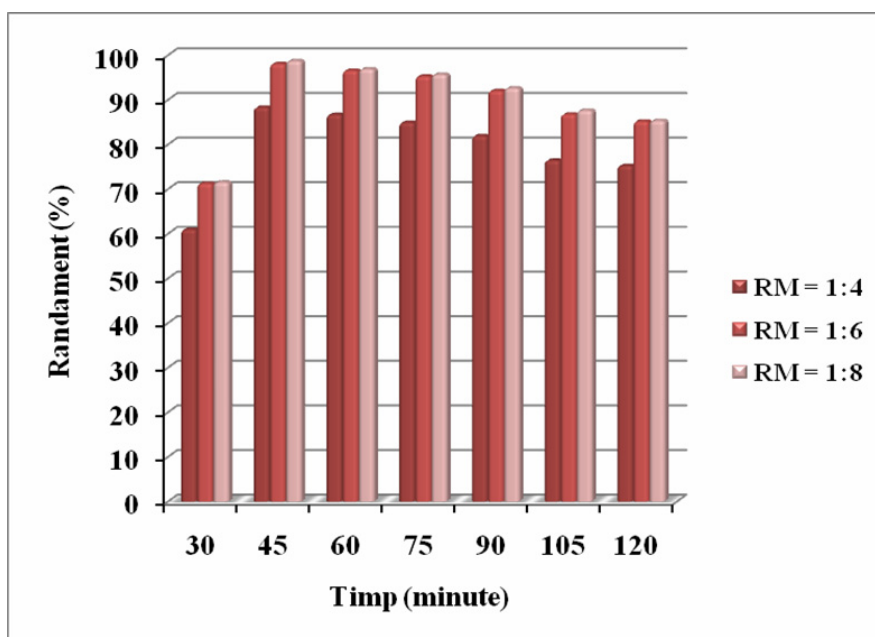
*BFSU = biodiesel obținut din ulei FSU cu o cantitate de 0,75% hidroxid de potasiu;*

*BFSU' = biodiesel obținut din ulei FSU' cu o cantitate de 1% hidroxid de potasiu;*

*în toate cele trei cazuri s-a folosit un raport molar de ulei:metanol de 1:6 și temperatură de reacție a fost de 55°C*



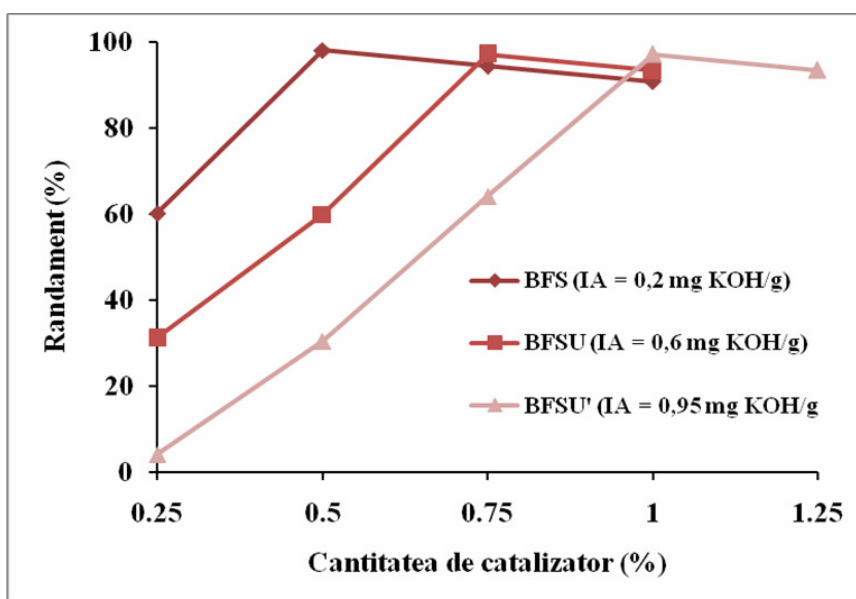
**Fig.II.2.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS la o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de hidroxid de potasiu (Cc)



**Fig.II.3.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS obținut la o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de 0,5% hidroxid de sodiu și diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)

### II.2.1.1.2. Influența cantității de catalizator

Cantitatea de catalizator are o influență semnificativă asupra randamentului reacției de obținere a esterilor metilici ai acizilor grași din uleiurile vegetale, fiind direct influențată de aciditatea liberă a uleiului deoarece o parte din catalizator se consumă pentru neutralizarea acizilor grași liberi. Ca urmare, este de așteptat ca uleiurile uzate care au o aciditate liberă de 3 – 5 ori mai mare decât uleiul nativ, să necesite o cantitate de catalizator mai mare pentru a obține randamente bune în esteri metilici, ceea ce rezultă și din Fig.II.4.



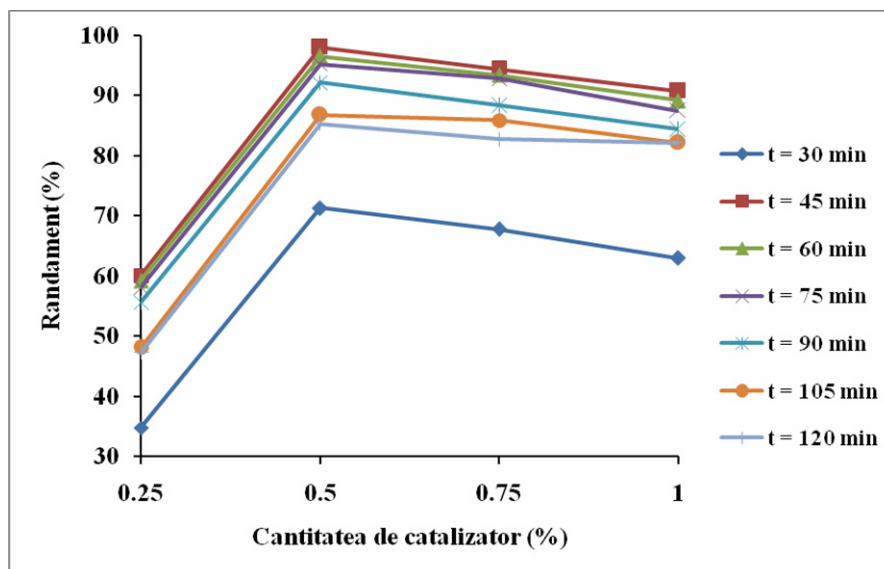
**Fig.II.4.** Influența cantității de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului BFS = Biodiesel din ulei FS, BFSU = biodiesel din ulei FSU și BFSU' = biodiesel din ulei FSU' obținute la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de hidroxid de potasiu

Se constată că pentru uleiul de floarea soarelui nativ FS (IA 0,2 mg KOH/g) randamentele maxime se obțin folosind 0,5% catalizator, în timp ce pentru uleiul uzat FSU, care are IA= 0,6 mg KOH/g, cantitatea de catalizator necesară este de 0,75%, iar pentru uleiul de floarea soarelui uzat FSU' cu IA = 0,95 mg KOH/g cantitatea corespunzătoare randamentului maxim este de 1%. Aceste valori se consideră ca optime.

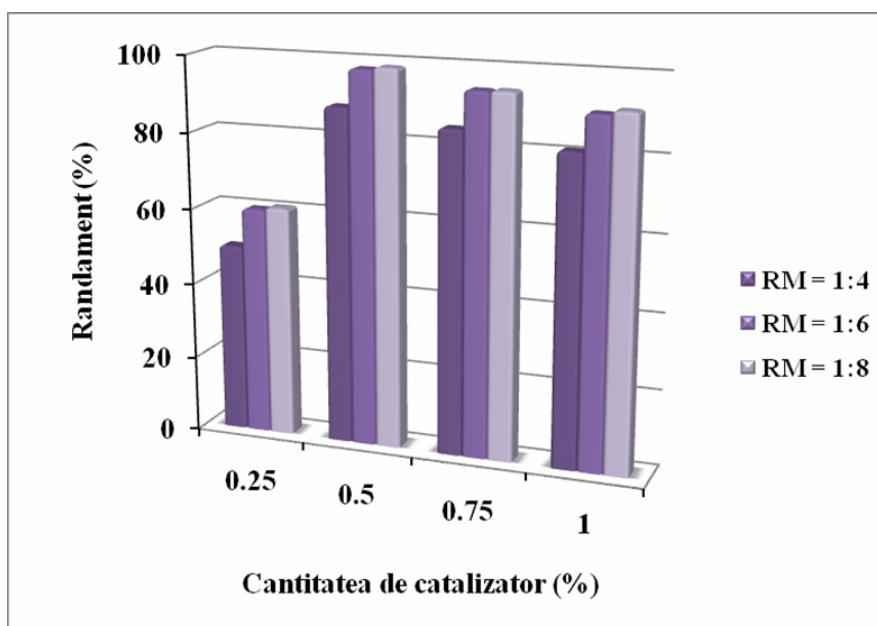
În toate cele trei cazuri, folosirea unor cantități de catalizator mai mici decât cea optimă specifică fiecărui ulei, determină scăderea randamentelor în biodiesel. Folosirea unor cantități de catalizator mai mari decât cea optimă are ca și consecință formarea de săpunuri (săruri de sodiu respectiv de potasiu ale acizilor grași) care conduc la scăderea randamentului de biodiesel.

Se observă că indiferent de timpul de reacție, randamentul maxim pentru transesterificarea uleiului de floarea soarelui nativ se obține pentru o aceeași cantitate de catalizator, respectiv 0,5% (Fig.II.5.).





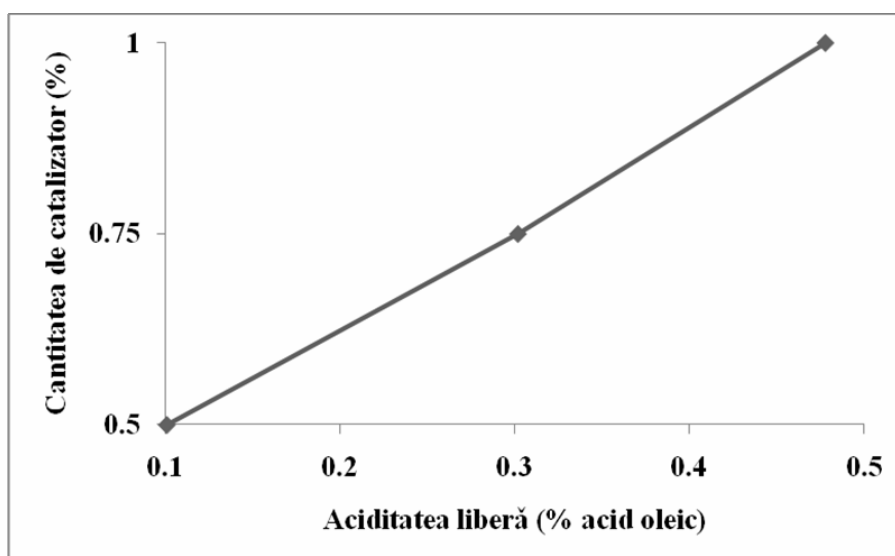
**Fig.II.5.** Influența cantității de hidroxid de potasiu asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui nativ la temperatura de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferiți timpi de reacție (t)



**Fig.II.6.** Influența cantității de hidroxid de sodiu asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C și la diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)

Variații cu maxim a randamentului în funcție de cantitatea de catalizator se obțin și pentru rapoarte molare ulei:metanol diferite (Fig.II.6.). Mai mult, maximul corespunde în toate cazurile unei cantități de catalizator de 0,5% (masă) față de ulei.

În concluzie, cantitatea optimă de catalizator depinde de aciditatea liberă a uleiului și trebuie determinată experimental pentru fiecare materie primă în parte; pentru uleiul de floarea soarelui se poate utiliza dreapta din fig.II.7.



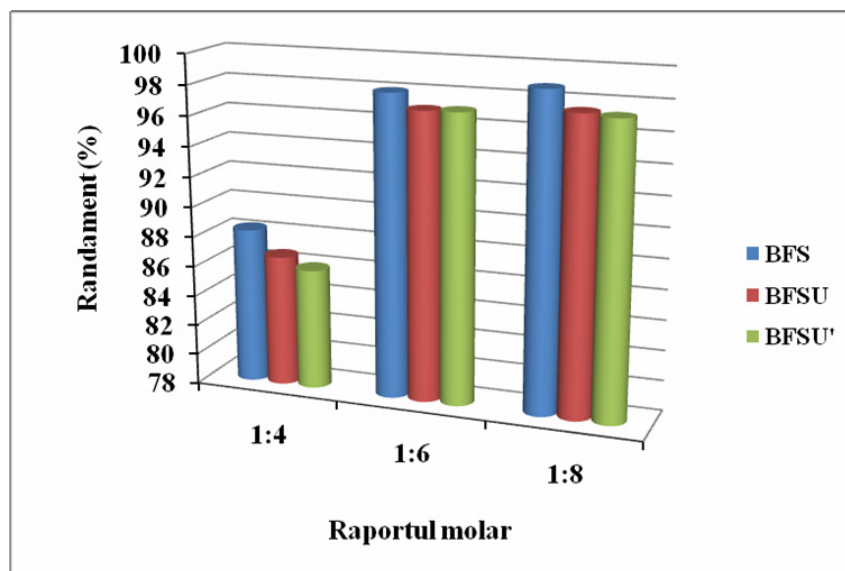
**Fig.II.7.** Variația cantității de catalizator cu aciditatea liberă a uleiului

#### II.2.1.1.3. Influența raportului molar ulei:metanol

Dat fiind că reacția de transesterificare este o reacție de echilibru este de așteptat ca excesul de alcool să determine randamentul maxim. Ca urmare s-au investigat exclusiv rapoarte molare care depășesc raportul stoichiometric de 1:3, respectiv rapoarte de 1:4 (metanol în exces 33%), 1:6 (exces de metanol 100%) și 1:8 (exces de metanol 166%). Rapoarte ulei:alcool care conduc la excese mai mari de alcool sunt de altfel rar investigate în literatură.

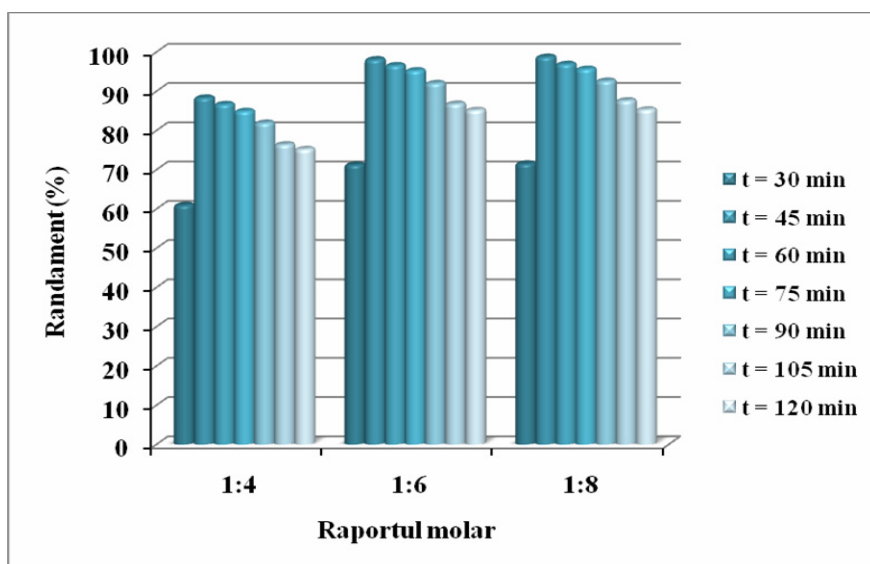
Din tabelele II.2 - II.11., se observă că randamentul în biodiesel crește cu creșterea raportului molar ulei:metanol, valorile cele mai mici ale acestuia corespunzând unui raport de 1:4, iar cele mai mari unui raport de 1:8 (Fig.II.8) atât pentru uleiul de floarea soarelui nativ cât și pentru cel uzat, uleiul nativ dând însă randamente mai mari.

Se menționează că diferența între randamentele obținute la un raport molar ulei:metanol de 1:6 și cele corespunzătoare unui raport molar de 1:8 este nesemnificativă. Cum industrial metanolul nereacționat se recuperează și se recirculă nu se justifică creșterea raportului peste 1:6.

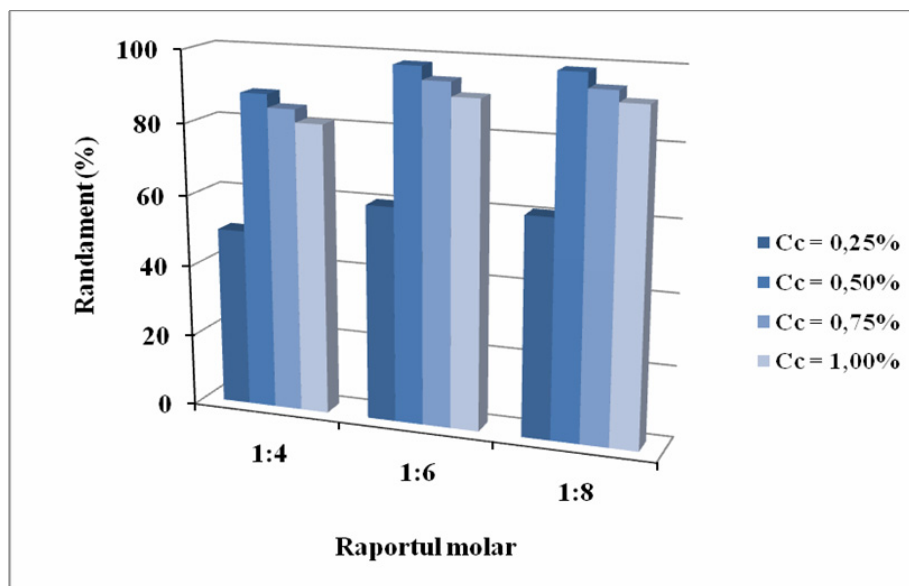


**Fig.II.8.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU'

*BFS = biodiesel obținut din ulei FS cu o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu; BFSU = biodiesel obținut din ulei FSU cu o cantitate de 0,75% hidroxid de potasiu; BFSU' = biodiesel obținut din ulei FSU' cu o cantitate de 1,00% hidroxid de potasiu; în toate cele trei cazuri temperatură de reacție a fost de 55°C, iar timpul de reacție de 45 de minute*



**Fig.II.9.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la o temperatură de 55°C, o cantitate de 0,5% hidroxid de sodiu și diferiți timpi de reacție (t)



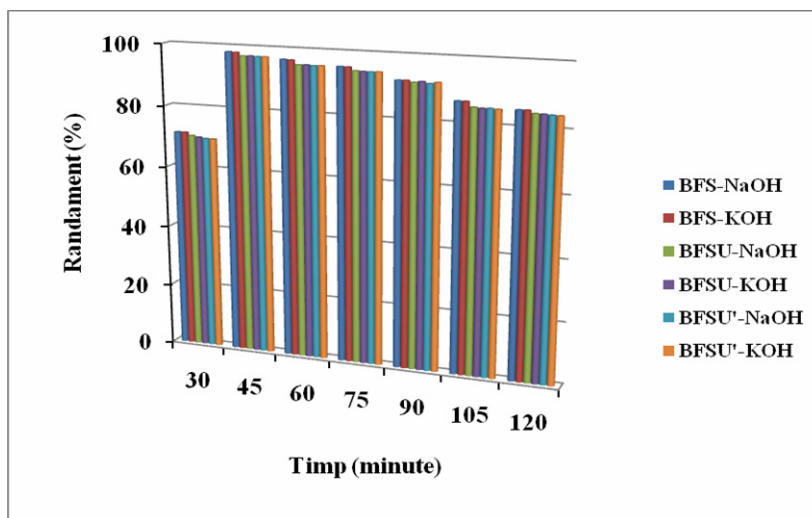
**Fig.II.10.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C și diferite cantități de hidroxid de sodiu (Cc)

Pentru toate valorile raportului molar ulei:metanol folosite, variația randamentului de obținere a biodieselului din uleiul de floarea soarelui cu timpul de reacție este similară (Fig.II.9). Deși valoarea absolută a maximumului randamentului depinde de acest raport, aceasta se obține pentru același timp de reacție (45 min).

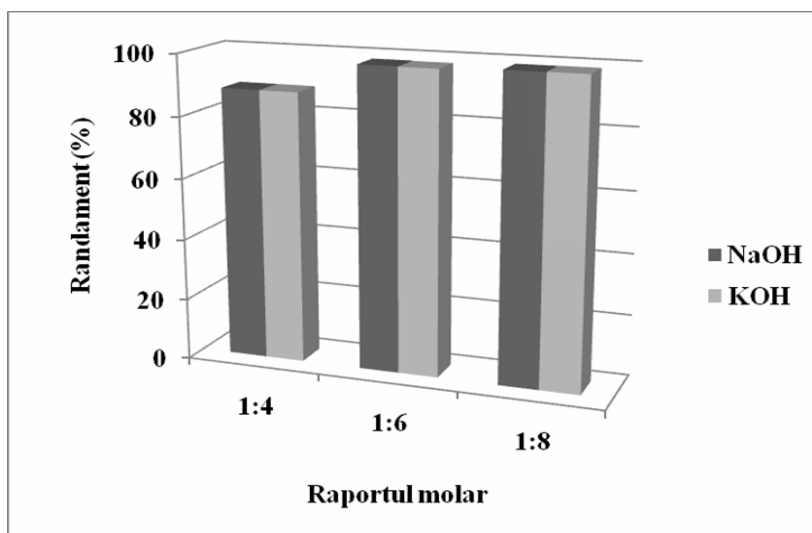
Pentru fiecare raport molar ulei:alcool, randamentul în biodiesel prezintă o variație cu maxim cu concentrația catalizatorului. Maximul randamentului pentru fiecare raport molar, se obține însă pentru aceeași concentrație a catalizatorului față de ulei - 0,5% pentru uleiul de floarea soarelui nativ (Fig.II.10.).

#### II.2.1.1.4. Influența tipului de catalizator

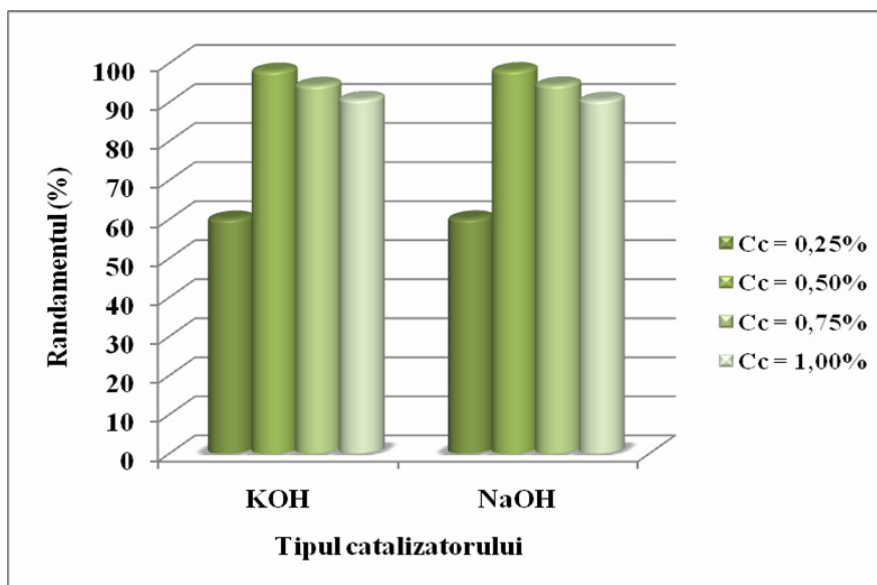
Conform datelor prezentate în tabelele II.2 – II.11. s-a constatat că cei doi catalizatori (hidroxidul de potasiu și hidroxidul de sodiu) au activități apropiate, randamentele în biodiesel fiind practic identice pentru condiții de reacție identice. De menționat că se obțin variații similare la modificarea condițiilor de reacție (Fig.II.11 – Fig.II.13.).



**Fig.II.11.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU' la diferiți timpi de reacție  
*BFS-NaOH și BFS-KOH = Biodiesel obținut din ulei FS cu o cantitate de 0,50% hidroxid de sodiu, respectiv hidroxid de potasiu; BFSU-NaOH și BFSU-KOH = biodiesel obținut din ulei FSU cu o cantitate de 0,75% hidroxid de sodiu, respectiv hidroxid de potasiu; BFSU'-NaOH și BFSU'-KOH = biodiesel obținut din ulei FSU' cu o cantitate de 1% de hidroxid de sodiu, respectiv hidroxid de potasiu; în toate cele trei cazuri s-a folosit un raport molar de ulei:metanol de 1:6 și temperatura de reacție a fost de 55°C*



**Fig.II.12.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui obținut la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de catalizator de 0,5% și la diferite rapoarte molare



**Fig.II.13.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de catalizator (Cc)

#### II.2.1.1.5. Concluzii

Randamentele cele mai mari se obțin în următoarele condiții, considerate ca optime:

- Temperatură de reacție de 55°C
- Timp de reacție de 45 de minute
- Raport molar ulei:metanol de 1:6

Necesarul de catalizator depinde de aciditatea inițială a uleiului și trebuie determinat experimental pentru fiecare ulei. Nu se pot diferenția activitățile celor doi catalizatori utilizați NaOH și KOH.

#### **II.2.1.2. Obținerea biodieselului din ulei de palmier, soia sau floarea soarelui**

Uleiul de palmier (P), uleiul de soia (S) și uleiul de floarea soarelui (F) au fost supuse transesterificării cu metanol în prezență de catalizator. Uleiul de floarea soarelui a avut aciditatea mai mare decât cel folosit anterior (0,25 mg KOH/g). Deoarece s-a constatat că activitatea hidroxidului de sodiu și a hidroxidului de potasiu sunt similare, în acest studiu s-a folosit doar un singur tip de catalizator și anume hidroxidul de potasiu.

Tabelele II.12 – II.14. prezintă condițiile de reacție și randamentele obținute la transesterificarea celor trei tipuri de ulei.

**Tabel II.12.** Biodiesel din ulei de palmier în prezență de KOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|---------------|
| P1    | 30         | 55               | 0,50                      | 50,8          |
| P2    | 45         | 55               | 0,50                      | 96,4          |
| P3    | 60         | 55               | 0,50                      | 93,9          |
| P4    | 75         | 55               | 0,50                      | 91,0          |
| P5    | 90         | 55               | 0,50                      | 88,0          |
| P6    | 105        | 55               | 0,50                      | 83,8          |
| P7    | 120        | 55               | 0,50                      | 81,9          |
| CP1   | 45         | 55               | 0,25                      | -             |
| CP2   | 45         | 55               | 0,50                      | 96,4          |
| CP3   | 45         | 55               | 0,75                      | 83,5          |
| CP4   | 45         | 55               | 1,00                      | 81,2          |
| TP1   | 45         | 45               | 0,50                      | 87            |
| TP2   | 45         | 50               | 0,50                      | 92,5          |
| TP3   | 45         | 55               | 0,50                      | 96,4          |
| TP4   | 45         | 60               | 0,50                      | 96,3          |

**Tabel II.13.** Biodiesel din ulei de soia în prezență de KOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|---------------|
| S1    | 30         | 55               | 0,50                      | 72,0          |
| S2    | 45         | 55               | 0,50                      | 98,2          |
| S3    | 60         | 55               | 0,50                      | 96,5          |
| S4    | 75         | 55               | 0,50                      | 94,7          |
| S5    | 90         | 55               | 0,50                      | 91,2          |
| S6    | 105        | 55               | 0,50                      | 87,0          |
| S7    | 120        | 55               | 0,50                      | 85,0          |
| CS1   | 45         | 55               | 0,25                      | 60,8          |
| CS2   | 45         | 55               | 0,50                      | 98,2          |
| CS3   | 45         | 55               | 0,75                      | 91,3          |
| CS4   | 45         | 55               | 1,00                      | 87,9          |
| TS1   | 45         | 45               | 0,50                      | 90,2          |
| TS2   | 45         | 50               | 0,50                      | 96,5          |
| TS3   | 45         | 55               | 0,50                      | 98,2          |
| TS4   | 45         | 60               | 0,50                      | 98,1          |

**Tabel II.14.** Biodiesel din ulei de floarea soarelui în prezență de KOH și un raport molar ulei: metanol de 1:6

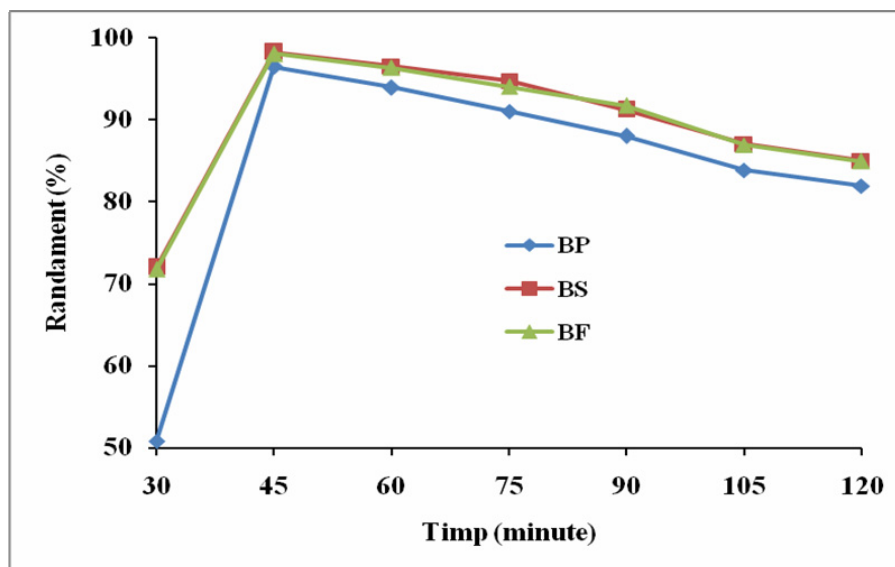
| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|---------------|
| F1    | 30         | 55               | 0,50                      | 71,7          |
| F2    | 45         | 55               | 0,50                      | 98,0          |
| F3    | 60         | 55               | 0,50                      | 96,3          |
| F4    | 75         | 55               | 0,50                      | 94,0          |
| F5    | 90         | 55               | 0,50                      | 91,7          |
| F6    | 105        | 55               | 0,50                      | 86,9          |
| F7    | 120        | 55               | 0,50                      | 84,9          |
| CF1   | 45         | 55               | 0,25                      | 60,0          |
| CF2   | 45         | 55               | 0,50                      | 98,0          |
| CF3   | 45         | 55               | 0,75                      | 94,1          |
| CF4   | 45         | 55               | 1,00                      | 89,2          |
| TF1   | 45         | 45               | 0,50                      | 89,0          |
| TF2   | 45         | 50               | 0,50                      | 94,5          |
| TF3   | 45         | 55               | 0,50                      | 98,0          |
| TF4   | 45         | 60               | 0,50                      | 98,0          |

#### II.2.1.2.1. Influența timpului de reacție

Randamente optime pentru biodieselul din ulei de palmier, soia, și floarea soarelui au fost obținute la un timp de reacție de 45 de minute (Fig.II.14.). Putem observa că, pentru un timp de reacție mai mic de 45 de minute, randamentele au fost mai mici, din cauza transesterificării incomplete. Dacă timpul de reacție a fost mai mare de 45 de minute, randamentul a scăzut de asemenea. Acest lucru poate fi explicat printr-o posibilă mărire a ponderii reacției inverse. Randamentele obținute pentru biodieselul din ulei de soia au fost similare cu valorile obținute pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui, și ușor mai ridicate decât cele pentru biodieselul din ulei de palmier [220]. Acest lucru se explică prin faptul că uleiul de soia și cel de floarea soarelui au structura și compoziția asemănătoare și diferite de cea a uleiului de palmier.

Deci, timpul de reacție optim este de 45 de minute, indiferent de uleiul care a fost folosit ca și materie primă.





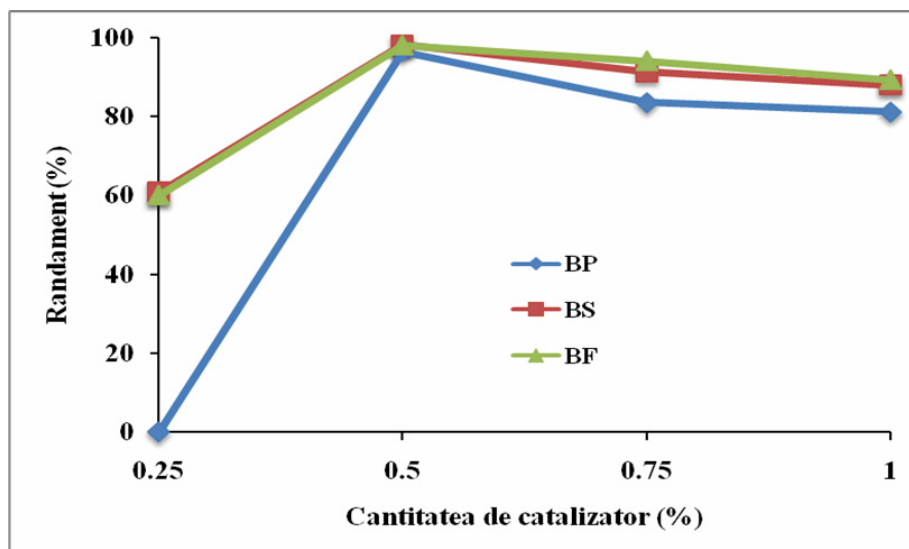
**Fig.II.14.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de palmier, soia și floarea soarelui la o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu  
 BP = Biodiesel din ulei de palmier; BS = biodiesel din ulei de soia; BF = biodiesel din ulei de floarea soarelui

#### II.2.1.2.2. Influența cantității de catalizator

Așa cum rezultă din Fig.II.15., în cazul biodieselului din ulei de palmier o cantitate de catalizator de 0,25% a fost insuficientă, astfel în urma reacției de transesterificare s-a obținut un gel. Având în vedere că la sfârșitul reacției nu s-a remarcat o separare netă a fazelor ca și în celelalte cazuri, putem spune că reacția nu a avut loc sau a avut un randament mai mic care nu a putut fi apreciat cantitativ. Deoarece ulei de palmier este solid la temperatura camerei, presupunem că gelul rezultat în urma reacției este un amestec de esteri metilici ai acizilor grași, monogliceride, digliceride și trigliceride (ulei) nereacționate.

Pentru aceeași cantitate de catalizator, biodieselul din ulei de soia și de floarea soarelui prezintă un randament în esteri metilici ai acizilor grași de aproximativ 60%. Aceste rezultate pot fi explicate prin faptul că aciditatea uleiului de palmier (0,4 mg KOH/g) este mai mare decât cea a uleiului de soia și a celui de floarea soarelui (0,2 mg KOH/g, respectiv 0,25 mg KOH/g) [220-221].

Cele mai bune randamente pentru toate tipurile de biodiesel au fost obținute cu o cantitate de catalizator de 0,5%. În toate cazurile, creșterea cantității de catalizator peste această valoare optimă a dus la scăderea randamentului în esteri metilici ai acizilor grași, din cauza formării săpunurilor care interferează în procesul de separare a fazelor. Randamentele obținute pentru biodieselul din ulei de soia și cel din ulei de floarea soarelui au fost mai mari decât valorile pentru biodieselul din ulei de palmier.



**Fig.II.15.** Influența cantității de hidroxid de potasiu asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de palmier, soia și floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, la o temperatură de 55°C și un raport molar ulei:metanol de 1:6  
 BP = Biodiesel din ulei de palmier; BS = biodiesel din ulei de soia; BF = biodiesel din ulei de floarea soarelui

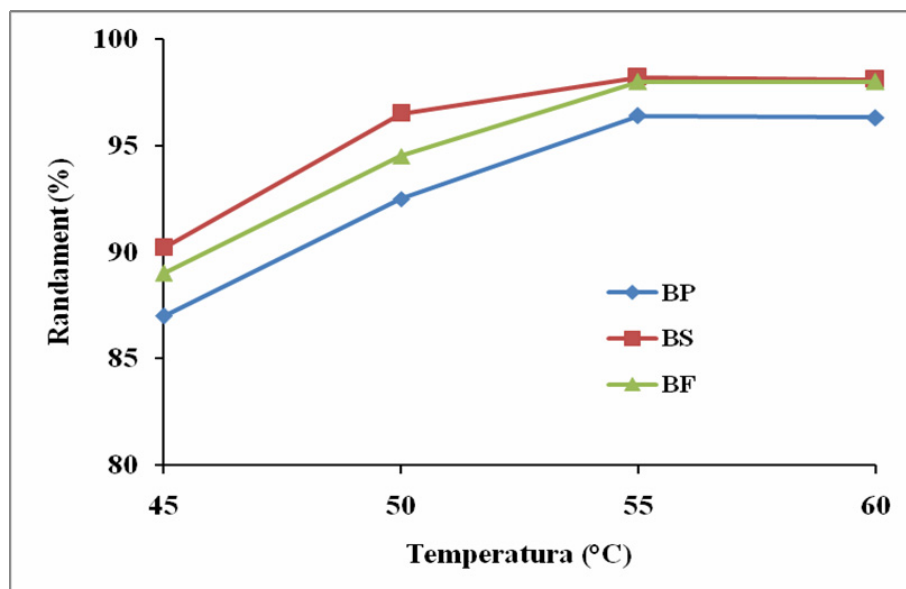
### II.2.1.2.3. Influența temperaturii

Temperatura de reacție este, de asemenea, unul dintre parametrii care au un rol important în reacția de transesterificare a trigliceridelor din uleiurile vegetale.

Biodieselul obținut la temperaturi între 55°C și 60°C, prezintă randamente în esteri metilici ai acizilor grași mai mari decât biodieselul sintetizat la temperaturi mai mici (Fig.II.16).

La aceeași temperatură de reacție, biodieselul din ulei de palmier prezintă valori ale randamentelor mai mici în comparație cu celelalte două. Acest lucru este explicabil deoarece uleiul de palmier este solid la temperatura camerei, având o vâscozitate mai mare în comparație cu celelalte două uleiuri. O vâscozitate mare duce la o amestecare a fazelor mai puțin eficientă, astfel, reacția de transesterificare decurge mai lent [220-222].

Având în vedere că randamentele în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din toate cele trei tipuri de uleiuri vegetale la o temperatură de 55°C au fost similare cu cele obținute la o temperatură de 60°C și ținând cont de aspectul economic, s-a stabilit că temperatura de reacție optimă este temperatura de 55°C. Din punct de vedere economic o temperatură de 55°C este mai rentabilă decât o temperatură de 60°C deoarece este mai mică, iar pentru asigurarea ei se consumă mai puțină energie. Un consum de energie mai mic, duce la costuri de producție mai avantajoase.



**Fig.II.16.** Influența temperaturii de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de palmier, soia și floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, un raport molar ulei:metanol de 1:6, o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu  
*BP = Biodiesel din ulei de palmier; BS = biodiesel din ulei de soia; BF = biodiesel din ulei de floarea soarelui*

#### II.2.1.2.4. Concluzii

Uleiul de palmier, de soia și de floarea soarelui au fost transesterificate obținându-se randamente bune.

Pentru toate cele trei uleiuri, timpul de reacție optim a fost de 45 de minute, temperatura de reacție optimă a fost de 55°C, iar cantitatea de hidroxid de potasiu optimă a fost de 0,5%.

Deși uleiul din floarea soarelui utilizat în acest studiu a avut aciditatea puțin mai mare decât uleiul de floarea soarelui utilizat în studiul anterior, randamentele în esteri metilici ai acizilor grași sunt similare.

#### **II.2.1.3. Obținerea biodieselului din uleiuri de friptură uzate**

Cele trei tipuri de uleiuri de friptură uzate U1, U2 și U3 au fost supuse transesterificării cu metanol în prezență de hidroxid de potasiu. S-a studiat influența timpului de reacție, a temperaturii, a cantității de catalizator, a raportului molar și a tipului de alcool asupra reacției de transesterificare. Condițiile de reacție și randamentele obținute sunt prezentate în tabelele II.15 – II.19. În cazul etanolizei uleiului de friptură U3 s-au obținut doar geluri.

**Tabel II.15.** Biodiesel obținut prin metanoliza uleiului de friptură U1 în prezență de KOH

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| U1M1  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 79,2          |
| U1M2  | 30         | 40               | 1,00                      | 1:6          | -             |
| U1M3  | 35         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 42,0          |
| U1M4  | 40         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 69,9          |
| U1M5  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 79,2          |
| U1M6  | 50         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 79,2          |
| U1M7  | 55         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 79,0          |
| U1M8  | 75         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 76,8          |
| U1M9  | 45         | 40               | 0,50                      | 1:6          | 25,1          |
| U1M10 | 45         | 40               | 0,60                      | 1:6          | 35,2          |
| U1M11 | 45         | 40               | 0,80                      | 1:6          | 54,6          |
| U1M12 | 45         | 40               | 1,25                      | 1:6          | 76,7          |
| U1M13 | 45         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 80,0          |
| U1M14 | 45         | 40               | 1,00                      | 1:12         | 82,0          |
| U1M15 | 45         | 60               | 1,00                      | 1:6          | -             |
| U1M16 | 45         | 50               | 1,00                      | 1:6          | -             |
| U1M17 | 45         | 45               | 1,00                      | 1:6          | 79,2          |
| U1M18 | 45         | 30               | 1,00                      | 1:6          | -             |

**Tabel II.16.** Biodiesel obținut prin etanoliza uleiului de friptură U1 în prezență de KOH

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| U1E1  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 53,7          |
| U1E2  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 67,0          |
| U1E3  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:12         | 65,0          |
| U1E4  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 58,2          |
| U1E5  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 75,9          |
| U1E6  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:12         | 75,8          |
| U1E7  | 60         | 40               | 0,50                      | 1:9          | 25,1          |
| U1E8  | 60         | 40               | 0,60                      | 1:9          | 33,5          |
| U1E9  | 60         | 40               | 0,80                      | 1:9          | 53,8          |
| U1E10 | 60         | 40               | 1,25                      | 1:9          | 73,00         |
| U1E11 | 60         | 30               | 1,00                      | 1:9          | -             |
| U1E12 | 60         | 45               | 1,00                      | 1:9          | 74,8          |
| U1E13 | 60         | 50               | 1,00                      | 1:9          | -             |
| U1E14 | 50         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 70,1          |
| U1E15 | 55         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 73,3          |
| U1E16 | 75         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 74,9          |
| U1E17 | 90         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 73,3          |

**Tabel II.17.** Biodiesel obținut prin metanoliza uleiului de friptură U2 în prezență de KOH

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| U2M1  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 97,0          |
| U2M2  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 97,1          |
| U2M3  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:12         | 97,3          |
| U2M4  | 45         | 40               | 0,50                      | 1:6          | 30,9          |
| U2M5  | 45         | 40               | 0,60                      | 1:6          | 40,7          |
| U2M6  | 45         | 40               | 0,80                      | 1:6          | 68,7          |
| U2M7  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:6          | 94,8          |
| U2M8  | 30         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 50,1          |
| U2M9  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 95,2          |
| U2M10 | 75         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 94,1          |
| U2M11 | 90         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 91,0          |
| U2M12 | 45         | 30               | 1,00                      | 1:6          | -             |
| U2M13 | 45         | 45               | 1,00                      | 1:6          | 97,1          |
| U2M14 | 45         | 50               | 1,00                      | 1:6          | -             |
| U2M15 | 45         | 60               | 1,00                      | 1:6          | -             |

**Tabel II.18.** Biodiesel obținut prin etanoliza uleiului de friptură U2 în prezență de KOH

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| U2E1  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 95,0          |
| U2E2  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:12         | 95,2          |
| U2E3  | 60         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 75,0          |
| U2E4  | 60         | 40               | 0,5                       | 1:9          | 25,8          |
| U2E5  | 60         | 40               | 0,6                       | 1:9          | 38,7          |
| U2E6  | 60         | 40               | 0,8                       | 1:9          | 63,8          |
| U2E7  | 60         | 40               | 1,25                      | 1:9          | 92,8          |
| U2E8  | 30         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 15,0          |
| U2E9  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 67,0          |
| U2E10 | 75         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 94,1          |
| U2E11 | 90         | 40               | 1,00                      | 1:9          | 92,1          |
| U2E12 | 60         | 45               | 1,00                      | 1:9          | 94,9          |
| U2E13 | 60         | 30               | 1,00                      | 1:9          | -             |
| U2E14 | 60         | 50               | 1,00                      | 1:9          | -             |

**Tabel II.19.** Biodiesel obținut prin metanoliza uleiului de friptură U3 în prezență de KOH

| Proba | Timp (min) | Temperatura (°C) | Cantitate catalizator (%) | Raport molar | Randament (%) |
|-------|------------|------------------|---------------------------|--------------|---------------|
| U3M1  | 45         | 40               | 1,00                      | 1:6          | 41,0          |
| U3M2  | 45         | 40               | 2,00                      | 1:6          | 62,0          |
| U3M3  | 45         | 40               | 1,75                      | 1:6          | 63,9          |
| U3M4  | 45         | 40               | 1,50                      | 1:6          | 66,5          |
| U3M5  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:6          | 68,0          |
| U3M6  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:9          | 72,6          |
| U3M7  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:12         | 73,0          |
| U3M8  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:6,5        | 72,5          |
| U3M9  | 45         | 40               | 1,25                      | 1:7,5        | 72,5          |
| U3M10 | 30         | 40               | 1,25                      | 1:6,5        | -             |
| U3M11 | 60         | 40               | 1,25                      | 1:6,5        | 71,0          |
| U3M12 | 75         | 40               | 1,25                      | 1:6,5        | 70,1          |
| U3M13 | 90         | 40               | 1,25                      | 1:6,5        | 70,0          |
| U3M14 | 45         | 30               | 1,25                      | 1:6,5        | -             |
| U3M15 | 45         | 45               | 1,25                      | 1:6,5        | 72,5          |
| U3M16 | 45         | 50               | 1,25                      | 1:6,5        | -             |
| U3M17 | 45         | 60               | 1,25                      | 1:6,5        | -             |

#### II.2.1.3.1. Influența timpului de reacție

Timpul de reacție are o influență majoră asupra randamentului reacției de transesterificare a uleiurilor de friptură. Fig.II.17. prezintă comparativ randamentele în biodiesel din uleiurile de friptură U1, U2 și U3.

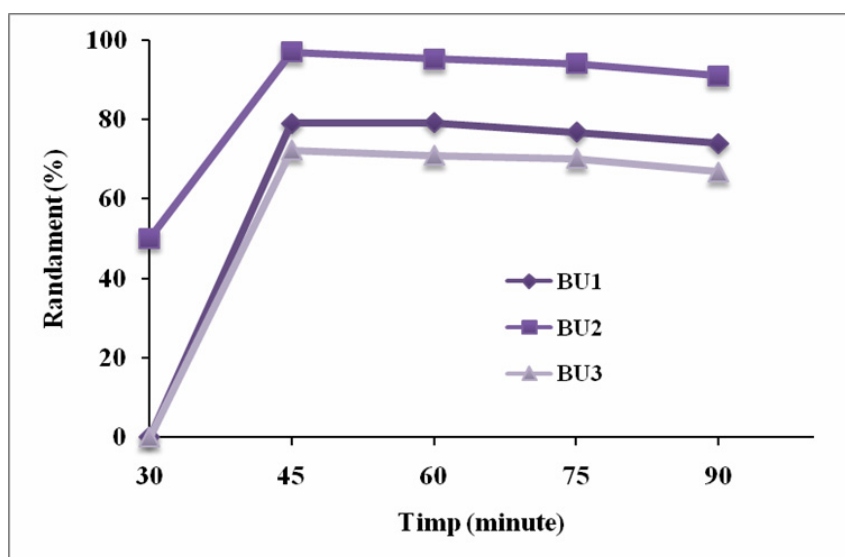
În cazul uleiurilor U1 și U2, un timp de reacție de 30 de minute este insuficient pentru a definitiva reacția de transesterificare, astfel la finalul reacției nu se observă o separare a fazelor (ester-glicerină), obținându-se geluri. Aceste geluri, cum am spus și în cazul uleiului de palmier, sunt probabil formate din esteri ai acizilor grași, mono-, di- și trigliceride nereacționate. În aceste condiții nu este posibilă o apreciere corectă a randamentului de reacție și din acest motiv, randamentul în aceste cazuri este estimat ca fiind nul.

Pentru același timp de reacție, în cazul uleiului U2 se obține un randament de aproximativ 50%. Timpul optim de reacție este de 45 de minute pentru toate cele trei uleiuri.

Așa cum se vede în Fig.II.17., timpi de reacție mai mari decât timpul optim duc la o scădere ușoară a randamentului de reacție. De asemenea, se poate observa

că biodieselul din uleiul de friptură U3 prezintă randamentele cele mai mici în comparație cu biodieselul obținut din celelalte două tipuri de ulei de friptură.

Randamentele cele mai bune sunt înregistrate în cazul biodieselului din uleiul de friptură U2, iar în cazul biodieselului din uleiul de friptură U1 se obțin randamente intermediare, dar mai apropiate ca valori de cele ale biodieselului din uleiul de friptură U3. Acest lucru este de așteptat având în vedere că cele două uleiuri de friptură U1 și U3 conțin mai multe impurități (resturi de produse alimentare) decât uleiul U1.



**Fig.II.17.** Influența timpului de reacție asupra randamentului în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din uleiurile de friptură U1, U2 și U3

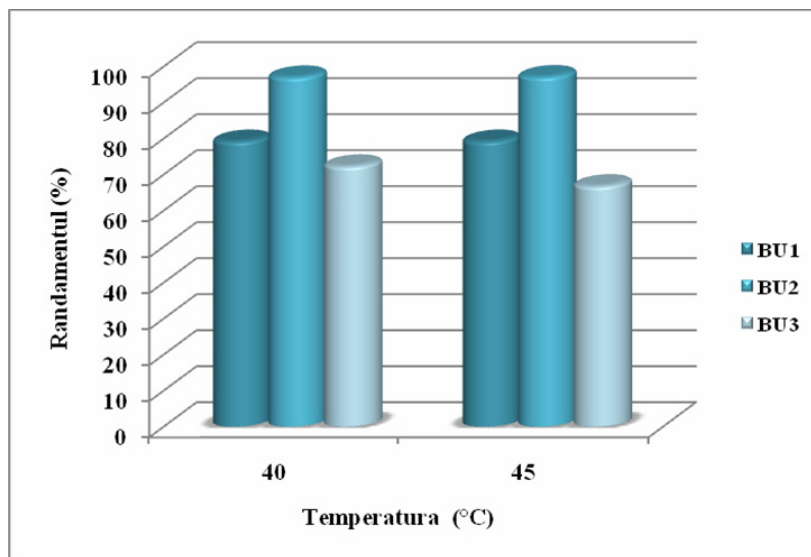
*BU1 și BU2 = biodiesel din uleiul U1, respectiv biodiesel din uleiul U2 obținut la un raport molar ulei:metanol de 1:6 și o cantitate de hidroxid de potasiu de 1%, BU3 = biodiesel din uleiul U3 obținut la un raport molar ulei:metanol de 1:6,5, o cantitate de hidroxid de potasiu de 1,25%; toate probele au fost obținute la o temperatură de 40°C.*

#### II.2.1.3.2. Influența temperaturii

La fel ca și timpul de reacție, temperatura de reacție are o influență semnificativă asupra randamentului de biodiesel obținut în urma transesterificării uleiurilor de friptură. În toate cele trei cazuri la o temperatură de 30°C, rezultă geluri. Din motivele pe care le-am explicat și mai sus, randamentele au fost approximate la zero. Având în vedere faptul că uleiurile de friptură au o vâscozitate ridicată la această temperatură, este de așteptat ca reacția să fie incompletă, deoarece amestecarea fazelor se realizează mai greu la o vâscozitate mai ridicată.

Temperaturile optime de obținere a biodieselului din uleiurile de friptură sunt cuprinse între 40 și 45°C (Fig.II.18.). La temperaturi mai mari decât temperaturile optime se obțin geluri - săpunuri. Acest lucru este explicabil deoarece reacția de transesterificare are loc în sistem semi-deschis, iar ridicarea temperaturii atrage după sine evaporarea alcoolului din sistemul de reacție. Este bine cunoscut faptul că

săpunurile sunt săruri de sodiu sau de potasiu ale acizilor grași și se formează prin reacția dintre o grăsime și hidroxizii respectivelor metale.



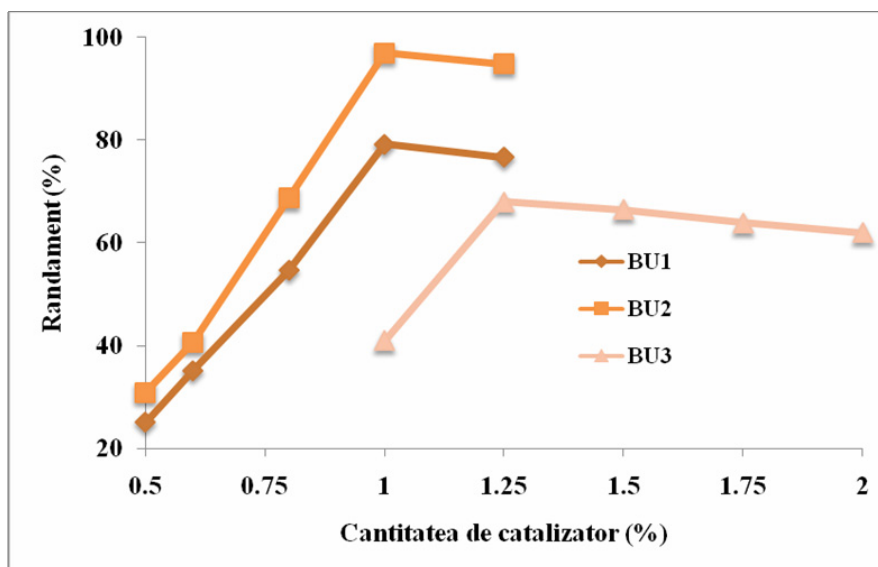
**Fig.II.18.** Influența temperaturii de reacție asupra randamentului în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din uleiurile de friptură U1, U2 și U3  
 BU1 și BU2 = biodiesel din uleiul U1, respectiv biodiesel din uleiul U2 obținut la un timp de reacție de 45 de minute, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și o cantitate de 1% hidroxid de potasiu; BU3 = biodiesel din uleiul U3 obținut la un timp de reacție de 45 de minute, un raport molar ulei:metanol de 1:6,5 și o cantitate de 1,25% hidroxid de potasiu

Dacă facem o comparație între randamentele biodieselului obținut din cele trei tipuri de uleiuri de friptură se constată că biodieselul din uleiul de friptură U2 prezintă cele mai mari randamente în esteri metilici ai acizilor grași, iar biodieselul din uleiul de friptură U3 prezintă cele mai mici randamente. O remarcă importantă ar fi că randamentul în esteri metilici ai acizilor grași scade cu creșterea gradului de impuritate și a indicelui de aciditate al uleiurilor de friptură.

#### II.2.1.3.3. Influența cantității de catalizator

Cantitatea de catalizator reprezintă unul dintre cei mai importanți parametri care afectează randamentul reacției de transesterificare a uleiurilor de friptură. O cantitate de catalizator insuficientă are ca și rezultat o reacție de transesterificare incompletă. Așa cum se poate vedea în Fig.II.19., randamentul în esteri metilici ai acizilor grași crește odată cu creșterea cantității de catalizator până când atinge un maxim, apoi începe să scadă ușor. Acest randament maxim se atinge atunci când în reacție se folosește o cantitate optimă de catalizator.





**Fig.II.19.** Influența cantității de catalizator asupra randamentului în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din ulei de friptură U1, U2 și U3

*BU1 = biodiesel din uleiul U1, BU2 = biodiesel din uleiul U2 și BU3 = biodiesel din uleiul U3 obținut un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 40°C un raport molar ulei:metanol de 1:6.*

Cantitatea optimă de catalizator în cazul biodieselului obținut din uleiurile de friptură U1 și U2 este de 1% KOH, pe când în cazul uleiului de friptură U3 valoarea optimă a cantității de catalizator este de 1,25%. Era de așteptat ca uleiul de friptură U3 să necesite o cantitate mai mare de catalizator, având în vedere că acest ulei are o aciditate mult mai mare în comparație cu aciditatea celorlalte două uleiuri de friptură utilizate [223].

Dacă pentru cantități de catalizator mai mici decât cantitatea de catalizator optimă, randamentele în esteri metilici ai acizilor grași scad deoarece reacția este incompletă, pentru cantități de catalizator mai mari decât cantitatea optimă de catalizator randamentele scad de asemenea, deoarece în aceste condiții este favorizată reacția secundară de obținere a săpunurilor. Săpunurile formate în mediul de reacție produc efectul de spumare, efect care intervine în separarea celor două faze rezultate din reacție și cauzează scăderea randamentului.

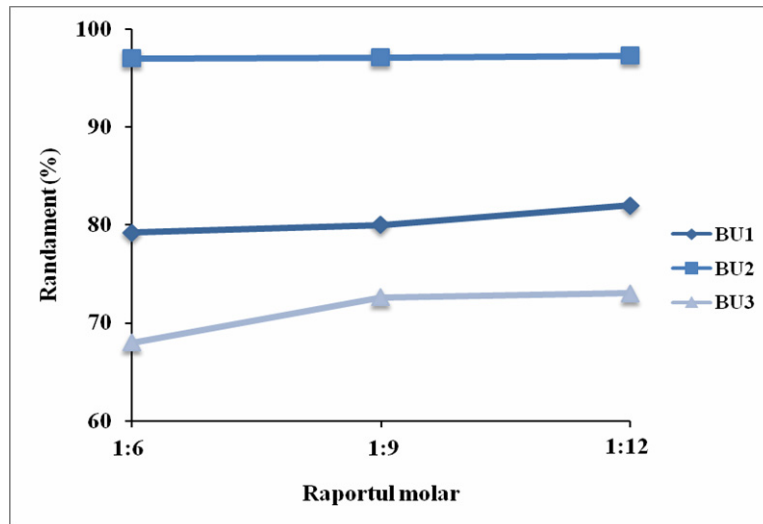
#### II.2.1.3.4. Influența raportului molar ulei:alcool

Trebuie remarcat că odată cu creșterea raportului molar ulei:metanol, randamentul în esteri metilici ai acizilor grași prezintă o ușoară creștere (Fig.II.20.).

Și de această dată se observă că cele mai mari randamente în esteri metilici ai acizilor grași le prezintă biodieselul din uleiul de friptură U2, iar randamentele cele mai mici sunt atribuite biodieselului obținut din uleiul de friptură U3.

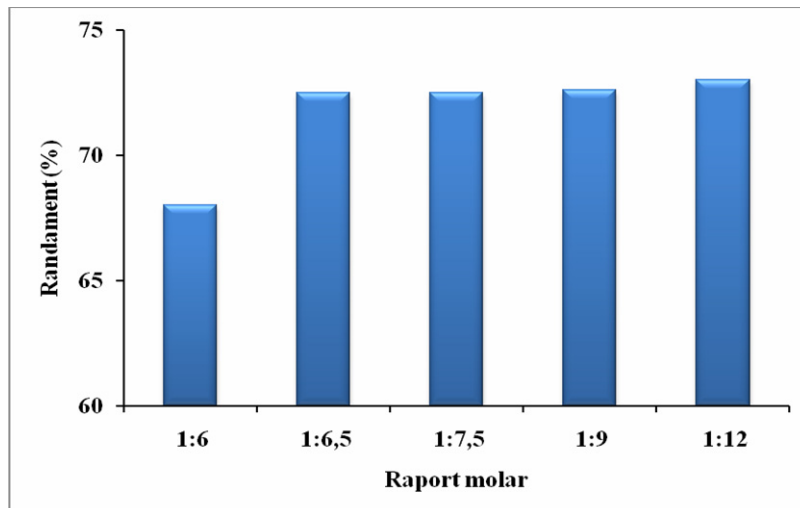
Făcând un compromis între practic și economic și ținând cont de faptul că nu apar diferențe evidente între cele trei rapoarte molare, s-a stabilit ca raportul molar

ulei:metanol de 1:6 să fie considerat raportul molar optim pentru biodieselul obținut din uleiul de friptură U1 și U2.



**Fig.II.20.** Influența raportului molar asupra randamentului în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din ulei de friptură U1, U2 și U3

*BU1 și BU2= biodiesel obținut din uleiul U1, respectiv biodiesel din uleiul U2 folosind o cantitate de 1% de hidroxid de potasiu; BU3 = biodiesel obținut din uleiul U3 folosind o cantitate de 1,25% de hidroxid de potasiu; la un timp de reacție de 45 de minute și o temperatură de 40°C.*



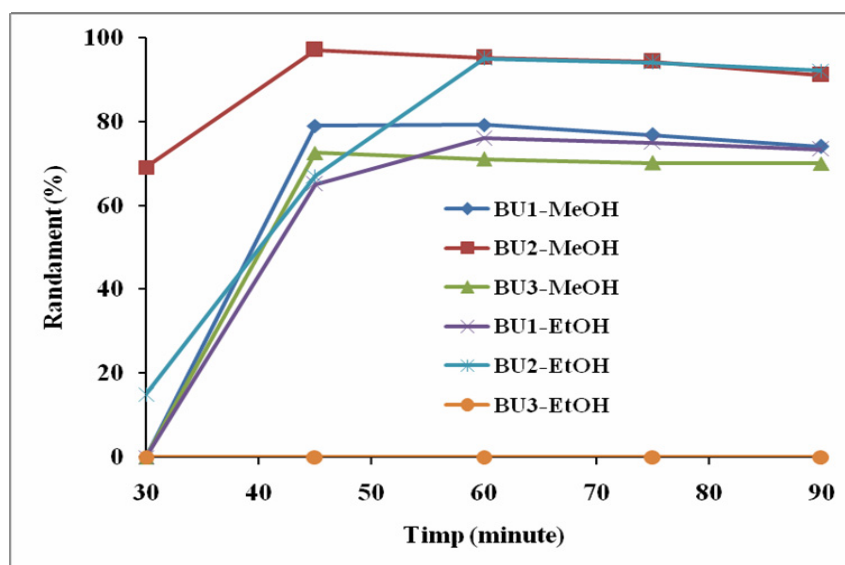
**Fig.II.21.** Influența raportului molar asupra randamentului în esteri metilici ai acizilor grași obținuți din ulei de friptură U3 la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 40°C și o cantitate de 1,25% de hidroxid de potasiu

În cazul uleiului de friptură U3, folosirea unui raport molar ulei:metanol de 1:6, prezintă un randament mai mic decât în celelalte cazuri (Fig.II.21.). Deoarece nu există mari diferențe între randamentele de biodiesel obținut la rapoartele molare de 1:6,5; 1:7,5; 1:9 și 1:12, se consideră raportul molar ulei:metanol de 1:6,5 ca fiind optim.

#### II.2.1.3.5. Influența tipului de alcool

Tipul alcoolului are o influență majoră atât asupra reacției de transesterificare cât și asupra altor parametri ai sistemului de reacție. Dacă facem o comparație între metanol și etanol, putem spune că reacția de transesterificare a uleiurilor de friptură prezintă randamente mai mari în esteri metilici ai acizilor grași decât în esteri etilici.

Pentru a obține un randament bun în cazul folosirii metanolului drept alcool sunt necesare doar 45 de minute, în schimb dacă se utilizează etanolul sunt necesare 60 de minute (Fig.II.22.).



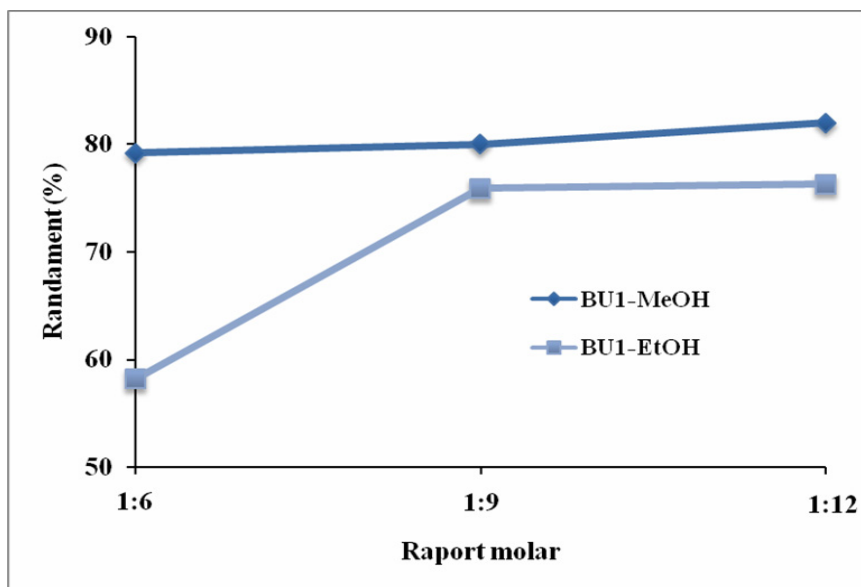
**Fig.II.22.** Influența tipului de alcool asupra randamentului de obținere a biodieselului din uleiurile de friptură U1, U2 și U3 la diferiți timpi de reacție  
 BU1-MeOH și BU2-MeOH = biodiesel din uleiul U1, respectiv U2 în prezența de metanol obținut la un raport molar ulei:metanol de 1:6 și o cantitate de 1% hidroxid de potasiu;  
 BU3-MeOH = biodiesel din uleiul U3 în prezența de metanol obținut la un raport molar ulei:metanol de 1:6,5 și o cantitate de 1,25% hidroxid de potasiu;  
 BU1-EtOH și BU2-EtOH = biodiesel din uleiul U1, respectiv U2 în prezența de etanol obținut la un raport molar ulei:etanol de 1:9, o cantitate de 1,00% hidroxid de potasiu;  
 BU3-EtOH = biodiesel din uleiul U3; temperatură a fost de 40°C pentru toate probele

Cazul uleiului U3 este mai special în comparație cu celelalte două, deoarece folosirea etanolului în reacția de transesterificare a acestui ulei are ca rezultat obținerea unor geluri (nu are loc separarea celor două fazelor). Astfel este

imposibilă calcularea unui randament de reacție, din acest motiv, ca și în celelalte cazuri în care s-au obținut geluri, randamentul va fi estimat ca fiind nul. Având în vedere că uleiul de friptură U3 are un conținut mare de acizi grași liberi și de impurități, putem afirma că etanolul este mai puțin eficient în transesterificarea acestor tipuri de uleiuri. În cazul uleiului de friptură U1, randamentele de biodiesel sunt mai mari decât cele obținute în cazul uleiului de friptură U3 și mai mici decât cele obținute pentru uleiul de friptură U2.

Tipul alcoolului influențează raportul molar olei:alcool. Conform datelor experimentale atunci când în reacție se folosește etanol pentru a atinge conversii bune în esteri etilici ai acizilor grași este necesar un raport molar minim de 1:9, iar dacă se folosește metanol se ating conversii bune și la un raport molar de 1:6 (Fig.II.23.).

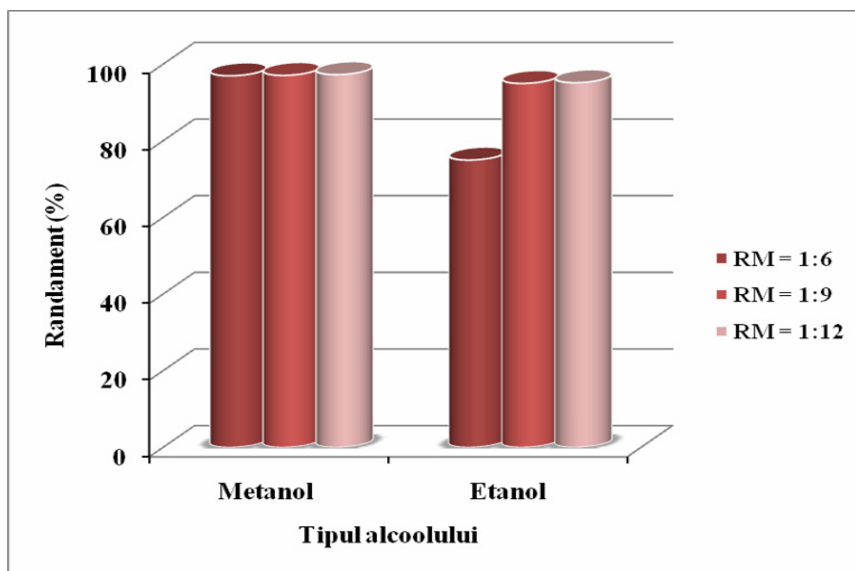
Comparând valorile randamentelor în esteri metilici ai acizilor grași obținute la rapoartele molare de 1:6, 1:9 și 1:12 nu se remarcă diferențe mari ale valorilor acestor randamente. În schimb, atunci când în reacție se folosește etanol se observă o creștere netă a randamentului în esteri etilici ai acizilor grași odată cu creșterea raportului molar. Această creștere este evidentă până în jurul valorii de 1:9, după care ea este mai puțin semnificativă.



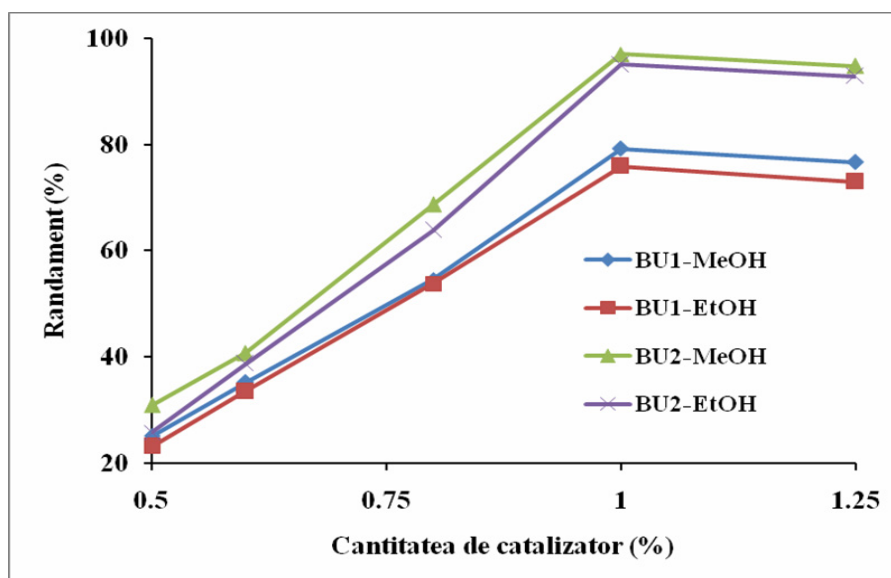
**Fig.II.23.** Influența tipului de alcool asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de friptură U1 la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 40°C, o cantitate de 1% hidroxid de potasiu și diferite rapoarte molare olei:alcool  
*BU1-MeOH = biodiesel din uleiul U1 în prezența de metanol, BU1-EtOH = biodiesel din uleiul U1 în prezența de etanol*

Cele două tipuri de alcool au un comportament similar cu cel exercitat în cazul obținerii biodieselului din uleiul de friptură U1 (Fig.II.24.).

Tipul alcoolului nu a influențat cantitatea de catalizator (Fig.II.25.).



**Fig.II.24.** Influența tipului de alcool asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de friptură U2 la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 40°C, o cantitate de 1% hidroxid de potasiu și la diferite rapoarte molare ulei:alcool (RM)



**Fig.II.25.** Influența tipului de alcool asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de friptură U1 și U2 cu diferite cantități de hidroxid de potasiu  
 BU1-MeOH și BU2-MeOH = biodiesel din uleiul U1, respectiv U2 obținut la un raport molar ulei:metanol de 1:6; BU1-EtOH și BU2-EtOH = biodiesel din uleiul U1, respectiv U2 obținut la un raport molar ulei:etanol de 1:9; toate probele au fost obținute la un timp de reacție de 45 de minute și o temperatură de reacție de 40°C

În cazul biodieselului din uleiul de friptură U2 se obțin randamente mai mari decât în cazul celui din uleiul de friptură U1, deoarece uleiul de friptură U2 este mai puțin impur și are o aciditate mai mică decât uleiul de friptură U1.

#### II.2.1.3.6. Concluzii

Cele trei tipuri de uleiuri de friptură au fost transesterificate obținându-se randamente satisfăcătoare.

Pentru toate cele trei uleiuri folosite, temperatura de reacție optimă a fost de 40°C, iar timpul de reacție optim a fost de 45 de minute atunci când în reacție s-a folosit metanol și de 60 de minute atunci când s-a folosit etanol.

În cazul uleiurilor de friptură U1 și U2, cantitatea de hidroxid de potasiu optimă a fost de 1%, iar raportul molar ulei:alcool optim a fost de 1:6 pentru metanol și respectiv de 1:9 pentru etanol.

Pentru uleiul de friptură U3 cantitatea de catalizator optimă este de 1,25%, iar raportul molar ulei:metanol optim este de 1:6,5. În cazul transesterificării uleiului de friptură U3 cu etanol se obțin geluri.

#### *II.2.2. Caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu*

Pentru a caracteriza biodieselul obținut s-au determinat: densitatea, vâscozitatea, indicii de aciditate (IA), punctul de inflamabilitate (PI), umiditatea (u), puterea calorică superioară (PCS), compoziția elementară, compoziția în esteri ai acizilor grași, structura, stabilitatea termică, comportamentul la temperaturi scăzute și indicii de refracție.

Valorile densității, vâscozității, indicelui de aciditate și punctului de inflamabilitate pentru biodieselul din cele patru tipuri ulei de floarea soarelui (F, FS, FSU și FSU'), din ulei de palmier, din ulei de soia precum și din cele trei tipuri de uleiuri de friptură (U1, U2 și U3) vor fi prezentate împreună tabelar (Tabelele II.20 – II.31.), iar apoi se va discuta despre fiecare proprietate. Având în vedere că hidroxidul de sodiu și hidroxidul de potasiu au activitate catalitică similară, iar rezultatele obținute la rapoartele molare ulei:metanol 1:6 și 1:8 sunt asemănătoare, în cazul uleiului de floarea soarelui proaspăt se vor prezenta doar datele experimentale pentru biodieselul obținut la rapoartele molare de 1:4 și 1:6, în prezență de hidroxid de sodiu, iar în cazul celor două uleiuri de floarea soarelui uzate se vor prezenta doar datele experimentale pentru biodieselul obținut în prezență de hidroxid de sodiu.

**Table II.20.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui (FS) în prezență de NaOH și un raport molar ulei:metanol de 1:4

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| 1     | 0,870                          | 3,68                             | 185     | 0,20          |
| 2     | 0,867                          | 3,61                             | 183     | 0,17          |
| 3     | 0,867                          | 3,61                             | 184     | 0,17          |
| 4     | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,17          |
| 5     | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,18          |
| 6     | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,11          |
| 7     | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 8     | 0,866                          | 3,57                             | 183     | 0,12          |
| 9     | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,20          |
| 10    | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 11    | 0,866                          | 3,56                             | 182     | 0,12          |
| 12    | 0,866                          | 3,57                             | 183     | 0,12          |
| 13    | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,18          |
| 14    | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 15    | 0,866                          | 3,57                             | 182     | 0,12          |
| 16    | 0,866                          | 3,57                             | 183     | 0,12          |
| 17    | 0,868                          | 3,64                             | 184     | 0,18          |
| 18    | 0,866                          | 3,57                             | 182     | 0,12          |
| 19    | 0,866                          | 3,57                             | 183     | 0,12          |
| 20    | 0,866                          | 3,58                             | 183     | 0,13          |
| 21    | 0,869                          | 3,65                             | 185     | 0,19          |
| 22    | 0,866                          | 3,58                             | 183     | 0,13          |
| 23    | 0,866                          | 3,58                             | 183     | 0,13          |
| 24    | 0,866                          | 3,59                             | 183     | 0,13          |
| 25    | 0,869                          | 3,65                             | 185     | 0,19          |
| 26    | 0,866                          | 3,58                             | 183     | 0,13          |
| 27    | 0,866                          | 3,59                             | 183     | 0,13          |
| 28    | 0,866                          | 3,59                             | 183     | 0,13          |

**Table II.21.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui (FS) în prezență de NaOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| 57    | 0,869                          | 3,66                             | 185     | 0,20          |
| 58    | 0,866                          | 3,59                             | 183     | 0,13          |
| 59    | 0,867                          | 3,59                             | 183     | 0,14          |
| 60    | 0,867                          | 3,61                             | 183     | 0,15          |
| 61    | 0,867                          | 3,61                             | 184     | 0,15          |
| 62    | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,10          |
| 63    | 0,865                          | 5,54                             | 182     | 0,10          |
| 64    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,11          |
| 65    | 0,867                          | 3,61                             | 184     | 0,15          |
| 66    | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,10          |
| 67    | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,10          |
| 68    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,11          |
| 69    | 0,867                          | 3,61                             | 184     | 0,16          |
| 70    | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,10          |
| 71    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,10          |
| 72    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,11          |
| 73    | 0,868                          | 3,62                             | 184     | 0,16          |
| 74    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,10          |
| 75    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,11          |
| 76    | 0,866                          | 3,56                             | 182     | 0,12          |
| 77    | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,18          |
| 78    | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 79    | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 80    | 0,866                          | 3,56                             | 182     | 0,12          |
| 81    | 0,868                          | 3,63                             | 184     | 0,18          |
| 82    | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| 83    | 0,866                          | 3,57                             | 182     | 0,12          |
| 84    | 0,866                          | 3,57                             | 182     | 0,12          |



**Tabel II.22.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui FSU în prezență de NaOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| FSU1  | 0,870                          | 3,69                             | 185     | 0,28          |
| FSU2  | 0,867                          | 3,63                             | 183     | 0,2           |
| FSU3  | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,1           |
| FSU4  | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,11          |
| FSU5  | 0,865                          | 3,58                             | 182     | 0,13          |
| FSU6  | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,1           |
| FSU7  | 0,867                          | 3,61                             | 183     | 0,17          |
| FSU8  | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| FSU9  | 0,865                          | 3,56                             | 182     | 0,11          |
| FSU10 | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,12          |
| FSU11 | 0,866                          | 3,58                             | 182     | 0,13          |
| FSU12 | 0,866                          | 3,58                             | 182     | 0,13          |

**Tabel II.23.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui FSU' în prezență de NaOH

| Proba  | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|--------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| FSU'2  | 0,870                          | 3,70                             | 185     | 0,28          |
| FSU'3  | 0,867                          | 3,63                             | 183     | 0,19          |
| FSU'4  | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,1           |
| FSU'5  | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,11          |
| FSU'6  | 0,865                          | 3,59                             | 182     | 0,13          |
| FSU'7  | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,1           |
| FSU'8  | 0,867                          | 3,62                             | 183     | 0,17          |
| FSU'9  | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,11          |
| FSU'10 | 0,865                          | 3,57                             | 182     | 0,11          |
| FSU'11 | 0,865                          | 3,58                             | 182     | 0,12          |
| FSU'12 | 0,866                          | 3,59                             | 182     | 0,13          |
| FSU'13 | 0,866                          | 3,59                             | 182     | 0,13          |

**Table II.24.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de palmier în prezență de KOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| P1    | 0,884                          | 4,58                             | 166     | 0,2           |
| P2    | 0,878                          | 4,47                             | 164     | 0,1           |
| P3    | 0,878                          | 4,47                             | 164     | 0,1           |
| P4    | 0,879                          | 4,49                             | 164     | 0,11          |
| P5    | 8,879                          | 4,49                             | 164     | 0,12          |
| P6    | 0,880                          | 4,49                             | 164     | 0,13          |
| P7    | 0,880                          | 4,50                             | 165     | 0,13          |
| CP2   | 0,878                          | 4,47                             | 164     | 0,1           |
| CP3   | 0,880                          | 4,49                             | 164     | 0,13          |
| CP4   | 0,880                          | 4,50                             | 165     | 0,13          |
| TP1   | 0,879                          | 4.49                             | 164     | 0,12          |
| TP2   | 0,878                          | 4,48                             | 164     | 0,11          |
| TP3   | 0.878                          | 4,47                             | 164     | 0,1           |
| TP4   | 0,878                          | 4.47                             | 164     | 0,1           |

**Table II.25.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de soia în prezență de KOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| S1    | 0,887                          | 3,69                             | 177     | 0,17          |
| S2    | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |
| S3    | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |
| S4    | 0,885                          | 3,64                             | 176     | 0,11          |
| S5    | 0,885                          | 3,65                             | 176     | 0,12          |
| S6    | 0,885                          | 3,65                             | 176     | 0,13          |
| S7    | 0,886                          | 3,66                             | 176     | 0,13          |
| CS1   | 0,889                          | 3.71                             | 178     | 0,2           |
| CS2   | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |
| CS3   | 0,885                          | 3,65                             | 176     | 0,12          |
| CS4   | 0,885                          | 3,65                             | 176     | 0,12          |
| TS1   | 0,885                          | 3,65                             | 176     | 0,12          |
| TS2   | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |
| TS3   | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |
| TS4   | 0,884                          | 3,64                             | 176     | 0,1           |

**Tabel II.26.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui în prezență de KOH și un raport molar ulei:metanol de 1:6

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| F1    | 0,867                          | 3,59                             | 183     | 0,17          |
| F2    | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,1           |
| F3    | 0.865                          | 3,54                             | 182     | 0,1           |
| F4    | 0.865                          | 3,54                             | 182     | 0,11          |
| F5    | 0.865                          | 3,55                             | 182     | 0,12          |
| F6    | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,13          |
| F7    | 0.865                          | 3,56                             | 182     | 0,13          |
| CF1   | 0,868                          | 3,61                             | 184     | 0,2           |
| CF2   | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,1           |
| CF3   | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,11          |
| CF4   | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,12          |
| TF1   | 0,865                          | 3,55                             | 182     | 0,12          |
| TF2   | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,11          |
| TF3   | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,1           |
| TF4   | 0,865                          | 3,54                             | 182     | 0,1           |

**Tabel II.27.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut prin metanoliza uleiului de friptură U1 în prezență de KOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| U1M1  | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |
| U1M3  | 0,874                          | 3,79                             | 162     | 0,23          |
| U1M4  | 0,870                          | 3,73                             | 160     | 0,15          |
| U1M5  | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |
| U1M6  | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |
| U1M7  | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |
| U1M8  | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,14          |
| U1M9  | 0,876                          | 3,82                             | 164     | 0,27          |
| U1M10 | 0,874                          | 3,80                             | 163     | 0,25          |
| U1M11 | 0,872                          | 3,76                             | 161     | 0,20          |
| U1M12 | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,14          |
| U1M13 | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |
| U1M14 | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,12          |
| U1M17 | 0,870                          | 3,71                             | 160     | 0,13          |

**Tabel II.28.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut prin etanoliza uleiului de friptură U1 în prezență de KOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| U1E1  | 0,869                          | 3,99                             | 159     | 0,20          |
| U1E2  | 0,868                          | 3,96                             | 158     | 0,16          |
| U1E3  | 0,868                          | 3,97                             | 158     | 0,17          |
| U1E4  | 0,869                          | 3,98                             | 158     | 0,18          |
| U1E5  | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,14          |
| U1E6  | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,14          |
| U1E7  | 0,873                          | 4,05                             | 161     | 0,27          |
| U1E8  | 0,872                          | 4,03                             | 160     | 0,25          |
| U1E9  | 0,870                          | 3,99                             | 159     | 0,20          |
| U1E10 | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,15          |
| U1E12 | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,13          |
| U1E14 | 0,868                          | 3,96                             | 158     | 0,15          |
| U1E15 | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,15          |
| U1E16 | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,14          |
| U1E17 | 0,868                          | 3,95                             | 158     | 0,15          |

**Tabel II.29.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut prin metanoliza uleiului de friptură U2 în prezență de KOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| U2M1  | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,08          |
| U2M2  | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,08          |
| U2M3  | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,08          |
| U2M4  | 0,874                          | 3,76                             | 165     | 0,26          |
| U2M5  | 0,873                          | 3,74                             | 164     | 0,23          |
| U2M6  | 0,870                          | 3,68                             | 163     | 0,16          |
| U2M7  | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,09          |
| U2M8  | 0,872                          | 3,72                             | 164     | 0,20          |
| U2M9  | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,09          |
| U2M10 | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,09          |
| U2M11 | 0,869                          | 3,64                             | 162     | 0,10          |
| U2M13 | 0,869                          | 3,63                             | 162     | 0,08          |

**Tabel II.30.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut prin etanoliza uleiului de friptură U2 în prezență de KOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| U2E1  | 0,868                          | 3,88                             | 160     | 0,10          |
| U2E2  | 0,868                          | 3,88                             | 160     | 0,10          |
| U2E3  | 0,870                          | 3,92                             | 161     | 0,15          |
| U2E4  | 0,875                          | 4,02                             | 164     | 0,28          |
| U2E5  | 0,873                          | 3,99                             | 163     | 0,25          |
| U2E6  | 0,871                          | 3,94                             | 161     | 0,18          |
| U2E7  | 0,868                          | 3,88                             | 160     | 0,11          |
| U2E8  | 0,876                          | 4,04                             | 165     | 0,30          |
| U2E9  | 0,870                          | 3,93                             | 161     | 0,17          |
| U2E10 | 0,868                          | 3,88                             | 160     | 0,10          |
| U2E11 | 0,868                          | 3,89                             | 160     | 0,11          |
| U2E12 | 0,868                          | 3,88                             | 160     | 0,10          |

**Tabel II.31.** Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate și punctul de inflamabilitate ale biodieselului obținut prin metanoliza uleiului de friptură U3 în prezență de KOH

| Proba | Densitate (g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate (mm <sup>2</sup> /s) | PI (°C) | IA (mg KOH/g) |
|-------|--------------------------------|----------------------------------|---------|---------------|
| U3M1  | 0,872                          | 3,78                             | 160     | 0,24          |
| U3M2  | 0,870                          | 3,74                             | 158     | 0,17          |
| U3M3  | 0,870                          | 3,73                             | 158     | 0,17          |
| U3M4  | 0,870                          | 3,73                             | 158     | 0,16          |
| U3M5  | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,16          |
| U3M6  | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,15          |
| U3M7  | 0,870                          | 3,71                             | 158     | 0,15          |
| U3M8  | 0,870                          | 3,71                             | 158     | 0,15          |
| U3M9  | 0,870                          | 3,71                             | 158     | 0,15          |
| U3M11 | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,15          |
| U3M12 | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,15          |
| U3M13 | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,15          |
| U3M15 | 0,870                          | 3,72                             | 158     | 0,15          |

### **II.2.2.1. Densitatea**

Așa cum rezultă din tabelele II.20 – II.31., pentru biodieselul obținut din toate tipurile de ulei de floarea soarelui valorile densității sunt cuprinse între 0,865 și 0,870 g/cm<sup>3</sup>; pentru biodieselul obținut din ulei de palmier valorile densității sunt cuprinse între 0,878 și 0,884 g/cm<sup>3</sup>; pentru biodieselul obținut din ulei de soia valorile densității sunt cuprinse între 0,884 și 0,889 g/cm<sup>3</sup> și pentru biodieselul obținut din toate tipurile de ulei de friptură valorile densității sunt cuprinse între 0,868 și 0,876 g/cm<sup>3</sup>.

Pentru toate tipurile de ulei folosite, valoarea densității biodieselului crește odată cu scăderea randamentului în esteri ai acizilor grași, deci densitatea este influențată de factorii care afectează randamentul reacție de transesterificare.

### **II.2.2.2. Vâscozitatea**

Vâscozitatea carburanților este luată în considerare la specificațiile de proiectare a motoarelor și este direct responsabilă de proprietățile de curgere și de lubrifiere. Creșterea vâscozității conduce la o atomizare redusă și la o ardere incompletă, fapt care determină pierderea puterii motorului. Un alt motiv de determinare este utilizarea biodieselului ca și component de amestec pentru petrodiesel, fapt care necesită vâscozități apropiate pentru a permite un amestec cât mai intim care să nu afecteze proprietățile generale specificate în EN 590 pentru diesel [224].

Făcând o sinteză a datelor experimentale prezentate în tabelele II.20 – II.31., putem supune că valorile vâscozității sunt cuprinse între 3,54 - 3,70 mm<sup>2</sup>/s pentru biodieselul din toate tipurile de ulei de floarea soarelui; 4,47 - 4,58 mm<sup>2</sup>/s pentru biodieselul din ulei de palmier; 3,64 - 3,71 mm<sup>2</sup>/s pentru biodieselul din ulei de soia și 3,63 - 4,05 mm<sup>2</sup>/s pentru biodieselul din cele trei tipuri de ulei de friptură.

Comparativ cu biodieselul din celelalte tipuri de ulei, biodieselul din ulei de palmier prezintă cea mai mare vâscozitate fiind urmat de biodieselul din uleiurile de friptură. Cele mai mici valori ale vâscozității le prezintă biodieselul din uleiurile de floarea soarelui. Trebuie remarcat că, în cazul uleiurilor de friptură, esterii etilici ai acizilor grași prezintă vâscozități mai mari decât esterii metilici ai acizilor grași.

La fel ca și în cazul densității, având în vedere studiile anterioare, putem afirma că vâscozitatea biodieselului, indiferent de tipul de ulei din care a fost obținut, crește odată cu scăderea randamentului în esteri ai acizilor grași.

### **II.2.2.3. Punctul de inflamabilitate**

Punctul de inflamabilitate este una dintre proprietățile importante ale combustibililor. Din punct de vedere al transportului, stocării și mai ales al limitei la care poate fi încălzit combustibilul fără nici un pericol, cunoașterea punctului de inflamabilitate este necesară. Unele standarde spun că lichidele care au punctul de inflamabilitate mai mic de 60,5°C sunt inflamabile, altele apreciază că lichidele inflamabile trebuie să aibă punctul de inflamabilitate mai mic de 37,8°C [224- 226].

Din datele experimentale reiese că biodieselul din uleiurile de floarea soarelui are punctul de inflamabilitate cuprins între 182-185°C, biodieselul din uleiul de palmier are punctul de inflamabilitate cuprins între 164-166°C, biodieselul din

uleiul de soia are punctul de inflamabilitate cuprins între 176-178°C, iar biodieselul din uleiurile de friptură are punctul de inflamabilitate cuprins între 158-165°C.

Biodieselul sintetizat are punctul de inflamabilitate mai mare decât punctul de inflamabilitate al motorinei [3, 227].

Punctul de inflamabilitate crește odată cu scăderea randamentului în esteri etilici ai acizilor grași deoarece odată cu scăderea randamentului biodieselul conține o cantitate mai mare de mono-, di- și trigliceride nereacționate. Acestea au punctul de inflamabilitate mai mare, ceea ce duce la o creștere a punctul de inflamabilitate al acestui tip de biodiesel cu câteva grade.

#### **II.2.2.4. Indicele de aciditate**

Aciditatea este una dintre caracteristicile care trebuie determinate deoarece o aciditate crescută produce coroziune și depuneri în sistemul de alimentare, colmatarea filtrelor și, de asemenea, poate fi un simptom al prezenței apei în produs [224].

Așa cum rezultă din datele experimentale, indicele de aciditate are valori mai mari pentru biodieselul obținut din uleiuri uzate decât pentru cel obținut din uleiuri proaspete. Astfel, biodieselul obținut din uleiurile de friptură are valorile indicelui de aciditate cuprinse între 0,08 - 0,3 mg KOH/g, iar biodieselul din uleiurile de floarea soarelui uzate FSU și FSU' are valorile indicelui de aciditate cuprinse între 0,1 - 0,29 mg KOH/g. Biodieselul din ulei de palmier, ulei de soia, ulei de floarea soarelui F și FS prezintă valori ale indicilor de aciditate cuprinse între 0,1 - 0,2 mg KOH/g.

Indicele de aciditate scade cu creșterea randamentului în esteri ai acizilor grași.

#### **II.2.2.5. Umiditatea**

Umiditatea este unul dintre parametri importanți ai biodieselului. Pentru o calitate net superioară, biodieselul trebuie să aibă un conținut de apă cât mai mic, dacă este posibil chiar nul, deoarece apa reacționează cu esterii ducând la acizi grași care determină coroziunea și susține dezvoltarea microbiologică ce determină formarea sedimentelor care blochează filtrele [224]. În urma analizei conținutului de apă din biodieselul sintetizat s-a ajuns la concluzia că acesta este sub limita de detecție.

#### **II.2.2.6. Puterea calorifică superioară**

Puterea calorifică superioară reprezintă cantitatea de căldură care rezultă prin arderea unei unități de combustibil și este un parametru de calitate al combustibililor. Valoarea puterii calorifice oferă informații despre puterea maximă ce se poate obține pentru un motor, la un anumit reglaj volumetric al pompei de injecție.

În tabelul II.32 sunt prezentate valorile puterii calorifice superioare care s-au obținut în urma analizei probelor de biodiesel.

Comparativ cu puterea calorică de 41,8 MJ/kg a motorinei, valoarea medie a puterii calorice în cazul biodieselului din uleiurile vegetale folosite este de 40,15 MJ/kg. Pentru că valorile puterii calorice a biodieselului obținut și a motorinei sunt relativ apropiate se poate considera că dacă se alimentează un motor cu biodiesel sau cu motorină puterea efectivă a motorului va fi aceeași [228].

**Tabel II.32.** Puterea calorică superioară a biodieselului

| Biodiesel | PCS*    |         |
|-----------|---------|---------|
|           | (MJ/kg) | kcal/kg |
| BFS       | 40,150  | 9596,08 |
| BFSU      | 40,146  | 9595,12 |
| BFSU'     | 40,145  | 9594,89 |
| BP        | 40,157  | 9597,75 |
| BS        | 40,154  | 9597,04 |
| BF        | 40,155  | 9597,28 |
| BU1M      | 40,144  | 9594,65 |
| BU1E      | 40,152  | 9596,56 |
| BU2M      | 40,148  | 9595,60 |
| BU2E      | 40,158  | 9597,99 |
| BU3M      | 40,145  | 9595,12 |

*BFS = biodiesel din ulei FS, BFSU = biodiesel din ulei FSU, BFSU' = biodiesel din ulei FSU', BP = biodiesel din ulei P, BS = biodiesel din ulei S, BF = biodiesel din ulei F, BU1M = biodiesel obținut din ulei de friptură U1 cu metanol, BU1E = biodiesel obținut din ulei de friptură U1 cu etanol, BU2M = biodiesel obținut din ulei de friptură U2 cu metanol, BU2E = biodiesel obținut din ulei de friptură U2 cu etanol și BU3M = biodiesel obținut din ulei de friptură U3 cu metanol; \*Valorile prezentate reprezintă o medie a valorilor obținute*

### II.2.2.7. Compoziția elementară

Determinarea compoziției elementare a biodieselului este foarte importantă deoarece pe lângă conținutul de carbon, hidrogen și oxigen, aceasta relevă și conținutul de sulf și de azot. Standardul european pentru biodiesel EN 14214 impune un conținut maxim de sulf de 10 mg/kg [229].

S-a determinat compoziția elementară pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui (nativ și uzat), de palmier, de soia și de friptură uzat. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul II.33.

Dacă se face o medie a valorilor obținute pentru toate probele de biodiesel sintetizat din toate tipurile de ulei folosite, se poate observa că acesta are următoarea compoziție elementară: 77% carbon, 12% hidrogen și 11% oxigen. Sulful și azotul nu au fost depistate în compoziția biodieselului analizat. Faptul că în structura moleculară a biodieselului nu se mai găsește sulful este foarte important. Astfel, în comparație cu motorina, prin arderea biodieselului se reduc emisiile



poluante din gazele de evacuare, deoarece acestea nu mai conțin oxizi sulfurici și nici sulfatați (componente importante ale ploilor acide) [2, 3, 229].

**Tabel II.33.** Compoziția elementară a biodieselului

| Biodiesel | C* (%) | H* (%) | O* (%) | S* (%) | N* (%) |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| BFS       | 76,9   | 12     | 11.1   | 0      | 0      |
| BFSU      | 77     | 12.1   | 10.9   | 0      | 0      |
| BFSU'     | 76.8   | 12,1   | 11.1   | 0      | 0      |
| BP        | 77,1   | 11,9   | 11     | 0      | 0      |
| BS        | 77     | 12     | 11     | 0      | 0      |
| BF        | 76,9   | 12.2   | 10,9   | 0      | 0      |
| BU1M      | 76.6   | 12,6   | 10,8   | 0      | 0      |
| BU1E      | 77,1   | 12,2   | 10,7   | 0      | 0      |
| BU2M      | 76,8   | 12,2   | 11     | 0      | 0      |
| BU2E      | 76,6   | 12,7   | 10,7   | 0      | 0      |
| BU3M      | 76,7   | 12,7   | 10,6   | 0      | 0      |

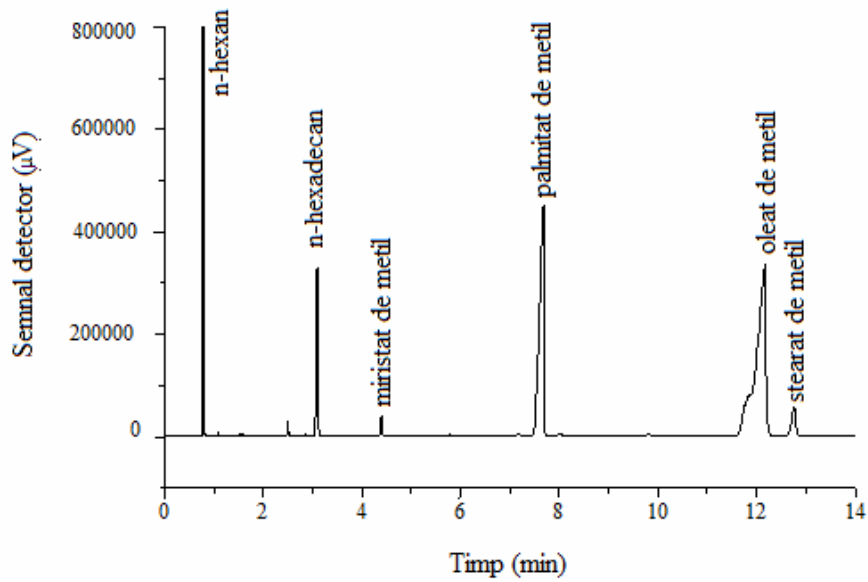
*\*Valorile prezentate reprezintă o medie a valorilor obținute*

#### II.2.2.8. Determinarea compoziției de esteri metilici ai acizilor grași din biodiesel prin cromatografie de gaze

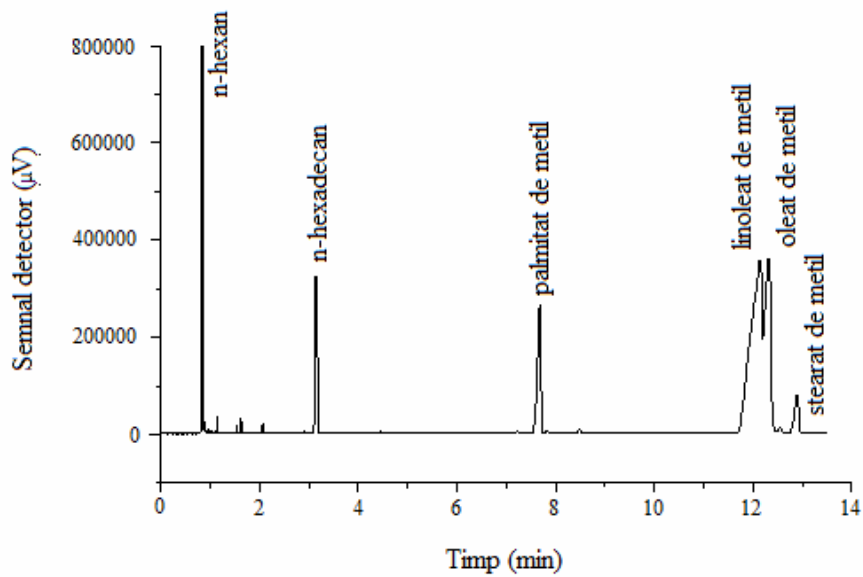
Probele de biodiesel obținut din ulei de palmier, de soia, de floarea soarelui și de friptură au fost analizate prin cromatografie de gaz, pentru a determina compoziția de esteri metilici ai acizilor grași (Fig.II.26 – Fig.II.29.).

După cum se poate observa, pentru biodieselul din ulei de palmier esterii metilici principali sunt palmitatul și oleatul (Fig.II.26.), în timp ce pentru biodieselul din ulei de soia și cel din ulei de floarea soarelui esterii metilici principali sunt linoleatul și oleatul (Fig.II.27. – Fig.II.28.). Pentru biodieselul din ulei de friptură esterii principali sunt linoleatul, palmitatul și oleatul (Fig.II.29.). Aceste date sunt în conformitate cu literatura de specialitate [230].

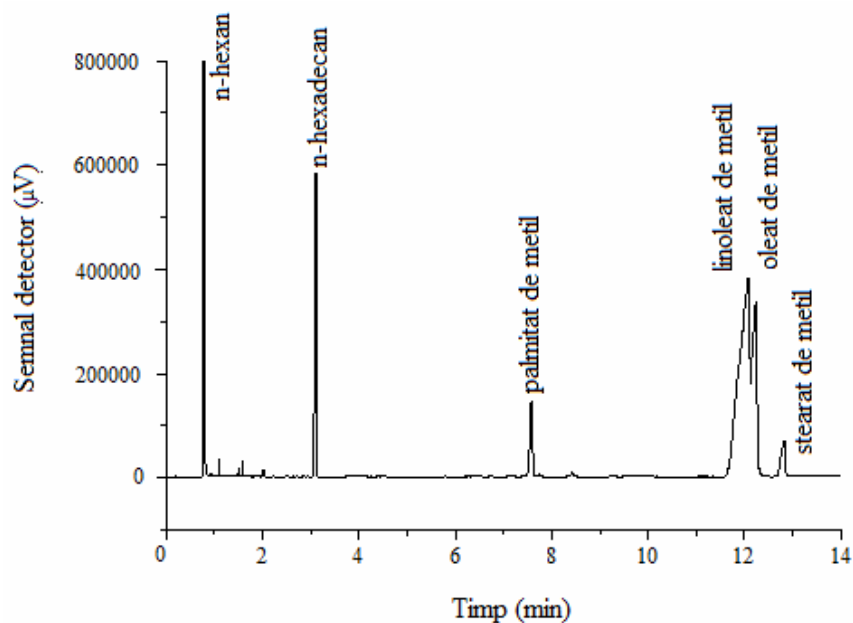
Tabelul II.34. prezintă rezultatele obținute pentru eșantioanele de biodiesel obținut din ulei de palmier, soia sau floarea soarelui (la un timp de reacție de 45 minute, o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de catalizator de 0,5%) [221], precum și rezultatele obținute pentru biodieselul din ulei de friptură (sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 40°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 1%).



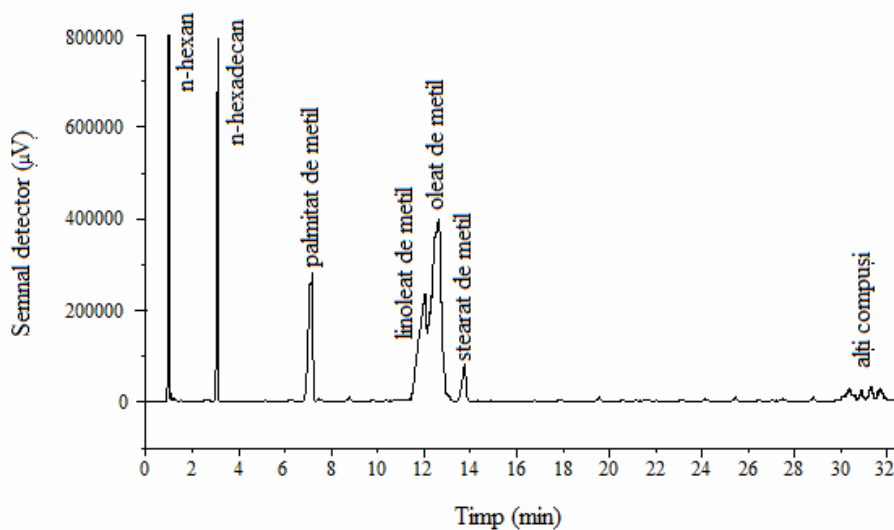
**Fig.II.26.** Gaz cromatograma biodieselului din ulei de palmier sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%



**Fig.II.27.** Gaz cromatograma biodieselului din ulei de soia sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%



**Fig.II.28.** Gaz cromatograma biodieselului din ulei de floarea soarelui sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%



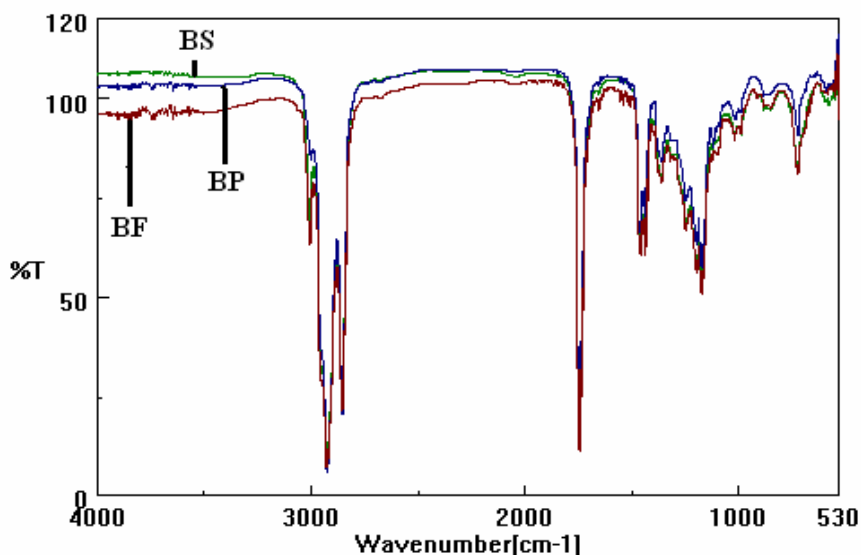
**Fig.II.29.** Gaz cromatograma biodieselului din ulei de friptură U2 sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 40°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 1%

**Tabel II.34.** Compoziția în acizi grași ai esterilor metilici din uleiul de palmier, de soia, de floarea soarelui și de friptură

| Ester metilic    | Compoziție (%)  |              |                          |                  |
|------------------|-----------------|--------------|--------------------------|------------------|
|                  | Ulei de palmier | Ulei de soia | Ulei de floarea soarelui | Ulei de friptură |
| Miristat (C14:0) | 0.1             | -            | -                        | -                |
| Palmitat(C16:0)  | 46.5            | 14.8         | 7.5                      | 20               |
| Linoleat (C18:2) | 9.7             | 55.7         | 68.7                     | 55               |
| Oleat (C18:1)    | 36.4            | 23.1         | 17.1                     | 17,6             |
| Stearat (C18:0)  | 4.2             | 3.4          | 3.9                      | 4,5              |
| Alții            | 3.1             | 2.9          | 2.8                      | 3                |

### II.2.2.9. Analiza biodieselului prin spectroscopie în infraroșu

Probele de biodiesel sintetizat au fost analizate prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, pentru a determina structura lui. Fig.II.30. prezintă spectrul FTIR al biodieselului din ulei de palmier, soia și floarea soarelui. Așa cum se poate remarca în figura prezentată, spectrul infraroșu este similar indiferent de tipul de biodiesel analizat.



**Fig.II.30.** Spectrul FTIR al biodieselului din ulei de palmier, soia și floarea soarelui sintetizat la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%

Benzile intense de la  $1740\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrației grupei carbonil a esterului, benzile de intensitate medie de la  $1171$  și  $1207\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor -OCO esteric, iar prezența grupului  $(\text{CH}_2)_n$  este dată de banda de la  $724\text{ cm}^{-1}$ . Lipsa benzii largi din regiunea  $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  confirmă conținutul scăzut de umiditate și de acizi grași liberi ai probei de biodiesel. Aceste rezultate sunt în conformitate cu datele din literatură [231 - 232].

### II.2.2.10. Analiza biodieselului prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)

O parte din probele de biodiesel au fost supuse analizei DSC. Având în vedere că biodieselul este un amestec de esteri ai acizilor grași au fost supuse analizei DSC și standardele următorilor esteri metilici ai acizilor grași: linoleat de metil, oleat de metil, palmitat de metil și stearat de metil. Biodieselul din ulei de palmier este un amestec de esteri metilici ai acizilor linoleic (10.1%), oleic (40.5%), palmitic (42.6%), stearic (4.4%) și alții (2.4%); biodieselul din ulei de soia este un amestec de esteri metilici ai acizilor linoleic (56.2%), oleic (23.2%), palmitic (13.9%), stearic (2.1%) și alții (4.6%); iar biodieselul din ulei de floarea soarelui este un amestec de esteri metilici ai acizilor linoleic (72.9%), oleic (17.7%), palmitic (6.4%), stearic (2.9%) și alții (0.1%) [230]. Deoarece biodieselul din ulei de soia și cel din ulei de floarea soarelui au compoziția aproximativ similară, rezultatele diagramelor DSC vor fi prezentate împreună.

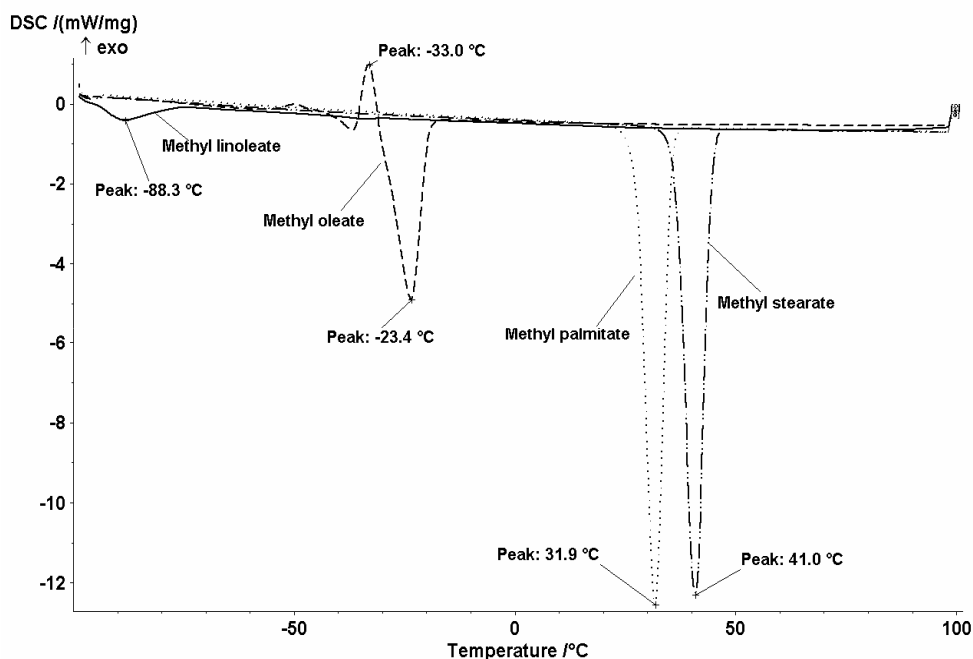
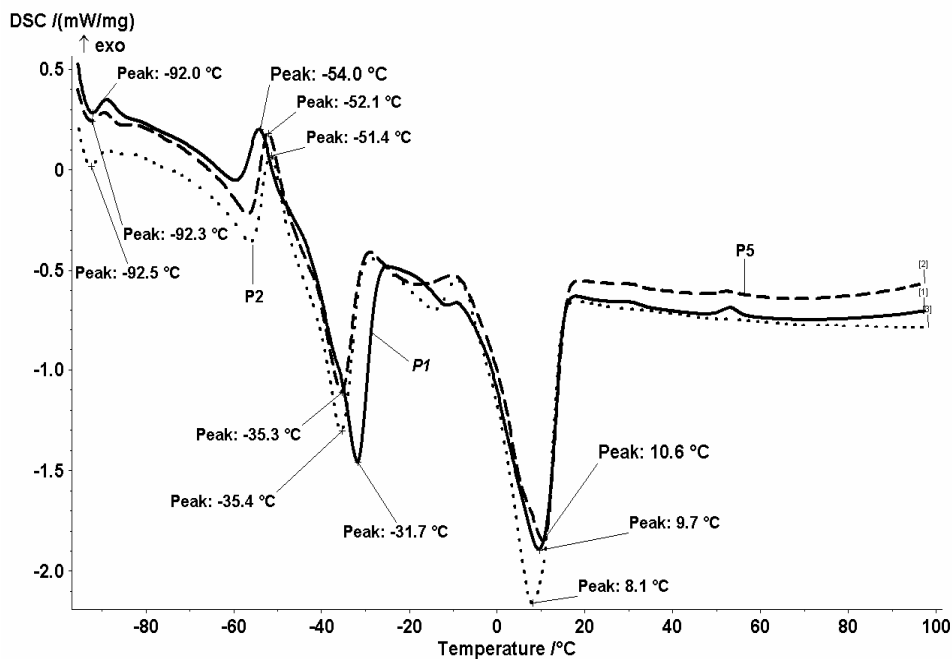


Fig.II.31. Diagramele DSC pentru linoleat de metil, oleat de metil, palmitat de metil și stearat de metil

În Fig.II.31. sunt redade diagramele DSC pentru standardele de linoleat de metil, oleat de metil, palmitat de metil și stearat de metil. Fiecărui standard îi corespunde câte o temperatură de tranziție. Aceste temperaturi sunt caracteristice fiecărui compus [233]. Linoleatul de metil are temperatura de tranziție în jur de  $-88^{\circ}\text{C}$ . Oleatul de metil se deosebește prin faptul că are două temperaturi de tranziție evidențiate prin două peak-uri, unul exoterm ( $-33^{\circ}\text{C}$ ) și altul endoterm ( $-23,4^{\circ}\text{C}$ ). Peak-ul exoterm corespunde unei rearanjări moleculare, iar cel endoterm unei schimbări a stării fizice. Spre deosebire de linoleatul și oleatul de metil care au temperaturile de tranziție sub  $0^{\circ}\text{C}$ , palmitatul și stearatul de metil prezintă peak-uri în domeniul de temperaturi pozitive. Astfel temperatura de tranziție a palmitatului de metil este la  $31,9^{\circ}\text{C}$ , iar cea a stearatului de metil la  $41^{\circ}\text{C}$ .

După cum se poate observa biodieselul din ulei de palmier prezintă patru temperaturi de tranziție corespunzătoare fiecărui peak (Fig.II.32.). Temperaturile de tranziție pentru biodieselul obținut la diferiți timpi de reacție sunt prezentate în tabelul II.35.



**Fig.II.32.** Diagramele DSC pentru probele P1, P2, P5

Prima temperatură de tranziție este la aproximativ  $-90^{\circ}\text{C}$  și corespunde linoleatului de metil, a doua și a treia temperatură de tranziție corespund oleatului de metil și sunt în jur de  $-50^{\circ}\text{C}$ , respectiv  $-30^{\circ}\text{C}$ , iar a patra temperatură de tranziție este în jur de  $10^{\circ}\text{C}$  și corespunde palmitatului de metil. Temperaturile de tranziție corespunzătoare celor trei esteri metilici ai acizilor grași sunt mai mici față de cele ale standardelor respective, datorită interacțiunilor dintre componentele amestecului de esteri metilici. Astfel linoleatul de metil fiind primul care suferă o

transformare de fază devine solvent pentru următorul (oleatul de metil), iar cei doi împreună devin solvenți pentru palmitatul de metil. Temperatura de tranziție a palmitatului de metil din amestec este la aproximativ 10°C spre deosebire de temperatura de tranziție a standardului, care este în jur de 32°C. Faptul că temperaturile de tranziție ale amestecului sunt mai mici prezintă un avantaj pentru biodiesel. Având în vedere că ultima temperatură de tranziție a amestecului este în jur de 10°C putem concluziona că punctul de tulburare al biodieselului este aproximativ același. La biodieselul din ulei de palmier punctul de tulburare este destul de ridicat, deoarece compusul majoritar (palmitatul de metil) este solid. Punctul de tulburare al biodieselului trebuie să fie cât mai mic pentru ca acest combustibil să nu creeze probleme la motor în sezonul rece. Un punct de tulburare mare duce la înfundarea injectoarelor [234].

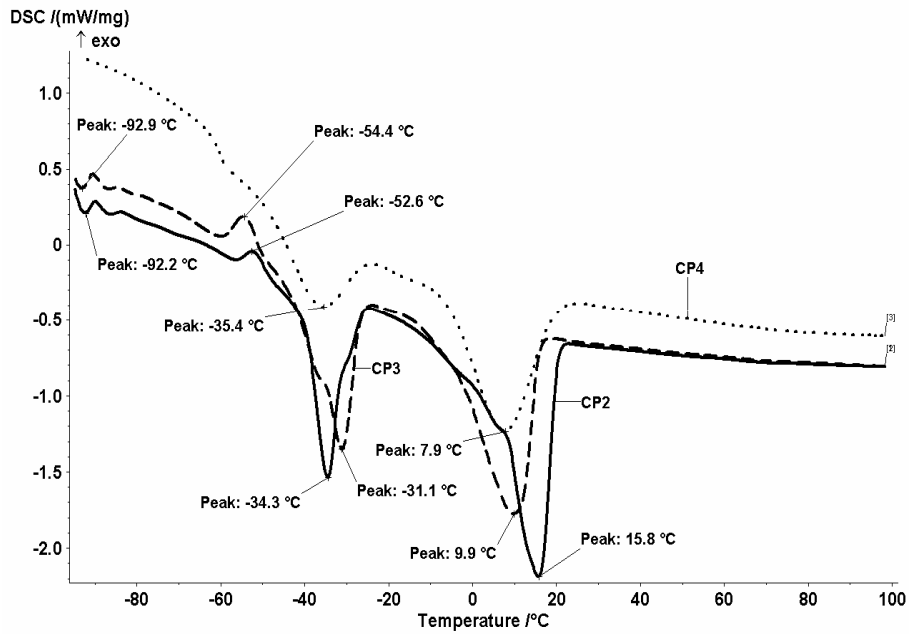
**Tabel II.35.** Date rezultate din diagramele DSC corespunzătoare probelor P1 - P7

| Proba | Peak <sub>1</sub> (°C) | Peak <sub>2</sub> (°C) | Peak <sub>3</sub> (°C) | Peak <sub>4</sub> (°C) |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| P1    | -92,0                  | -54,0                  | -31,7                  | 9,7                    |
| P2    | -92,5                  | -51,4                  | -35,4                  | 8,1                    |
| P3    | -91,8                  | -52,2                  | -36,9                  | 10,7                   |
| P4    | -91,9                  | -52,0                  | -35,4                  | 10,6                   |
| P5    | -92,3                  | -52,1                  | -35,3                  | 10,6                   |
| P6    | -91,9                  | -53,8                  | -30,8                  | 12,9                   |
| P7    | -91,7                  | -53,9                  | -34,3                  | 14,7                   |

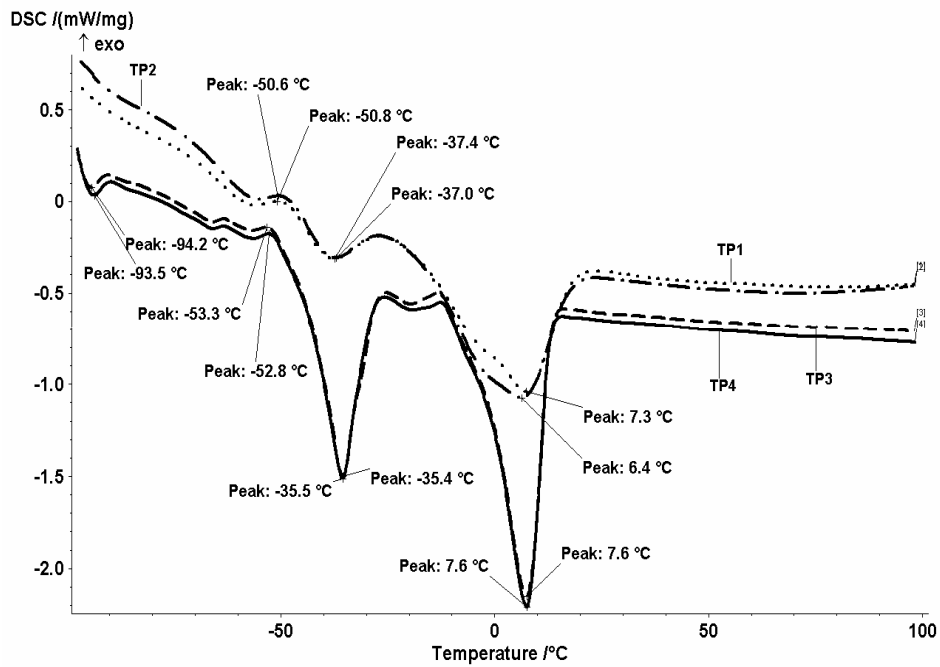
La fel ca și în cazul biodieselului obținut la diferiți timpi de reacție pentru biodieselul sintetizat folosind diferite cantități de catalizator se pot distinge cele patru peak-uri corespunzătoare celor trei esteri metilici majoritari (Fig.II.33.). Proba CP4 se comportă diferit față de celelalte prin lipsa peak-ului de la aproximativ -90°C corespunzător linoleatului de metil și prin faptul că peak-urile sunt mult mai slab evidențiate. Acest lucru este explicabil deoarece compusul CP4 a avut un randament mai scăzut în esteri metilici datorită cantității mari de catalizator folosită în reacție. O cantitate mare de catalizator atrage după sine formarea de săruri de potasiu ale acizilor grași (săpun), care în timpul procesului de separare a fazelor produc efectul de spumare.

Diagramele DSC pentru biodieselul din ulei de palmier obținut la diferite temperaturi de reacție sunt prezentate în Fig.II.34. La probele TP3 și TP4 se pot observa clar peak-urile corespunzătoare celor trei esteri metilici, pe când în cazul probelor TP1 și TP2 peak-urile nu sunt foarte bine evidențiate, iar primul peak corespunzător linoleatului de metil lipsește. Acest lucru se poate explica prin faptul că la temperaturi mai mici (45-50°C) reacția nu este completă, conversia fiind mai mică decât în cazul reacției la temperaturi mai mari (55-60°C).

Prin compararea diagramelor DSC ale biodieselului din ulei de palmier cu diagramele DSC ale standardelor esterilor metilici putem constata că biodieselul prezintă peak-urile corespunzătoare acestor esteri metilici. Deoarece biodieselul se prezintă sub forma unui amestec de esteri metilici, temperaturile de tranziție sunt deplasate față de cele ale standardelor.



**Fig.II.33.** Diagramele DSC pentru probele CP2, CP3 și CP4

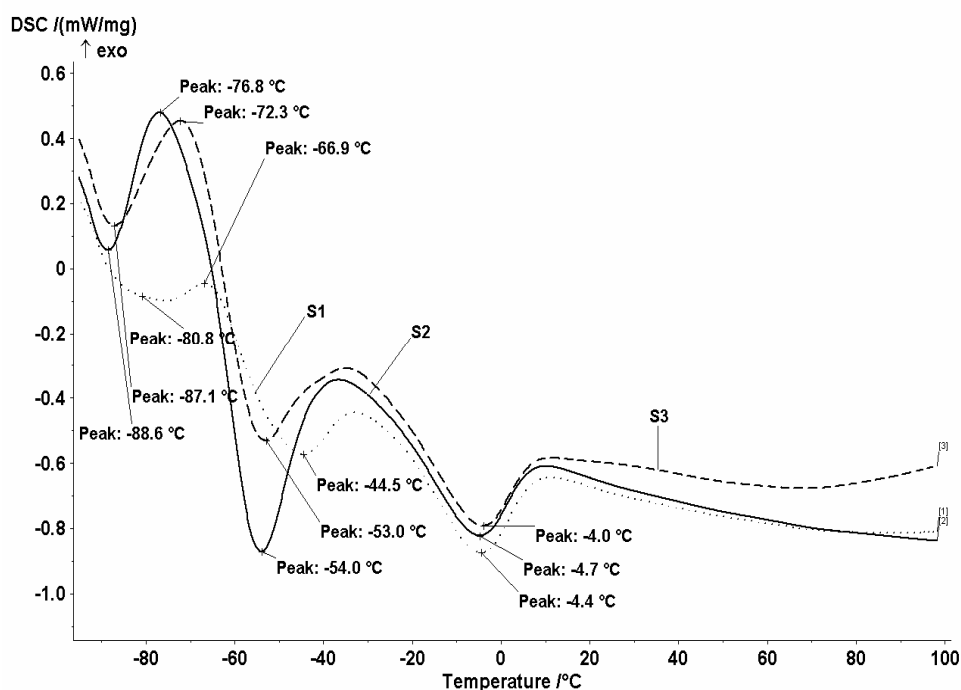


**Fig.II.34.** Diagramele DSC pentru probele TP1 - TP4



De asemenea putem remarca că punctul de tulburare al biodieselului este cuprins între 7-15°C [234].

Biodieselul din ulei de soia prezintă patru temperaturi de tranziție corespunzătoare fiecărui peak (Fig.II.35.). În tabelul II.36. sunt prezentate temperaturile de tranziție pentru biodieselul obținut din ulei de soia la diferiți timpi de reacție. Prima temperatură de tranziție este la aproximativ -88°C și corespunde linoleatului de metil, a doua și a treia temperatură de tranziție corespund oleatului de metil și sunt în jur de -70°C respectiv -50°C, iar a patra temperatură de tranziție este în jur de -4°C și corespunde palmitatului de metil. Temperaturile de tranziție corespunzătoare celor trei esteri metilici ai acizilor grași sunt mai mici față de cele ale standardelor respective, datorită interacțiunilor dintre componentele amestecului de esteri metilici. Astfel linoleatul de metil fiind primul care suferă o transformare de fază devine solvent pentru următorul (oleatul de metil), iar cei doi împreună devin solvenți pentru palmitatul de metil. Temperatura de tranziție a palmitatului de metil din amestec este la aproximativ -4°C spre deosebire de temperatura de tranziție a standardului, care este în jur de 32°C [235].



**Fig.II.35.** Diagramele DSC pentru probele S1-S3

Având în vedere că ultima temperatură de tranziție a amestecului este în jur de -4°C putem concluziona că punctul de turbiditate al biodieselului este aproximativ același.

**Tabel II.36.** Date rezultate din diagramele DSC corespunzătoare probelor S1 - S7

| Proba | Peak <sub>1</sub> (°C) | Peak <sub>2</sub> (°C) | Peak <sub>3</sub> (°C) | Peak <sub>4</sub> (°C) |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| S1    | -80,8                  | -66,9                  | -44,5                  | -4,4                   |
| S2    | -88,6                  | -76,8                  | -54,0                  | -4,7                   |
| S3    | -87,1                  | -72,3                  | -53,0                  | -4,0                   |
| S4    | -84,4                  | -68,6                  | -42,2                  | -3,7                   |
| S5    | -89,5                  | -78,7                  | -54,9                  | -3,8                   |
| S6    | -81,5                  | -66,6                  | -42,2                  | -3,5                   |
| S7    | -79,7                  | -70,2                  | -42,4                  | -3,6                   |

Se remarcă faptul că proba S2 are cel mai scăzut punct de tulburare (-4,7°C), această probă a prezentat cel mai bun randament în esteri metilici. Proba S1 are un comportament diferit față de celelalte prin faptul că prezintă peak-uri mult mai slab evidențiate, aceasta datorită faptului că această proba a fost obținută la un timp de reacție de 30 de minute, care conduce la o conversie scăzută în esteri metilici. Se observă că la timpi de reacție mai mari sau mai mici de 45 de minute, punctul de tulburare crește ușor.

Diagramele DSC ale biodieselului obținut din ulei de soia folosind diferite cantități de catalizator sunt asemănătoare cu cele din Fig.II.35. În tabelul II.37 sunt prezentate temperaturile de tranziție rezultate din diagramele DSC. La fel ca și în cazul biodieselului obținut la diferiți timpi de reacție, acesta prezintă patru peak-uri semnificative

**Tabel II.37.** Date rezultate din diagramele DSC corespunzătoare probelor CS1 - CS4

| Proba | Peak <sub>1</sub> (°C) | Peak <sub>2</sub> (°C) | Peak <sub>3</sub> (°C) | Peak <sub>4</sub> (°C) |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| CS1   | -87,0                  | -64,8                  | -44,7                  | -3,1                   |
| CS2   | -88,3                  | -77,3                  | -57,8                  | -8,6                   |
| CS3   | -86,6                  | -69,4                  | -53,7                  | -5,9                   |
| CS4   | -86,2                  | -66,6                  | -50,1                  | -5,2                   |

Primul peak este în jurul temperaturii de -88°C și este asociat linoleatului de metil, care este compusul majoritar al biodieselului din ulei de soia. Al doilea și al treilea peak corespund oleatului de metil. Palmitatul de metil este reprezentat prin al patrulea peak. Se poate observa că temperaturile de tranziție corespunzătoare fiecărui ester metilic cresc la o cantitate de catalizator mai mare sau mai mică decât cea de 0,5%. Astfel putem trage concluzia că pe măsură ce crește cantitatea de catalizator punctul de tulburare al biodieselului crește. Acest lucru se poate explica prin faptul că creșterea cantității de catalizator duce la formarea de săruri de potasiu ale acizilor grași (săpun), care în timpul procesului de separare a fazelor produc efectul de spumare. Acest lucru duce la scăderea randamentului în metil esteri. În cazul biodieselului obținut cu o cantitate de 0,25% catalizator, punctul de tulburare este mai mare, aceasta datorită faptului că reacția este incompletă. Făcând o

comparație între biodieselul obținut la o temperatură de reacție de 50°C și cel obținut la o temperatură de reacție de 55°C, observăm că în al doilea caz ultima temperatură de tranziție este mai mică. Acest lucru se întâmplă deoarece conversia reacției de transesterificare este puțin mai mică atunci când temperatura de reacție este mai mică.

Diagramele DSC ale biodieselului din ulei de floarea soarelui sunt asemănătoare cu cele ale biodieselului din ulei de soia (Fig.II.35.). Este firesc ca diagramele DSC ale celor două uleiuri să fie asemănătoare deoarece și compoziția lor este asemănătoare. În tabelul II.38. sunt prezentate datele extrase din diagramele DSC ale biodieselului din ulei de floarea soarelui obținut la diferite temperaturi de reacție.

**Tabel II.38.** Date rezultate din diagramele DSC corespunzătoare probelor TF1 – TF4

| Proba | Peak <sub>1</sub> (°C) | Peak <sub>2</sub> (°C) | Peak <sub>3</sub> (°C) | Peak <sub>4</sub> (°C) |
|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| TF1   | -86,3                  | -57,9                  | -46,4                  | -7,0                   |
| TF2   | -87,4                  | -62,0                  | -49,8                  | -7,4                   |
| TF3   | -87,6                  | 78,3                   | -52,9                  | -9,0                   |
| TF4   | -86,9                  | 79,8                   | -49,0                  | -9,4                   |

Biodieselul din ulei de floarea soarelui prezintă patru peak-uri caracteristice celor trei esteri metilici majoritari. Punctul de tulburare al biodieselului din ulei de floarea soarelui este puțin mai mic decât în cazul uleiului de soia. Acest lucru este explicabil deoarece uleiul de floarea soarelui are în compoziția sa o cantitate mai mare de linoleat de metil și o cantitate mai mică de palmitat de metil decât uleiul de soia. De asemenea, se poate observa că punctul de turbiditate al biodieselului scade odată cu creșterea temperaturii de reacție.

Prin compararea diagramele DSC ale biodieselului din ulei de soia sau floarea soarelui cu diagramele DSC ale standardelor esterilor metilici putem constata o deplasare a peak-urilor datorată efectului de solvent a componentelor topite din amestec. De asemenea putem remarca că punctul de turbiditatea al biodieselului din ulei de soia (-3,5 °C și -8,6°C) și cel al biodieselului din ulei de floarea soarelui (-7,0°C și -9,4°C) sunt estimate a fi aproximativ similare cu ultima temperatură de tranziție.

### II.2.2.11. Analiza termogravimetrică (TG) a biodieselului

O parte din probele de biodiesel au fost supuse analizei TG. Toate curbele TG pentru probele de biodiesel obținut la diferiți timpi de reacție au o singură temperatură de inflexiune, deci pierd toată masa într-o singură etapă. În tabelul II.39. sunt prezentate pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de inflexiune pentru probele de biodiesel.

Se observă că majoritatea probelor prezintă o pierdere de masă de aproximativ 100% până la temperatura de 400°C, excepție făcând proba P1. Pierderea de masă la temperatura de 400°C pentru proba P1 este doar de 93%, iar în jurul temperaturii de 450°C pierderea de masă a acestei probe este totală. Această probă de biodiesel s-a obținut la un timp de reacție de 30 de minute, timp

care nu este suficient pentru definitivarea reacției de transesterificare. Temperatura de inflexiune a acestei probe este net mai ridicată decât a celorlalte.

**Tabel II.39.** Date extrase din termogramele TG pentru probele P1 –P7

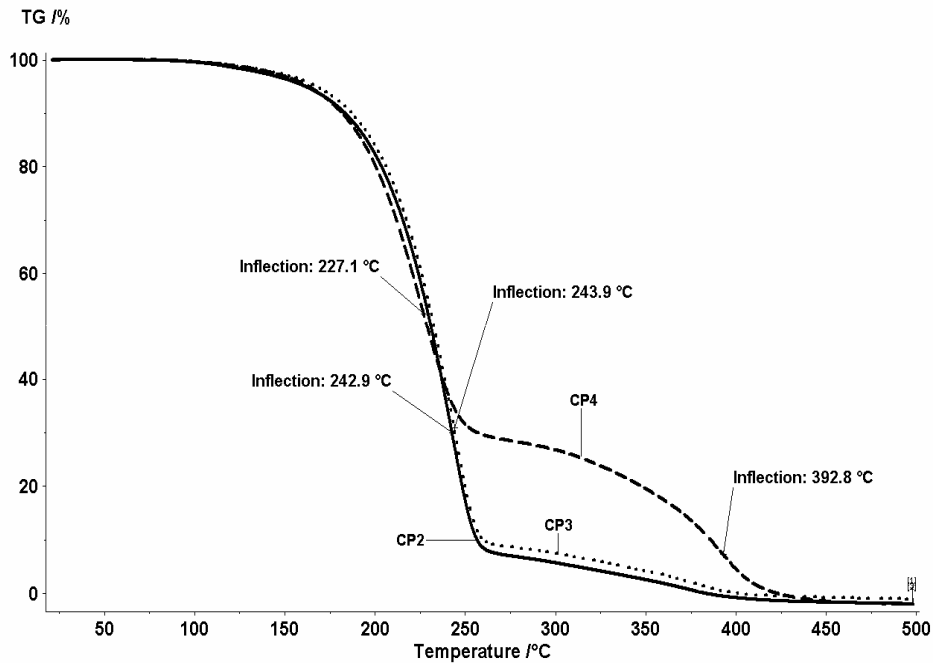
| Proba | Pierderea de masă (%) de la 20°C la |       |       |       |        |        | Temperatura (°C) |
|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------------------|
|       | 100°C                               | 200°C | 300°C | 400°C | 450°C  | 500°C  | Inflexiune       |
| P1    | 0,04                                | 7,36  | 84,01 | 93,21 | 98,98  | 99,87  | 260,9            |
| P2    | 0,20                                | 16,13 | 90,99 | 99,51 | 100,00 | 100,00 | 246,9            |
| P3    | 0,20                                | 15,93 | 89,96 | 98,96 | 100,00 | 100,00 | 242,5            |
| P4    | 0,40                                | 16,41 | 91,16 | 99,50 | 100,00 | 100,00 | 247,6            |
| P5    | 0,14                                | 14,25 | 89,02 | 98,95 | 99,99  | 99,99  | 245,0            |
| P6    | 0,14                                | 16,42 | 93,42 | 99,84 | 100,00 | 100,00 | 244,7            |
| P7    | 0,07                                | 15,91 | 93,21 | 99,25 | 100,00 | 100,00 | 244,7            |

În tabelul II.40. sunt prezentate pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de inflexiune ale biodieselului din ulei de palmier obținut cu diferite cantități de catalizator. Se observă că pierderea de masă pentru probele CP2 și CP3 are loc într-o singură etapă până la temperatura de 400°C (Fig.II.36.).

**Tabel II.40.** Date extrase din termogramele TG pentru probele CP2, CP3, CP4

| Proba | Pierderea de masă (%) de la 20°C la |       |       |        |        |        | Temperatura (°C) |              |
|-------|-------------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|------------------|--------------|
|       | 100°C                               | 200°C | 300°C | 400°C  | 450°C  | 500°C  | Inflexiune 1     | Inflexiune 2 |
| CP2   | 0,38                                | 17,49 | 94,32 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 242,9            | -            |
| CP3   | 0,29                                | 15,89 | 92,52 | 99,95  | 100,00 | 100,00 | 243,9            | -            |
| CP4   | 0,35                                | 19,52 | 73,26 | 95,46  | 100,00 | 100,00 | 227,1            | 392,8        |

Temperatura de inflexiune este în jur de 240°C la fel ca și la probele de biodiesel obținute la diferiți timpi de reacție. Pierderea de masă pentru CP4 se produce în două etape, având o primă temperatură de inflexiune la 227°C și cea de a doua la 393°C. La temperatura de 400°C pierderea în masă este doar de 95%. Pierderea totală de masă a probei CP4 are loc la 450°C. Aceasta se poate explica prin faptul că în cazul probei CP4 s-a folosit o cantitate de catalizator mai mare decât în cazul celorlalte două probe, ceea ce a dus la formarea de săruri de potasiu ale acizilor grași (săpun), care în timpul procesului de separare a fazelor produc efectul de spumare (reducând randamentul în esteri metilici ai acizilor grași). Din acest motiv pierderea totală de masă pentru proba CP4 prezintă două faze și necesită o temperatură mai mare decât pentru celelalte probe.



**Fig.II.36.** Termogramele TG pentru probele CP2, CP3, CP4

Se poate observa că biodieselul obținut la temperaturi mai mari prezintă o singură temperatură de inflexiune, deci pierderea de masă are loc într-o singură etapă și la temperaturi mai mici decât pentru biodieselul obținut la temperaturi mai scăzute. Pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de inflexiune ale biodieselului din ulei de palmier obținut la diferite temperaturi de reacție sunt prezentate în tabelul II.41.

**Tabel II.41.** Datele extrase din termogramele TG pentru probele TP1 - TP4

| Proba | Pierderea de masă (%) de la 20°C la |       |       |       |        |        | Temperatura (°C) |              |
|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------------------|--------------|
|       | 100°C                               | 200°C | 300°C | 400°C | 450°C  | 500°C  | Inflexiune 1     | Inflexiune 2 |
| TP1   | 0,38                                | 14,80 | 75,53 | 92,77 | 100,00 | 100,00 | 237,1            | 398,7        |
| TP2   | 0,52                                | 21,91 | 75,90 | 98,23 | 100,00 | 100,00 | 230,0            | 383,7        |
| TP3   | 0,23                                | 14,88 | 87,46 | 98,96 | 100,00 | 100,00 | 245,8            | -            |
| TP4   | 0,28                                | 17,45 | 87,29 | 99,65 | 100,00 | 100,00 | 238,4            | -            |

Faptul că pierderea de masă pentru probele TP1 și TP2 prezintă două etape este explicabil deoarece la temperaturi mai mici reacția de transesterificare prezintă o conversie scăzută. În comparație cu TP2, TP1 are nevoie de o temperatură mai

mare pentru a pierde toată masa. Spre deosebire de celelalte probe care la temperatura de 400°C au o pierdere de masă de 99%, TP1 pierde doar 93% din masa sa totală. Putem afirma că pe măsură ce scade temperatura de reacție (implicit scade și randamentul), crește temperatura la care are loc pierderea de masă totală.

Din datele extrase din termogramele TG putem trage concluzia că majoritatea amestecurilor de esteri metilici ai acizilor grași obținuți din uleiul de palmier prezintă o pierdere de masă de aproximativ 100% până la temperatura de 400°C. Această pierdere de masă are loc într-o singură etapă, iar temperatura de inflexiune este de aproximativ 240°C. Excepție face biodieselul sintetizat la un timp de reacție mai mic, o temperatură de reacție mai mică, precum și cel pentru care s-au folosit cantități de catalizator prea mari (deci, biodieselul pentru care s-a obținut un randament mai mic). Acesta prezintă două puncte de inflexiune, iar pierderea de masă se produce în două faze.

Pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de inflexiune ale biodieselului din ulei de soia obținut la diferiți timpi de reacție sunt prezentate în tabelul II.42. Toate probele au o singură temperatură de inflexiune, deci pierderea de masă se produce într-o singură etapă. Se observă că la temperatura de 400°C majoritatea probelor prezintă o pierdere de masă de aproximativ 100%, excepție făcând proba S1.

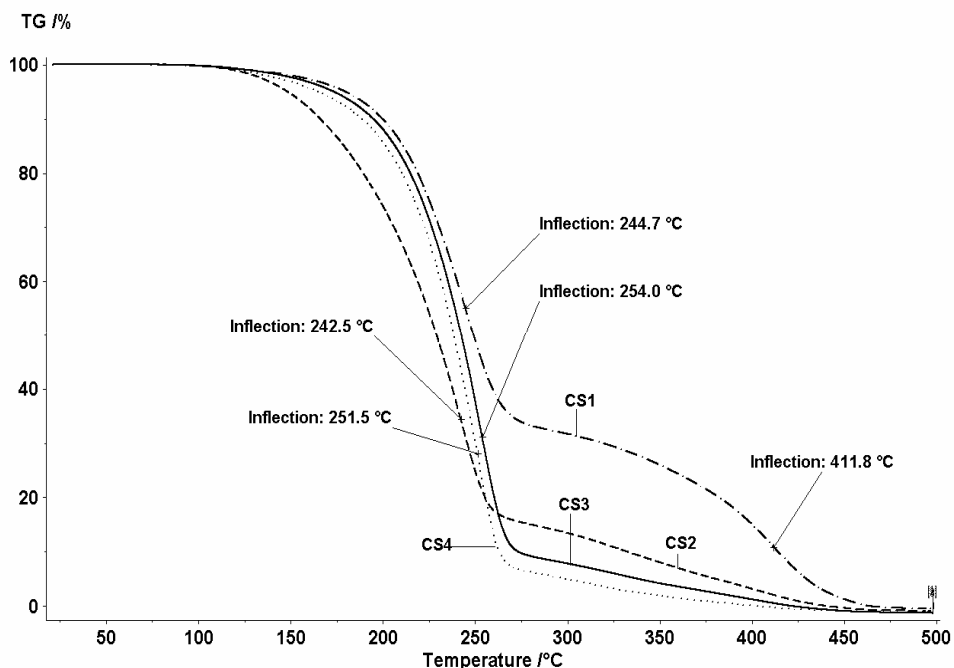
**Tabel II.42.** Date rezultate din termogramele TG corespunzătoare probelor S1 – S7

| Proba | Pierderea de masă (%) de la 20°C la |       |       |       |        |        | Temperatura (°C) |
|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------------------|
|       | 100°C                               | 200°C | 300°C | 400°C | 450°C  | 500°C  | Inflexiune       |
| S1    | 0,04                                | 14,90 | 90,05 | 95,22 | 99,09  | 99,72  | 255,0            |
| S2    | 0,01                                | 12,04 | 92,28 | 99,54 | 100,00 | 100,00 | 243,5            |
| S3    | 0,07                                | 11,87 | 92,92 | 99,33 | 100,00 | 100,00 | 241,9            |
| S4    | 0,03                                | 12,42 | 90,45 | 99,27 | 99,99  | 100,00 | 243,8            |
| S5    | 0,22                                | 15,73 | 95,38 | 99,39 | 100,00 | 100,00 | 240,8            |
| S6    | 0,15                                | 9,44  | 90,05 | 99,25 | 99,97  | 100,00 | 242,0            |
| S7    | 0,24                                | 18,41 | 93,01 | 99,52 | 100,00 | 100,00 | 239,8            |

Pierderea de masă la temperatura de 400°C pentru proba S1 este de 95%, iar pierderea totală masă are loc în jurul temperaturii de 450°C. Această probă de biodiesel s-a obținut la un timp de reacție de 30 de minute, timp care nu este suficient pentru definitivarea reacției de transesterificare. În consecință proba conține urme de mono- și di-gliceride, motiv pentru care pierderea de masă pentru această probă are loc mai lent decât la celelalte probe. Temperatura de inflexiune a acestei probe este puțin mai ridicată decât a celorlalte.

Se observă că probele CS2, CS3 și CS4 au o singură temperatură de inflexiune, deci pierderea totală de masă are loc într-o singură etapă până la temperatura de 400°C (Fig.II.37.). În tabelul II.43. sunt prezentate pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de

inflexiune pentru biodieselul din ulei de soia obținut cu diferite cantități de catalizator.



**Fig.II.37.** Termogramele TG pentru probele CS1-CS4

**Tabel II.43.** Date rezultate din termogramele TG corespunzătoare probelor CS1- CS4

| Proba | Pierdere de masă (%) de la 20°C la |       |       |       |        |        | Temperatura (°C) |              |
|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------------------|--------------|
|       | 100°C                              | 200°C | 300°C | 400°C | 450°C  | 500°C  | Inflexiune 1     | Inflexiune 2 |
| CS1   | 0,22                               | 10,02 | 68,36 | 84,95 | 98,79  | 100,00 | 244,8            | 411,7        |
| CS2   | 0,26                               | 26,00 | 86,63 | 98,75 | 100,00 | 100,00 | 242,5            | -            |
| CS3   | 0,19                               | 11,86 | 92,24 | 98,85 | 100,00 | 100,00 | 254,1            | -            |
| CS4   | 0,25                               | 14,19 | 95,10 | 99,98 | 100,00 | 100,00 | 251,5            | -            |

Pierdere totală de masă pentru CS1 se produce în două etape, având o primă temperatură de inflexiune la 244,8°C și cea de a doua la 411,7°C. Pentru această probă la temperatura de 400°C pierdere în masă este doar de 85%, pierdere totală de masă are loc la 500°C. Aceasta se poate explica prin faptul că în cazul probei CS1 s-a folosit o cantitate de catalizator mai mică decât în cazul celorlalte probe, ceea ce a dus la o conversie mai mică. Din acest motiv pierdere totală de masă pentru proba CS1 are loc în două faze și la temperaturi mai ridicate decât celelalte.

Termogramele TG pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui sunt asemănătoare cu cele ale biodieselului din ulei de soia (Fig.II.37). Acest lucru este explicabil deoarece cele două tipuri de biodiesel au compoziții asemănătoare. În tabelul II.44. sunt prezentate pierderile de masă pe intervalul de temperatură de la 20°C la 500°C și temperaturile de inflexiune pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui obținut la diferite temperaturi de reacție.

Se poate observa că toate probele prezintă o singură temperatură de inflexiune, deci pierderea de masă are loc într-o singură etapă. Faptul că pentru pierderea totală de masă a probelor TF1 și TF2 este necesară o temperatură mai mare decât probele TF3 și TF4 este explicabil deoarece la temperaturi mai mici reacția de transesterificare prezintă o conversie scăzută. Putem spune că pe măsură ce crește temperatura de reacție, scade temperatura necesară pierderii totale de masă.

**Tabel II.44.** Date rezultate din termogramele TG corespunzătoare probelor TF1- TF4

| Proba | Pierderea de masă (%) de la 20°C la |       |       |       |        |        | Temperatura (°C) |
|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|------------------|
|       | 100°C                               | 200°C | 300°C | 400°C | 450°C  | 500°C  | Inflexiune 1     |
| TF1   | 0,10                                | 12,95 | 83,10 | 94,08 | 99,39  | 99,97  | 246,9            |
| TF2   | 0,29                                | 24,6  | 84,89 | 94,19 | 99,89  | 99,96  | 241,0            |
| TF3   | 0,18                                | 11,63 | 84,70 | 95,43 | 100,00 | 100,00 | 249,4            |
| TF4   | 0,25                                | 13,63 | 85,93 | 96,89 | 100,00 | 100,00 | 244,5            |

Din datele extrase din termogramele TG ale biodieselului din ulei de floarea soarelui sau soia, putem trage concluzia că majoritatea amestecurilor de esteri metilici care provin din uleiul de soia și cel de floarea soarelui prezintă o singură temperatură de inflexiune, deci pierderea de masă are loc într-o singură etapă până la temperatura de 400°C. Excepție face biodieselul din ulei de soia sintetizat la un timp de reacție de 30 de minute și cel pentru care s-a folosit o cantitate de catalizator de 0,25%. Analizând termogramele TG pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui și cel din ulei de soia se ajunge la concluzia că temperatura necesară pierderii de masă pentru biodieselul din ulei de floarea soarelui este mai mare decât cea pentru biodieselul din ulei de soia [235].

### II.2.2.12. Indici de refracție

S-au determinat indicii de refracție la 30°C. În tabelul II.45. sunt prezentate valorile indicilor de refracție pentru uleiul de palmier, soia și floarea soarelui comparativ cu indicii de refracție ai biodieselului provenit din cele trei uleiuri.

În comparație cu biodieselul din ulei de soia sau din ulei de floarea soarelui care au valori ale indicilor de refracție apropiate, biodieselul din ulei de palmier are cea mai mică valoare a indicelui de refracție. Acest lucru era de așteptat având în vedere că biodieselul se prezintă sub forma unui amestec de esteri metilici ai acizilor grași, iar indicii de refracție al esterilor crește odată cu lungimea lanțului de acid gras din compoziția sa [236]. Se poate observa că valorile indicilor de refracție a



uleiurilor vegetale sunt net superioare valorilor indicilor de refracție ai biodieselului obținut din uleiurile respective.

**Tabel II.45.** Indicii de refracție ai biodieselului și ai uleiurilor

| Tipul uleiului   | Indici de refracție* la 30°C |        |
|------------------|------------------------------|--------|
|                  | Biodiesel                    | Ulei   |
| Palmier          | 1,4475                       | 1,4661 |
| Soia             | 1,4561                       | 1,4727 |
| Floarea soarelui | 1,4553                       | 1,4719 |

\* valorile prezentate corespund probelor de biodiesel cu cel mai bun randament

### II.2.3. Concluzii la sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux discontinuu

Prin transesterificarea celor nouă tipuri de uleiuri atât native cât și uzate, în diferite condiții de reacție s-au obținut randamente bune.

Pentru biodieselul obținut din cele două tipuri de uleiuri de floarea soarelui native, din ulei de palmier și din ulei de soia timpul de reacție optim a fost de 45 de minute, temperatura de reacție optimă a fost de 55°C, raportul molar ulei:metanol optim a fost de 1:6, iar cantitatea de catalizator optimă a fost de 0,5%. Biodieselul obținut din uleiurile de floarea soarelui uzate necesită aceleași condiții de reacție optime, cu excepția cantității de catalizator. Cantitatea de catalizator optimă depinde de aciditatea liberă a uleiului utilizat și este de 0,75% pentru biodieselul din ulei FSU și de 1% pentru biodieselul din ulei FSU'.

Pentru biodieselul din cele trei tipuri de uleiuri de friptură timpul de reacție optim a fost de 45 de minute în cazul metanolizei, respectiv de 60 de minute în cazul etanolizei, iar temperatura de reacție optimă a fost de 40°C în ambele cazuri. Cantitatea de hidroxid de potasiu optimă și raportul molar ulei:metanol optim a fost de 1%, respectiv 1:6 pentru biodieselul din uleiurile de friptură U1 și U2 și de 1,25%, respectiv 1:6,5 pentru biodieselul din uleiul de friptură U3.

În cazul transesterificării uleiurilor de friptură U1 și U2 cu etanol raportul molar ulei:etanol optim a fost de 1:9, iar în cazul transesterificării uleiului de friptură U3 cu etanol se obțin doar geluri.

Hidroxidul de potasiu și hidroxidul de sodiu folosiți la transesterificarea uleiului de floarea soarelui FS au avut activitate catalitică asemănătoare.

Randamentele în esteri metilici ai acizilor grași din cele două tipuri de uleiuri de floarea soarelui native au fost similare, deși unul dintre ele a avut aciditatea puțin mai mare decât celălalt.

Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate, punctul de inflamabilitate, umiditatea și puterea calorică superioară a biodieselului au fost în conformitate cu standardul european pentru biodiesel EN14214 (tabel II.46.).

Biodiesel sintetizat din toate tipurile de ulei utilizate are următoarea compoziție elementară: 77% carbon, 12% hidrogen, 11% oxigen 0% sulf și 0% azot, deci, și din punct de vedere al conținutului de sulf, se încadrează în standardul european pentru biodiesel.

**Tabel II.46.** Proprietățile fizico-chimice ale biodieselului sintetizat în flux discontinuu în comparație cu standardele europene

| Biodiesel | Densitate <sup>1</sup><br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitate <sup>2</sup><br>(mm <sup>2</sup> /s) | Indice de<br>aciditate | PI (°C) | u<br>(mg/kg) | PSC<br>(MJ/kg) |
|-----------|--|--|------------------------|---------|--------------|----------------|
| Standard  | 0,86-0,90                                      | 3,5-5,0  | 0-0,5                  | >101    | 0-500        | -              |
| BFS       | 0,865-0,870                                    | 3,54-3,68  | 0,10-0,20              | 182-185 | urme         | 40,150         |
| BFSU      | 0,865-0,870                                    | 3,56-3,69  | 0,1-0,28               | 182-185 |              | 40,146         |
| BFSU'     | 0,865-0,870                                    | 3,57-3,70  | 0,1-0,28               | 182-185 |              | 40,145         |
| BP        | 0,878-0,884                                    | 4,47-4,58  | 0,10-0,20              | 164-166 |              | 40,157         |
| BS        | 0,884-0,889                                    | 3,64-3,71  | 0,10-0,20              | 176-178 |              | 40,154         |
| BF        | 0,865-0,868                                    | 3,54-3,61  | 0,10-0,20              | 182-184 |              | 40,155         |
| U1M       | 0,870-0,875                                    | 3,71-3,82  | 0,13-0,27              | 160-164 |              | 40,144         |
| U1E       | 0,868-0,873                                    | 3,95-4,05  | 0,13-0,27              | 158-161 |              | 40,152         |
| U2M       | 0,869-0,874                                    | 3,63-3,76  | 0,08-0,26              | 162-165 |              | 40,148         |
| U2E       | 0,868-0,876                                    | 3,88-4,04  | 0,10-0,30              | 160-165 |              | 40,158         |
| U3M       | 0,870-0,872                                    | 3,71-3,78  | 0,15-0,24              | 158-160 |              | 40,145         |

<sup>1</sup>Densitatea s-a determinat la 20°C, <sup>2</sup>Vâscozitatea cinematică s-a determinat la 40°C, PI = punctul de inflamabilitate, u = umiditatea, PCS = puterea calorifică superioară

Analiza în infraroșu a confirmat structura produșilor, iar compoziția acizilor grași obținută din datele GC a fost în conformitate cu literatura de specialitate.

Diagramele DSC ne oferă date cu privire la transformările stărilor de fază și stărilor fizice ale biocombustibilului, permițând astfel o apreciere a comportamentului său la temperaturi scăzute.

Datele furnizate de termogramele TG sunt importante deoarece permit o evaluare asupra stabilității termice a biodieselului, care ne ajută la fixarea condițiilor optime de depozitare și de manipulare.

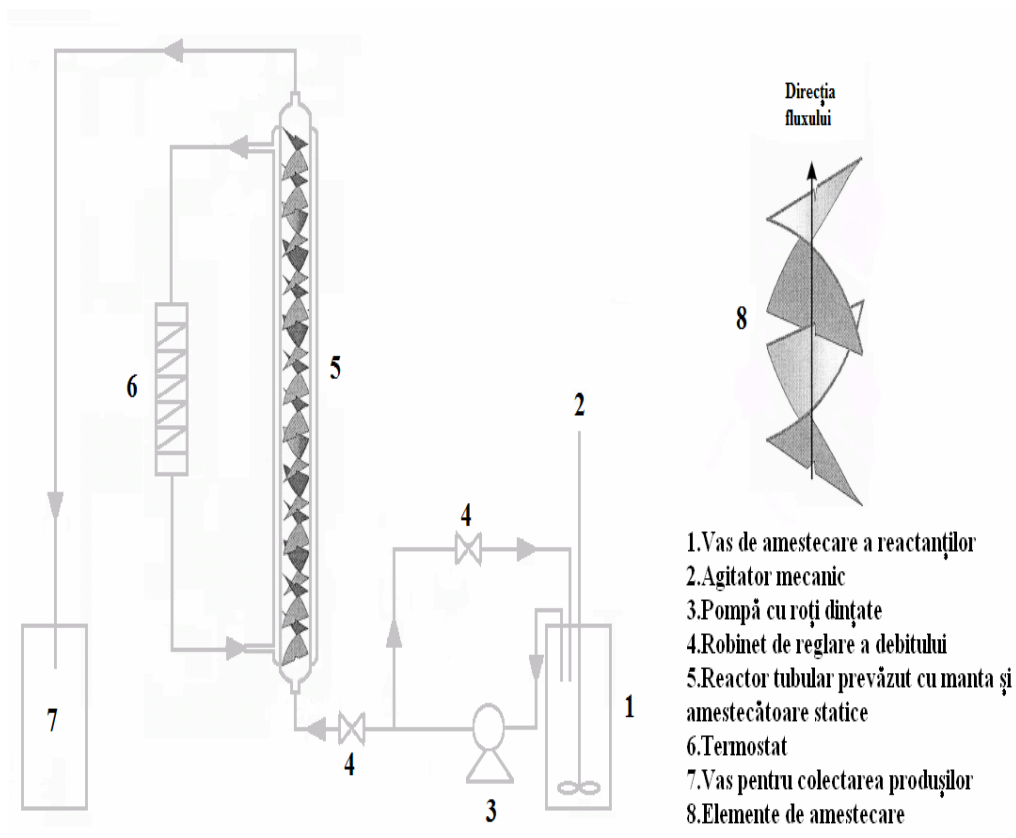
Indicii de refracție au fost în concordanță cu datele de literatură.

### II.3. Sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu

#### II.3.1. Descrierea instalației de obținere a biodieselului în flux continuu

Instalația de obținere a biodieselului în flux continuu (Fig.II.38., Fig.II.39.) este alcătuită dintr-un reactor tip coloană echipat cu amestecătoare statice (5) încălzit prin manta de la o baie de apă cu termostat (6), o pompă cu roți dințate (3), robinete de reglare a debitului (4), un vas de amestecare prevăzut cu termometru (1) și agitator mecanic (2), un vas de colectare prevăzut cu termometru (7). Debitul de reactanți a fost reglat prin variația tensiunii continue de alimentare a motorului pompei și al robinetelor.

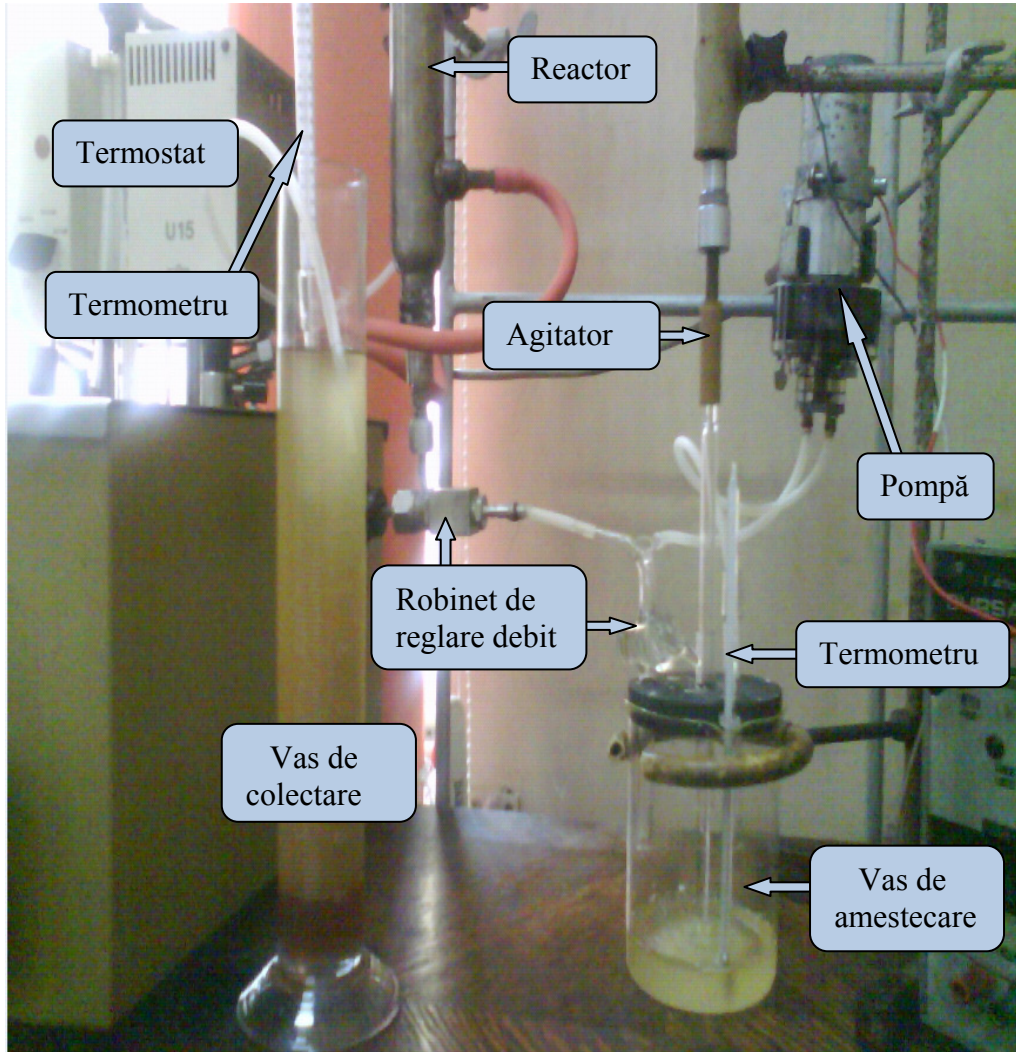
Reactorul are un diametru interior de 2,5 cm și o lungime activă de 60,5 cm, corespunzând celor 30 de elemente de amestecare statică (8).



**Fig.II.38.** Schema instalației de obținere a biodieselului în flux continuu

Elementele de amestecare statică au fost concepute anterior în laboratorul de Tehnologie Chimică Organică. Acestea sunt realizate prin răsucirea unor pătrate din oțel inoxidabil având latura egală cu diametrul interior al reactorului astfel încât laturile opuse, care secționează fluxul, să fie perpendiculare una pe alta. Două elemente consecutive se întrepătrund pe o distanță egală cu  $\sim 1/10$  din lungime și dirijează fluxul de lichid în direcții opuse (alternativ spre stânga și spre dreapta).

Aceste elemente, concepute inițial pentru o bună dispersie a unei faze gazoase în lichide [237] au fost testate și pentru două faze lichide imiscibile. După cum se poate constata din fig.II.39. în vasul de amestecare se pot distinge picăturile de metanol în ulei în timp ce în vasul de colectare se poate observa doar aspectul lăptos caracteristic emulsiilor.



**Fig.II.39.** Instalația de obținere a biodieselului în flux continuu

Formarea emulsiilor poate fi confirmată prin calcul. Astfel, în sistemul cu agitare mecanică, diametrul mediu al picăturii de alcool poate fi calculat conform [238] relației:

$$d_p = \frac{6S_V^{0,68}}{2,12 \cdot 10^2 \cdot \text{Re}_c \cdot \left(\frac{\text{Re}_c}{\text{We}_c}\right)^{-0,56} \cdot S_{\Delta\rho}^{0,25} \cdot S_\eta^{-0,27} \cdot \left(\frac{D}{d_a}\right)^{-1,21}}$$

în care:

- $d_p$  - diametrul picăturii de metanol, m
- $d_a$  - diametrul agitatorului, m
- $D$  - diametrul vasului, m
- $Re_c = \frac{\rho_u \cdot n \cdot d_a^2}{\eta_u}$
- $\rho_u$  - densitatea uleiului, kg/m<sup>3</sup>
- $n$  - turația agitatorului, rot/s
- $\eta_u$  - vâscozitatea uleiului, Pa·s
- $d_a$  - diametrul agitatorului, m
- $d_a$  - diametrul agitatorului, m
- $\frac{Re_c}{We_c} = \frac{\rho_u \cdot \sigma_u \cdot d_a}{\eta_u^2}$
- $\sigma_u$  - tensiunea superficială a uleiului, N/m
- $S_v = \frac{V_m}{V_m + V_u}$
- $V_m, V_u$  - volumul de metanol respectiv ulei, m<sup>3</sup>
- $S_{\Delta\rho} = \frac{|\rho_m - \rho_u|}{\rho_u}$
- $\rho_m$  - densitatea metanolului, kg/m<sup>3</sup>
- $S_\eta = \frac{\eta_m}{\eta_u}$
- $\eta_m$  - vâscozitatea metanolului, Pa·s

Valorile calculate la temperatura 20°C pentru diverse rapoarte molare ulei:metanol sunt înscrise în tabelul II.47.

Pentru reactorul cu elemente statice de amestecare diametrul picăturii de metanol, se calculează cu relația [239]:

$$d_p = 0,21 \cdot d_h \cdot We^{0,5} \cdot Re^{-0,15}$$

în care:

- $d_p$  - diametrul picăturii de metanol, m
- $d_h = \frac{2S}{P}$  - diametrul hidraulic al amestecătorului, m
- $S$  - secțiunea liberă transversală, m<sup>2</sup>

$P$  - perimetrul udat de fluid, m

$$We = \frac{w^2 \cdot \rho \cdot D_r}{\sigma_u}$$

$$Re = \frac{w \cdot \rho \cdot D_r}{\eta_u}$$

$D_r$  - diametrul interior al amestecătorului, m

$w$  - viteza fluxului de reactanți, m/s

$$\rho = \frac{V_m \cdot \rho_m + V_u \cdot \rho_u}{V_m + V_u} \quad \text{- densitatea amestecului, kg/m}^3$$

Valorile medii a diametrului picăturii de metanol (la 20°C), calculate pentru rapoartele ulei:metanol și debitele utilizate în studiu sunt prezentate în tabelul II.48.

**Tabelul II.47.** Diametrul mediu al picăturilor de metanol în vas cu amestecare

$$D = 0,115 \text{ m}, d_a = 0,025 \text{ m}, n = 20 \text{ rot/s}$$

| Raport molar | Volum |         | Metanol           |                      | Ulei              |                      |                     | $d_p$ |
|--------------|-------|---------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------|
|              | ulei  | metanol | $\rho_m$          | $\eta_m$             | $\rho_u$          | $\eta_u$             | $\sigma_u$          |       |
|              | ml    | ml      | kg/m <sup>3</sup> | Pa·s 10 <sup>3</sup> | kg/m <sup>3</sup> | Pa·s 10 <sup>3</sup> | N/m 10 <sup>3</sup> |       |
| 1:3          | 108   | 16,2    | 792               | 0,58                 | 920               | 49,14                | 31                  | 2,04  |
| 1:4          | 108   | 18,35   |                   |                      |                   |                      |                     | 2,42  |
| 1:6          | 108   | 21,79   |                   |                      |                   |                      |                     | 3,05  |

Invarianța mărimii picăturilor de metanol cu raportul molar ulei:metanol, conform literaturii [240], se poate explica prin faptul că pentru acest tip de elemente de amestecare aceasta depinde doar de numărul de straturi formate prin divizarea fluxului, care se calculează cu relația:

$$N_s = k \cdot a^n$$

în care:

- $N_s$  - numărul de straturi care se formează
- $k$  - coeficient care depinde de tipul de element
- $a$  - numărul de fluxuri rezultat prin divizarea pe un element
- $n$  - numărul de elemente de amestecare din reactor

Aria interfeței ulei:metanol se modifică însă considerabil la modificarea raportului molar ulei:metanol.

**Tablelul II.48.** Valorile medii ale picăturilor de metanol în reactorul cu elemente statice de amestecare

| Raport molar<br>ulei:metanol | Debit<br>de alimentare | Diametrul<br>picăturii | Aria<br>interfeței               |
|------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------------|
|                              | ml/min                 | mm 10 <sup>4</sup>     | cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> |
| 1:3                          | 5                      | 3,24                   | 2567,02                          |
|                              | 10                     | 5,84                   | 1424,14                          |
|                              | 15                     | 8,24                   | 1008,96                          |
|                              | 20                     | 10,53                  | 790,09                           |
|                              | 25                     | 12,73                  | 653,59                           |
|                              | 30                     | 14,86                  | 559,76                           |
|                              | 40                     | 18,98                  | 438,33                           |
| 1:4                          | 5                      | 3,24                   | 3428,17                          |
|                              | 10                     | 5,83                   | 1901,89                          |
|                              | 15                     | 8,23                   | 1347,44                          |
|                              | 20                     | 10,51                  | 1055,14                          |
|                              | 25                     | 12,71                  | 872,85                           |
|                              | 30                     | 14,84                  | 747,54                           |
|                              | 40                     | 18,95                  | 585,38                           |
| 1:6                          | 5                      | 3,23                   | 5157,13                          |
|                              | 10                     | 5,81                   | 2861,10                          |
|                              | 15                     | 8,21                   | 2027,01                          |
|                              | 20                     | 10,48                  | 1587,29                          |
|                              | 25                     | 12,67                  | 1313,06                          |
|                              | 30                     | 14,79                  | 1124,55                          |
|                              | 40                     | 18,89                  | 880,61                           |
| 50                           | 22,83                  | 728,46                 |                                  |

### II.3.2. Obținerea biodieselului în flux continuu

Pentru studiul procesului continuu de obținere a biodieselului în sistem continuu s-a folosit uleiul de floarea soarelui, pentru care sinteza discontinuă a biodieselului este cel mai complet caracterizată.

S-au determinat proprietățile importante din punct de vedere al transesterificării respectiv al determinării conversiei, valorile fiind indicate în tabelul II.49.

**Tabel II.49.** Caracteristicile uleiului de floarea soarelui

| Caracteristici                                       | Ulei   |
|--|--------|
| Indice de aciditate (mg KOH/g)                       | 0,2    |
| Umiditate (%)  | <0,05  |
| Vâscozitate cinematică la 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 33,9   |
| Densitate (g/cm <sup>3</sup> )                       | 0,92   |
| Masa moleculară (g/mol)                              | ~874   |
| Indice de refracție (30°C)                           | 1,4719 |

Pe baza rezultatelor obținute în transesterificarea discontinuă, pentru sinteza continuă s-a ales ca partener de reacție metanolul, iar drept catalizator s-a utilizat hidroxidul de potasiu.

Parametrii urmăriți pentru a caracteriza și optimiza procesul continuu au fost următorii: debitul de reactanți, raportul molar ulei:metanol, concentrația catalizatorului și temperatura.

Trebuie menționat că amestecul de reacție a fost alimentat la temperatura camerei (20-22°C), temperatură la care conversia uleiului în vasul de alimentare nu depășește 1% în 30 min.

Se știe că indicii de refracție a amestecurilor de esteri metilici ai acizilor grași variază în funcție de concentrația esterilor componenți [236]. Așa cum se arată în „Parte experimentală” randamentele au fost determinate din variația indicilor de refracție ai amestecurilor de esteri metilici și ulei, pe baza unei curbe de etalonare.

Condițiile de lucru și valorile corespunzătoare ale randamentelor (ca medie a cel puțin trei experimente) sunt indicate în tabelul II.50

Primele experimente au fost conduse în condiții apropiate de cele determinate ca optim pentru sintezele discontinue (raport molar ulei:metanol de 1:6, temperatura de 55°C, cantitatea de catalizator de 0,5% față de ulei), respectiv un timp de staționare de 59,36 min (debit 5 ml/min), constatându-se un randament egal.

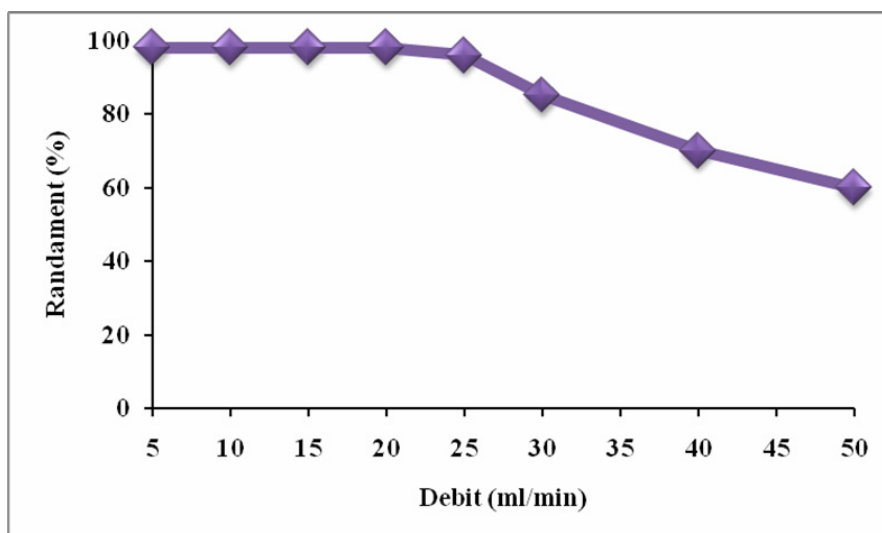
S-a investigat influența temperaturii asupra randamentului în biodiesel. De menționat că datele de literatură [239] indică atingerea omogenității termice (deci a unei temperaturi egale cu cea de ieșire) în utilaje echipate cu elemente statice de amestecare după un număr de 4-5 elemente.

Se constată că la un debit de 5 ml/min, randamentele depășesc 99% la temperatura de 45°C, iar la 20 ml/min se obțin randamente de peste 98% la 45°C, respectiv peste 96% la 30°C.

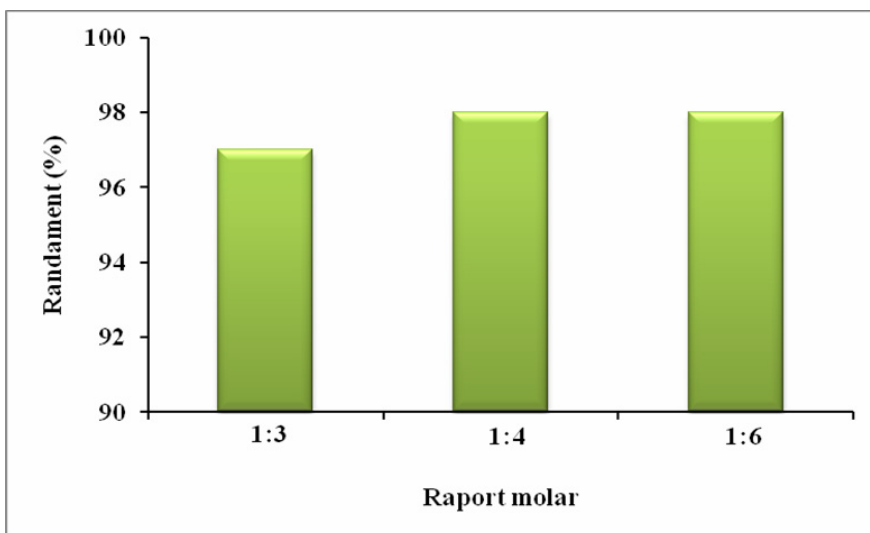


**Tabel II.50.** Randamentele în biodiesel obținut în flux continuu

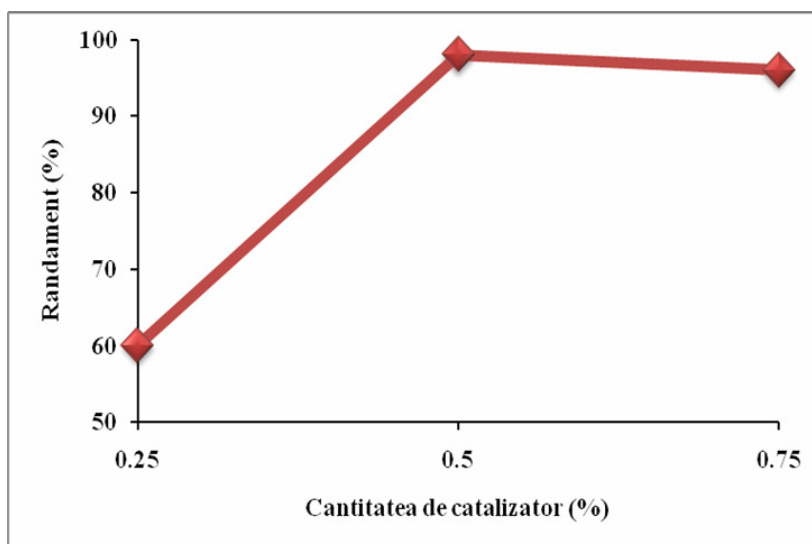
| Proba | RM  | Cc (%) | T <sub>intrare</sub> (°C) | T <sub>iesire</sub> (°C) | Debit (ml/min) | Timp de staționare <sup>1</sup> (min) | Randament (%)     |
|-------|-----|--------|---------------------------|--------------------------|----------------|---------------------------------------|-------------------|
| FC1   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 55                       | 5              | 59,36                                 | 100 <sup>2</sup>  |
| FC2   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 5              | 59,36                                 | 99,5 <sup>2</sup> |
| FC3   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 10             | 29,68                                 | 98,3              |
| FC4   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 15             | 19,79                                 | 98,2              |
| FC5   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 20             | 14,84                                 | 98,3              |
| FC6   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 25             | 11,87                                 | 96,1              |
| FC7   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 30             | 9,89                                  | 85                |
| FC8   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 40             | 7,42                                  | 70,3              |
| FC9   | 1:6 | 0,5    | 22                        | 45                       | 50             | 5,93                                  | 60,4              |
| FC10  | 1:6 | 0,5    | 21                        | 30                       | 20             | 14,84                                 | 96,2              |
| FC11  | 1:4 | 0,5    | 21                        | 45                       | 20             | 14,84                                 | 98,2              |
| FC12  | 1:3 | 0,5    | 21                        | 45                       | 20             | 14,84                                 | 96                |
| FC13  | 1:6 | 0,25   | 20                        | 45                       | 20             | 14,84                                 | 60,3              |
| FC14  | 1:6 | 0,75   | 20                        | 45                       | 20             | 14,84                                 | 96,2              |

<sup>1</sup>valori calculate din debit și dimensiunile echipamentului<sup>2</sup>valori extrapolate pe baza curbei de etalonare randament - indici de refracție**Fig.II.40.** Influența debitului asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui obținut la o temperatură de 45°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu

Se constată că randamentul scade odată cu creșterea debitului de reactanți (Fig.II.40.). Așa cum s-a arătat marea majoritate a literaturii, indică valori ale randamentului în esteri metilici de peste 98%, valoare care se obține la timpi de staționare mai mari de 14,84 min, valoare utilizată în majoritatea experimentelor.



**Fig.II.41.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la temperatură de reacție de 45°C, o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu și un debit de 20 ml/min



**Fig.II.42.** Influența cantității de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS un raport molar ulei:metanol de 1:6, o temperatură de reacție de 45°C și un debit de 20 ml/min

Variația randamentului cu raportul molar ulei:metanol (Fig.II.41.) arată că se obțin conversii satisfăcătoare chiar și la micșorarea excesului de metanol. Randamente de peste 98% se obțin la rapoarte molare ulei:alcool egale sau mai mari de 1:4.

S-a constatat că variația randamentului cu concentrația catalizatorului (exprimată ca % masă față de ulei) este similară cu cea observată în sintezele discontinue, respectiv o variație cu maxim. Valoarea maximului a fost identică și anume de 0,5% masă (Fig.II.42.).

### II.3.3. Caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu

#### II.3.3.1. Proprietăți fizico-chimice

La fel ca și biodieselul obținut în flux discontinuu, biodieselul obținut în flux continuu a fost caracterizat din punct de vedere fizico-chimic. În tabelul II.51. sunt prezentate valorile densității, vâscozității, indicelui de aciditate, punctului de inflamabilitate, umidității și puterii calorifice superioare. Aceste valori se încadrează în standardul european pentru biodiesel EN14214.

Compoziția elementară pentru toate probele de biodiesel obținut în procesul continuu de transesterificare a uleiului de floarea soarelui este asemănătoare cu cea obținută în procesul discontinuu.

**Tabel II.51.** Densitatea, vâscozitatea, punctul de inflamabilitate și indicele de aciditate a biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui în flux continuu

| Proba | Densitatea<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Vâscozitatea<br>(mm <sup>2</sup> /s) | IA<br>(mg KOH/g) | PI<br>(°C) | u*<br>(%) | PCS*<br>(MJ/kg) |
|-------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------|-----------|-----------------|
| FC1   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        | urme      | 40,15           |
| FC2   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC3   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC4   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC5   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC6   | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC7   | 0,865                              | 3,55                                 | 0,11             | 182        |           |                 |
| FC8   | 0,866                              | 3,58                                 | 0,13             | 183        |           |                 |
| FC9   | 0,867                              | 3,60                                 | 0,15             | 184        |           |                 |
| FC10  | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC11  | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC12  | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |
| FC13  | 0,867                              | 3,60                                 | 0,15             | 184        |           |                 |
| FC14  | 0,865                              | 3,54                                 | 0,1              | 182        |           |                 |

\*valorile prezentate reprezintă o medie a valorilor obținute pentru fiecare probă

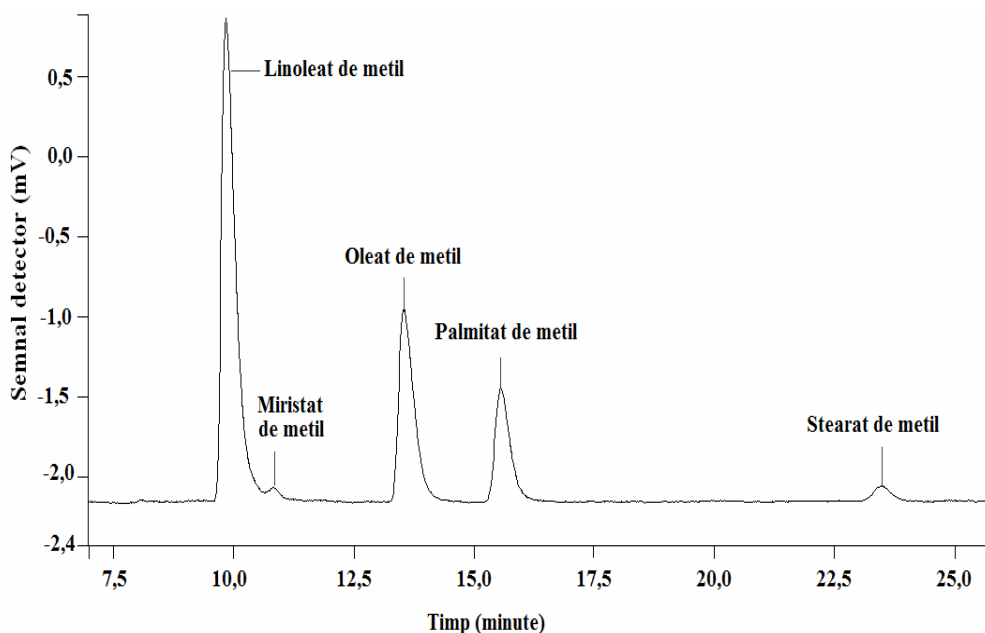
### II.3.3.2. Determinarea compoziției în esteri metilici ai acizilor grași din biodieselul prin cromatografie de lichide de înaltă performanță

Probele de biodiesel obținut în flux continuu din ulei de floarea soarelui au fost analizate prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC), pentru a determina compoziția de esteri metilici ai acizilor grași. Compoziția și timpul de retenție corespunzător fiecărui ester metilic sunt prezentate în tabelul II.52.

**Tabel II.52.** Compoziția și timpul de retenție al esterilor metilici din biodieselul din uleiul floarea soarelui

| Ester metilic    | Compoziție* (%) | Timp de retenție (min) |
|------------------|-----------------|------------------------|
| Miristat (C14:0) | 0,45            | 10,82                  |
| Palmitat(C16:0)  | 11,14           | 15,55                  |
| Linoleat (C18:2) | 67,97           | 9,84                   |
| Oleat (C18:1)    | 18,61           | 13,53                  |
| Stearat (C18:0)  | 1,83            | 23,48                  |

\* Biodieselul a fost obținut în flux continuu la un timp de reacție de 14,84 minute, o temperatură de 45°C, un raport molar ulei:metanol de 1:4 și o cantitate de catalizator de 0,5%



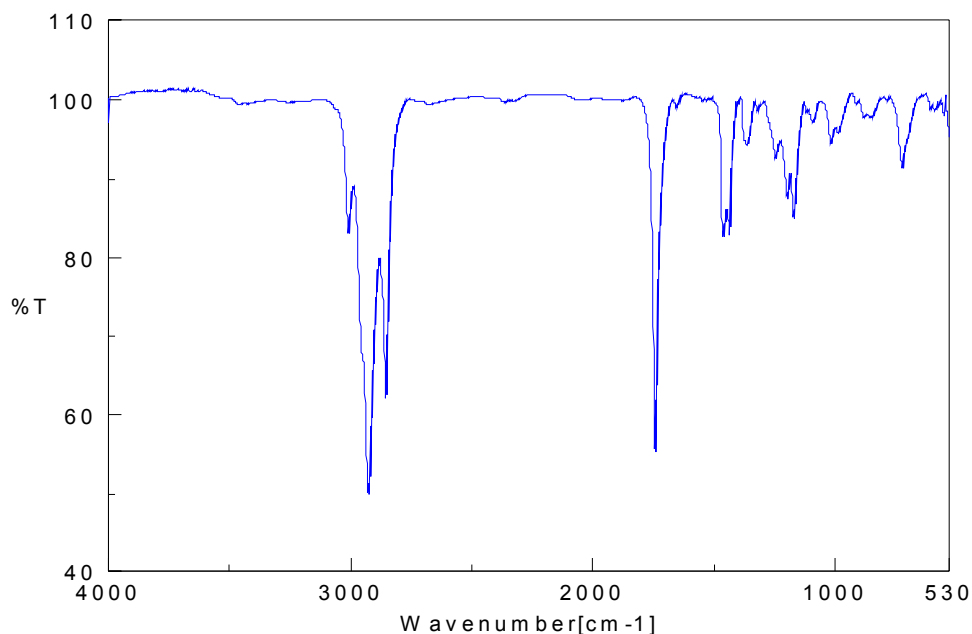
**Fig.II.43.** Cromatograma biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 14,84 minute, o temperatură de 45°C, un raport molar ulei:metanol de 1:4 și o cantitate de catalizator de 0,5%

Compoziția în esteri metilici ai acizilor grași rezultată din analiza HPLC a biodieselului din ulei de floarea soarelui (FS) obținut în flux continuu este puțin diferită (procentual) de compoziția rezultată din analiza GC a biodieselului din ulei de floarea soarelui (F) obținut în procesul discontinuu. Acest lucru este explicabil deoarece uleiurile analizate în cele două cazuri provin din loturi diferite. Cu toate acestea principalii esteri metilici din biodieselul din ulei de floarea soarelui obținut în procesul continuu sunt linoleatul și oleatul, la fel ca și în cazul biodieselului obținut în flux discontinuu (Fig.II.43.)

### I.3.3.3. Analiza biodieselului prin spectroscopie în infraroșu

Pentru determinarea structurii, probele de biodiesel sintetizat au fost analizate prin spectroscopie în infraroșu.

Conform Fig.II.44., vibrația grupei carbonil a esterului este pusă în evidență prin benzile intense de la  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Benzile de intensitate medie de la  $1171$  și  $1207\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor -OCO esteric, iar banda de la  $724\text{ cm}^{-1}$  atestă prezența grupului  $(\text{CH}_2)_n$ . Conținutul scăzut de umiditate și de acizi grași liberi ai probei de biodiesel este confirmat de lipsa benzii largi din regiunea  $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig.II.44.** Spectrul FTIR al biodieselului obținut din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 14,84 minute, o temperatură de  $45^{\circ}\text{C}$ , un raport molar ulei:metanol de 1:4 și o cantitate de catalizator de 0,5%

### II.3.4. Concluzii la sinteza și caracterizarea biodieselului obținut în flux continuu

S-a realizat metanoliza uleiului de floarea soarelui în flux continuu obținându-se randamente foarte bune. Timpul de reacție considerat optim a fost de aproximativ 15 minute, temperatura de reacție optimă a fost de 45°C, raportul molar ulei:metanol optim a fost de 1:4, cantitatea de hidroxid de potasiu optimă a fost de 0,5%.

Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate, punctul de inflamabilitate, umiditatea și puterea calorică superioară a biodieselului se înscriu în valorile prescrise de standardul european pentru biodiesel EN 14214 (tabel II.53.), analiza spectrală FTIR a confirmat structura produșilor, iar analiza HPLC a relevat compoziția în esteri metilici ai acizilor grași.

Se consideră că obținerea biodieselului în reactoare continue echipate cu promotori statici de amestecare este superioară sintezei discontinue, din următoarele motive:

- Timp de reacție mult mai mic (aproximativ 15 minute față de 45 minute)
- Temperatura de reacție mai scăzută (45°C față de 55°C)
- Exces de metanol mai redus (33% față de 100%)

**Tabel II.53.** Proprietățile fizico-chimice ale biodieselului sintetizat în flux continuu în comparație cu standardele europene

| Proprietăți                               | EN 14214          |                   | Biodiesel   |
|---|-------------------|-------------------|-------------|
|   | Limita inferioară | Limita superioară |             |
| Densitatea (g/cm <sup>3</sup> ) la 15°C   | 0.86              | 0.90              | 0.865-0,867 |
| Vâscozitatea (mm <sup>2</sup> /s) la 40°C | 3.5               | 5.0               | 3.54-3.60   |
| Indicele de aciditatea (mg KOH/g)         | -                 | 0.5               | 0.1-0.15    |
| Punctul de aprindere (°C)                 | >101              | -                 | 182-184     |
| Umiditatea* (mg/Kg)                       | -                 | 500               | urme        |
| Puterea calorică superioară* (MJ/kg)      | -                 | -                 | 40,15       |

\*valorile prezentate reprezintă o medie a valorilor obținute pentru fiecare probă

### III. PARTEA EXPERIMENTALĂ

#### III.1. Materiale

Uleiul de palmier „Olina”, uleiul de soia „Pietro Coricelli”, uleiul de floarea soarelui „Floriol”, uleiul de floarea soarelui „Carrefour” au fost produse comerciale.

Uleiul de floarea soarelui uzat a rezultat ca urmare a folosirii lui în prepararea hranei: prăjire de cartofi (FSU) și respectiv carne (FSU’).

Uleiul de friptură uzat (U1, U2 și U3) a fost preluat de la restaurantul universitar al „Ecole de Mines de Nantes”. Acesta este un amestec de oleină de palmier (45%), ulei de floarea soarelui îmbogățit în acid oleic (35%), ulei de floarea soarelui (10%) și ulei de rapiță (10%). Compoziția sa este specificată pe ambalaj.

Uleiurile uzate au fost filtrate pentru a îndepărta resturile de alimente, conținutul de impurități rămas fiind de aproximativ 1%.

Substanțele folosite pentru obținerea biodieselului - metanol absolut, hidroxid de potasiu (pudră), hidroxid de sodiu, clorură de calciu anhidră - și etaloanele pentru cromatografie și DSC (linoleat de metil, oleat de metil, palmitat de metil, stearat de metil și miristat de metil). Toate substanțele au fost de la Merck și Sigma Aldrich.

#### III.2. Obținerea discontinuă a biodieselului - mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu agitare magnetică și termometru se introduce cantitatea de ulei și se încălzește la temperatura prestabilită. În paralel se dizolvă hidroxidul de potasiu/sodiu în întreaga cantitate de metanol/etanol (formându-se specia activă conform reacției din Fig.III.1), soluția se adaugă în uleiul încălzit. Amestecul se menține sub agitare un timp prestabilit la temperatura aleasă.

Apoi conținutul balonului este introdus într-o pâlnie de separare, separându-se două faze. Faza inferioară (mai închisă la culoare) conținând glicerină și impurități este îndepărtată.

Faza superioară (amestec de esteri metilici/etilici) se spală repetat cu apă pentru a îndepărta urmele de glicerină și catalizator, după care se usucă pe clorură de calciu anhidră și se filtrează.

Reacția de obținere a esterilor metilici/etilici este prezentată în Fig.III.2.

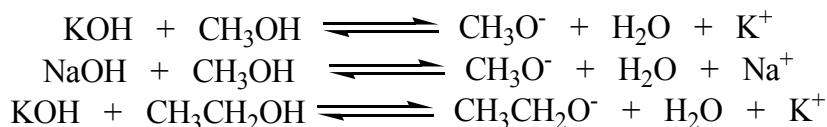
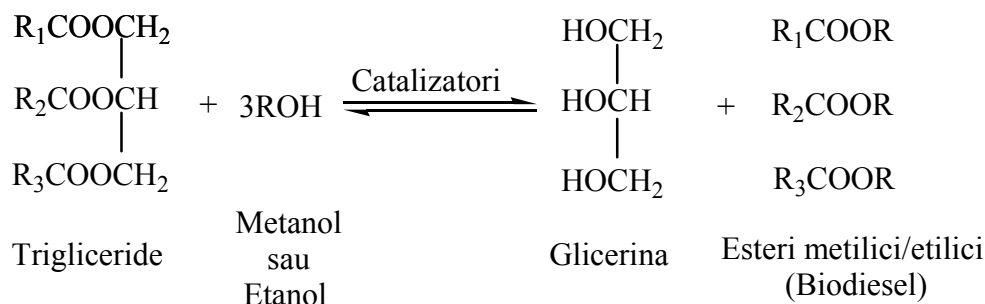


Fig.III.1. Formarea speciei active



**Fig.III.2.** Transesterificarea trigliceridelor  
*R=metil, etil; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = lanț carbonic de acid gras*

### III.3. Obținerea continuă a biodieselului - mod de lucru

Amestecul de reacție (ulei, metanol și catalizator) din vasul de amestecare este pompat în contra curent în reactor cu ajutorul pompei cu roți dințate. Debitul amestecului de reacție care intră în reactor se reglează cu ajutorul robinetelor. Pentru a asigura temperatura de reacție necesară, reactorul este prevăzut cu manta prin care circulă agentul de încălzire (apa). Produșii de reacție sunt colectați în vasul colector, după care sunt introduși într-o pâlnie de separare pentru a îndepărta glicerina și impuritățile (faza inferioară). În continuare, amestecul de esteri metilici (faza superioară) este tratat la fel ca și în cazul procesului discontinuu.

### III.4. Metode de analiză a biodieselului

#### III.4.1. Determinarea densității

Densitatea s-a determinat cu metoda picnometrică [241-243], în raport cu apa la temperatura camerei.

Formula de calcul:

$$\rho = \frac{m_b - m_g}{m_a - m_g} \cdot \rho_a$$

Unde:  $\rho$  = densitatea probei;  $m_b$  = masa picnometrului cu proba (g);  $m_g$  = masa picnometrului gol (g);  $m_a$  = masa picnometrului cu apă (g);  $\rho_a$  = densitatea apei la temperatura camerei.

Valorile înscrise în tabele reprezintă media aritmetică a cel puțin trei determinări pentru fiecare probă.



### III.4.2. Determinarea vâscozității

- a. Vâscozitatea cinematică s-a determinat cu aparatul Engler conform [241-242]. Valorile obținute reprezintă media aritmetică a celor trei determinări realizate pentru fiecare probă. °E au fost transformate în mm<sup>2</sup>/s cu relația [242]:

$$\nu = {}^{\circ}E \cdot 7,6^{1 - \frac{1}{{}^{\circ}E^3}} \quad [mm^2 / s]$$

- b. Vâscozitatea dinamică s-a realizat cu vibro-vâscozimetru A&D Weighing S-10. Vâscozitatea cinematică s-a calculat cu relația [242]:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Unde:  $\nu$  = vâscozitatea cinematică [mm<sup>2</sup>/s],  $\mu$  = vâscozitatea dinamică [mPas],  
 $\rho$  = densitatea [m<sup>3</sup>/kg]

### III.4.3. Determinarea punctului de inflamabilitate

Punctul de inflamabilitate al biodieselului s-a determinat cu aparatul automat PENSKY MARTENS NPM440.

### III.4.4. Determinarea indicelui de aciditate și acidității libere

Indicele de aciditate se determină prin titrare cu KOH 0,1 mol/l în soluție alcool:eter (1:1 volume) [241, 242, 244]. Se calculează cu formula:

$$IA = \frac{5,61 \cdot V}{m}$$

Unde: IA = indicele de aciditate; V = volumul de hidroxid de potasiu 0,1 mol/l folosit la titrare [ml]; m = masa probei luate în lucru [g]; 5,61 = numărul de miligrame de hidroxid de potasiu corespunzător la 1 ml hidroxid de potasiu 0,1 mol/l.

Valorile înscrise în tabele, care reprezintă media aritmetică a cel puțin trei determinări, au fost comparate cu valorile din Standardul european EN 14214.

Aciditatea liberă se calculează cu următoarea formulă [245]:

$$AL = IA \cdot \frac{M_{\text{acid oleic}} \cdot 100}{56,1 \cdot 1000} \quad [\% \text{ acid oleic}]$$

Unde: AL = aciditatea liberă; IA = indicele de aciditate;  $M_{\text{acid oleic}}$  = masa moleculară a acidului oleic [g/mol];

#### *III.4.5. Determinarea umidității*

Umiditatea s-a determinat prin metoda antrenării cu xilen cu ajutorul aparatului Dean Starck. Această metodă constă în separarea apei care există în produs (în partea inferioară a tubului colector) pe baza procesului de distilare azeotropă [241, 246].

#### *III.4.6. Determinarea puterii calorifice superioare*

Puterea calorifică superioară s-a determinat cu calorimetrul isoperibolic „PARR 6200CLEF”.

#### *III.4.7. Determinarea compoziției elementare*

Determinarea compoziției elementare a biodieselului s-a realizat cu analizorul elementar CHNS-O, model FLASHEA 1112. Analizorul cuprinde două cuptoare de combustie/reducere prevăzute cu control electronic al temperaturii (un cuptor pentru analiza CHNS și un cuptor pentru analiza O) și utilizează un singur detector de conductivitate termică atât pentru determinarea CHNS cât și pentru determinarea O din probe.

#### *III.4.8. Determinarea compoziției biodieselului prin cromatografie de gaze*

Analiza gaz-cromatografică a compoziției biodieselului s-a efectuat pe un cromatograf de gaze Hewlett Packard 5890 în următoarele condiții:

Coloană Zebron (lungimea de 30 m și diametrul de 0,32 mm) fază staționară: un amestec de 5% fenil și 95% polidimetilsiloxan, cu grosimea peliculei de 0,50 μm.

Program de temperatură a coloanei: 175°C la 195°C; 3°C/min;  
195°C la 230°C; 1°C/min;

Gaz purtător: H<sub>2</sub>, 1,4 ml/min.

Detector cu ionizare în flacără;

Temperatura detectorului 350°C;

Injector cu splitare (raport 50:1)

Temperatura injectorului 300°C;

Solvent: hexan

Standard intern hexadecan

Identificarea și cuantificarea fiecăruia dintre esterii metilici ai acizilor grași au fost realizate prin metoda standardului intern. Pentru fiecare ester metilic al acizilor grași a fost efectuată o etalonare cu standarde pure (dreptele de etalonare sunt prezentate în ANEXE). Ecuatiile dreptelor de etalonare corespunzătoare standardelor utilizate sunt prezentate în tabelul III.1.

**Tabel III.1.** Indicii de refracție ai biodieselului din ulei de floare soarelui

| Standard          | Ecuția dreptei           | Coeficientul de corelație (R) |
|-------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Miristat de metil | $Y = 0,0707 + 0,6445X$   | $R = 0,99777$                 |
| Palmitat de metil | $Y = 0,806282X - 0,1342$ | $R = 0,99502$                 |
| Linoleat de metil | $Y = 0,78922X - 0,5669$  | $R = 0,99637$                 |
| Oleat de metil    | $Y = 0,1081 + 0,67388X$  | $R = 0,99846$                 |
| Stearat de metil  | $Y = 0,76307X - 0,23601$ | $R = 0,99144$                 |

*III.4.9. Determinarea structurii biodieselului prin spectroscopie în infraroșu*

Spectrele FTIR au fost înregistrate pe un spectrometru JASCO FT/IR-410 folosind geamuri de KBr, în domeniul  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ .

*III.4.10. Analiza biodieselului prin calorimetrie diferențială de baleiaj (DSC)*

Analizele DSC au fost realizate folosind aparatul Netzsch DSC 204, în atmosferă de azot, în domeniul de temperatură  $-100^{\circ}\text{C}$  la  $+100^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $5 \text{ K/min}$ . Datele au fost colectate și prelucrate cu ajutorul programului *Proteus - Thermal Analysis*.

*III.4.11. Analiza termogravimetrică (TG) a biodieselului*

Analizele TG au fost realizate utilizând aparatul Netzsch TG 209, în atmosferă de azot, în domeniul de temperatură  $20-500^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de încălzire de  $5 \text{ K/min}$ . Datele au fost colectate și prelucrate cu ajutorul programului *Proteus - Thermal Analysis*.

*III.4.12. Determinarea indicilor de refracție*

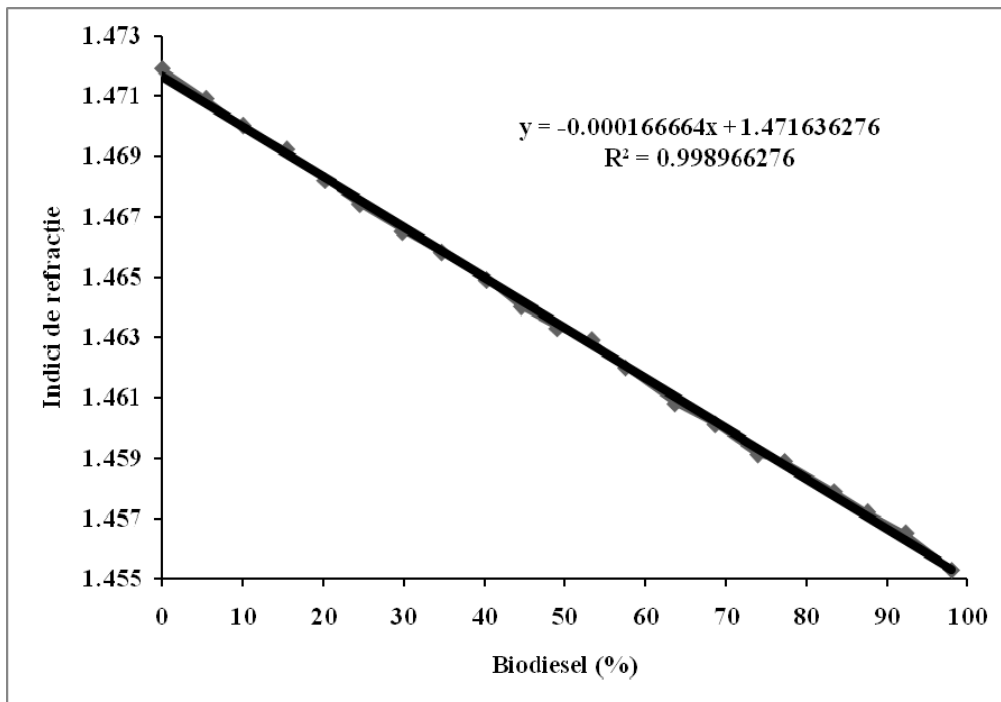
Determinarea indicilor de refracție s-a realizat cu ajutorul refractometrului Abbe [241].

Pentru curbele de etalonare s-au realizat amestecuri biodiesel - ulei (palmier, soia și floarea soarelui) cu concentrații în biodiesel cuprinse între 0 și 98% și s-au determinat indicii de refracție pentru aceste amestecuri (în tabelul III.2. se exemplifică datele obținute pentru uleiul de floarea soarelui).

Cu rezultatele obținute s-a trasat dreapta de etalonare din Fig.III.3. Celelalte drepte de etalonare sunt prezentate în ANEXE.

**Tabel III.2.** Indicii de refracție ai biodieselului din ulei de floare soarelui

| Concentrația de biodiesel (%) | Indice de refracție | Concentrația de biodiesel (%) | Indice de refracție |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| 98                            | 1.4553              | 44.48148                      | 1.464               |
| 92.26829                      | 1.4565              | 40.24640                      | 1.4649              |
| 87.50316                      | 1.4572              | 34.66025                      | 1.4658              |
| 83.41093                      | 1.4579              | 29.86097                      | 1.4665              |
| 77.27170                      | 1.4589              | 24.55261                      | 1.4674              |
| 73.94567                      | 1.4591              | 20.18613                      | 1.4682              |
| 68.64111                      | 1.4601              | 15.39002                      | 1.4692              |
| 63.54703                      | 1.4608              | 10.00657                      | 1.47                |
| 57.48619                      | 1.462               | 5.446325                      | 1.4709              |
| 53.41881                      | 1.4629              | 0                             | 1.4719              |
| 49.06491                      | 1.4633              |                               |                     |



**Fig.III.3.** Variația indicilor de refracție cu concentrația de biodiesel din ulei de floarea soarelui FS obținut la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%

*III.4.13. Determinarea compoziției în esteri metilici ai acizilor grași din biodiesel prin cromatografie de lichid de înaltă performanță*

Analiza HPLC a biodieselului s-a realizat pe un sistem Varian ProStar (pompă cuaternară Varian ProStar 240 SDM, detector de indice de refracție Varian ProStar 350 RID, software Varian MS Workstation 6.6 cu Service Pack 1).

Separarea a fost efectuată pe o coloană cu fază inversă ChromoSpher C18 (diametru de 4,6 mm, lungimea de 250 mm, iar diametrul particulelor de 5 μm) prevăzută cu o precoloană Chromospher-5 C18. Ca și solvent s-a folosit acetonitrilul la un debitul de 0,7 ml/min, volumul injectat a fost de 10 μl, iar temperatura detectorului 40°C. Fiecare ester metilic a fost identificat prin compararea timpului său de retenție cu cel al standardului respectiv. Cuantificarea a fost realizată prin integrarea ariei picurilor folosind metoda standardului extern.

## CONCLUZII FINALE

Scopul acestei lucrări a fost optimizarea procesului discontinuu de obținere a biodieselului din diverse uleiuri (floarea-soarelui, soia, palmier, friptură) uzate sau neuzate, realizarea și optimizarea unui sistem continuu de obținere a biodieselului echipat cu un reactor tip coloană cu amestecătoare statice.

În urma cercetării experimentale prezentate în această teză se pot trage următoarele concluzii:

1. S-a obținut biodiesel în flux discontinuu din nouă tipuri de uleiuri native sau uzate, cu randamente bune.
2. Timpul de reacție optim pentru procesul discontinuu de obținere a biodieselului a fost de 45 de minute în cazul metanolizei și de 60 de minute în cazul etanolizei.
3. În cazul transesterificării discontinue temperatura optimă de reacție a fost de 40°C pentru uleiurile de friptură, respectiv de 55°C pentru celelalte uleiuri.
4. Pentru procesul discontinuu de obținere a biodieselului, raportul molar ulei:metanol optim a fost de 1:6 cu excepția uleiului de friptură U3 (pentru care raportul molar ulei:metanol a fost de 1:6,5). Raportul molar ulei:etanol optim a fost de 1:9 pentru uleiurile U1 și U2, iar în cazul uleiului U3 s-au obținut doar geluri.
5. Concentrația catalizatorului depinde de aciditatea uleiului utilizat, crescând odată cu aceasta. În cazul uleiurilor de floarea soarelui, soia și palmier native, cantitatea de catalizator optimă a fost de 0,5%. Uleiurile uzate au acidități mai mari, necesitând cantități sporite de catalizator, deoarece o parte a acestuia se consumă pentru neutralizare. Astfel, cantitate de catalizator optimă este de 0,75% în cazul uleiului de floarea soarelui uzat FSU; de 1% în cazul uleiului de floarea soarelui uzat FSU' și a uleiurilor de friptură U1 și U3; și respectiv de 1,25% în cazul uleiului de friptură U3.
6. Natura alcoolului folosit influențează, de asemenea, reacția de transesterificare. În cazul folosirii metanolului drept partener de reacție se obțin randamente mai mari decât în cazul folosirii etanolului.
7. Hidroxidul de potasiu și hidroxidul de sodiu au prezentat activități catalitice practic egale.
8. Densitatea, vâscozitatea, indicii de aciditate, punctul de inflamabilitate și umiditatea biodieselului au fost în conformitate cu standardul european pentru biodiesel EN 14214, iar indicii de refracție au fost în concordanță cu datele de literatură.
9. Valorile puterii calorifice superioare a biodieselului sunt apropiate de cele ale motorinei.
10. Biodieselul obținut din toate tipurile de ulei folosite are următoarea compoziție elementară: 77% carbon, 12% hidrogen, 11% oxigen, 0% sulf și 0% azot. Deci, biodieselul sintetizat se încadrează în standardul european și din punct de vedere al conținutului de sulf, care impune o limită maximă de 10 mg/kg.

11. Analiza în infraroșu a confirmat structura produșilor, iar compoziția esterilor metilici ai acizilor grași a fost obținută din datele GC.
12. Diagramele DSC ne oferă date cu privire la transformările stărilor de fază și stărilor fizice ale biodieselului, permițând astfel o apreciere a comportamentului său la temperaturi scăzute. Datele furnizate de analiza termogravimetrică sunt importante deoarece permit o evaluare a stabilității termice a biodieselului. Coroborat, aceste date permit fixarea condițiilor optime de depozitare și de manipulare.
13. Sintezele în flux continuu arată că obținerea biodieselului în reactoare continue echipate cu promotori statici de amestecare este superioară sintezei discontinue, din următoarele motive:
  - Timp de reacție mult mai mic (aproximativ 15 min față de 45 min)
  - Temperatura de reacție mai scăzută (45°C față de 55°C)
  - Exces de metanol mai redus (33% față de 100%)
14. Cantitatea de catalizator este similară cu cea din sintezele în sistem discontinuu
15. Densitatea, vâscozitatea, indicele de aciditate, punctul de inflamabilitate, umiditatea și puterea calorică superioară a biodieselului se înscriu în valorile prescrise de standardul european pentru biodiesel EN 14214.
16. Structura produșilor a fost similară cu cea produșilor obținuți în flux discontinuu și a fost confirmată prin analiza spectrală FTIR și prin analiza compoziției elementare.
17. Compoziția în esteri metilici ai acizilor grași a fost relevată prin analiza HPLC.

Rezultatele cercetărilor experimentale fac obiectul a:

- 2 lucrări ISI publicate în Revista de Chimie, 61(8)/2010, 61(9)/2010;
- 3 lucrări comunicate la conferințe internaționale
- 2 lucrări publicate în reviste recunoscute CNCSIS, cat. B+, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timișoara și University Politehnica of Bucarest Scientific Bulletin
- 2 lucrări în curs de publicare de către revistele Fuel, respectiv Revista de Chimie

## BIBLIOGRAFIE

1. D. Dragotă, V. Moiescu, D. Marinescu și colaboratorii, *Biocarburanții în România*, București, **2004**, ISBN 973-87023-2-1
2. G. Huang, F. Chen, D. Wei, X. Zhang, G. Chen, *Biodiesel production by microalgal biotechnology*, *Applied Energy*, vol.87, issue 1, **2010**, p.38-46
3. K. Bozbas, *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.12, issue 2, **2008**, p. 542-552
4. J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Gabroski, H. Shapouri, *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*, NREL/TP-580-24772, **1998** <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/24772.pdf>
5. J. V. Gerpen, *Business Mangement for Biodiesel Producers*, NREL/SR-510-36242, **2004** <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36242.pdf>
6. J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Gabroski, Ho. Shapouri, *Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel for Use in a Urban Bus*, NREL/SR-580-24089, **1998** <http://www.nrel.gov/docs/legosti/fy98/24089.pdf>
7. R. L. Tyson, *Biodiesel Handling and Use Guide*, NREL/TP-540-43672, **2009** <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/pdfs/43672.pdf>
8. National Biodiesel Board **2010** – Biodiesel Definitions <http://www.biodiesel.org/resources/definitions/default.shtm>
9. National Biodiesel Board **2010** – Biodiesel Basics [http://www.biodiesel.org/resources/biodiesel\\_basics/](http://www.biodiesel.org/resources/biodiesel_basics/)
10. J. Nikiema, M. Heitz, *Le biodiesel. I. Caractéristiques, atouts et limites – une synthèse*, *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 35, issue 1, **2008**, p. 95-106
11. J. Nikiema, M. Heitz, *Le biodiesel. II. Production – une synthèse*, *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 35, issue 1, **2008**, p. 107-117
12. X. Vivek, A. K. Gupta, *Biodiesel production from Karanja oil*, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 63, **2004**, p. 39-47
13. M. S. Graboski, R. L. McCormick, *Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines*, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, Nr 2, **1998**, p. 125-164
14. M. Ahmad, M. A. Khan, M. Zafar, S. Sultana, *Environment-friendly Renewable Energy from Sesame Biodiesel*, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 32, Issue 2, **2010**, p. 189 – 196
15. L. C. Meher, V. S. S. Dharmagadda, S. N. Naik, *Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel*, *Bioresource Technology*, vol. 97, issue 12, **2006**, p. 1392-1397
16. V. Rathore, G. Madras, *Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide*, *Fuel*, vol. 86, issues 17-18, **2007**, p. 2650-2659



17. N. Mukta, I. Y. L. N. Murthy, P. Sripal, *Variability assessment in Pongamia pinnata (L.) Pierre germplasm for biodiesel traits*, Industrial Crops and Products, vol. 29, issues 2-3, **2009**, p. 536-540
18. N. R. Banapurmath, P. G. Tewari, R. S. Hosmath, *Performance and emission characteristics of a DI compression ignition engine operated on Honge, Jatropha and sesame oil methyl esters*, Renewable Energy, vol.33, issue 9, **2008**, p. 1982-1988
19. A. K. Agarwal, T. P. Bajaj, *Process optimization of base catalyzed transesterification of Karanja oil for biodiesel production*, International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, vol. 2, nr. 3, **2009**, p. 297-310
20. N. R. Banapurmath, P. G. Tewari, R. S. Hosmath, *Combustion and emission characteristics of direct injection, compression-ignition engine when operated on Honge oil, HOME and blends of HOME and diesel*, International Journal of Sustainable Engineering, vol.1, issue 2, **2008**, p. 80-93
21. N. R. Banapurmath, P. G. Tewari, V. Vinod Kumar, *Combustion and emission characteristics of a direct injection CI engine when operated on Marotti oil methyl ester and blends of Marotti oil methyl ester and diesel*, International Journal of Sustainable Engineering, vol.2, issue 3, **2009**, p. 192-200
22. K. C. Verma, A. K. Gaur, *Jatropha curcas L.: Substitute for Conventional Energy*, World Journal of Agricultural Sciences, vol. 5, issue 5, **2009**, p. 552-556
23. R. D. Pokharkar, P. E. Funde, S. S. Joshi, S. S. Pingale, *Synthesis and Characterization of Fatty Acid Methyl Ester By In-Situ Transesterification in Capparis Deciduas Seed*, Leonard Electronic Journal of Practices and Technologies, issue 13, **2008**, p. 12-18
24. S. K. Haldar, B. B. Ghosh, A. Nag, *Studies on the comparison of performance and emission characteristics of a diesel engine using three degummed non-edible vegetable oils*, Biomass and Bioenergy, vol.33, issue 8, **2009**, p. 1013-1018
25. S. Pinzi, I. L. Garcia, F. J. Lopez-Gimenez, M. D. Luque de Castro, G. Dorado, M. P. Dorado, *The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition : A Review of Social, Economical and Technical Implications*, Energy & Fuels, vol.23, issue 5, **2009**, p. 2325-2341
26. A. P. Vyas, J. L. Verma, N. Subrahmanyam, *A review on FAME production processes*, Fuel, vol.89, issue 1, **2010**, p.1-9
27. F. Sandun, K. Prashanth, R. Hernandez, S. K. Jha, *Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality*, Energy, vol. 32, issue 5, **2007**, p. 844-851
28. F. Hernández Sobrino, C. Rodríguez Monroy, *Critical analysis of the European Union directive which regulates the use of biofuels: An approach to the Spanish case*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.13, issue 9, **2009**, p. 2675-2681
29. R. A. Candeia, M. C. D. Silva, J. R. Carvalho Filho, M. G. A. Brasilino, T. C. Bicudo, I. M. G. Santos, A. G. Souza, *Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends*, Fuel, vol. 88, issue 4, **2009**, p. 738-743

30. H. Tang, N. Abunasser, A. Wanga, B. R. Clark, K. Wadumesthrige, S. Zeng, M. Kim, S. O. Salley, G. Hirschlieb, J. Wilson, K. Y. Simon Ng, *Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations*, *Fuel*, vol.87, **2008**, p. 2951-2955
31. A. N. Phan, T. M. Phan, *Biodiesel production from waste cooking oils*, *Fuel*, vol. 87, issue 17-18, **2008**, p. 3490-3496
32. A. Z. Abdullah, N. Razali, H. Mootabadi, B. Salamatinia, *Critical technical areas for future improvement in biodiesel technologies*, *Environmental Research Letters*, vol. 2, **2007**, p. 1-6
33. A. Z. Abdullah, B. Salamatinia, H. Mootabadi, S. Bhatia, *Current status and policies on biodiesel industry in Malaysia as the world's leading producer of palm oil*, *Energy Policy*, vol.37, issue 12, **2009**, p. 5440-5448
34. M. H. Jayed, H. H. Masjuki, R. Saidur, M. A. Kalam, M. I. Jahirul, *Environmental aspects and challenges of oilseed produced biodiesel in Southeast Asia*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.13, issue 9, **2009**, p. 2452-2462
35. H. Yuan, B. Yang, J. Yang, *Predicting properties of Biodiesel Fuels using Mixture Topological Index*, *Journal of American Oil Chemists' Society*, vol. 86, nr.4, **2009**, p. 375-382
36. H. P. J. de Wilde, H. M. Londo, *Market analysis biofuels*, Energy Research Centre of the Netherlands, **2009**
37. G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, AOCs PRESS, **2005**
38. G. Knothe, *Historical Perspectives on Vegetable Oil-Based Diesel Fuels*, *INFORM*, vol. 12, issue 11, **2001**, p. 1103-1107
39. Expedito Parente, *Lipofuels: Biodiesel and Biokerosene*, 2009  
<http://www.nist.gov/oiaa/TECHBIO1.pdf>
40. I. Martin, *Alerta verde: Bioquerosene, nova invenção do brasileiro, pode mudar aviação*, *Energia, Defesa, Estratégia e Inteligencia*, **2007**,  
[http://www.defesanet.com.br/zz/energia\\_4.htm](http://www.defesanet.com.br/zz/energia_4.htm)
41. <http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>
42. E. Martinot and co., *Renewables 2007. Global Status Report*, Renewable Energy policy Network for the 21<sup>st</sup> Century, **2008**
43. National Biodiesel Board – Annual report **2008**  
<http://www.biodiesel.org/usda/pdfs/2008AnnualReport.pdf>
44. European Biodiesel Board, *Statistics. The EU biodiesel industry*,  
<http://www.ebb-eu.org/stats.php#>
45. <http://www.biopowerlondon.co.uk/news2.htm>
46. <http://www.fediol.be/2/index.php>
47. A. Iordache, M. Petre, *Aurul verde de România*, *Biodiesel Magazin*, nr. 1, **2007**
48. E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, Jr, *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, issue 14, **2005**, p. 5353-5363
49. A. V. Tomasevic, S. S. Siler-Marinkovic, *Methanolysis of used frying oil*, *Fuel Processing Technology*, vol. 81. Issue 1, **2003**, p. 1-6
50. B. K. Barnwal, M. P. Sharma, *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 9, issue 4, **2005**, p. 363-378

51. L. Canoira, R. Alcantara, M. J. Garcia-Martinez, J. Carrasco, *Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel*, Biomass and Bioenergy, vol/30, issue 1, **2006**, p. 76-81
52. S. Zullaikah, C. C. Lai, S. R. Vali, Y. H. Ju, *A two step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil*, Bioresource Technology, vol. 96, issue 17, **2005**, p. 1889-1896
53. M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi, E. Santacesaria, *Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 239, issues 1-2, 2005, p. 111-115
54. A. S. Ramadhas, C. Muraleedharan, S. Jayaraj, *Performance and emission evaluation of diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil*, Renewable Energy, vol. 30, issue 12, **2005**, p. 1789-1800
55. A. S. Ramadhas, C. Muraleedharan, S. Jayaraj, *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*, Fuel, vol. 84, issue 4, **2005**, p. 335-340
56. H. Han, W. Cao, J. Zhang, *Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent*, Process Biochemistry, vol. 40, issue 9, **2005**, p. 3148-3151
57. W. T. Tsai, C. C. Ling, C. W. Yeh, *An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.11, issue 5, **2005**, p. 838-857
58. N. Usta, *An experimental study on performance and exhaust emission of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester*, Energy Conversion and Management, vol. 46, issues 15-16, **2005**, p. 2373-2386
59. X. Lang, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, M. J. Reaney, P. B. Hertz, *Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils*, Bioresource Technology, vol. 80, issue 1, **2001**, p. 53-62
60. M. P. Dorado, F. Cruz, J. M. Palomar, F. J. Lopez, *An approach to the economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain*, Renewable Energy, vol. 31, issue 8, **2006**, p. 1231-1237
61. A. Bouaid, Y. Diaz, M. Martinez, J. Aracil, *Pilot plant studies of biodiesel production using Brassica carinata as raw material*, Catalysis Today, vol. 106, issues 1-4, **2005**, p. 193-196
62. S. K. Karmee, A. Chadha, *Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnata*, Bioresource Technology, vol. 96, issue 13, **2005**, p. 1425-1429
63. S. Gryglewicz, W. Piechocki, G. Gryglewicz, *Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats*, Bioresource Technology, vol. 87, issue 1, **2003**, p. 35-39
64. M. M. Azam, A. Waris, N. M. Nahar, *Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India*, Biomass and Bioenergy, vol. 29, issue 4, **2005**, p. 293-302
65. J. W. Goodrum, D. P. Geller, *Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity*, Bioresource Technology, vol. 96, issue 7, **2005**, p. 851-855
66. M. P. P. Castro, A. A. Andrade, R. W. A. Franco, P. C. M. L. Miranda, M. Stel, H. Vargas, R. Constantino, M. L. Baesso, *Thermal properties*

- measurements in biodiesel oils using photothermal techniques*, Chemical Physics Letters, vol. 411, issues 1-3, **2005**, p. 18-22
67. P. N. Giannelos, S. Sxizas, E. Lois, F. Zannikos, G. Anastopoulos, *Physical, chemical and fuel related properties of tomato seed oil for evaluating its direct use in diesel engines*, Industrial Crops and Products, vol.22, issue 3, **2005**, p. 193-199
68. A. Duran, M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez, *Neural networks estimation of diesel particulate matter composition from transesterified waste oils blends*, Fuel. Vol. 84, issue 16, **2005**, p. 2080-2085
69. W. Yuan, A. C. Hansen, Q. Zhang, *Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels*, Fuel, vol. 84, issues 7-8, **2005**, p. 943-950
70. M.Cetinkaya, Y. Ulusoy, Y. Tekin, F. Karaosmanoglu, *Engine and winter road test performances of used cooking oil originated biodiesel*, Energy Conversion and Management, vol. 46, issues 7-8, **2005**, p. 1279-1291
71. Y. S. Ooi, R. Zakaria, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel*, Biomass and Bioenergy, vol. 27, issue 5, **2004**, p. 477-484
72. S. L. Dmytryshyn, A. K. Dalai, S. T. Chaudhari, H. K. Mishra, M. J. Reaney, *Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties*, Bioresource Technology, vol. 92, issue 1, **2004**, p. 55-64
73. J. W. Goodrum, *Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow*, Biomass and Bioenergy, vol. 22, issue 3, **2002**, p. 205-211
74. A. Demirbas, *Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol*, Energy Conversion and Management, vol. 43, issue 5, **2002**, p. 2349-2356
75. A. Demirbas, *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*, Energy Conversion and Management, vol. 47, issue 5, **2006**, p. 2271-2282
76. Ayhan Demirbas, *Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide*, Energy Conversion and Management, vol. 48, issue 3, 2007, p. 937-941
77. A. Demirbas, *Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification*, Energy Conversion and Management, vol.50, issue 4, **2009**, p. 923-927
78. S. Sinha, A. K. Agarwal, S. Garg, *Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization*, Energy Conversion and Management, vol. 49, issue 5, **2008**, p. 1248-1257
79. P. N. Giannelos, F. Zannikos, S. Stournas, E. Lois, G. Anastopoulos, *Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: physical and chemical properties*, Industrial Crops and Products, vol. 16, issue 1, **2002**, p. 1-9
80. N. Usta, *Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine*, Biomass and Bioenergy, vol. 28, issue 1, **2005**, p. 77-86
81. P. K. Srivastava, M. Verma, *Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy*, Fuel, vol. 87, issues 8-9, **2008**, p. 1673-1677

82. R. Altin, S. Cetinkaya, H. S. Yucesu, *The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines*, Energy Conversion and Management, vol. 42, issue 3, **2001**, p. 529-538
83. G. J. Suppes, Z. Chen, Y. Rui, M. Mason, J. A. Heppert, *Synthesis and cetane improver performance of fatty acid glycol nitrates*, Fuel, vol. 78, issue 1, **1999**, p. 73-81
84. D. H. White, W. E. Coates, D. Wolf, *Conversion of cotton plant and cotton gin residues to fuels by the extruder feeder liquefaction process*, Bioresources Technology, 56, **1996**, p.117-123
85. Pr. R. Muniyappa, S. C. Brammer, H. Nouredini, *Improved Conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product*, Bioresources Technology, vol. 56, issue 3, **1996**, p. 19-24
86. T. Issariyakul, M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, *Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system*, Fuel Processing Technology, Vol. 88, Issue 5, **2007**, p. 429-436
87. S. L. Dmytryshyn, A. K. Dalai, S. T. Chaudhari, H. K. Mishra, M. J. Reaney, *Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties*, Bioresource Technology, vol. 92, **2004**, p. 55-64
88. G. T. Jeong, D. H. Park, *Lipase-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil for Biodiesel Production with tert-Butanol*, Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 148, nr.1-3, **2008**, p. 131-139
89. M. Canakci, *NOx emissions of biodiesel as an alternative diesel fuel*, International Journal of Vehicle Design, vol. 50, nr. 1-4, **2009**, p. 213-228
90. S. Vijayaraj, R. Udayakumar, J. Sarangan, *Dual fuel operation of ethyl ester of Jatropha curcus with ethanol by fumigation*, International Journal of Vehicle Design, vol. 50, nr. 1-4, **2009**, p. 271-288
91. M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, *Utilization of green seed canola oil for biodiesel production*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 81, Issue 12, **2006**, p. 1886 - 1893
92. V. Kumar, J. Kumar, *Kinetics of Jatropha Curcus Transesterification in Batch Reactor*, WCECS, **2008**, p. 1-4
93. A. B. Chhetri, K. C. Watts, M. R. Islam, *Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production*, Energies, vol. 1, **2008**, p. 3-18
94. B. Liu, Z. Zongbao (Kent), *Biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous microbial biomass*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 82, Issue 8, **2007**, p. 775-780
95. P. Duffy, Journ.Chem.Soc.London **5**, 303 (1853) prin [96]
96. H. Schönfeld (ed.), *Chemie und technologie der fette und fettenprodukte*, Editura von Julius Springer, Wien, 1936, p. 319
97. R. Diesel, *Die Entstehung des Dieselmotors*, Editura von Julius Springer, Berlin, 1913 prin [37]
98. L. M. Rusnac, *Uleiuri vegetale*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004, p. 30
99. A. Demirbas, *Biodiesel Production via Rapid Transesterification*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, vol.30, issue 19, **2008**, p. 1830-1834

100. M. Balat, *Production of Biodiesel from Vegetable Oils: A Survey, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol.29, issue 10, **2007**, p. 895-913
101. G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar, *Synthesis of biodiesel in supercritical fluids*, *Fuel*, vol.83, issues 14-15, **2004**, p. 2029-2033
102. A. K. Khan, *Research into Biodiesel Kinetics & Catalyst development*, **2002**  
[http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/chee4001/CHEE400102/Adam\\_Khan\\_Thesis.pdf](http://www.cheque.uq.edu.au/ugrad/chee4001/CHEE400102/Adam_Khan_Thesis.pdf)
103. A. Mittal, *Algae: an alternative source for biofuel*, *Chem Week*, vol. 18, **2008**, p. 187-94
104. P. M. Schenk, S. R. Thomas-Hall, E. Stephens, U. C. Marx, J. H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse, B. Hankamer, *Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production*, *Bioenerg Res*, vol. 1, **2008**, p. 20-43
105. Y. Chisti, *Biodiesel from microalgae*, *Biotechnol Adv*, vol. 25, **2007**, p. 294-306
106. F. Ma, M. A. Hanna, *Biodiesel production: a review*, *Bioresource Technology*, vol.70, issue 1, **1999**, p.1-15
107. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, issue 5, **2001**, p. 405-416
108. L. C. Meher, D. V.Sagar, S. N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 10, issue 3, **2006**, p. 248-268
109. N. S. Babu, R. Sree, P. S. Sai-Prasad, N. Lingaiah, *Room-Temperature Transesterification of Edible and Nonedible Oils Using a Heterogeneous Strong Basic Mg/La Catalyst*, *Energy Fuels*, vol. 22, issue 3, **2008**, p. 1965-1971
110. W. Xie, H. Li, *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol.255, issues 1-2, **2006**, p. 1-9
111. V. Gemma, M. Martínez, J. Aracil, *Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems*, *Bioresource Technology*, vol. 92, issue 3, **2004**, p. 297-305
112. Umer Rashid and Farooq Anwar, *Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil*, *Fuel*, vol. 87, issue 3, 2008, p. 265-273
113. R. Umer, F.Anwar, B. R. Moser, S. Ashraf, *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis*, *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, issue 12, **2008**, p. 1202-1205
114. D. Y. C. Leung, Y. Guo, *Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production*, *Fuel Processing Technology*, vol. 87, issue 10, **2006**, p. 883-890
115. A. Demirbas, *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*, *Progress in energy and combustion science*, vol. 31, issue 5-6, **2005**, p. 466-487

116. J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*, Fuel, vol. 87, issue 17-18, **2008**, p. 3572-3578
117. B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, *Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils*, Journal of the American Oil Chemists' Society, vol.61, issue 10, **1984**, p.1638-1643
118. M. I. Al-Widyan, A. O. Al-Shyoukh, *Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel*, Bioresource Technology, vol. 85, issue 3, **2002**, p. 253-256
119. K. J. Harrington, C. D'Arcy-Evans, *Transesterification in situ of sunflower seed oil*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, vol.24, issue 2, **1985**, p. 314-318
120. Yo. Wang, S.Ou, P.Liu, F. Xue and S. Tang, *Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil*, Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical, vol.252, issues 1-2, **2006**, p. 107-112
121. U. Schuchardt, R. Sercheli, R. M. Vargas, *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*, J.Braz. Chem. Soc., vol. 9, No. 1, **1998**, p. 199-210
122. M. Di Serio, R.Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production*, Energy Fuels, vol. 22, issue 1, **2008**, p. 207-217
123. C. Martins-Garcia, S. Teixeira, L. Ledo-Marciniuk, U. Schuchardt, *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*, Bioresource Technology, vol.99, issue 14, **2008**, p. 6608-6613
124. D. E. López, J. G. Goodwin Jr., D. A. Bruce, E. Lotero, *Transesterification of triacetin with methanol on solid acid base catalysts*, Applied Catalysis A: General, vol.295, issue 2, **2005**, p. 97-105
125. S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata, *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure*, Catalysis Communications, vol.5, issue 12, **2004**, p. 721-723
126. X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, *Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel*, Energy & Fuels, vol.22. nr 2, **2008**, p. 1313-1317
127. L. C. Meher, M. G. Kulkarni, A. K. Dalai, S. N.Naik, *Transesterification of karanja (Pongamia pinnata) oil by solid basic catalysts*, European Journal of Lipid Science and Technology, vol.108, issue 5, **2006**, p. 389-397
128. X. Bo, X. Guomin, C. Lingfeng, W. Ruiping, G. Lijing, *Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a  $KF/Al_2O_3$  Heterogeneous Base Catalyst*, Energy Fuels, vol.21, nr.6, **2007**, p. 3109-3112
129. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*, Applied Catalysis A: General, vol. 300, issue 1, **2006**, p. 67-74
130. A. P. Vyas, N. Subrahmanyam, P. A. Patel, *Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using  $KNO_3/Al_2O_3$  solid catalyst*, Fuel, vol.88, issue 4, **2009**, p. 625-628

131. H. Sun, K. Hu, H. Lou, X. Zheng, *Biodiesel Production from Transesterification of Rapeseed Oil Using  $KF/Eu_2O_3$  as a Catalyst*, Energy Fuels, vol.22, nr. 4, **2008**, p. 2756-2760
132. X. Li, L. Guanzhong, G. Yanglong, Y. Guo, Y. Wang, Z. Zhigang, L. Xiaohui, Y. Wang, *A novel solid superbase of  $Eu_2O_3/Al_2O_3$  and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel*, Catalysis Communications, vol.8. issue 12, **2007**, p. 1969-1972
133. B. X. Peng, S. Qing, J. F. Wang, G. R. Wang, D. Z. Wang, M. H. Han, *Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis*, Process Safety and Environmental Protection, vol.86, issue 6, **2008**, p. 441-447
134. X. Wenlei, H. Peng, L. Chen, *Calcined Mg-Al hydrotacites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol.246, issues 1-2, **2006**, p. 24-32
135. K. Jacobson, R. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, *Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil*, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 85, issues 1-2, **2008**, p. 86-91
136. X. Wenlei, H. Xiaoming, L. Haitao, *Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst*, Bioresource Technology, vol. 98, issue 4, **2007**, p. 936-939
137. L. Xuejun, H. Huayang, Y. Wang, Z. Shenlin, P. Xianglan, *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*, Fuel, vol. 87, issue 2, **2008**, p. 216-221
138. M. P. Dorado, E. Ballesteros, J. A. Almeida, C. Schellet, H. P. Lohrlein, R. Krause, *An alkali-catalyzed transesterification process for high free fatty acid oils*, Trans ASAE, vol. 45, issue 3, **2002**, p. 525-9
139. F. Ma, L.D. Clements, M. A. Hanna, *The effect of catalyst, free fatty acids, and water on transesterification of beef tallow*, Trans ASAE, vol. 41, issue 5, 1998, p. 1261-4
140. M. Canakci, J. V. Gerpen, *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acid*, Trans ASAE, vol. 44, issue 6, **2001**, p. 1429-36
141. S. Gryglewicz, *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*, Bioresour Technol, vol. 70, **1999**, p. 249-53
142. E. Ahn, M. Mittelbach, R. Marr, *A low waste process for the production of biodiesel*, Sep Sci Technol, vol. 30, issue 7-9, **1995**, p. 2021-33
143. B. Freedman, R.O. Butterfield and E.H. Pryde, *Transesterification kinetics of soybean oil*, JAOCS, vol.63, issue 10, **1986**, p. 1375-1380
144. H. Fuduka, .Kondo, H. Noda, *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, J Biosci Bioeng, vol. 92, issue 5, **2001**, p. 405-16
145. J. M. Enciner, J. F. Gonzalez, J. J. Rodriguez, A. Tajedor, *Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol*, Energy Fuels, vol. 16, **2002**, p. 443-50
146. W. Zhou, S. K. Konar, D. G. V. Boocock, *Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils*, JAOCS, vol. 80, issue 4, **2003**, p. 367-71



147. F. Ma, L. D. Clements, M. A. Hanna, *The effect of mixing on transesterification of beef tallow*, *Bioresour Technol*, vol. 69, **1999**, p. 289–93
148. D. G. B. Boocock, S. K. Konar, V. Mao, H. Sidi, *Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters*, *Biomass Bioenergy*, vol. 11, **1996**, p. 43–50
149. D. G. B. Boocock, S. K. Konar, V. Mao, C. Lee, S. Bulugan, *Fast formation of high-purity methyl esters from vegetable oils*, *JAOCS*, vol. 75, issue 9, **1998**, p. 1167–72
150. D. G. B. Boocock, *Single phase process for production of fatty acid methyl esters from mixtures of triglycerides and fatty acids*, WO, 012581, **2001**
151. K. Krisnangkura, R. Simamaharnnop, *Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent*, *JAOCS*, vol. 60, issue 2, **1992**, p. 166–9
152. K. R. Jegannathan, S. Abang, D. Poncelet, E. S. Chan, P. Ravindra, *Production of Biodiesel Using Immobilized Lipase – A Critical Review*, *Critical Reviews in Biotechnology*, vol.28, issue 24, **2008**, p. 253-264
153. S. Al-Zuhair, *Production of biodiesel: possibilities and challenges*, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol.1, issue 1, **2007**, p. 57-66
154. N. P. Munk, J. Brask, L. Fjerbaek, *Enzymatic biodiesel production: Technical and economical considerations*, *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol.110, issue 8, **2008**, p. 692-700
155. Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, Y. Tominaga, *Conversion of vegetable oil to biodiesel using immobilized *Candida antarctica* lipase*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 76, nr. 7, **1999**, p. 789-793
156. M. Kaieda, T. Samukawa, A. Kondo, H. Fukuda, *Effect of Methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system*, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol.91, issue 1, **2001**, p. 12-15
157. W. Du, W. Li, T. Sun, X. Chen, D. Liu, *Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts*, *Applied microbiology and Biotechnology*, vol. 79, nr.3, **2008**, p. 331-337
158. Y. Shimada, Y. Watanabe, A. Sugihara, Y. Tominaga, *Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing*, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol.17, issue 3-5, **2002**, p. 133-142
159. M. M. Soumanou, U. T. Bornscheuer, *Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil*, *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 33, issue 1, **2003**, p. 97-103
160. D. Royon, M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli, *Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using *t*-butanol as a solvent*, *Bioresource Technology*, vol.98, issue 3, **2007**, p.648-653
161. S. F. Abdul-Halim, A. Harun-Kamaruddin, *Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking oil in a *tert*-butanol system*, *Process Biochemistry*, vol.43, issue 12, **2008**, p. 1436-1439
162. M. Kaieda, T. Samukawa, T. Matsumoto, B. Kazuhiro, A. Kondo, Y. Shimada, H. Noda, F. Nomoto, K. Ohtsuka, E. Izumoto, H. Fukuda, *Biodiesel*

- fuel production from plant oil catalyzed by Rhizopus oryzae lipase in a water-containing system without an organic solvent*, Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 88, issue 6, **1999**, p. 627-631
163. M. M. Soumanou, U. T. Bornscheuer, *Lipase-catalyzed alcoholysis of vegetable oils*, European Journal of Lipid Science and Technology, vol. 105, issue 11, **2003**, p. 656-660
164. R. Costa-Rodrigues, G. Volpato, M. A. Záchia-Ayub, K. Wada, *Lipase-catalyzed ethanolsis of soybean oil in a solvent-free system using central composite design and reponse surface methodology*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, vol. 83, nr. 6, **2008**, p. 849-854
165. S. Shah, S. Sharma, M. N. Gupta, *Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed transesterification of Jatropha Oil*, Energy & Fuels, vol. 18, issue 1, **2004**, p. 154-159
166. A. B. R. Moreira, V. H. Perez, G. M. Zanin, H. F. de Castro, *Biodiesel Synthesis by Enzymatic Transesterification of Palm Oil with Ethanol Using Lipases from Several Sources Immobilized on Silica-PVA Composite*, Energy & Fuel, vol.21, issue 6, **2007**, p. 3689-3694
167. M. K. Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, R. B. N. Prasad, *Lipase-mediated transformation of Vegetable Oils into Biodiesel using Propan-2-ol as Acyl Acceptor*, Biotechnology Letters, vol. 28, nr. 9, **2006**, p. 637-640
168. A. Salis, M. Pinna, M. Monduzzi, V. Solinas, *Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis*, Journal of Biotechnology, vol 119, issue, 3, **2005**, p. 291-299
169. X. Yuanyuan , W. Du, D. Liu, J. Zeng, *A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium*, Biotechnology Letters, vol. 25, nr. 15, **2003**, p. 1239-1241
170. W. Du, X. Yuanyuan, D. Liu, J. Zeng, *Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, vol. 30, issues 3-4, **2004**, p. 125-129
171. M. K.Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, R. B. N. Prasad, *Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor*, Bioresource Technology, vol. 98, nr. 6, **2007**, p. 1260-1264
172. J. W. Chen, W. T. Wu, *Regeneration of immobilized Candida Antarctica lipase for transesterification*, Journal of Bioscience and Bioengineering, vol. 95, issue 5, **2003**, p. 466-469
173. L. Li, W. Du, D. Liu, L. Wang, Z. Li, *Lipase-catalyzed, transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as reaction medium*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, vol. 43, issues 1-4, **2006**, p. 58-62
174. I. Mamoru, C. Baoxue, M. Eguchi, K. Takashi, S. Shrestha, *Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase*, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, vol. 16, issues 1, **2001**, p. 53-58
175. S. H. Ha, M. N. Lan, S. H. Lee, S. M. Hwang, Y. M. Koo, *Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil in ionic liquids*, Enzyme and Microbial Technology, vol.41, issue 4, **2007**, p. 480-483

176. H. Huayang, S. Shiyao, . Wang, S. Zhu, *Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol*, Journal of the American Oil Chemists'Society, vol. 84, nr. 4, **2007**, p. 399-404
177. T. Pinnara, P. E. Savage, *Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions*, Industrial & Engineering Chemistry, vol. 47, nr. 18, **2008**, p. 6801-6808
178. K. Dadan and S. Shiro, *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*, Bioresource Technology, vol.91, issue 3, **2004**, p. 289-295
179. W. Yuichiro, K. Dadan, S. Shiro, *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*, Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 115, nr. 1-3, **2004**, p. 793-801
180. W. Yuichiro, K. Dadan, S. Shiro, *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols*, Bioresource Technology, vol.91, issue 3, **2004**, p. 283-287
181. Jian-Zhong Yin, Min Xiao and Ji-Bin Song, *Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent*, Energy Conversion and Management, vol.49, issue 5, 2008, p. 908-912
182. J. Z. Yin, M. Xiao, A. Q. Wang, Z. L. Xiu, *Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol*, Energy Conversion and Management, vol.49, issue 12, **2008**, p. 3512-3516
183. C. Weiliang, H. Hengwen, Z. Jingchang, *Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent*, Fuel, vol. 84, issue 4, **2005**, p. 347-351
184. T. Zhiyong, W. Lianyuan, Y. Jichu, *Transesterification of the crude *Jatropha curcas* L. oil catalyzed by micro-NaOH in supercritical and subcritical methanol*, European Journal of Lipid Science and Technology, vol. 109, issue 6, **2007**, p. 585-590
185. K. Dadan, S. Shiro, *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*, Fuel, vol. 80, issue 2, 2001, pag 225-231
186. H. Huayang, W. Tao, Z. Shenlin, *Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process*, Fuel, vol. 86, issue 3, **2007**, p. 442-447
187. K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw, S. Ngamprasertsith, *Continuous Production of Biodiesel via transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol*, Energy & Fuels, vol. 20, issue 2, **2006**, p. 812-817
188. A. Demirbas, *Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions*, Bioresource Technology, vol.99, issue 5, **2008**, p. 1125-1130
189. J. Narrupon, G. Motonobu, S. Mitsuru, A. Shotipruk, *Production of Biodiesel from Palm Oil in Supercritical Methanol*, TISD, **2006** [http://tisd.en.kku.ac.th/tisd2008/data/TISD2006%20Proceedings/CHE/CHE\\_61.pdf](http://tisd.en.kku.ac.th/tisd2008/data/TISD2006%20Proceedings/CHE/CHE_61.pdf)
190. N. Azcan, A. Danisman, *Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation*, Fuel, vol. 88, issues 17-18, **2007**, p. 2639-2644

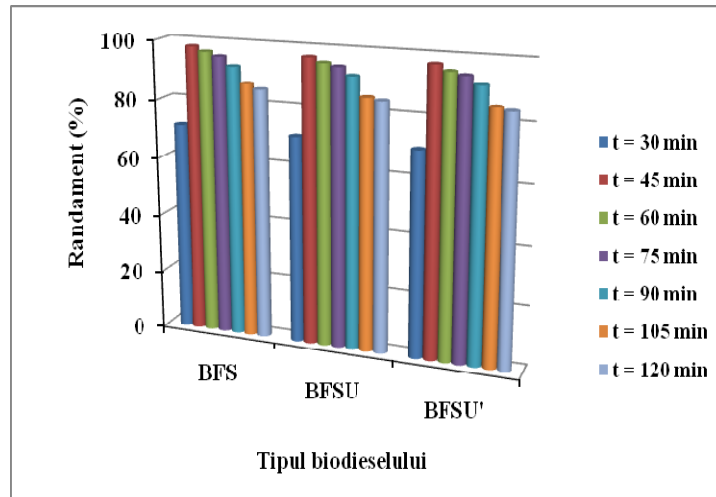
191. Y. Groisman, A. Gedanken, *Continuous Flow, Circulating Microwave System and Its Application in Nanoparticle Fabrication and Biodiesel Synthesis*, Journal of Physical Chemistry C, vol. 112, nr. 24, **2008**, p. 8802-8808
192. N. Azcan, A. Danisman, *Microwave assisted transesterification of rapeseed oil*, Fuel, vol. 87, issues 10-11, **2008**, p. 1781-1788
193. N. Saifuddin, K. H. Chua, *Production of Ethyl Ester (Biodiesel) from used Frying Oil: Optimization of Transesterification Process using microwave Irradiation*, Malaysian Journal of Chemistry, vol. 6, nr. 1, **2004**, p. 77-82
194. C. Mazzocchia, G. Modica, A. Kaddouri, R. Nannicini, *Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysis in the presence of microwaves*, Comptes Rendus Chimie, vol. 7, issues 6-7, **2004**, p. 601-605
195. G. Perin, G. Álvaro, E. Westphal, L. H. Viana, R. G. Jacob, E. J. Lenardão, M. G. M. D'Oca, *Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation*, Fuel, vol. 87, issue 12, **2008**, p. 2838-2841
196. T. M. Barnard, N. E. Leadbeater, M. B. Boucher, L. M. Stencel, B. A. Wilhite, *Continuous-Flow preparation of Biodiesel Using Microwave Heating*, Energy & Fuels, vol. 21, issue 3, **2007**, pag 1777-1781
197. N. E. Leadbeater, L. M. Stencel, *Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating*, Energy Fuels, vol. 20, **2006**, p. 2281-3
198. H. Yuan, B. L. Yang, G. L. Zhu, *Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts*, Energy Fuels, vol. 23, **2009**, p. 548-52
199. L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy, *Sonochemistry: science and engineering*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 38, **1999**, p. 1215-49
200. T. J. Mason, *Ultrasound in synthetic organic chemistry*, Chem. Soc. Rev., vol. 26, 1997, p. 443-51
201. A. Colucci, E. E. Borrero, F. Alape, *Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing*, JAOCS, vol. 82, issue 7, **2005**, p. 525-30
202. C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, Y. Maeda, *Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy*, Ultrason. Sonochem., vol. 12, **2005**, p. 367-72
203. S. Alok-Kumar, F. D. Sandun, R. Hernandez, *Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication*, Energy Fuels, vol. 21, **2007**, p. 1161-4.
204. [http://www.hielscher.com/ultrasonics/biodiesel transesterification\\_01.html](http://www.hielscher.com/ultrasonics/biodiesel%20transesterification%2001.html)
205. J. Jianbing, W. Jianli, L. Yongchao, Y. Yunliang, X. Zhichao, *Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation*, Ultrasonics, vol. 44, **2006**, p. 411-4
206. N. G. Siatis, A. C. Kimbaris, C. S. Pappas, P. A. Tarantilis, M. G. Polissiou, *Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy*, JAOCS, vol. 83, **2006**, p. 53-7
207. K. G. Georgogianni, M. G. Kontominas, P. J. Pomonis, D. Avlonitis, V. Gergis, *Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel*, Energy Fuels, vol. 22, **2008**, p. 2110-5

- 
208. H. H. Duc, D. N. The, O. Kenji, M. Yasuaki, N. Rokuro, *Effects of molar ratio, catalyst concentration and temperature on transesterification of triolein with ethanol under ultrasonic irradiation*, J. Jpn Pet Inst, vol. 50, **2007**, p. 195–9
209. J. Lifka, B. Ondruschka, *Influence of mass transfer on biodiesel production*, Chem Eng Technol, vol. 27, issue 1, **2004**, p. 1156–9
210. C. Stavarache, M. Vinatoru, Y. Maeda, H. Bandow, *Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification*, Ultrason Sonochem, vol. 14, **2007**, p. 413–7
211. H. H. Duc, D. N. The, O. Kenji, N. Rokuro, Maeda Yasuaki, *Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field*, Renew Energy, vol. 34, **2009**, p. 766–8
212. K. G. Georgogianni, M. G. Kontominas, E. Tegou, D. Avlonitis, V. Gergis, *Biodiesel production: reaction and process parameters of alkali-catalyzed transesterification of waste frying oils*, Energy Fuels, vol. 21, **2007**, p. 3023–7
213. R. E. Armenta, M. Vinatoru, A. M. Burja, J. A. Kralovec, C. J. Barrow, *Transesterification of fish oil to produce fatty acid ethyl esters using ultrasonic energy*, JAOCS, vol. 84, **2007**, p. 1045–52
214. M. A. Jackson, J. W. King, *Methanolysis of seed oils in supercritical carbon dioxide*, JAOCS, vol.73, issue 3, **1996**, p. 353–6
215. M. Mittelbach, *Diesel fuel derived from vegetable oils, VI: Specifications and quality control of biodiesel*, Bioresour Technol, vol. 27, issue 5, **1996**, p. 435–7
216. [http://en.wikipedia.org/wiki/EN\\_14214](http://en.wikipedia.org/wiki/EN_14214)
217. M. Mittelbach, S. Gangl, *Long term storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil*, JAOCS, vol. 78, issue 6, **2001**, p. 573–7
218. P. Bondioli, A. Gasparoli, L. D. Bella, S. Tagliabue, G.Toso, *Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year*, Eur J Lipid Soc Technol, vol. 105, issue 12, **2003**, p. 735–41
219. **I. A. Ivănoiu**, A. Schmidt, L. M. Rusnac, *Sun-flower oil FAME – synthesis and influence of some parameters on the reaction yield*, 2<sup>nd</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, 27-29 May, **2010**, ISSN 2068-374X
220. **I. A. Ivănoiu**, L. M. Rusnac, *Influence of reaction time and the catalyst amount on the properties of biodiesel from palm oil in comparison with biodiesel from soybean oil*, Chem. Bull., 54 (68), 2, **2009**, p. 89
221. **I. A. Ivănoiu**, L. M. Rusnac, *Comparative study of biodiesel synthesis*, International Conference “UNCONVENTIONAL ENERGIES IN THE CARPATHIAN AND DANUBIAN AREA”, Arad, 27 – 28 November, **2009**, oral presentation
222. **I. A. Ivănoiu**, L. M. Rusnac, M. Ungurean, *Comparative study on biodiesel synthesis from different vegetables oils*, Rev. Chim. (București), *in press*
223. S. Awad, **I. A. Bașa**, M. Paraschiv, S. Kumar, M. Tazerout, *Characterisation and Optimisation of Biodiesel's Production from*

- Waste Cooking Oil*, U.P.B. Sci. Bull., Series C, vol. 72, Iss. 1, **2010**, p. 3-12, ISSN 1454-234x
224. Claudiu Uțoiu, *Calitatea, cea care face diferența*, Biodiesel Magazin, nr.3, **2007**, <http://www.biodieselmagazin.ro/revista/analize/240/calitatea-cea-care-face-diferenta>
225. [http://www.alpem.ro/lexicon\\_tehnic.html](http://www.alpem.ro/lexicon_tehnic.html)
226. [http://en.wikipedia.org/wiki/Flash\\_point](http://en.wikipedia.org/wiki/Flash_point)
227. [http://www.engineeringtoolbox.com/flash-point-fuels-d\\_937.html](http://www.engineeringtoolbox.com/flash-point-fuels-d_937.html)
228. Florin Mariașiu, *Modificări tehnice ale motoarelor alimentate cu biodiesel*, Biodiesel Magazin, nr. 3, **2007**  
<http://www.biodieselmagazin.ro/revista/analize/244/modificari-tehnice-ale-motoarelor-alimentate-cu-biodiesel>
229. S. Awad, **I. A. Bașa**, M. Paraschiv, S. Kumar, M. Tazerout, *Characterisation and Optimisation of Biodiesel's Production from Waste Cooking Oil*, 4th International Conference on Energy and Environment, Bucharest, 12-14 November, **2009**, oral presentation
230. A. Demirbas, *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*, Energy Conversion and Management, Vol. 44, Issue 13, **2003**, p. 2093-2109
231. M. B. Dantas, A. A. F. Almeida, M. M. Conceicao, V. J. Fernandes Jr., I. M. G. Santos, F. C. Silva, L. E. B Soledade, A. G. Souza, *Characterization and kinetic compensation effect of corn biodiesel*, J. Therm. Anal. Calorim., vol. 87, issue 3, **2007**, p.847-851
232. G. Souza, H.J. Danta, M.C.D. Silva, I.M.G. Santos, V.J. Fernandes, F.S.M. Sinfronio, L.S.G. Teixeira and Cs, Novak, *Thermal and kinetic evaluation of cotton oil bioidesel*, J Thermal Anal Calorim, vol. 90, nr 3, **2007**, p. 945-949
233. MENSZEL J., PRIME B., *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley and Sons, Publications, **2009**, p. 50
234. **I. A. Ivănoiu**, G. Bandur, L. M. Rusnac, *Thermal Analysis of Biodiesel from Palm Oil. I.*, Rev. Chim. (București), 61, nr.8, **2010**, p.793-798
235. **I. A. Ivănoiu**, G. Bandur, L. M. Rusnac, *Thermal Analysis of Biodiesel from Soybean and Sunflower Oils. II.*, Rev. Chim. (București), 61, nr.9, **2010**, p. 872-876
236. K. F. Mattil and H. E. Longenecker, *The Use of Refractive Index Measurements In Fatty Acid Ester Analyses*, Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 21, Nr. 1, **1944**, p.16-19
237. C. L. Rusnac, Contribuții la studiul proceselor de purificare a gazelor acide - teză de doctorat, Universitatea Politehnica Timișoara, **2003**
238. K. F. Pavlov, P. G. Romankov, A. A. Noskov, *Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică*, traducere din limba rusă, ediția a 7-a, Editura Tehnică, București, **1972**, p.187-189
239. G. Bucsky, G. Selyem, J. Pazmany și G. Florian, Magy. Kem. Lapja, Vol. 40, **1985**, p.421
240. D. Schilo și K. Ostergard, *Verfahrenstechnik*, Vol. 6, **1972**, p. 45

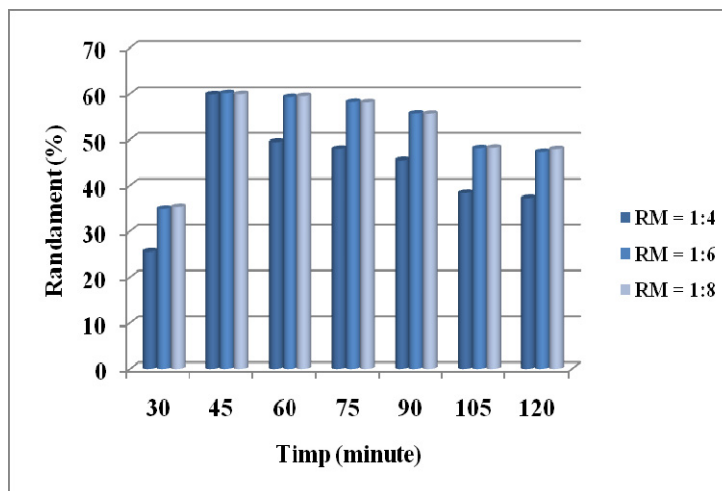
241. Farmacopeea Română, ediția a X-a, Editura Medicală, București, **1993**
242. C. D. Nenițescu, V. Ioan, Manualul inginerului chimist, Editura Tehnică, vol. II, **1952**
243. STAS 145/3-67, Ediția oficială
244. STAS 145/16-67, Ediția oficială
245. R. Matissek, F. M. Schnepel, G. Steiner, Lebensmittel-analytik, Editura Springer, Berlin, 1992, p. 52
246. STAS 145/10-67, Ediția oficială

## ANEXE



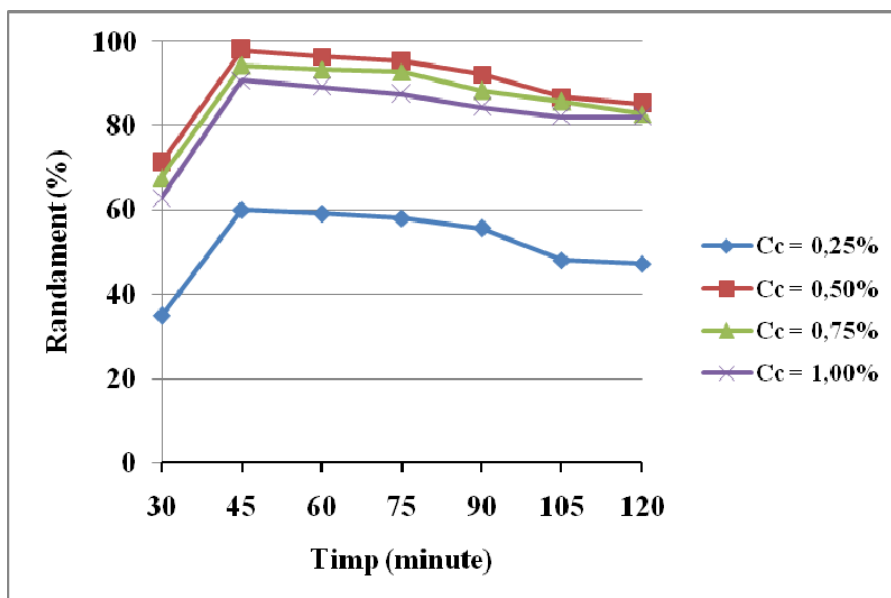
**Fig.1.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU'

Unde: BFS = Biodiesel obținut din ulei FS cu o cantitate de 0,5% hidroxid de sodiu; BFSU = biodiesel obținut din ulei FSU cu o cantitate de 0,75% hidroxid de sodiu; BFSU' = biodiesel obținut din ulei FSU' cu o cantitate de 1% hidroxid de sodiu; în toate cele trei cazuri s-a folosit un raport molar de ulei:metanol de 1:6 și temperatură de reacție a fost de 55°C

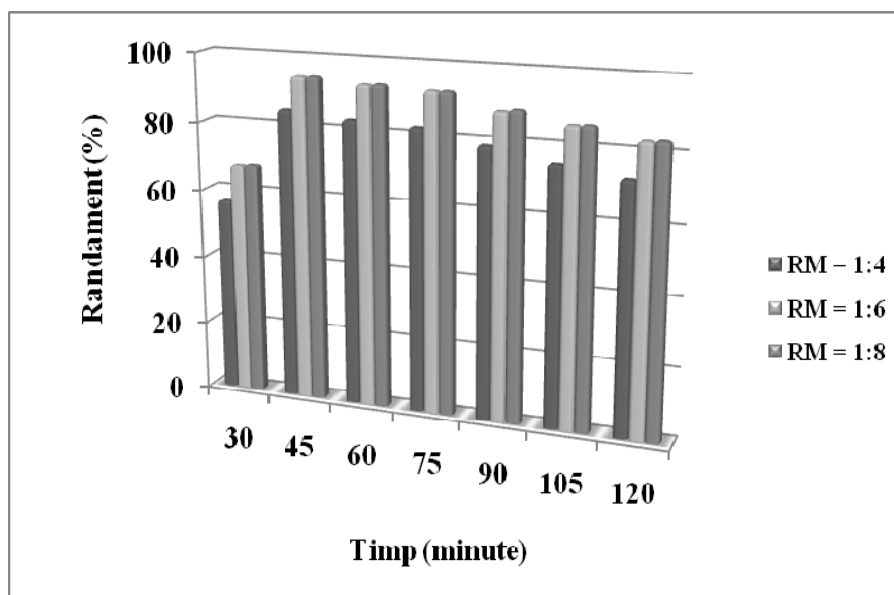


**Fig.2.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS obținut la o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de 0,25% hidroxid de potasiu și diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)

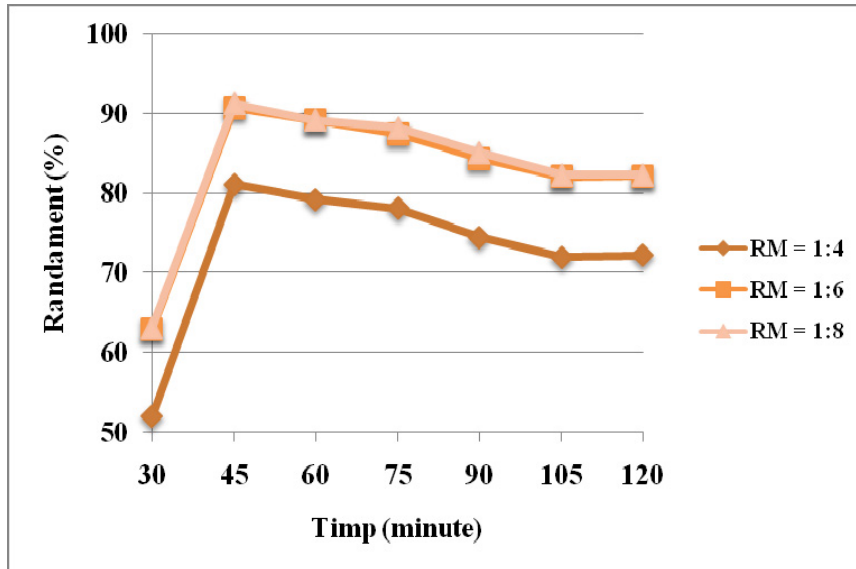




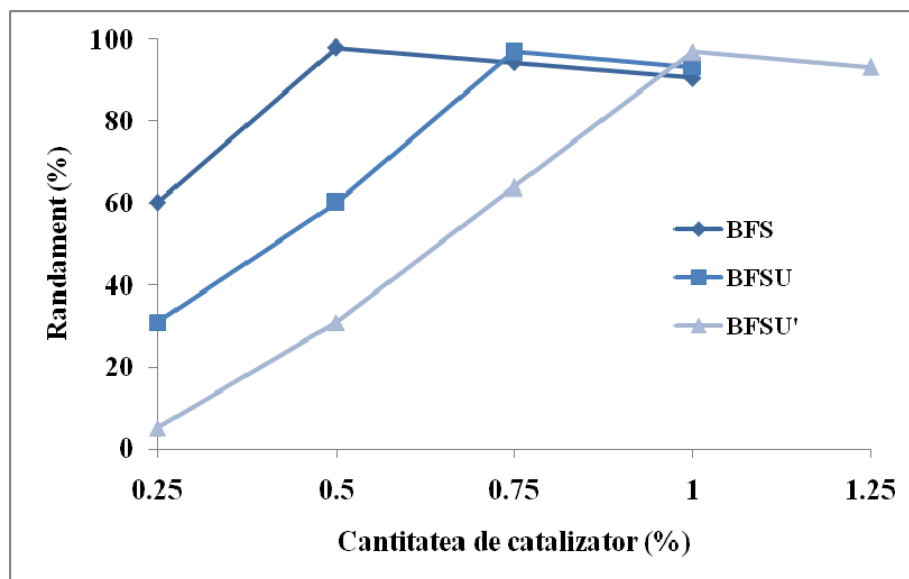
**Fig.3.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS la o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de hidroxid de sodiu (Cc)



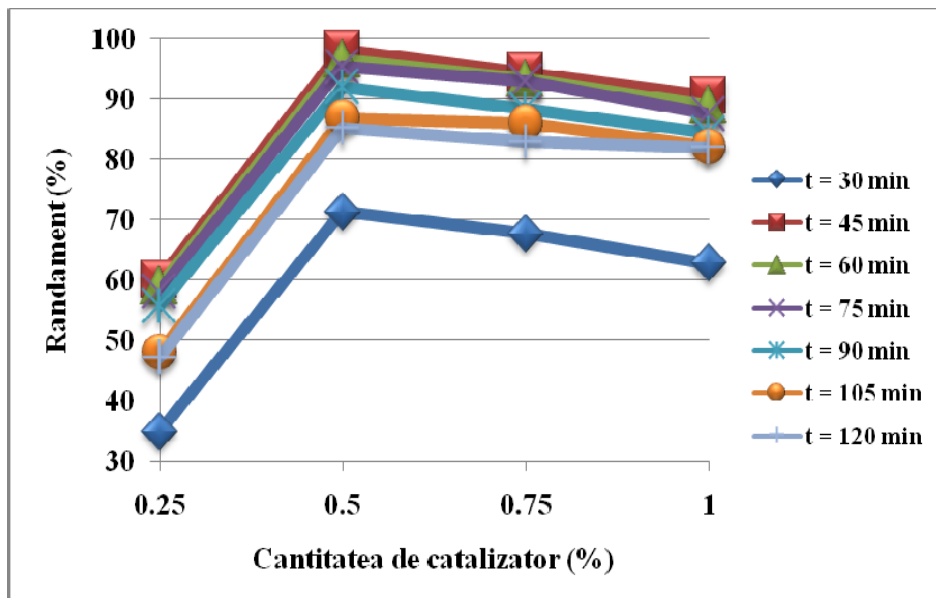
**Fig.4.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS obținut la o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de 0,75% hidroxid de sodiu și diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)



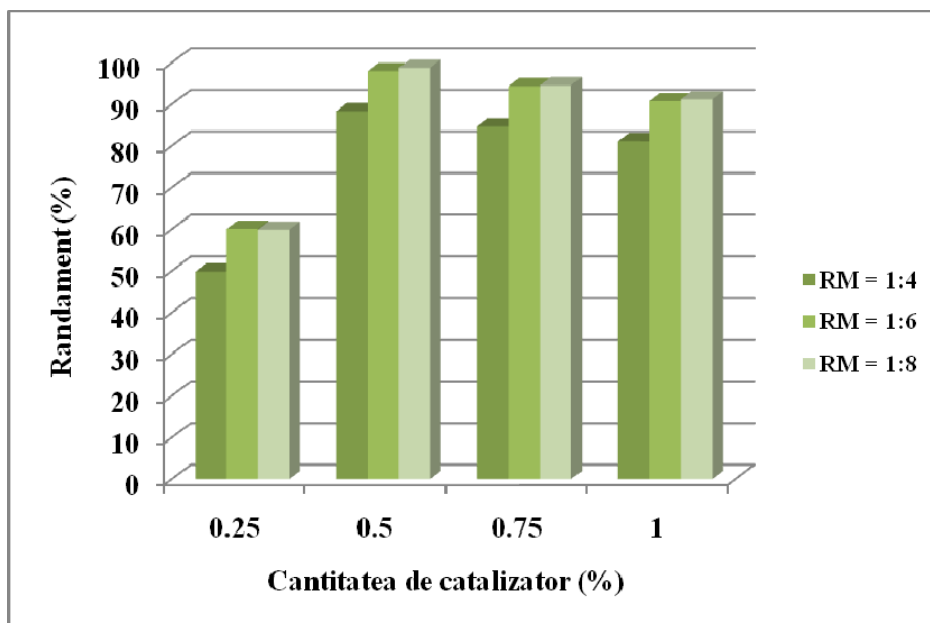
**Fig.5.** Influența timpului de reacție asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS obținut la o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de 1% hidroxid de potasiu și diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)



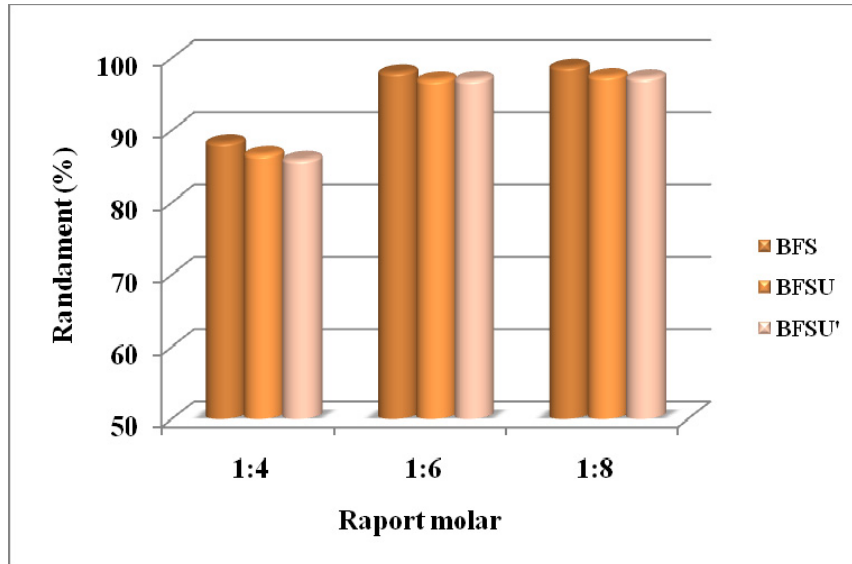
**Fig.6.** Influența cantității de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU'  
 Unde: BFS = Biodiesel din ulei FS, BFSU = biodiesel din ulei FSU și BFSU' = biodiesel din ulei FSU' obținute la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de hidroxid de sodiu



**Fig.7.** Influența cantității de hidroxid de sodiu asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferiți timpi de reacție (t)

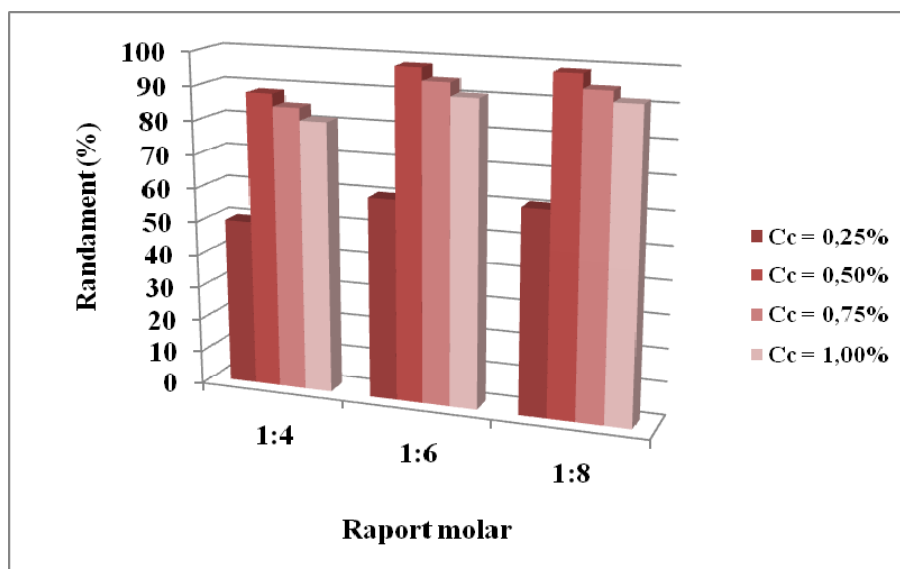


**Fig.8.** Influența cantității de hidroxid de potasiu asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C și la diferite rapoarte molare ulei:metanol (RM)

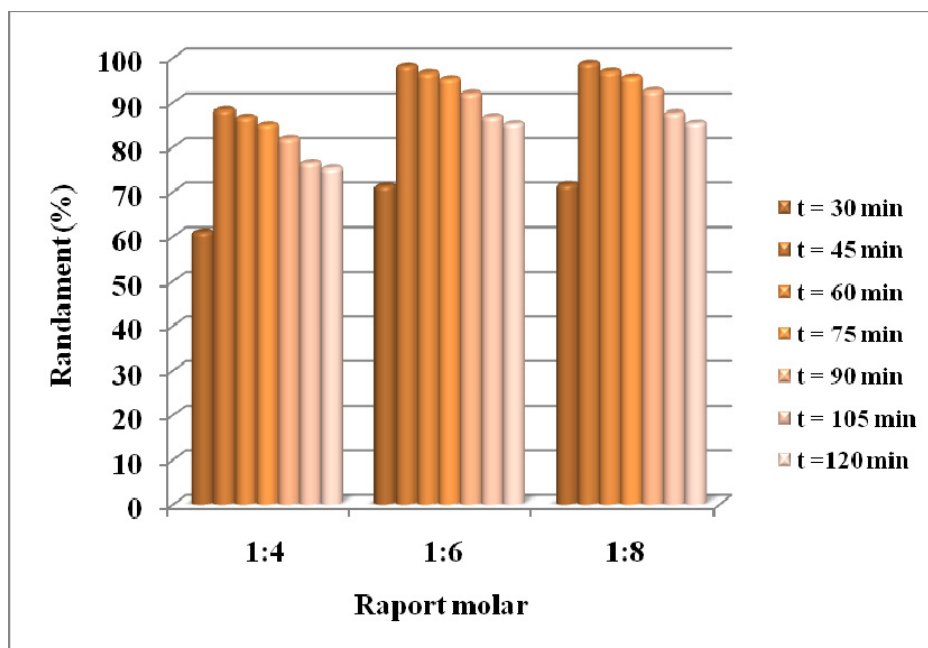


**Fig.9.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS, FSU și FSU'

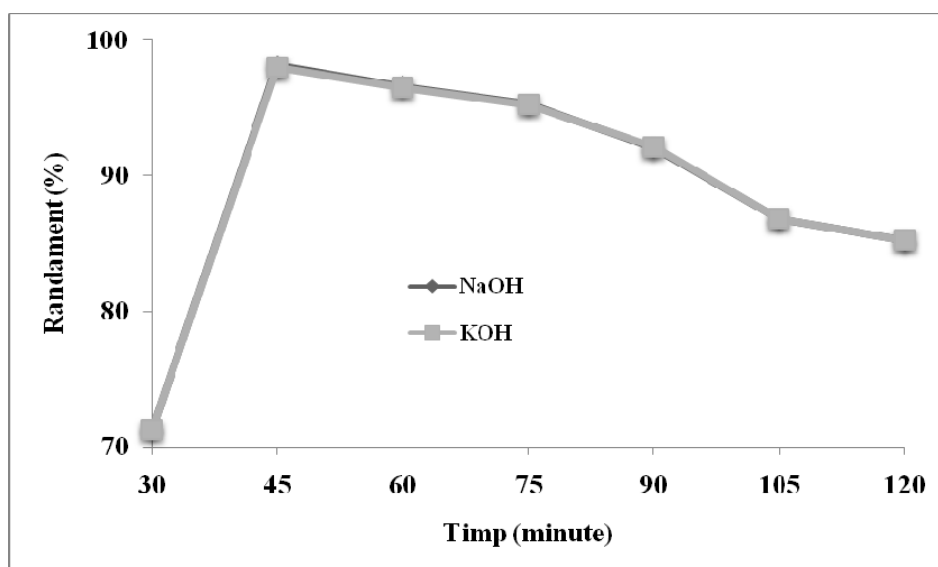
Unde: BFS = biodiesel obținut din ulei FS cu o cantitate de 0,5% hidroxid de sodiu;  
 BFSU = biodiesel obținut din ulei FSU cu o cantitate de 0,75% hidroxid de sodiu;  
 BFSU' = biodiesel obținut din ulei FSU' cu o cantitate de 1% hidroxid de sodiu; în toate cele trei cazuri temperatură de reacție a fost de 55°C, iar timpul de reacție de 45 de minute



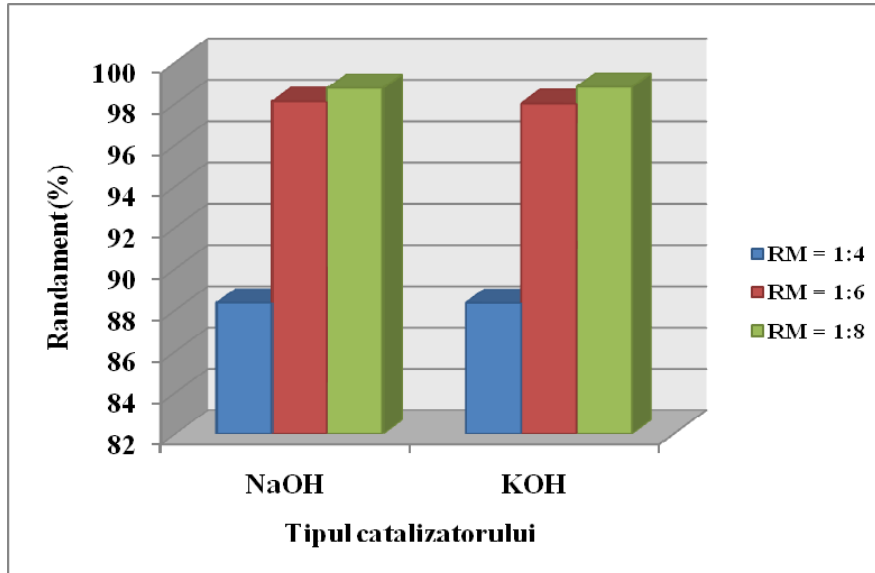
**Fig.10.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și diferite cantități de hidroxid de potasiu (Cc)



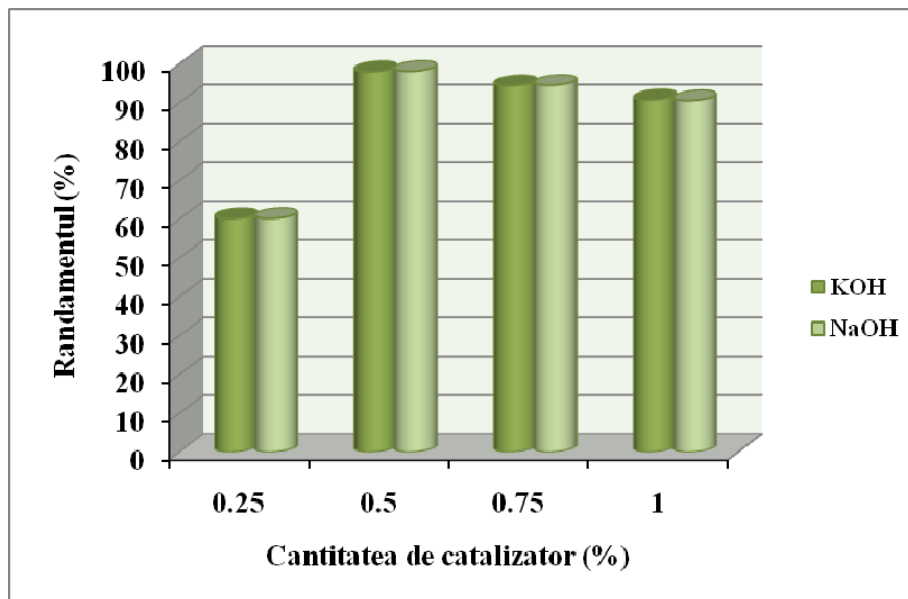
**Fig.11.** Influența raportului molar ulei:metanol asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la o temperatură de 55°C, o cantitate de 0,5% hidroxid de potasiu și diferiți timpi de reacție (t)



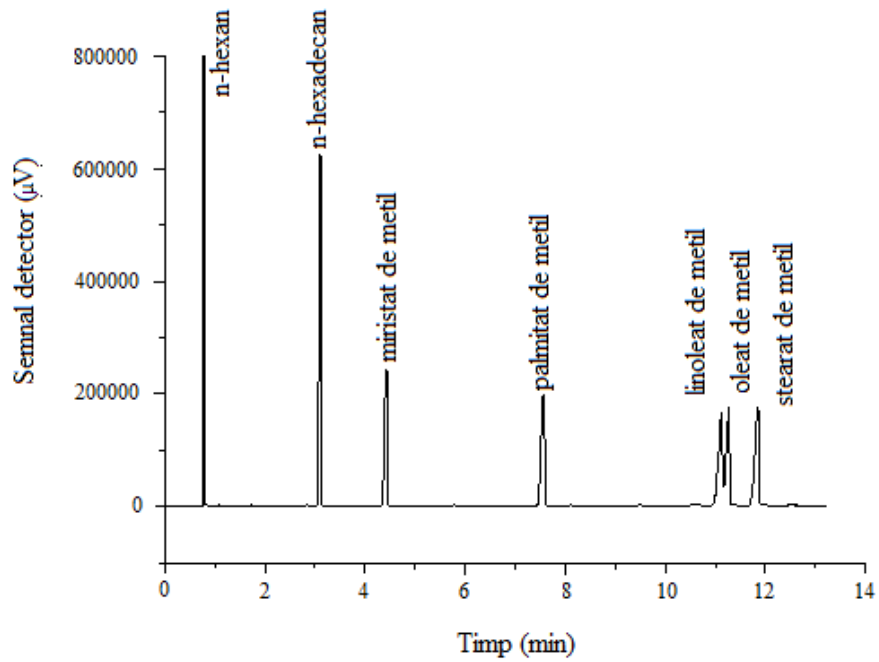
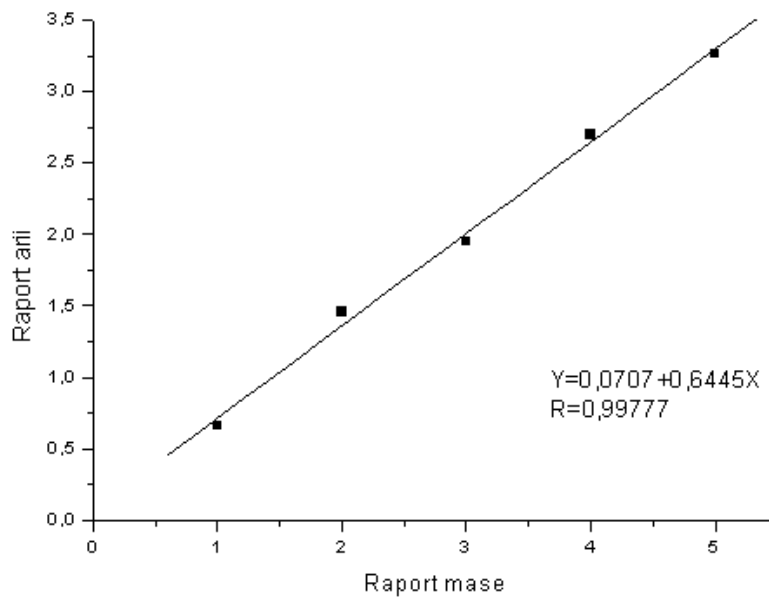
**Fig.12.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui FS la un raport molar de ulei:metanol de 1:6, o temperatură de reacție a fost de 55°C, o cantitate de catalizator de 0,5% și la diferiți timpi de reacție

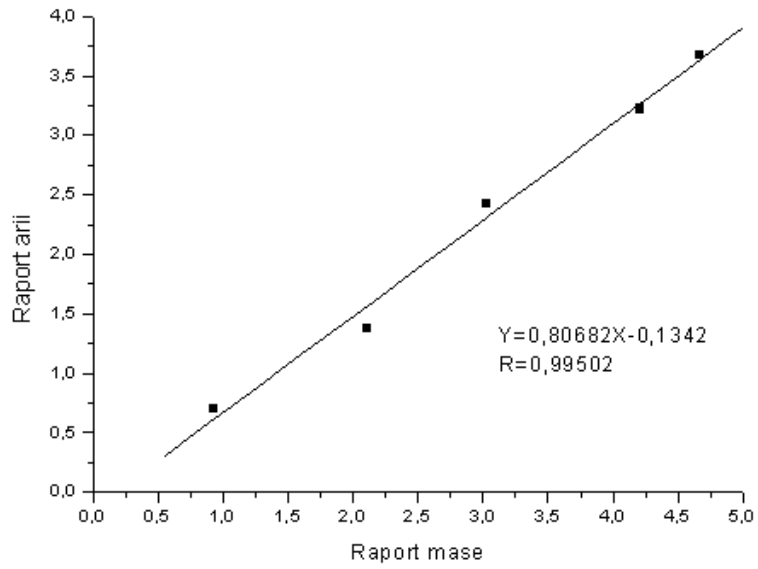


**Fig.13.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui obținut la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, o cantitate de catalizator de 0,75% și la diferite rapoarte molare

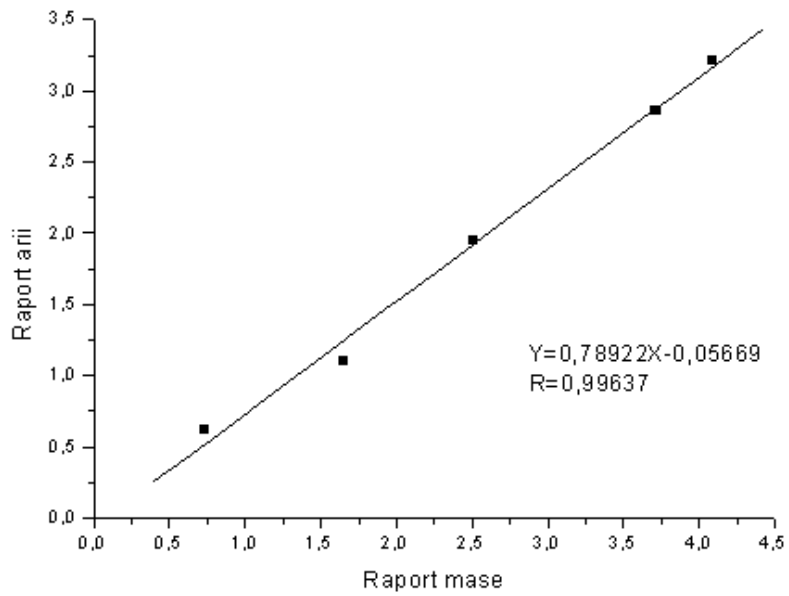


**Fig.14.** Influența tipului de catalizator asupra randamentului de obținere a biodieselului din ulei de floarea soarelui la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de reacție de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:8 și diferite cantități de catalizator (Cc)

**Fig.15.** Gaz cromatograma standardelor**Fig.16.** Dreapta de etalonare a miristatului de metil pentru GC

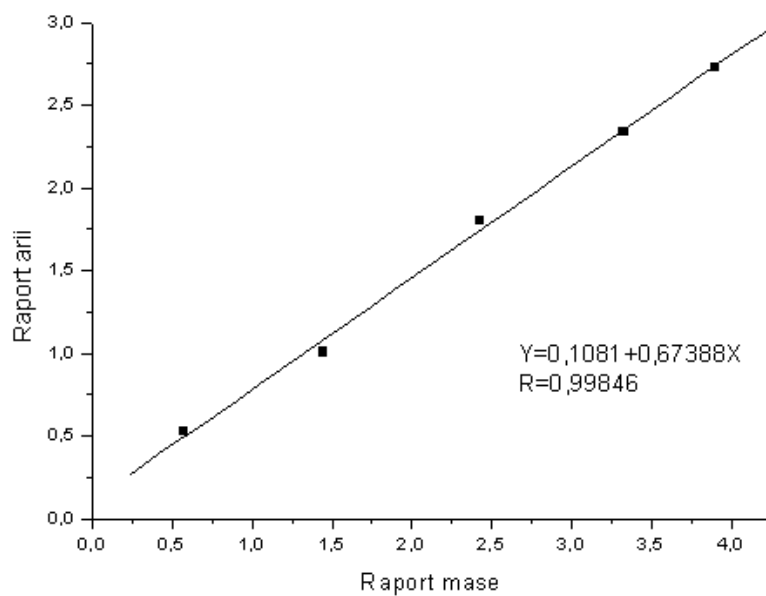


**Fig.17.** Dreapta de etalonare a palmitatului de metil pentru GC

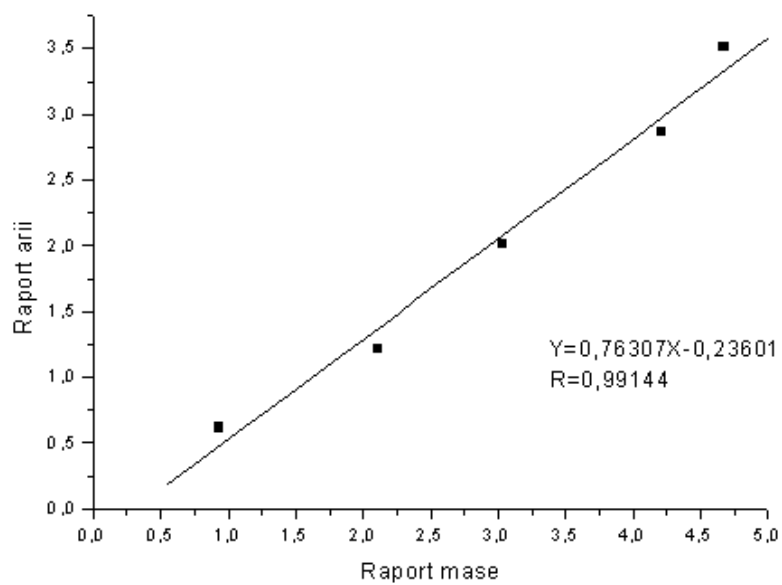


**Fig.18.** Dreapta de etalonare a linoleatului de metil pentru GC





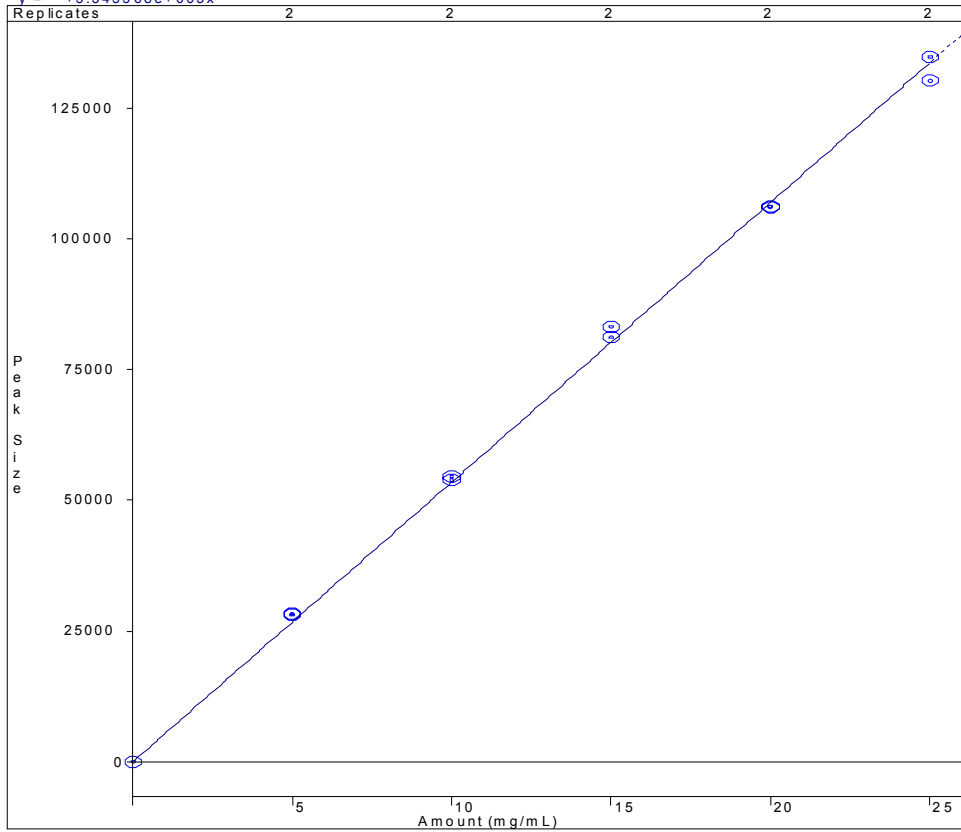
**Fig.19.** Dreapta de etalonare a oleatului de metil pentru GC



**Fig.20.** Dreapta de etalonare a stearatului de metil pentru GC

Calibration Curve Report  
 File: c:\varian\sws\startup1.mth  
 Detector: 800 Interface Box, Address: 80, ChannelID: 1

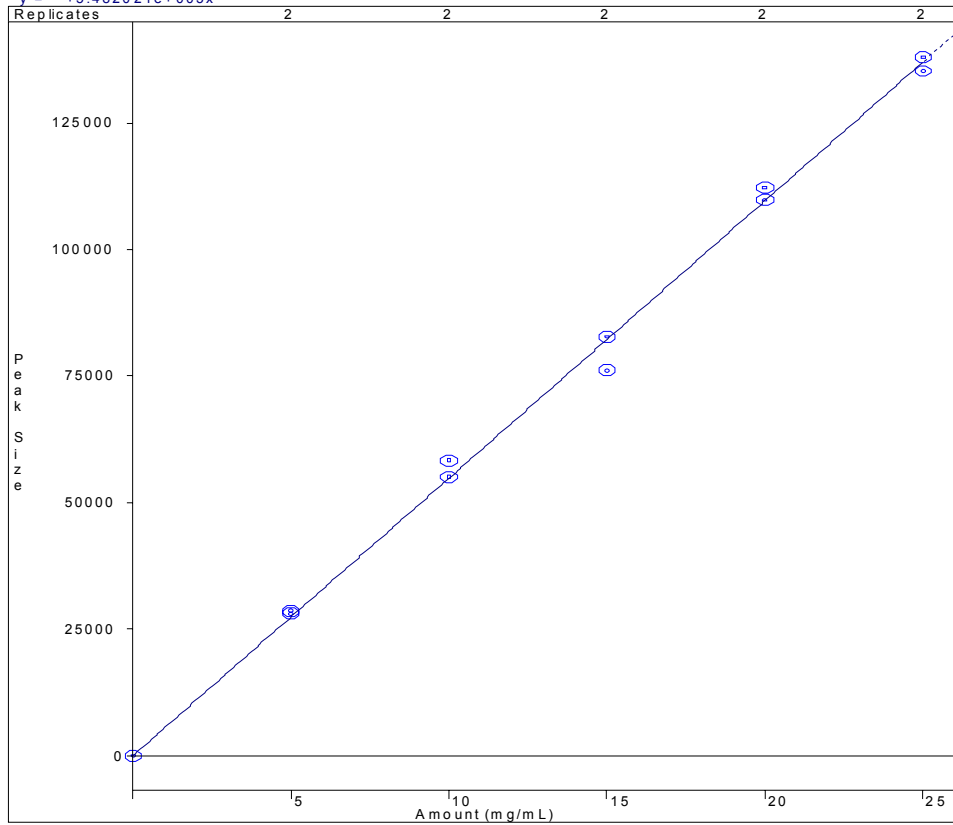
Miristat de metil  
 External Standard Analysis  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Force  
 $y = +5.345568e+003x$   
 Resp. Fact. RSD: 2.574%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.998842



**Fig.21.** Dreapta de etalonare a miristatului de metil pentru HPLC

Calibration Curve Report  
 File: c:\varian\sws\startup1.mth  
 Detector: 800 Interface Box, Address: 80, ChannelID: 1

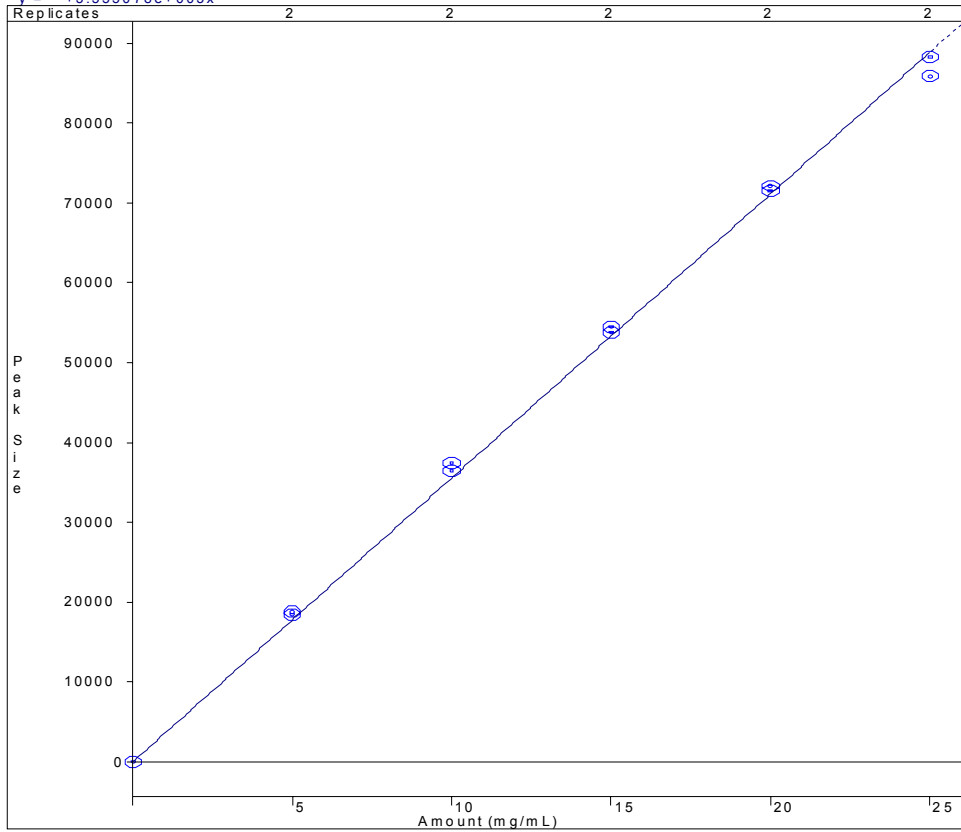
Palmitat de metil  
 External Standard Analysis  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Force  
 $y = +5.482021e+003x$   
 Resp. Fact. RSD: 2.848%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.997072



**Fig.22.** Dreapta de etalonare a palmitatului de metil pentru HPLC

Calibration Curve Report  
 File: c:\varian\sws\startup1.mth  
 Detector: 800 Interface Box, Address: 80, ChannelID: 1

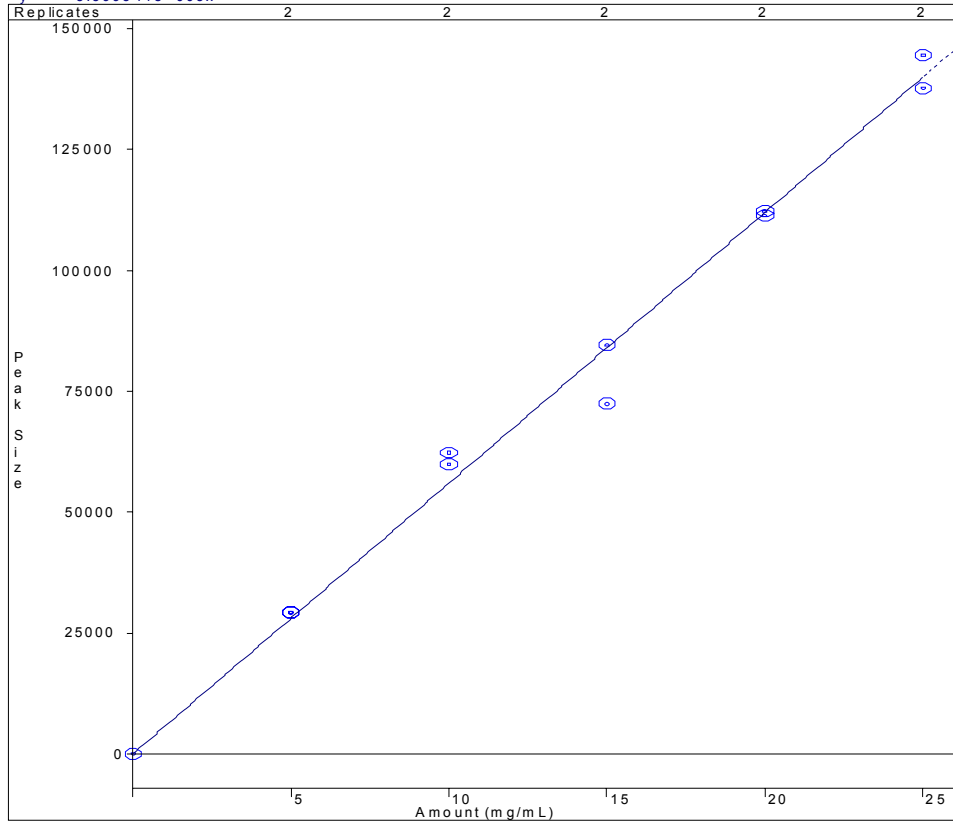
External Standard Analysis                      Linoleat de metil                      Resp. Fact. RSD: 2.599%  
 Curve Type: Linear    Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.998523  
 Origin: Force  
 y = +3.555078e+003x



**Fig.23.** Dreapta de etalonare a linoleatului de metil pentru HPLC

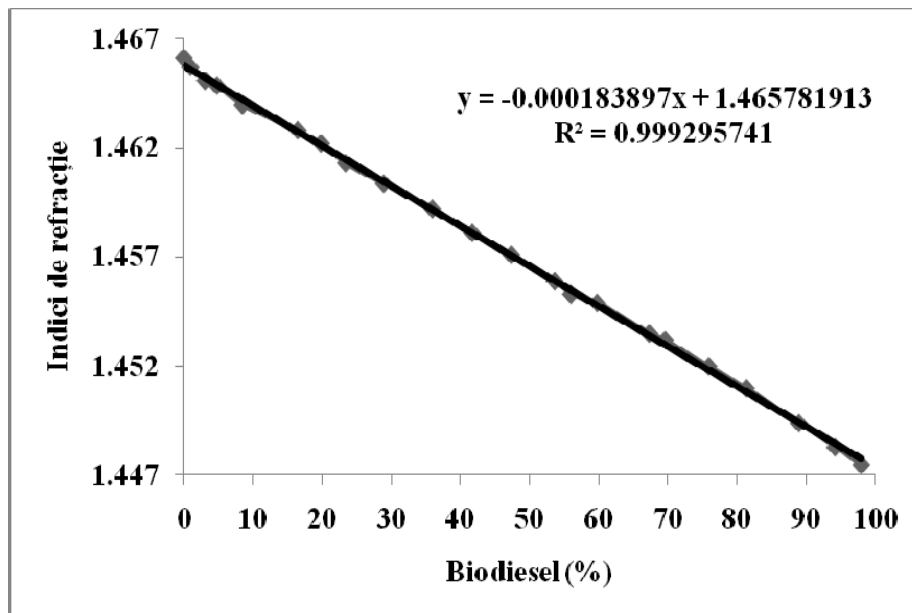
Calibration Curve Report  
 File: c:\varian\sws\startup1.mth  
 Detector: 800 Interface Box, Address: 80, ChannelID: 1

Oleat de metil  
 External Standard Analysis  
 Curve Type: Linear  
 Origin: Force  
 $y = +5.599541e+003x$   
 Resp. Fact. RSD: 5.723%  
 Coeff. Det.(r<sup>2</sup>): 0.990116

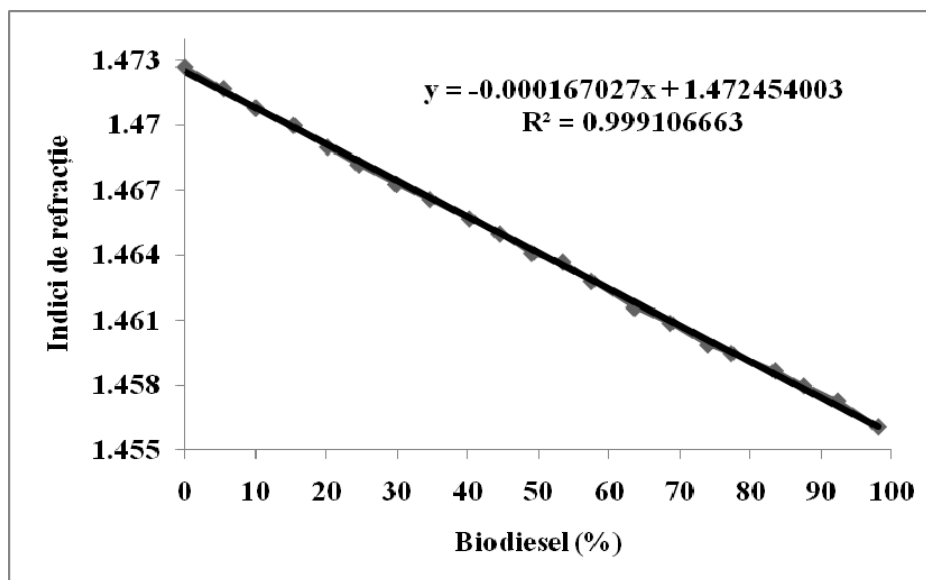


**Fig.24.** Dreapta de etalonare a oleatului de metil pentru HPLC





**Fig.26.** Variația indicilor de refracție cu concentrația de biodiesel din ulei de palmier obținut la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%



**Fig.27.** Variația indicilor de refracție cu concentrația de biodiesel din ulei de soia obținut la un timp de reacție de 45 de minute, o temperatură de 55°C, un raport molar ulei:metanol de 1:6 și folosind o cantitate de hidroxid de potasiu de 0,5%