

---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**EFFECTO DEL PRECURSOR DE POTASIO EN LA  
TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES USANDO  
CATALIZADORES DE SrK/CaO.**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**MIGUEL ÁNGEL HERNÁNDEZ MARTÍNEZ**

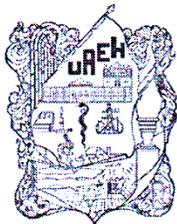
**DIRECTOR DE LA TESIS:**

**DR. JESÚS ANDRÉS TAVIZÓN POZOS**

**MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO**

**AGOSTO 2023**





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
*School of Engineering and Basic Sciences*

Mineral de la Reforma, Hgo., a 1 de agosto de 2023

Número de control: ICBI-D/1104/2023

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Miguel Ángel Hernández Martínez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Efecto del precursor de potasio en la transesterificación de aceites vegetales usando catalizadores de SrK/CaO**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez

Secretario: Dr. Israel Samuel Ibarra Ortega

Vocal: Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos

Suplente: Dra. Thania Alexandra Ferreira García

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



OAASYCC

Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,  
México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

***“Donde pensamos que estaríamos solos, estaremos  
con todo el mundo”***

***Joseph Campbell***

***“Enseñar no es transferir conocimiento, sino crear las  
posibilidades para su producción o su construcción.  
Quien enseña aprende al enseñar y quien enseña  
aprende a aprender”***

***Paulo Freire***

## ***DEDICATORIAS***

A mis amados y apreciados padres; Teresa Martínez López y Abel Hernández Espinosa por su incondicional amor, apoyo y comprensión que me han brindado a lo largo de mi vida.

A mi estimado hermano Belén González Martínez por ser como un segundo padre para mí, por apoyarme, guiarme y estar presente en cada momento importante de mi vida.

A mis amadas sobrinas C. Ailen González Cortez y T. Belinda González Cortez por recordarme que siempre una sonrisa mejora todo.

A mis queridos amigos y compañeros Yoselin, Jeremy, Juan, Josafat, Jessica, Mara, Zaira, Jocelyn, Carolina, Brenda, Daniela, Andrea, Zyanya, Verónica, Wendy, Cristian y Jharet por ser las personas más maravillosas, que me motivaron y apoyaron en los peores momentos.

A mi asesor el Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos, al Dr. José Antonio Rodríguez y a todos los del laboratorio 1 de química analítica por creer y confiar en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi asesor el Dr. Jesús Andrés Tavizón Pozos porque sin usted y sus virtudes, su paciencia y constancia este trabajo no lo hubiese logrado. Sus consejos siempre fueron útiles para poder desarrollar el trabajo experimental, la interpretación de datos y el establecimiento de ideas claras y precisas para escribir lo que hoy he logrado. Gracias sin duda alguna por su confianza y orientación.

Al Dr. José Antonio Rodríguez y a todo el personal y alumnos de posgrado del laboratorio 1 por haberme aceptado en su equipo de trabajo y brindarme siempre una oportunidad para desempeñarme en este campo tan maravilloso de la química, así como el haberme transmitido sus valiosos conocimientos; gracias por su paciencia, apoyo, consejos, su capacidad de entrega y por todos los buenos momentos compartidos.

A los catedráticos que formaron parte de mi desarrollo académico y profesional por sus palabras sabias, sus conocimientos rigurosos y precisos, a ustedes profesores, les debo mis conocimientos. Gracias por su paciencia, por compartir con tanto profesionalismo e invaluable pasión el magnífico mundo que es la química, por su dedicación, perseverancia y total amor a esta ciencia.

A mi madre que siempre ha sido el motor que impulsa mis sueños y metas, quien siempre ha estado a mi lado en los días y noches más difíciles durante mis horas de estudio. Siempre siendo la mejor guía y quien me ayudaba a enfocarme más en importante. Hoy cuando concluyo mis estudios, le dedico a usted amada madre este logro, como una meta más conquistada. Totalmente orgulloso de que seas mi madre y estes a mi lado en este momento tan importante de vida, gracias por creer en mí.

A mis amigos y compañeros de viaje, que al día de hoy muchos ya están cumpliendo más de sus metas y otros inician nuevas aventuras en el mundo del saber, no puedo dejar de recordar cuantas tardes y horas de estudio y risas nos juntamos a lo largo de nuestra formación. Hoy me toca concluir este viaje y no puedo dejar de agradecerles por su apoyo y entrega en los momentos más difíciles donde había ocasiones donde se nos complicaba entender algo, pero siempre ideamos formas de aprender y sacra todo adelante, gracias por estar siempre ahí. En especial a mi amiga Victoria que formó parte importante de gran parte de mi vida universitaria y siempre me animaba a ser mejor y dar lo mejor de mi para nunca darme por vencido.

## **Congreso**

Los resultados de esta tesis serán presentados en el siguiente congreso.

“Transesterificación de aceite de canola con catalizadores de SrK soportados en CaO de conchas de ostión”, **Miguel Ángel Hernández Martínez**, Daniela Galarza Batalla, José A. Rodríguez Ávila, Gerardo Chávez Esquivel y J. Andrés Tavizón Pozos, **XVIII Congreso Mexicano de Catálisis y IX Congreso Internacional**, Morelia, Michoacán, México del 8-13 de octubre de 2023.

## **Publicación**

La publicación resultante de este trabajo de tesis.

“CANOLA OIL TRANSESTERIFICATION FOR BIODIESEL PRODUCTION USING POTASSIUM AND STRONTIUM SUPPORTED ON CALCIUM OXIDE CATALYSTS SYNTHESIZED FROM OYSTER SHELL RESIDUES”, Hernández-Martínez, M.A., Rodríguez, J.A., Chavez Esquivel, G., Ángeles-Beltran, D. y Tavizón-Pozos, J.A., *Next Materials*, Elsevier, NXMATE-D-23-00093R1, **en revision**. (Agosto 2023).

|  |    |
|--|----|
| <b>ÍNDICE</b>  |    |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....   | 9  |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....  | 10 |
| <b>RESUMEN</b> .....   | 11 |
| <b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....   | 13 |
| <b>2. GENERALIDADES</b> .....  | 16 |
| <b>2.1 Biodiésel</b> .....   | 16 |
| <b>2.1.1 Tipos de biodiésel según su materia prima</b> .....                         | 17 |
| <b>2.2 Catalizadores</b> .....   | 19 |
| <b>2.2.1 Catalizadores homogéneos</b> .....  | 20 |
| <b>2.2.2 Catalizadores heterogéneos</b> .....  | 21 |
| <b>2.3 Antecedentes del catalizador de CaO y otros óxidos metálicos</b> .....        | 24 |
| <b>3. HIPÓTESIS</b> .....  | 28 |
| <b>4. OBJETIVOS</b> .....  | 28 |
| <b>4.1 General</b> .....   | 28 |
| <b>4.2 Específicos</b> .....   | 28 |
| <b>5. JUSTIFICACIÓN</b> .....  | 28 |
| <b>6. METODOLOGÍA</b> .....  | 30 |
| <b>6.1 Síntesis del soporte</b> .....  | 30 |
| <b>6.2 Síntesis de los catalizadores</b> .....                                       | 30 |
| <b>6.3 Caracterización de los catalizadores</b> .....                                | 31 |
| <b>6.3.1 Análisis termogravimétrico</b> .....  | 31 |
| <b>6.3.2 Difracción de rayos X</b> .....   | 31 |
| <b>6.3.3 Basicidad</b> .....   | 31 |
| <b>6.3.4 Cuantificación de los sitios básicos activos</b> .....                      | 31 |
| <b>6.3.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier</b> .....          | 32 |
| <b>6.3.6 Microscopía electrónica de barrido</b> .....                                | 32 |
| <b>6.4 Evaluación catalítica en la transesterificación de aceite de canola</b> ..... | 33 |
| <b>6.4.1 Optimización de las condiciones de reacción</b> .....                       | 34 |
| <b>6.4.2 Evaluación de los ciclos de reutilización</b> .....                         | 35 |
| <b>6.5 Evaluación de la calidad del biodiésel</b> .....                              | 35 |
| <b>6.5.1 Índice de saponificación</b> .....  | 35 |
| <b>6.5.2 Índice de acidez</b> .....  | 36 |
| <b>6.5.3 Cromatografía de capa fina</b> .....  | 36 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 6.5.4 | Densidad .....  | 37 |
| 6.5.5 | Viscosidad .....  | 37 |
| 7.    | <b>RESULTADOS</b> .....   | 38 |
| 7.1   | <b>Caracterización de los catalizadores</b> .....                 | 38 |
| 7.1.1 | Análisis termogravimétrico .....                                  | 38 |
| 7.1.2 | Difracción de rayos X .....                                       | 42 |
| 7.1.3 | Basicidad y cuantificación de los sitios básicos totales .....    | 43 |
| 7.1.4 | Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier .....    | 45 |
| 7.1.5 | Microscopía electrónica de barrido .....                          | 46 |
| 7.2   | <b>Evaluación de los catalizadores</b> .....                      | 48 |
| 7.2.1 | Cantidad del catalizador .....                                    | 48 |
| 7.2.2 | Efecto del precursor de K y Sr sobre CaO .....                    | 49 |
| 7.2.3 | Evaluación de condiciones de operación .....                      | 50 |
| 7.2.4 | Optimización de la producción de biodiésel por Box-Behnken .....  | 52 |
| 7.2.5 | Evaluación de los ciclos de reutilización .....                   | 56 |
| 7.3   | <b>Evaluación de la calidad del biodiésel</b> .....               | 57 |
| 8.    | <b>DISCUSIONES</b> .....  | 59 |
| 8.1   | Efecto del precursor de potasio .....                             | 59 |
| 8.2   | Efecto de la combinación de Sr y K .....                          | 59 |
| 8.3   | Optimización de las condiciones de reacción usando SrKH/CaO ..... | 60 |
| 9.    | <b>CONCLUSIONES</b> .....   | 62 |
| 10.   | <b>PERSPECTIVAS</b> .....   | 63 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1. Reacción de Transesterificación de un triacilglicérido (Knothe, 2006).</b>  | 16 |
| <b>Figura 2. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol (Fan et al., 2014; Lam et al., 2010).</b>   | 23 |
| <b>Figura 3. TGA (línea negra) y DTA (línea azul) de la concha de ostión y el soporte de CaO.</b>  | 38 |
| <b>Figura 4. Reacción de descomposición del <math>\text{CaCO}_3</math> (Habte et al., 2019).</b>   | 39 |
| <b>Figura 5. Reacción de descomposición del <math>\text{Ca(OH)}_2</math> (Lee et al., 2015).</b>   | 39 |
| <b>Figura 6. TGA (línea negra) y DTG (línea azul) de los catalizadores Sr/CaO, KN/CaO y KH/CaO.</b>  | 39 |
| <b>Figura 7. Reacciones de descomposición de <math>\text{KNO}_3</math> y <math>\text{Sr(NO}_3)_2</math> (Hogan y Gordon, 1961; Lee et al., 2015).</b>  | 40 |
| <b>Figura 8. Reacción de descomposición del <math>\text{KHCO}_3</math> (Chang et al., 2007).</b>   | 40 |
| <b>Figura 9. TGA (línea negra) y DTA (línea azul) de los catalizadores SrKN/CaO y SrKH/CaO.</b>  | 41 |
| <b>Figura 10. Perfiles XRD del soporte y catalizadores calcinados a 800 °C.</b>  | 42 |
| <b>Figura 11. Espectros FT-IR del soporte de CaO y los catalizadores calcinados a 800°C.</b>   | 45 |
| <b>Figura 12. Micrografías SEM a 2000 y 5000x de aumento para (a1-a2) CaO, (b1-b2) KN/CaO y (c1-c2) KH/CaO.</b>  | 46 |
| <b>Figura 13. Micrografías SEM a 2000 y 5000x de aumento para (d1-d2) Sr/CaO, (e1-e2) SrKN/CaO y (f1-f2) catalizador SrKH/CaO.</b>   | 47 |
| <b>Figura 14. Rendimientos de la reacción de transesterificación cambiando el porcentaje de catalizador de SrKH/CaO, a 60 °C, relación metanol/aceite = 10:1 y tiempo 1 hora.</b>                                  | 48 |
| <b>Figura 15. Rendimiento de la transesterificación catalítica de aceite de canola fresco a 60 °C, metanol/aceite=10:1, 8 % en peso del catalizador durante 1 hora.</b>  | 49 |
| <b>Figura 16. Rendimientos obtenidos de la evaluación de la reacción de transesterificación de aceite de canola fresco manteniendo la relación metanol/aceite = 10:1 y 8 % de catalizador SrKH/CaO.</b>            | 50 |
| <b>Figura 17. Rendimientos obtenidos de la evaluación de la reacción de transesterificación de aceite de canola fresco manteniendo la relación metanol/aceite = 15:1 y 8% de catalizador SrKH/CaO.</b>             | 51 |
| <b>Figura 18. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la relación molar de metanol/aceite y tiempo a 50 °C.</b>                            | 54 |
| <b>Figura 19. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la temperatura y la relación molar de metanol/aceite a 2 horas de reacción.</b>      | 54 |
| <b>Figura 20. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la relación de temperatura y tiempo con una relación de metanol/aceite = 12.5:1.</b> | 55 |
| <b>Figura 21. Reutilización de los catalizadores sintetizados SrK/CaO a 46 °C y una relación metanol/aceite = 15:1 durante 3 horas.</b>  | 56 |
| <b>Figura 22. Placas cromatográficas obtenidas de la comparación de muestras de aceite (A) y biodiésel obtenido (B), izquierda usando SrKN/CaO; derecha usando SrKH/CaO.</b>                                       | 58 |
| <b>Figura 23. Modelo del proceso de descomposición de las sales de potasio en el soporte de CaO.</b>   | 59 |
| <b>Figura 24. Modelo propuesto para la descomposición de Sr y K en los catalizadores SrK/CaO.</b>  | 60 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1. Comparación de las normas ASTM y EN para el diésel y biodiésel (Ramachandran et al., 2013).</b>  | 17 |
| <b>Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de aceites vegetales (Leung et al., 2010).</b>  | 18 |
| <b>Tabla 3. Tipos de catalizadores utilizados en la obtención de biodiésel (Cabello et al., 2017).</b>   | 20 |
| <b>Tabla 4. Condiciones de reacción para evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo en las relaciones metanol/aceite de 10 y 15.</b>  | 34 |
| <b>Tabla 5. Niveles e intervalo experimental de las variables independientes elegidas para el diseño de experimentos de Box-Behnken</b>  | 35 |
| <b>Tabla 6. Fuerza básica y número de sitios básicos totales presentes en los catalizadores calcinados a 800 °C.</b>   | 43 |
| <b>Tabla 7. Comparación de la transesterificación del aceite de canola fresco y usado a 60 °C, metanol/aceite=10:1, 8 % en peso del catalizador durante 1 hora.</b>  | 52 |
| <b>Tabla 8. Diseño de superficie de respuesta Box-Behnken de las variables y resultados (teóricos predichos por el modelo y experimentales) de la transesterificación de aceite de canola fresco catalizada con SrKH /CaO.</b> | 53 |
| <b>Tabla 9. Propiedades del biodiésel producido en condiciones óptimas determinadas.</b>   | 57 |

## RESUMEN

Actualmente, la transesterificación de aceites vegetales con catalizadores básicos homogéneos es el método más utilizado para la obtención de biodiésel. Sin embargo, estos catalizadores no se recuperan y son tóxicos. Por lo tanto, los catalizadores heterogéneos aparecen como una alternativa para obtener biodiésel. Además, estos catalizadores pretenden ser una opción viable para pequeñas plantas de biodiésel a nivel rural. Así, este trabajo propone un nuevo catalizador de CaO obtenido a partir de conchas de ostión y cal. Para promover sus sitios activos se soportó sobre él K y Sr (SrKN/CaO y SrKH/CaO). Dado que este es un nuevo sistema catalítico, en este trabajo se compararon los efectos en las propiedades estructurales y fisicoquímicas con distintos precursores de potasio,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{KHCO}_3$  (KN/CaO y KH/CaO, respectivamente). También se estudió el efecto de la combinación de K y Sr en el desempeño de la reacción de transesterificación de aceite de canola, la optimización del proceso con un diseño de superficie de respuesta Box-Behnken y en su capacidad de reutilización.

Para lograr esto se aplicaron métodos de caracterización de análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) e índices de Hammett. Los cuales mostraron que en los catalizadores de K/CaO el precursor afecta la descomposición de los grupos  $\text{CaCO}_3$  del soporte y el tamaño de partícula, siendo el  $\text{KHCO}_3$  el que más CaO produce durante la calcinación con menor tamaño de partícula que cuando se utiliza  $\text{KNO}_3$ . Así mismo, el catalizador KH/CaO presentó mayor cantidad de sitios básicos; sin embargo, se concluyó que el precursor no afecta la fuerza de estos. Si bien adicionar K al CaO aumenta la actividad catalítica, se determinó que el precursor no afectó el desempeño de la reacción ya que ambos catalizadores de K/CaO mostraron el mismo rendimiento del 75 % de biodiesel. En este sentido, se recomendaría el uso de KH/CaO debido a que su precursor más económico que  $\text{KNO}_3$ .

Por otra parte, se observó que, al estar juntos el Sr y K interactúan entre sí durante la calcinación para generar una fase de carbonato de  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ , lo cual disminuye el tamaño de partícula respecto al CaO. Aun así, la presencia de ambos metales en el soporte de CaO aumentó la fuerza básica y el número de sitios, lo que dio como resultado un rendimiento del 80 % de biodiésel. De esta forma, se seleccionó al catalizador de SrKH/CaO, debido a que también dicho catalizador reportó una basicidad de  $11 < \text{H}_+$  y

numero de sitios básicos de  $10.59 \pm 1 \text{ m}_{\text{eq}} \text{ NaOH/g}_{\text{cat}}$ , siendo aceptable para la mejora del proceso. Para lograr esto se evaluó la cantidad de catalizador para ser usada en las reacciones (8 %p/p), el efecto de la temperatura y el efecto de la relación molar metanol/aceite. Adicionalmente, se evaluó el catalizador con aceite de cocina usado mostrando una conversión del 78 %. Con base en sus resultados, se llevó a cabo un diseño de superficie de respuesta Box-Behnken con la temperatura, la relación molar metanol/aceite y el tiempo como variables. Las condiciones de reacción óptimas determinadas fueron 46 °C, 3 horas y una relación metanol/aceite = 15:1. Sin embargo, que los catalizadores tienen una estabilidad deficiente, debido a que solo presentan dos ciclos de vida, teniendo una lixiviación del 7 al 12 % en peso del catalizador en cada ciclo. Finalmente, el biodiésel obtenido cumple con las especificaciones de densidad, viscosidad e índice de acidez dadas por las normas mexicanas.

## 1. INTRODUCCIÓN

El diésel, gasóleo o gasoil es una mezcla de hidrocarburos en estado líquido que se emplea para uso doméstico y con mayor frecuencia como combustible de una amplia variedad de vehículos, como: automóviles, camiones y embarcaciones. Este combustible se obtiene a partir de la destilación y purificación del petróleo crudo (Petroil, 2022). Los vehículos con un motor diésel cuentan con la capacidad de generar una mayor potencia por menos combustible, utilizando 70 % menos combustible que un motor de combustión interna. En México su uso se remonta al año 1939, no obstante, a pesar de su larga historia como combustible, el diésel sigue siendo una fuente de controversia (Cortazar, 2022; Foteinis et al., 2020).

Desde de la segunda mitad del siglo XX se han registrado dos problemáticas que persisten hasta la actualidad a nivel mundial: las crisis energéticas y ambientales, en las que los combustibles fósiles son fundamentales, lo cual provoca una excesiva explotación y mala administración de estos recursos no renovables (Del Río, 2019). Por otro lado, se ha provocado el deterioro del planeta debido a que se ha aumentado la producción de gases de efecto invernadero por el uso del diésel tales como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O, además de la emisión de NO<sub>x</sub>, CO, COVs y SO<sub>2</sub> provocada por la quema de combustibles que son perjudiciales para la salud (Andrade-Castañeda et al., 2017).

Las fuentes de energía renovables, dentro de las cuales se puede citar: energía solar, energía eólica, energía hidroeléctrica, biomasa y energía geotérmica son una alternativa para disminuir los problemas que provocan los combustibles fósiles, y es la conversión de biomasa una opción viable para la producción de sustancias combustibles (Kouzu y Hidaka, 2012; Mukhtar et al., 2022). La biomasa es generada a partir de la combustión de materia orgánica, la cual puede suceder a partir de distintos procesos. Estos procesos pueden ser biológicos, espontáneos o provocados para generar biocombustibles (Murillo y Nevárez, 2021). Entre estos biocombustibles, el biodiésel de primera y segunda generación son producidos a partir de aceites de origen vegetales, siendo este una propuesta para hacerle frente a las problemáticas ocasionadas por los combustibles fósiles. Particularmente los aceites de cocina usados o los no comestibles han sido propuestos para evitar la competencia con la comida. Al respecto, en el 2019 se reportó una producción mundial alrededor de los 39 mil millones de litros de biodiésel correspondientes a 30 % más

de los generados en 2015, siendo la Unión Europea, Indonesia, Brasil y Estados Unidos los principales productores (Murillo y Nevárez, 2021).

El biodiésel se genera a partir de la reacción de aceites de origen vegetal con un alcohol, comúnmente catalizada por NaOH o KOH en condiciones suaves de temperatura 60 °C y presión atmosférica; a esta reacción se le conoce como transesterificación (Okwundu et al., 2019; Orege et al., 2022). El proceso de transesterificación por catálisis homogénea consiste, en que primero el catalizador básico homogéneo se diluye en metanol. Luego se mezcla y se hace reaccionar con el aceite. Los productos, biodiésel y glicerina se separan por decantación y se lavan para eliminar catalizador diluido en ellos. El alcohol sobrante se puede recuperar por evaporación (Verma et al., 2016). Este método tiene bajo costo y tiene tiempos cortos de reacción. Sin embargo, el empleo de estos sistemas catalíticos presenta algunos inconvenientes tales como dificultad para separar los catalizadores del producto obtenido, requiriendo de grandes cantidades de agua para lavado, además que estos catalizadores son tóxicos, corrosivos y son sensibles a la presencia de ácidos grasos libres (FFA, por las siglas de *Free Fatty Acids*) lo cual, puede producir jabón mediante reacciones de saponificación no deseadas (Balat, 2011; Hirani et al., 2018). Cabe señalar que el biodiésel obtenido por transesterificación no puede competir con el diésel del petróleo ya que no se genera tanta cantidad de aceites. No obstante, se pueden implementar pequeñas plantas rurales que mitiguen el uso de petróleo y puedan ser auto implementadas.

Bajo este contexto, el desarrollo y uso de catalizadores heterogéneos ha sido visto como una alternativa para solucionar los inconvenientes mencionados, ya que estos no son corrosivos, son más fáciles de manejar y separar, reutilizables, económicamente viables y generan menos residuos tóxicos (Foteinis et al., 2020; Hirani et al., 2018). Además, pueden ser obtenidos a partir de materiales de desecho, zeolitas, resinas de intercambio iónico y óxidos metálicos como CaO, MgO y ZnO (Cabrera-Penna y Rodríguez-Páez, 2021; Lam et al., 2010). Además, simplifica el proceso y ofrece una disminución de los costos del procesamiento al eliminar los pasos adicionales requeridos por los catalizadores homogéneos como, el pretratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HCl para reducir la concentración de FFA en el aceite cuando sobrepasa el 1 %p/p de estos (Basumatary et al., 2022; Castellar Ortega et al., 2014; Ruhul et al., 2015). El proceso de transesterificación por catálisis heterogénea se realiza mezclando primero el catalizador con el metanol para luego incorporarse el aceite. Después de la reacción se filtra y se separan las fases de biodiésel

y glicerina por decantación. Dado que el catalizador no se encuentra diluido en el medio, menos agua es requerida para los lavados (Vasić et al., 2020).

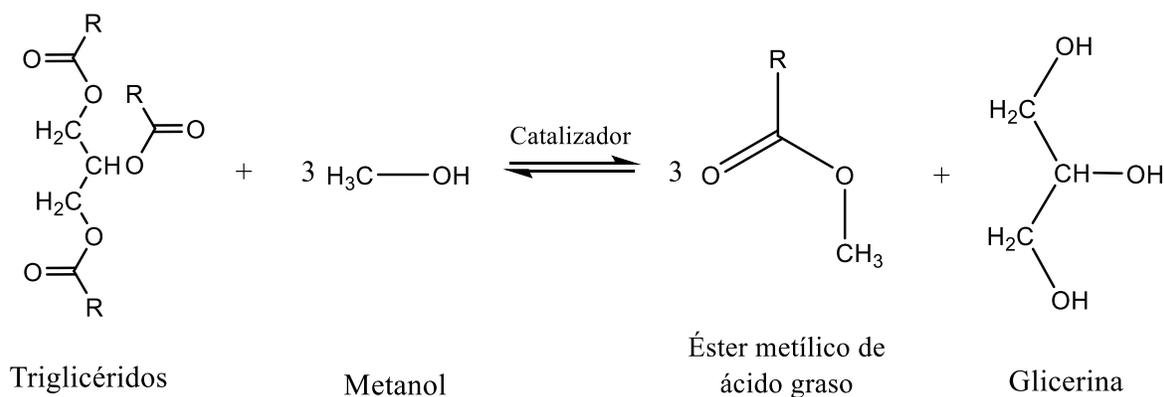
Existen numerosos estudios sobre el uso de catalizadores heterogéneos sólidos, particularmente de óxidos de metales alcalinotérreos tales como el CaO, ya que muestra alta basicidad y puede obtenerse de fuentes renovables, económicas y sostenibles (Cabrera-Penna y Rodríguez-Páez, 2021; Lam et al., 2010). Sin embargo, el CaO se lixivia fácilmente en el medio de reacción. Para evitar esto, se ha propuesto incorporar K ya que disminuye este efecto negativo. Más aún, se ha observado que la presencia de Sr aumenta el carácter básico del catalizador. Con base en esto, este trabajo propone el diseño de un nuevo catalizador de CaO obtenido por conchas de ostión y cal adicionado con K y Sr. De esta forma, este trabajo evaluó el efecto del precursor de K ( $\text{KHCO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) en las propiedades estructurales, fisicoquímicas y catalíticas en catalizadores de SrK/CaO y K/CaO.

## 2. GENERALIDADES

### 2.1 Biodiésel

El biodiésel está compuesto principalmente por ésteres alquílicos de ácidos grasos producidos durante la reacción de transesterificación. En este proceso reacciona una molécula de triglicéridos con tres moléculas de metanol para generar tres moléculas de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por las siglas de *Fatty Acid Methyl Esters*) y una de glicerol (Ali et al., 2017; Lam et al., 2010). Para realizar una transesterificación estequiométricamente completa es necesario mantener una relación molar de alcohol a aceite de 3:1. La velocidad de transesterificación no solo depende de las condiciones de operación o del tipo de catalizador sino también del tipo y variedad de triglicéridos presentes en el aceite o en la grasa (Lam et al., 2010).

En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción general de transesterificación de un triacilglicérido.



**Figura 1. Reacción de Transesterificación de un triacilglicérido** (Knothe, 2006).

En el mecanismo de reacción, los triglicéridos se convierten a diglicéridos, monoglicéridos y por último a glicerol, produciendo en cada etapa un mol de alquil éster (Ling et al., 2019). La ruptura de los triglicéridos requiere de tres pasos: en el primero, se forma un intermediario tetraédrico debido al ataque nucleofílico del alcóxido al carbono electrofílico del grupo carbonilo. En el segundo paso, el intermediario se descompone formando un ion diglicérido y el éster alquílico del ácido graso. En el último paso se recupera el catalizador por transferencia de un protón. Estos pasos se repiten hasta formar los tres ésteres de ácidos grasos y glicerina (Cabello et al., 2017; Ling et al., 2019; Maleki et al., 2022; Ruhul et al., 2015).

Debido a que la reacción es reversible, se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos. Los alcoholes empleados con mayor frecuencia son metanol y etanol, aunque también se puede usar propanol, butanol, iso-propanol, ter-butanol, octanol y algunos ramificados que incrementan costos de producción (Ambat et al., 2020; Castellar Ortega et al., 2014). El metanol es económico, presenta mayor reactividad y se obtiene principalmente del gas natural, una fuente no renovable (Castellar Ortega et al., 2014). Por otro lado, el etanol es menos tóxico y se obtiene por fermentación de azúcares y almidones.

Los FAME producidos son más volátiles que los ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE, por las siglas de *Fatty Acid Ethyl Esters*). En cambio, los FAEE tienen viscosidades más altas, puntos de nube y fluidez más bajos que los correspondientes FAME. Las normas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por las siglas de *American Society for Testing and Materials*) y las Normas Europeas (EN, por las siglas de *Europäische Norm*) muestran algunas propiedades para el biodiésel y el diésel de petróleo y se muestran en la Tabla 1. Las normas ASTM son citadas en la NOM-016-CRE-2016: Especificaciones de calidad de los petrolíferos.

**Tabla 1. Comparación de las normas ASTM y EN para el diésel y biodiésel** (Ramachandran et al., 2013).

| Propiedad<br>(Especificación<br>aplicada a) | Unidad             | Diesel              |                 | Biodiésel          |                 |
|---|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
|   |                    | ASTM D975<br>Diesel | EN590<br>Diesel | ASTM D6751<br>FAEE | EN14214<br>FAME |
| Densidad a 15°C                             | g/cm <sup>3</sup>  | 0.85                | 0.82-0.845      |                    | 0.86-0.9        |
| Viscosidad a<br>40°C                        | mm <sup>2</sup> /s | 2.6                 | 2-4.5           | 1.9-6              | 3.5-5           |
| Punto de<br>inflamación                     | °C                 | 59                  | 55              | 93                 | 120             |
| Azufre                                      | mg/kg              | 50 máx.             | 350 máx.        | 15 máx.            | 10 máx.         |
| Valor de acidez                             | mg KOH/g           | -                   | -               | 0.5 máx.           | 0.5 máx.        |
| Metanol                                     | % masa             | -                   | -               | 0.2 máx.           | 0.2 máx.        |

### 2.1.1 Tipos de biodiésel según su materia prima

El biodiésel puede clasificarse en base a la materia primas con la que se elabora, según esta, se distinguen los siguientes tres tipos:

- **Biodiésel a partir de aceites vegetales.**

Los aceites vegetales provenientes de las plantas oleaginosas tales como girasol, soya, canola, coco, cacahuete, ricino y palma. Los triglicéridos y ácidos grasos presentes en ellos constituyen los recursos que se emplean como materia prima (Granados et al., 2009; Mofijur et al., 2021; Unruean et al., 2022).

Cerca de un 98% de la composición de los aceites vegetales son triglicéridos, mientras que una pequeña cantidad está representada por mono y diglicéridos. Químicamente los triglicéridos son ésteres de tres ácidos grasos saturados o insaturados unidos a un glicerol. Los ácidos grasos varían dependiendo de la longitud de la cadena y el número de insaturaciones (Balat, 2011; Lam et al., 2010). El uso de aceites vegetales de plantas oleaginosas tiene ventajas como que dichas plantas crecen en casi todas las partes del mundo, pueden sembrarse y cosecharse durante todo el año. Asimismo, las plantas ayudan a la fijación del CO<sub>2</sub> durante la fotosíntesis haciendo que la quema del combustible se reintegre más fácilmente al ciclo del carbono (Gao et al., 2022; Sahu et al., 2018).

En contraste, existen inconvenientes en el uso de aceites vegetales, entre los que se encuentra la alta viscosidad del biodiésel obtenido, la baja volatilidad y reactividad de las cadenas de hidrocarburos insaturados, además, también se requiere de grandes extensiones de tierra para sembrar y cultivar las plantas oleaginosas necesarias (Castellar Ortega et al., 2014; Palitsakun et al., 2021).

La Tabla 2 muestra las propiedades fisicoquímicas de algunos aceites vegetales utilizados en la producción de biodiésel.

**Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de aceites vegetales** (Leung et al., 2010).

| Tipo de aceite           | Especie        | Densidad g/cm <sup>3</sup> | Punto de inflamación (°C) | Viscosidad cinética (cSt a 40°C) | Acidez (mg KOH/g) |
|--------------------------|----------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------|
| <b>Aceites vegetales</b> | Soya           | 0.91                       | 254                       | 32.9                             | 0.2               |
|                          | Mostaza        | 0.91                       | 246                       | 35.1                             | 2.92              |
|                          | Canola         | 0.92                       | 274                       | 32.6                             | 0.15              |
|                          | Palma africana | 0.92                       | 267                       | 39.6                             | 0.1               |

Más del 95% de la materia prima para generación de biodiésel se obtiene a partir de aceites vegetales debido a que se produce ampliamente y la calidad del biodiésel obtenido a partir de estos aceites se acerca mucho al combustible diésel. Sin embargo,

existen algunos problemas, tales como la competencia con el mercado de los aceites vegetales lo que incrementa tanto el costo de los aceites como el del biodiésel producido por este medio (Kouzu y Hidaka, 2012; Li et al., 2021).

- **Biodiésel procedente de grasas animales.**

Las grasas animales de origen porcino, bovino o de aves, son altamente viscosas y en su mayoría sólida a temperatura ambiente, debido a su alto contenido de ácidos grasos saturados, por lo que su uso como combustibles puede conducir a mala atomización del mismo, y en consecuencia una combustión incompleta. La transesterificación y la emulsificación son dos de las soluciones principales que han aparecido como métodos eficaces para el uso de grasas animales en el motor diésel. Además, su índice de cetano alto y los valores de calefacción están cerca del combustible diésel, al igual que su contenido de oxígeno, que mejora la combustión con menor relación aire/combustible, así mismo se ha demostrado que existe una buena disponibilidad de estas materias primas, evitando los debates éticos de utilizar cultivos y tierras que se destinan para fines alimenticios, además estimaciones hechas en Noruega en 2010 muestra que es posible obtener 2.5 toneladas de ácidos grasos de residuos de origen animal por cada mil familias al año (Tejeda et al., 2013).

- **Biodiésel extraído de aceites vegetales de cocina usados.**

Es destacable la obtención de biodiésel a partir de materias primas alternativas, como los residuos aceites vegetales usados, utilizados principalmente en países como Canadá, México e Irlanda (Tejeda et al., 2013), estas son una materia prima ideal de bajo costo, ya que normalmente el biodiésel se obtiene de aceites vegetales de alto valor que representan cerca del 85% de los costos de producción (Babadi et al., 2022; Gómez Ibáñez, 2011). La calidad de estos aceites preocupa por el alto contenido de impurezas (ácidos grasos libres), además que sus propiedades fisicoquímicas dependen del tipo de aceite (Balat, 2011; Gharby y Charrouf, 2022).

## **2.2 Catalizadores**

La IUPAC define como catalizador a un “compuesto que puede incrementar la velocidad a la cual una reacción química ocurre, disminuyendo su energía para que tome lugar y con la característica que este no se consume en reacción y puede ser reusado en subsiguientes

reacciones. Los catalizadores para la producción de biodiésel pueden ser homogéneos o heterogéneos. Los cuales también por sus propiedades pueden clasificarse en ácidos o básicos (Cabello et al., 2017; Maheshwari et al., 2022; Puna et al., 2014). La Tabla 3 muestra diferentes catalizadores utilizados para la obtención de biodiésel según esta clasificación.

**Tabla 3. Tipos de catalizadores utilizados en la obtención de biodiésel** (Cabello et al., 2017).

| Tipos de catalizadores      | Ejemplo de catalizadores  |
|-----------------------------|---|
| <b>Ácidos homogéneos</b>    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .   |
| <b>Ácidos heterogéneos</b>  | Zeolitas, resinas sulfónicas, SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y catalizadores a base de carbono.   |
| <b>Básicos homogéneos</b>   | KOH y NaOH.   |
| <b>Básicos heterogéneos</b> | MgO, CaO y Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .   |
| <b>Enzimáticos</b>          | Lipasas ( <i>Novozime 435</i> , <i>R. delamer</i> , <i>R. miehei</i> , <i>C. rugosa</i> , etc.), <i>Candida</i> , <i>Penicillium</i> y <i>Pseudomonas</i> , <i>Staphylococcus</i> . |

### 2.2.1 Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos básicos como KOH y NaOH son muy comunes para la producción de biodiésel. La ventaja al utilizar KOH en relación con el NaOH es que el medio resultante es menos tóxico, lo que ha permitido el uso de este subproducto para producir fertilizantes artificiales (Al-Humairi et al., 2022; Basumatary et al., 2022). Sin embargo, los procesos de separación son considerablemente costosos debido a que tienden a formar emulsiones y requieren del uso de 1 a 6 % en peso de catalizador para alcanzar rendimientos del 98 % (Mandari y Devarai, 2022). Cuando se utilizan estos catalizadores se debe tener control de las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador, para reducir al máximo la saponificación. Los catalizadores básicos se utilizan a temperaturas que suelen estar entre 40 y 75 °C (Cabello et al., 2017). En la catálisis básica el factor importante es producir un alcóxido nucleofílico a partir del alcohol que luego ataque la parte electrofílica del grupo carbonilo.

En cambio, los catalizadores homogéneos ácidos tienen rendimientos inferiores a los catalizadores homogéneos básicos en las reacciones de transesterificación. Sin embargo, en reacciones de esterificación son más activos que los básicos, ya que estos últimos son sensibles al agua y a los FFA. Dado que los catalizadores homogéneos ácidos son ácidos inorgánicos, son altamente corrosivos y tóxicos. De ahí que el producto tenga que lavarse varias veces para eliminarles y neutralizarles (Lin et al., 2020; Maleki et al.,

2022; Vargas Avellaneda, 2010). Dada las desventajas que muestran los catalizadores homogéneos ácidos y básicos para la reacción de transesterificación, se plantea el uso de catalizadores heterogéneos, los cuales se describen a continuación.

### **2.2.2 Catalizadores heterogéneos**

En la última década los estudios se han enfocado en la viabilidad técnica y económica de la producción de biodiésel a través de transesterificación heterogénea (Balat, 2011). Es importante señalar que los catalizadores heterogéneos pueden diseñarse para dar una mayor actividad y selectividad en diversas reacciones; en el caso de la producción de biodiésel, ayudan a llevar a cabo la esterificación y transesterificación al mismo tiempo (Cabello et al., 2017; Mukhtar et al., 2022). Los catalizadores heterogéneos ofrecen ventajas como: su incorporación a reactores de flujo continuo, su separación simple, reutilizable y sencilla purificación del biocombustible.

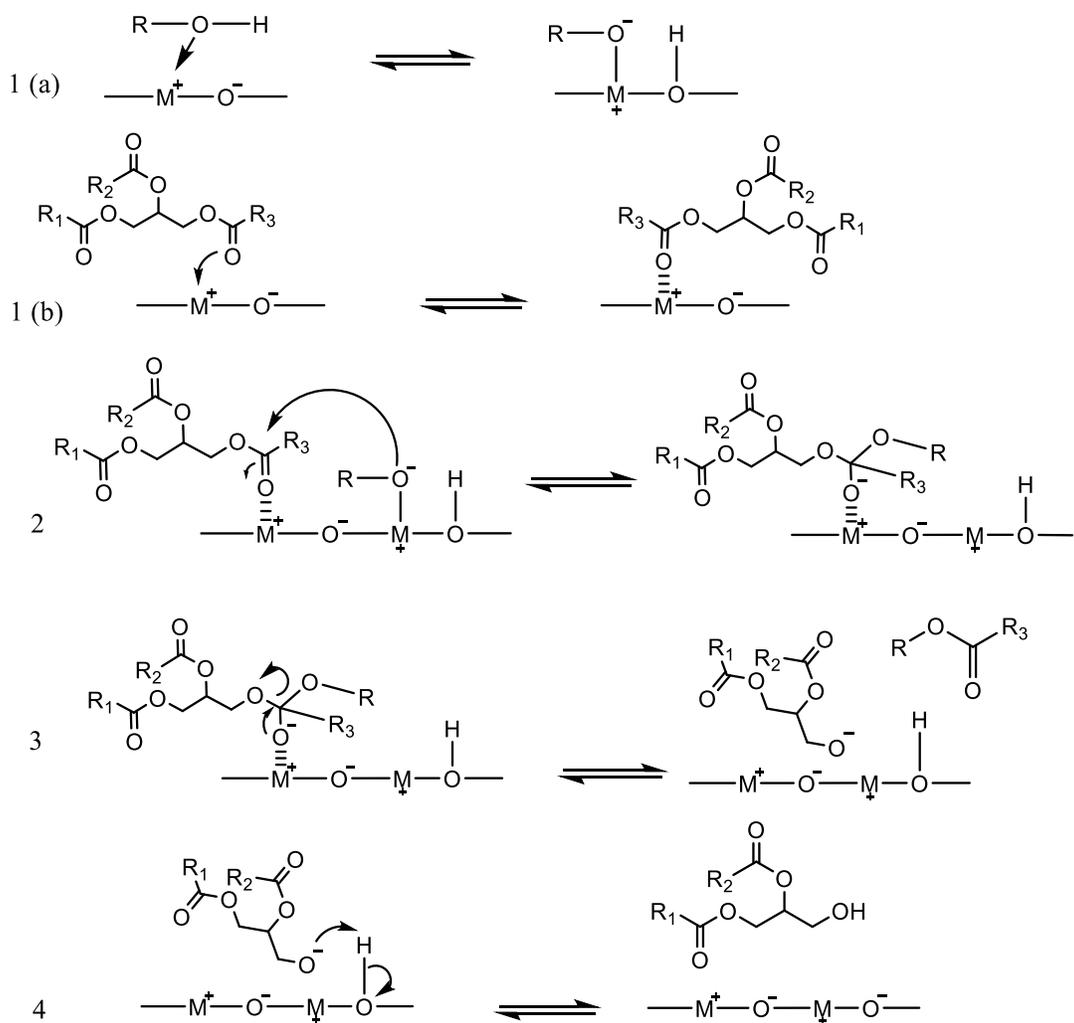
No obstante, los catalizadores heterogéneos suelen ser menos activos que los homogéneos ya que presentan problemas de transferencia de materia de las dos fases parcialmente miscibles (aceite y alcohol) hacia los sitios activos de la superficie sólida del catalizador (Castellar Ortega et al., 2014). De ahí que parámetros como temperatura, cantidad del catalizador, tipo y velocidad de agitación, relación molar alcohol/aceite, la presencia de agua, FFA u otros compuestos del aceite y el tiempo de reacción estén íntimamente relacionados con la labilidad de los sitios activos y la transferencia de los reactivos (Jindapon y Ngamcharussrivichai, 2018).

Una estrategia que suele seguirse en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos es generar una superficie hidrofóbica, con una alta concentración de sitios activos y un sistema interconectado de poros (Balat, 2011; Gómez Ibáñez, 2011; Lam et al., 2010). Los catalizadores sólidos heterogéneos pueden poseer sitios activos del tipo básicos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis, dichos sitios están relacionados con la temperatura de calcinación ya que determina los defectos de coordinación y el índice de Miller de los cristales (Lee y Wilson, 2015; Ling et al., 2019).

Los catalizadores ácidos heterogéneos suelen ser parcialmente bifuncionales y realizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente. Así mismo, pueden usarse como un paso preliminar a la transesterificación para aceites con alto contenido de FFA y agua, ya que son menos sensibles a ella. No obstante, una desventaja

de los catalizadores ácidos heterogéneos es que se pueden obtener porcentajes de conversión bajos, de hasta 26 %, debido a una pobre actividad catalítica, pero esto se puede contrarrestar con el aumento de la temperatura de reacción alcanzando, hasta 52 % (Cabello et al., 2017; Mandari y Devarai, 2022; Olvera et al., 2022). Las zeolitas, resinas sulfónicas,  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  son catalizadores ácidos heterogéneos, donde  $\text{TiO}_2$  se ha empleado para la producción de biodiésel, debido a que ofrece una adecuada acidez superficial, una conveniente actividad catalítica y estabilidad (Cabello et al., 2017; Jindapon y Ngamcharussrivichai, 2018; Khatibi et al., 2021). Por otro lado, los óxidos metálicos mixtos poseen características mesoporosas, que ayudan a diseñar un reactor con una membrana de  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este tipo de membrana se implementó para investigar los efectos de la temperatura de reacción, concentración de catalizador y la velocidad de flujo transversal en la producción de biodiésel. Como resultado se obtuvo biodiésel de alta calidad usando aceite de palma (Gao et al., 2022; Mierczynski et al., 2015). Las condiciones óptimas evaluadas para la conversión de aceite en el reactor de membrana cerámica fueron de 70 °C de temperatura de reacción, 1.12 % en peso de concentración de catalizador y una velocidad de flujo de 0.211 cm/s (Cabello et al., 2017).

En cambio, los óxidos de metales alcalinotérreos son considerados buenos candidatos para ser catalizadores heterogéneos ya que poseen sitios básicos fuertes, son parcialmente solubles en metanol, son económicos y abundantes (Unruean et al., 2022). También pueden ser algunos metóxidos, los cuales producen una mínima cantidad de jabones (Cabello et al., 2017; Kouzu y Hidaka, 2012; Vujicic et al., 2010). Usando  $\text{CaO}$ , el aceite de soya y metanol se han obtenido rendimientos de hasta un 93 % de FAME después de 1 hora de reacción a una temperatura de reflujo de 60 °C (Cabrera-Penna y Rodríguez-Páez, 2021; Olvera et al., 2022). El mecanismo de la reacción en presencia de un catalizador heterogéneo tiene principios similares a los establecidos en la catálisis homogénea, el cual se fundamenta en las características nucleofílicas y electrofílicas del grupo carbonilo de los triglicéridos y del alcohol. En la Figura 2 se muestra el modelo Langmuir-Hinshelwood o de doble sitio el cual describe la reacción de transesterificación básica.



**Figura 2. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) para la transesterificación de TG con alcohol** (Fan et al., 2014; Lam et al., 2010).

Con base a la Figura 2 en el primer paso, el sitio básico  $\text{O}^-$  y el sitio ácido de  $\text{Ca}^+$  realizan la metanolisis produciendo las dos especies activas  $\text{CH}_3\text{O}^-$  y  $\text{H}^+$  en la superficie del sólido (1a). En el segundo paso, el ataque nucleofílico del grupo metóxido al grupo carbonilo del triglicérido (1b) genera un intermediario tetraédrico (2), del cual se forma el metil éster y el anión del diglicérido (3). En el tercer paso se regenera el  $\text{CaO}$  (4). Este proceso se repite para los diglicéridos y monoglicéridos para dar metil ésteres y glicerol (Eddy et al., 2023; Gómez Ibáñez, 2011). El mecanismo de transesterificación de triglicéridos empleando catalizadores sólidos básicos con fundamento en el modelo de un solo sitio (Eley-Rideal) consiste en la adsorción del alcohol en el sitio catalítico para formar un ion alcóxido, que luego ataca al carbono positivamente polarizado del triglicérido en la fase líquida (Eddy et al., 2023; Maleki et al., 2022).

### 2.3 Antecedentes del catalizador de CaO y otros óxidos metálicos

El CaO es el catalizador sólido básico ampliamente estudiado, ya que presenta varias ventajas, tales como alta actividad catalítica y requiere de condiciones moderadas de reacción (Kouzu y Hidaka, 2012; Tangy et al., 2021b; Tavizón-Pozos et al., 2021). Además, posee una alta basicidad, baja solubilidad en metanol y la posibilidad de ser obtenido a partir de la calcinación de piedra caliza, cáscaras de huevo, conchas marinas, dolomita e hidróxido de calcio (Jindapon y Ngamcharussrivichai, 2018; Ling et al., 2019; Ngamcharussrivichai et al., 2010; Viriya-empikul et al., 2010; Kouzu & Hidaka, 2012; Mukhtar et al., 2022). Estos materiales representan una fuente de CaCO<sub>3</sub> que, al ser calcinados arriba de 700 °C, producen óxido de calcio (Balat, 2011; Cho y Seo, 2010; Viriya-Empikul et al., 2010).

Particularmente, las conchas de moluscos son consideradas un desecho de la marisquería y se producen en cientos de miles de toneladas en el mundo. Aunque también se utilizan como fertilizante o reutilizarse en criaderos de ostiones, esto aún permite su uso para el fin catalítico. Por otro lado, es considerado un material económico, accesible y sostenible que se puede utilizar como catalizador precursor (Khatibi et al., 2021; Lin et al., 2020; Nakatani et al., 2009; Olvera et al., 2022; Tavizón-Pozos et al., 2021). Yoosuk y col., han utilizado calcita como fuente natural para producir CaO. Esta fuente es barata, muestra elevada basicidad y es amigable con el medio ambiente. Ellos demostraron que la hidratación y posterior descomposición térmica es un método eficaz para aumentar la actividad de la calcita calcinada (Yoosuk *et al.*, 2010). Esta técnica genera un CaO con excelentes propiedades de textura y un gran número de sitios básicos (Verziu et al., 2011; Vujicic et al., 2010). Sin embargo, la mayoría de las investigaciones utilizan CaO puro (Alonso et al., 2010) o CaO obtenido por descomposición térmica de sales de calcio disponibles comercialmente tales como CaCO<sub>3</sub>, Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (López Granados et al., 2010). El principal inconveniente presentado por el óxido de calcio es que requiere una activación térmica con el fin de eliminar el CO<sub>2</sub> y humedad adsorbida. Esto implica trabajar bajo condiciones de vacío o condiciones de flujo de nitrógeno con el fin de evitar su carbonatación (Babadi et al., 2022; Cabello et al., 2017).

Granados y col., han estudiado el efecto del agua y el CO<sub>2</sub> en el deterioro del catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de girasol con metanol. Se encontró que, al ponerlo en contacto con el aire, se hidrata y se carbonata rápidamente.

Con el fin de evitar el envenenamiento, se debe realizar un tratamiento térmico previo a una temperatura de hasta 700 °C y mantenerlo en ambiente inerte (Granados et al., 2007). Otro estudio realizado por el mismo equipo de trabajo investigó la lixiviación del catalizador y su contribución en la reacción homogénea en fase líquida en la transesterificación de aceite de girasol con metanol (Granados et al., 2009). Se obtuvo que la contribución del catalizador lixiviado es insignificante y que en la porción no lixiviada se encontró como Ca-diglicérido. Cho y col., prepararon CaO por calcinación de diferentes precursores: acetato de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de calcio, nitrato de calcio y oxalato de calcio en un rango de temperatura de calcinación entre 600 °C y 800 °C. Este estudio comparó estos materiales en la reacción de transesterificación de tributirina con metanol (Cho et al., 2009). El CaO obtenido por calcinación de CaCO<sub>3</sub> a 900 °C ha mostrado una actividad mucho mayor en comparación con sus otros precursores tales como Ca(OH)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; situación que se ve afectada si el contenido de ácidos grasos libres en el material de partida es alto (Kouzu et al., 2008, 2017; Kouzu y Hidaka, 2012).

Otros autores han propuesto un aumento en la fuerza básica y el número de sitios del CaO al combinarse con un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo (Mierczynski et al., 2015; Puna et al., 2014; Saleh y Tripp, 2021). D'Cruz y col., compararon óxidos de alcalinotérreos promovidos con Li, Na y K en la transesterificación de aceite de canola. Los resultados de CO<sub>2</sub>-TPD mostró que el CO<sub>2</sub> se desorbe a temperaturas más altas cuando el metal alcalino está presente en el soporte de MgO, CaO y BaO (D'Cruz et al., 2007). En otro estudio, se probaron catalizadores de Li/CaO y K/CaO; el primero es más básico y por lo tanto más activo que el segundo. Sin embargo, se observó que la incorporación de K en CaO redujo la lixiviación de las especies activas (Semwal et al., 2011). Este efecto fue confirmado por (Olvera et al., 2022); que concluyeron que la presencia de K reduce la lixiviación del CaO.

Otro tipo de óxido metálico, como el SrO tiene mayor basicidad y densidad de sitios activos que el Mg y el CaO, es insoluble en metanol, en aceite vegetal y en ésteres de metilo. El SrO en la transesterificación de aceite de soya reportó un 90% de rendimiento de FAME en 30 minutos, a una temperatura de 65 °C, relación molar alcohol/aceite de 12:1 y 3 % en peso de catalizador. Además, se ha observado que puede ser reutilizado en 10 ciclos, perdiendo solo el 2-3 % de su actividad (Liu et al., 2008; Mierczynski et al., 2015). Lo anterior se debe a que su lixiviación es mínima y no es tóxico en comparación con el BaO (Bekele et al., 2022; Patil et al., 2009). Patil y col., estudiaron el funcionamiento de los

catalizadores del grupo II (óxidos de metales alcalinotérreos) en la reacción de transesterificación de aceite de *Camelina sativa* (herbácea), *jatropha* y aceite de cocina usado (Patil *et al.*, 2009). En el estudio de Liu, la transesterificación del aceite de *Camelina sativa* con metanol se reportó que el rendimiento disminuye en el siguiente orden BaO > SrO > CaO > MgO. El máximo rendimiento de FAME fue de 83 % con 1 % de BaO a 100 °C y un tiempo de reacción de 3 horas; sin embargo, el BaO es tóxico y se disuelve en metanol (Patil y Deng, 2009). En el segundo estudio, se diseñó un proceso mixto de transesterificación: una primera etapa de esterificación catalizada por H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguida de una transesterificación con óxidos de metales alcalinotérreos como catalizadores. El BaO mostró la mayor actividad (que resultó en un rendimiento del 80 % de FAME) empleando 2 % en peso de catalizador, a 130 °C, para el aceite de *Camelina sativa* (Patil y Deng., 2009). El rendimiento fue menor que el estudio Liu debido a la necesidad de neutralizar el contenido de ácido que proviene de la primera etapa de esterificación.

Koberg y col., usaron SrO en la transesterificación de aceites vírgenes de soya y de cocina gastado calentando con microondas. Se obtuvo una alta actividad catalítica del 90 % de metil ésteres y estabilidad en el catalizador (Koberg et al., 2011). Medina., reportó un rendimiento de FAME del 94.5 % en la transesterificación de trioleína con metanol empleando SrO por 5 horas a una temperatura de 65° C, relación molar alcohol/aceite de 12 y 3 % en peso de catalizador (Medina-Rangel, 2011). SrO podría combinarse con CaO para aumentar la basicidad y la actividad catalítica (Kouzu & Hidaka, 2012). Li y col., encontraron que, a través de un método mejorado de coprecipitación desarrollado por ellos, los catalizadores SrO/CaO (relación molar Sr/Ca de 0.5 y calcinados a 900 °C) alcanzaron un 98 % de conversión de aceite de palma a 60 °C, metanol a relación de aceite de 9 y 30 min. La actividad se atribuyó a la formación de un cristal imperfecto Sr<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>O que mejoró la basicidad (Li et al., 2016). En otra investigación, SrO y CaO se combinaron impregnando Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en CaO y se calcinaron a 800 °C durante 5 horas. El catalizador se evaluó en la transesterificación del aceite de *jatropha* y mostró un rendimiento de biodiésel del 98 % a 65 °C con una relación metanol a aceite de 10 durante 30 min en un reactor asistido por ultrasonidos. Recientemente, SrO también se ha incorporado en catalizadores de CaO de cáscara de huevo para convertir el aceite de *jatropha* (Palitsakun et al., 2021). Este estudio reportó que 7 mmol/g de SrO aumentaron 2.16 veces la basicidad de la cáscara de huevo, alcanzando 88 % de rendimiento de biodiésel. Adicionalmente, fue posible alcanzar un 99 % de rendimiento de biodiésel y mantener un rendimiento superior al 80 % durante tres

ciclos. Además, concluyeron que a bajas cargas de SrO (1-7 mmol/g) las partículas están bien dispersas y hay más sitios lábiles. A diferencia que a elevadas cargas de SrO (10 mmol/g) podría dar lugar a la agregación de las partículas sin aprovecharlas. Además, la incorporación de SrO sobre CaO cambió la textura y el tamaño de las partículas, lo que provocó una disminución en el área superficial de los catalizadores (Ali et al., 2017; Li et al., 2021; Palitsakun et al., 2021; Tangy et al., 2021). Por tanto, conocer esta información para el desarrollo de un catalizador de SrK/CaO a partir de conchas de ostión y sales metálicas de K y Sr para la transesterificación de aceites vegetales y obtener biodiésel es la propuesta de este trabajo.

### 3. HIPÓTESIS

El uso de  $\text{KHCO}_3$  en catalizadores de CaO obtenido de concha de ostión aumentará la basicidad y la actividad catalítica en la transesterificación de aceite de canola en comparación con usar  $\text{KNO}_3$ . La combinación de Sr y K en CaO mostrará una sinergia que aumenta la actividad catalítica y la estabilidad del catalizador para la transesterificación de aceite de canola.

### 4. OBJETIVOS

#### 4.1 General

Determinar el efecto en las propiedades estructurales y fisicoquímicas, así como la actividad catalítica para la transesterificación de aceite vegetal del precursor de K en catalizadores de K/CaO y SrK/CaO.

#### 4.2 Específicos

- Determinar los cambios en las propiedades fisicoquímicas y estructurales al usar dos tipos de precursor de K en catalizadores de K/CaO.
- Evaluar la actividad catalítica de los dos precursores de K en catalizadores de K/CaO y SrK/CaO en la transesterificación de aceite de canola fresco.
- Optimizar la reacción de transesterificación de aceite de canola con el catalizador con mayor rendimiento mediante un diseño de experimentos de superficie Box-Behnken modificando la relación molar metanol/aceite, temperatura y tiempo de reacción.
- Determinar los ciclos de reutilización del catalizador a las condiciones óptimas.

### 5. JUSTIFICACIÓN

De acuerdo con el Atlas Nacional de Biomasa, México cuenta con recursos para generar biodiésel, entre ellos, cultivos de soya, girasol, canola, higuierilla, palma de aceite, y cultivos no alimenticios (*Jatrofa*); no obstante, el aceite generado se emplea en otras cadenas de valor industrial (Rosas Barajas et al., 2018; Sosa-Rodríguez y Vazquez-Arenas, 2021). Otra fuente para la generación de biodiésel son los aceites de cocina usados y grasas de origen animal. Un estudio realizado por la Real Mexicana de Bioenergía estima el costo de

producción de \$11 a \$13 pesos/litro para el aceite de cocina usado y entre \$14 a \$18 para las grasas animales (Rosas Barajas et al., 2018).

La Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO), reportó que en el 2019 el consumo de aceites vegetales en México es de 10 L por persona al año. Además, mencionaron que el 77.5 % de los usuarios lo reutilizan una vez y el 18.7 % lo reutiliza dos veces, y el resto lo utiliza más de dos o lo desecha al drenaje. Por lo tanto, es necesaria más información y acceso a los centros de acopio de aceite ya instalados ya que, no hay un registro estadístico del total de aceite usado recolectado a nivel nacional (Boz & Kara, 2008).

Como una forma de mitigar la contaminación producida por el desecho de aceites usados, la Ciudad de México instaló en 2020 la Planta Productora de Bioaditivo en la Central de Abasto, la cual, en 2021 recolectó más de 11 123 litros de aceite para transformarlos en biodiésel (SEDEMA, 2023). Si bien, el biodiésel no puede competir con el diésel convencional dadas sus tasas de producción y acceso, la Planta instalada en la Central de Abasto es evidencia que pequeñas instalaciones que recolecten y transformen el aceite pueden ser una opción viable para generar este biocombustible. Esto no se limita a las zonas urbanas, sino que pueden ser instaladas en zonas rurales (Rosas Barajas et al., 2018). Paralelamente, en el aspecto comercial, la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) estima que para el 2024 se alcance una producción de 34 billones de litros, 27 % más en comparación a 2014 (Sosa-Rodríguez & Vazquez-Arenas, 2021).

Estas plantas usualmente utilizan NaOH como catalizador el cual no se recupera y es tóxico. Por lo tanto, es posible proponer el uso de catalizadores heterogéneos que sean económicos, reutilizables e inocuos. Con base en esto, este trabajo propone un nuevo catalizador de CaO obtenido a partir de conchas de ostión (fuente renovable) adicionado con K y Sr para así disminuir los costos de producción. Este estudio se enfoca en determinar si hay cambios significativos en la actividad catalítica al usar  $\text{KHCO}_3$  o  $\text{KNO}_3$  como precursor de K y además explora la posible sinergia y efectos que pueda haber al combinarse con Sr, para establecer un sistema de producción de biodiésel en un futuro que satisfaga la demanda de energética de este a nivel nacional y dar un buen tratamiento de residuos de aceites vegetales de cocina.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1 Síntesis del soporte

El soporte de CaO se sintetizó a partir de conchas de ostión y piedra caliza obtenidas de un restaurante y ferretería locales, respectivamente. Las conchas de ostión se lavaron con agua y se trituraron con un martillo hasta obtener un polvo fino. Luego, el polvo se calcinó a 800 °C durante 4 horas, con una rampa de calentamiento de 6 °C/min, se inició a temperatura ambiente. El polvo de concha de ostión calcinado se mezcló físicamente con la cal en proporción 1:1 en masa (1 g:1g), luego la mezcla se añadió a (7.948 g) ~10 mL de metanol (CH<sub>3</sub>OH, J.T. Baker 99.5 %). La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 30 min a 60 °C. Posteriormente, se secó a 60 °C sin agitación en una incubadora durante la noche. Finalmente, el sólido obtenido se calcinó a 800 °C durante 4 horas. Al soporte sintetizado se le asignó el nombre de CaO.

### 6.2 Síntesis de los catalizadores

Se sintetizaron 5 catalizadores de K soportados en CaO (Sr/CaO, KH/CaO, KN/CaO, SrKN/CaO y SrKH/CaO), usando dos precursores de K diferentes, bicarbonato de potasio (KHCO<sub>3</sub>, Meyer 95%) y nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub>, Meyer 95%), respectivamente. Para el catalizador con contenido de estroncio, se utilizó nitrato de estroncio (Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Meyer 98%) como precursor. Para estos catalizadores se tuvo una concentración de 9 % p/p de metal (K o Sr) en el catalizador. Para esto, la cantidad adecuada de sal de potasio o estroncio se diluyó en metanol a 60 °C. Luego, se agregó el soporte de CaO y se mezcló vigorosamente por 30 min. Después se dejaron secar a 60 °C durante la noche y se calcinaron a 800 °C por 4 horas.

Para los catalizadores de SrK/CaO, ambos metales se incorporaron con una concentración de 9 % p/p cada uno. Las sales precursoras mencionadas se mezclaron simultáneamente en el metanol y el soporte de CaO a 60 °C y se mantuvieron a agitación constante durante 30 min. Luego se dejaron macerar a esa temperatura durante la noche y se calcinaron a 800 °C por 4 horas. A estos catalizadores se les nombró SrKH/CaO para el impregnado con KHCO<sub>3</sub>, y SrKN/CaO para el impregnado con KNO<sub>3</sub>.

## **6.3 Caracterización de los catalizadores**

### **6.3.1 Análisis termogravimétrico**

Los cambios en la composición del sólido se observaron mediante un análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA) el cual se llevó a cabo en un equipo TA equipado con una termobalanza TGA Q-600 marca TA Instruments acoplada a un horno estándar con flujo de nitrógeno (N<sub>2</sub>) de 50 mL/min para crear una atmosfera inerte. Se registró la pérdida de peso y la temperatura en intervalos de 4 s, la temperatura de calentamiento fue desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento a 10 °C/min.

### **6.3.2 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (DRX) se realizó en un difractómetro de rayos-X D8 Advance marca Brunker AXS, acoplado a un tubo de rayos-X de ánodo de cobre (radiación CuK<sub>α</sub>) λ: 1.5418 Å. El equipo se operó a 50 kV y 20 mA con un intervalo de tiempo de tiempo de 1s por punto y velocidad de barrido de 0.019°/s. Las muestras se analizaron en un intervalo 2θ de 4 a 70°.

### **6.3.3 Basicidad**

La basicidad de los catalizadores se determinó por medio del método de indicadores de Hammett (Souza et al., 2021), para lo cual se pesaron 10 mg del soporte y cada catalizador en 10 mL de metanol a 60°C y el sistema se agitó por 20 min. Enseguida se secaron a 100 °C durante 12 h en recipientes de vidrio. Posteriormente, al soporte y a cada catalizador se le adicionaron 2 mL de solución de indicador al 1.0 % p/v en benceno (Azul de Bromotimol, Amarillo de Alizarina GG, Alizarina S y Fenolftaleína). El recipiente se tapó y se dejó reposar por 2 horas y se registró el cambio en la coloración del sólido. De esta forma, se consideró que la fuerza de los sitios básicos fue superior al valor del pKa del indicador cuando el catalizador mostró un cambio de vire a su forma básica (Souza et al., 2021).

### **6.3.4 Cuantificación de los sitios básicos activos**

La cuantificación de los sitios básicos totales de los catalizadores se realizó por medio de una valoración por retroceso (Olvera et al., 2022). Se pesaron 12.5 mg de cada uno de los catalizadores y se secaron por 12 horas a 100 °C. Posteriormente se añadieron 25 mL de

una solución de ácido benzoico ( $C_6H_5COOH$ , Meyer 97%) a 0.5 N en benceno ( $CH_3(CH_2)_4CH_3$ , J.T. Baker 95 %). La mezcla se agitó por 30 min y se dejó reposar por 12 horas. Después, la fase líquida se separó y el sólido se lavó con 5 mL de benceno, las fases líquidas se mezclaron y se valoraron con una solución al 0.2 N de NaOH (Meyer, 97 %) en metanol utilizando azul de bromotimol como indicador hasta observar un cambio de color amarillo a azul. La cantidad de sitios básicos se expresó como  $meq_{NaOH}/g$ , empleando la Ecuación 1.

$$meq_{NaOH} = \frac{\{(V_{AB})[AB] - (V_{NaOH})[NaOH]\}}{m_{catalizador}} \quad [Ecuación 1]$$

Donde ( $V_{AB}$ ) y  $[AB]$  corresponden al volumen en mililitros y concentración normal del ácido benzoico respectivamente, ( $V_{NaOH}$ ) corresponde al gasto de NaOH en mililitros para valorar  $[AB]$  residual,  $[NaOH]$  es la concentración normal del valorante, por último,  $m_{catalizador}$  es la masa del catalizador expresada en gramos.

### 6.3.5 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

La espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) se realizó en un espectrofotómetro Perkin-Elmer GX59750 se analizó dentro de la región del número de onda de 500 a 4000/cm con una resolución de 4/cm. Se tomaron 2 mg de la muestra de catalizador y se mezclaron con 0.40 g de KBr a los cuales se les aplicó una presión de 50 kN/cm<sup>2</sup> durante 1 min. El disco obtenido de 13 mm de diámetro se introdujo al equipo y se procedió con el análisis.

### 6.3.6 Microscopía electrónica de barrido

La composición elemental y morfología superficial (dispersión del metal) de los catalizadores calcinados se determinó por microscopía electrónica de barrido con detector de dispersión de energía (SEM-EDS). Se utilizó un equipo de microscopio electrónico de barrido de ultra alta resolución JSM-7800F con retrodispersión (COMPO) y electrones secundarios (LED), 2000 y 5000x de aumento, el rango de distancia de trabajo fue de 8.5 a 11.5 mm, y con características composicionales obtenidas mediante EDS NORAN. Para realizar el análisis, cada material se montó en un portaobjetos cilíndrico de 10 x 10 mm sobre cinta adhesiva de doble cara que contiene carbón. Para evitar el efecto de carga sobre la superficie de las muestras, se recubrieron parcialmente con oro. Al término de este

tratamiento, el portaobjeto y su contenido se introdujeron a la cámara de vacío y se colocaron en un pedestal de geometría conocida.

#### 6.4 Evaluación catalítica en la transesterificación de aceite de canola

La reacción de transesterificación de aceite de canola fresco se llevó a cabo en un sistema de reactor por lotes compuesto por un matraz redondo de fondo plano de 50 mL, un agitador magnético, un sistema de calentamiento-agitación y un condensador recto de reflujo. Previamente el catalizador de SrKH/CaO se secó a 120 °C por 12 horas. Luego, se pesó la cantidad necesaria de catalizador la cual varió 0, 1.5, 3, 6 y 9 %p/p respecto al aceite para determinar la cantidad de catalizador a usar por método univariable.

El sólido se mezcló con (2.46 g) ~ 3.1 mL de metanol a 60 °C durante 10 min dentro del reactor con agitación constante. Después, se incorporaron 7 g de aceite de canola fresco comercial para tener una relación molar metanol/aceite = 10:1 considerando el peso molecular del aceite de canola de 887 g/mol (Boz & Kara, 2008). La reacción tuvo una duración de una hora y al finalizar, la mezcla se centrifugó a 2000 rpm por 10 min para separar las fases líquidas de la sólida. En seguida, las fases líquidas se trasvasaron a un embudo de separación y se decantaron para separar por gravedad la fase de biodiésel (superior) y el glicerol (inferior). A la fase de biodiésel se le agregaron 5 mL de n-hexano (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, J.T. Baker 95 %) y 2 mL de agua desionizada para eliminar el glicerol y el catalizador disuelto de los ésteres metílicos producidos. Se separaron las fases polar y no polar y se evaporó el n-hexano a 60 °C. Se tomó el peso del biodiésel generado para calcular el rendimiento por medio de la Ecuación 2. Una vez establecida la cantidad de catalizador a usar (8 %p/p), la metodología de la reacción se realizó usando CaO, Sr/CaO, KH/CaO, KN/CaO, SrKN/CaO y SrKH/CaO para comparar el desempeño de cada material.

$$\text{Rendimiento de biodiesel (\%)} = \frac{\text{masa del biodiesel producido (g)}}{\text{masa del aceite crudo (g)}} \times 100 \quad [\text{Ecuación 2}]$$

Para determinar las condiciones de operación, se tomó al catalizador SrKH/CaO ya que fue el más activo y se observó el efecto de la temperatura y el efecto de la relación metanol/aceite y el tiempo en un diseño de experimentos factorial 3 x 3 x 2 por duplicado, las entradas o valores se seleccionaron de acuerdo con la literatura ya revisada, siendo los experimentos que se realizaron los que se muestra en la siguiente Tabla 4.

**Tabla 4. Condiciones de reacción para evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo en las relaciones metanol/aceite de 10 y 15.**

| Reacción | Condiciones   |                   |                         |
|----------|---------------|-------------------|-------------------------|
|          | Tiempo (hora) | Temperatura (° C) | Relación Metanol/Aceite |
| 1        | 1             | 40                | 10                      |
| 2        | 2             | 40                | 10                      |
| 3        | 3             | 40                | 10                      |
| 4        | 1             | 50                | 10                      |
| 5        | 2             | 50                | 10                      |
| 6        | 3             | 50                | 10                      |
| 7        | 1             | 60                | 10                      |
| 8        | 2             | 60                | 10                      |
| 9        | 3             | 60                | 10                      |
| 10       | 1             | 40                | 15                      |
| 11       | 2             | 40                | 15                      |
| 12       | 3             | 40                | 15                      |
| 13       | 1             | 50                | 15                      |
| 14       | 2             | 50                | 15                      |
| 15       | 3             | 50                | 15                      |
| 16       | 1             | 60                | 15                      |
| 17       | 2             | 60                | 15                      |
| 18       | 3             | 60                | 15                      |

Se tomó como punto de partida las condiciones de la reacción con mayor rendimiento, posteriormente, se realizó por triplicado la reacción de transesterificación con aceite de canola fresco y aceite de canola usado con los catalizadores de SrKN/CaO y SrKH/CaO.

#### **6.4.1 Optimización de las condiciones de reacción**

Para el catalizador más activo se optimizaron las condiciones de reacción, para lo cual se estableció un diseño de experimentos Box-Behnken variando la relación molar metanol/aceite, temperatura de reacción y tiempo de reacción. La Tabla 5 describe las variables del diseño de experimentos Box-Behnken.

**Tabla 5. Niveles e intervalo experimental de las variables independientes elegidas para el diseño de experimentos de Box-Behnken**

| Variables               | Nivel e intervalo |      |    |                         |
|-------------------------|-------------------|------|----|-------------------------|
|                         | -1                | 0    | +1 |                         |
|                         |                   |      |    | Variables codificadas   |
| <b>Tiempo (hora)</b>    | 1                 | 2    | 3  | Variables decodificadas |
| <b>Metanol/aceite</b>   | 10                | 12.5 | 15 |                         |
| <b>Temperatura (°C)</b> | 40                | 50   | 60 |                         |

El intervalo de los factores se eligió con base en la literatura disponible. El análisis de los datos experimentales se realizó mediante el software Minitab 18. Una vez que se realizó el diseño experimental, se obtuvo un modelo cuadrático, como se muestra en la ecuación 3.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1+1}^3 \beta_{ij} x_{ij} \quad [\text{Ecuación 3}]$$

Dónde:

Y = respuesta superficial del biodiésel

X<sub>i</sub>, X<sub>ij</sub> = Variables

β<sub>0</sub> = Término constante

β<sub>i</sub>, β<sub>ii</sub>, β<sub>ij</sub> = Coeficientes de los parámetros lineales

## 6.4.2 Evaluación de los ciclos de reutilización

La reutilización del catalizador se realizó con aceite de canola fresco a las condiciones de reacción óptimas obtenidas por el método de Box-Behnken, las cuales se obtuvieron por medio del análisis de las superficies de respuesta, estas fueron temperatura 46 °C, relación metanol/aceite = 15:1 y tiempo 3 horas. Para esto, el catalizador usado en el primer ciclo se lavó n-hexano y para eliminar los compuestos no polares. Posteriormente, se lavó con metanol para eliminar la glicerina. Luego, los catalizadores se secaron a 120 °C durante 12 h y se reutilizaron en el siguiente ciclo.

## 6.5 Evaluación de la calidad del biodiésel

### 6.5.1 Índice de saponificación

En un matraz balón de fondo plano se pesó la muestra de aceite o biodiésel (1 a 2 g), posteriormente se vertió un exceso medido (20 a 25 mL) de solución de KOH 0.5 M en

etanol al 96 %. En seguida se sometió a la mezcla formada a un proceso de saponificación para lo cual se colocó el matraz balón bajo reflujo durante 40 min. Posteriormente, el exceso de KOH se determinó por retrotitulación con una solución estandarizada de HCl 0.5 M en presencia de fenolftaleína, a la par se realizó un blanco. El índice de saponificación (IS) expresando como mg de KOH/g de muestra se determinó usando la Ecuación 4. La determinación se realizó por triplicado (Bombón y Albuja, 2014).

$$IS = \frac{(V_{1HCl} - V_{2HCl})M_{HCl} \times 56.11 \frac{g}{mol}}{g_{aceite\ o\ biodiésel}} \quad [Ecuación\ 4]$$

Donde:

$V_{1HCl}$  = Volumen de HCl consumido en la valoración del ensayo en blanco.

$V_{2HCl}$  = Volumen de HCl consumido en la valoración de la muestra.

$M_{HCl}$  = Concentración molar estandarizada del HCl

### 6.5.2 Índice de acidez

El índice de acidez del biodiésel y del aceite de canola fresco se determinó por medio de una valoración con una solución de KOH al 0.1 M. En un matraz de 125 mL se vertieron 25 mL de etanol, y se añadieron tres gotas de fenolftaleína al 1% cambiando su color a un rosa tenue. Posteriormente se pesaron 2 g del aceite o biodiésel y se disolvieron en el etanol el cual perdió coloración. Después, se procedió a valorar con la solución de KOH al 0.1 M. El índice de acidez se calculó por medio de la Ecuación 5. La evaluación se realizó por triplicado (Bombón y Albuja, 2014).

$$I. A = \frac{[KOH] \times V_{gastado} \times 56.11 \frac{g}{mol}}{masa_{aceite\ o\ biodiesel}} \quad [Ecuación\ 5]$$

### 6.5.3 Cromatografía de capa fina

Una gota de biodiésel (o aceite) se diluyó en 2.5 mL de n-hexano. Luego, con el uso de un capilar se impregnó de manera puntual una pequeña parte de la solución en una placa de gel de sílice con respaldo de aluminio de 60 W F<sub>254s</sub> (Sigma-Aldrich) con medidas de 5 x 7 cm. En seguida, la placa impregnada se corrió en una cámara cromatográfica con una fase móvil de una solución de n-hexano (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, J.T. Baker 95 %): éter etílico ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O,

Meyer 99 %): ácido fórmico (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J.T. Baker 88 %) en una proporción volumétrica 90:10:0.1 respectivamente. Posteriormente, las placas se revelaron en una cámara de esferas de yodo (Bintanel y Membrado, 2019).

#### 6.5.4 Densidad

La determinación de la densidad del aceite o biodiésel se realizó con el método del picnómetro, para ello primero se pesó el picnómetro vacío y se anotó su masa ( $m_p$ ), posteriormente, se llenó el picnómetro con agua evitando la formación de burbujas en su interior (fluido de referencia), se secó totalmente por fuera, se procedió a pesar y se apuntó su masa ( $m_{p+w}$ ), después, se eliminó cualquier rastro de humedad en el picnómetro, se procedió a llenar el picnómetro con el aceite o biodiésel, teniendo los mismos cuidados planteados, finalmente, se pesó y anotó su masa ( $m_{p+d}$ ). La densidad ( $\rho$ ) en g/cm<sup>3</sup> se determinó usando la Ecuación 6, el proceso se realizó por triplicado (Pérez-Bravo et al., 2022).

$$\rho_{\text{aceite o biodiésel}} = \frac{m_{p+d} - m_p}{m_{p+w} - m_p} \times \rho_{\text{agua}} \quad [\text{Ecuación 6}]$$

#### 6.5.5 Viscosidad

Para la determinación de la viscosidad se utilizó un viscosímetro de Ostwald. En el viscosímetro se llenó la ampolla inferior con agua, para lo cual el líquido se vertió por el orificio superior a la ampolla. Posteriormente, se procedió a aspirar con el apoyo de una perilla por el orificio opuesto, hasta que el nivel del agua superó la ampolla superior procurando evitar la formación de burbujas de aire. Finalmente se procedió a dejar descender el agua y se contó el tiempo que tardaba en pasar de la línea de nivel superior a la inferior de la ampolla superior. La operación descrita se realizó por triplicado y se calculó un valor promedio del tiempo ( $t$ ).

Por otro lado, se procedió de manera análoga con el aceite o biodiésel cuya viscosidad se deseaba conocer, obteniéndose el valor de tiempo ( $t'$ ). Por último, se calculó el valor de la viscosidad dinámica ( $\eta$ ) usando la Ecuación 7.

$$\eta_{\text{aceite o biodiésel}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho \times t'}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \times t} \quad [\text{Ecuación 7}]$$

## 7. RESULTADOS

### 7.1 Caracterización de los catalizadores

Esta sección comprende la caracterización del soporte de CaO sintetizado a partir de cal y conchas y los catalizadores sintetizados KH/CaO, KN/CaO, Sr/CaO, SrKN/CaO, SrKH/CaO. Las conchas se analizaron en DRX y TGA como referencia para exponer los cambios estructurales que ocurren durante la calcinación. Es necesario señalar que se eligió una combinación de cal y conchas para el soporte, ya que, las conchas no son igual de abundantes que la cal. De esta forma, una combinación de estas dos fuentes de CaO disminuye la demanda por las conchas. La concentración de estos dos materiales se tomó en una proporción másica 1:1 como punto de partida de este nuevo material.

#### 7.1.1 Análisis termogravimétrico

El TGA-DTA de la concha de ostión sola y el soporte de CaO (piedra caliza + concha de ostión) se presenta en la Figura 3.

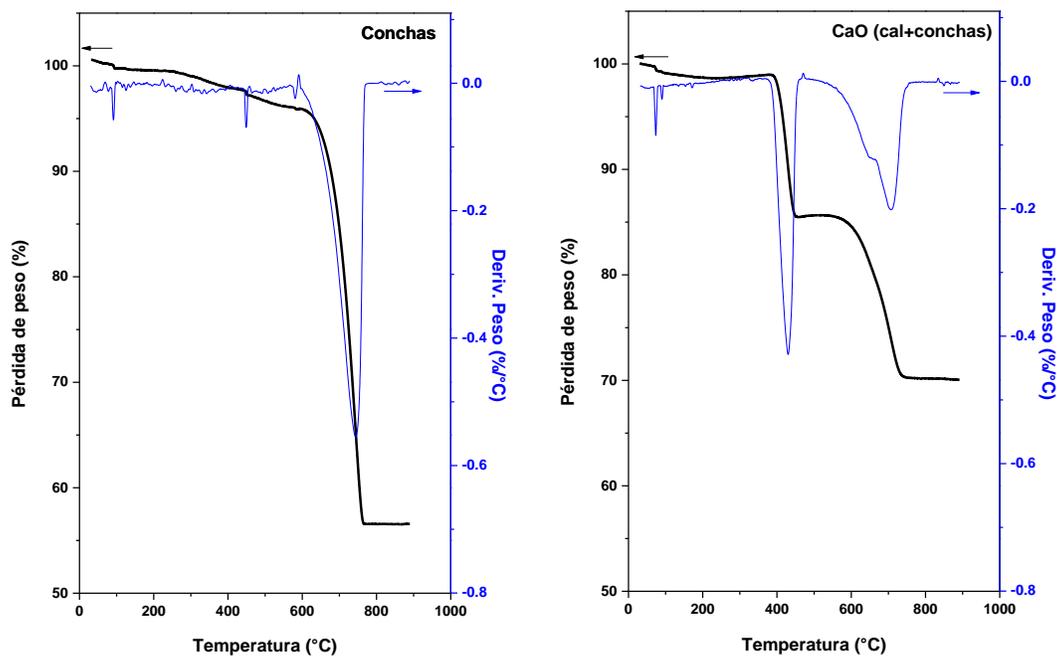


Figura 3. TGA (línea negra) y DTA (línea azul) de la concha de ostión y el soporte de CaO.

Se observa una ligera pérdida de humedad cercana a los 100 °C y que las conchas de la ostión estaban compuestas principalmente por  $\text{CaCO}_3$ , ya que, su principal pérdida de

peso (~35%) sucedió a los 760 °C, debido a la transformación de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$  y liberación de  $\text{CO}_2$  (Habte et al., 2019), la reacción se ilustra en la Figura 4. En las conchas, la derivada muestra ruido posiblemente por impurezas orgánicas incrustadas en ellas.



Figura 4. Reacción de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  (Habte et al., 2019).

Por su parte, el soporte de  $\text{CaO}$  estaba compuesto por una mezcla de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  debido a su higroscopicidad y su basicidad provoca la reacción del  $\text{CaO}$  con  $\text{CO}_2$  atmosférico (Kouzu et al., 2017). Así, se observaron dos pérdidas de peso principales a 420 °C y 720 °C, correspondientes a la transformación del  $\text{Ca(OH)}_2$  (14%) y  $\text{CaCO}_3$ , (16%), respectivamente (Lee et al., 2015), la reacción de descomposición de  $\text{Ca(OH)}_2$  se muestra en la Figura 5.



Figura 5. Reacción de descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$  (Lee et al., 2015).

Los resultados de TGA-DTA de los catalizadores soportados por Sr y K se presentan en la Figura 6.

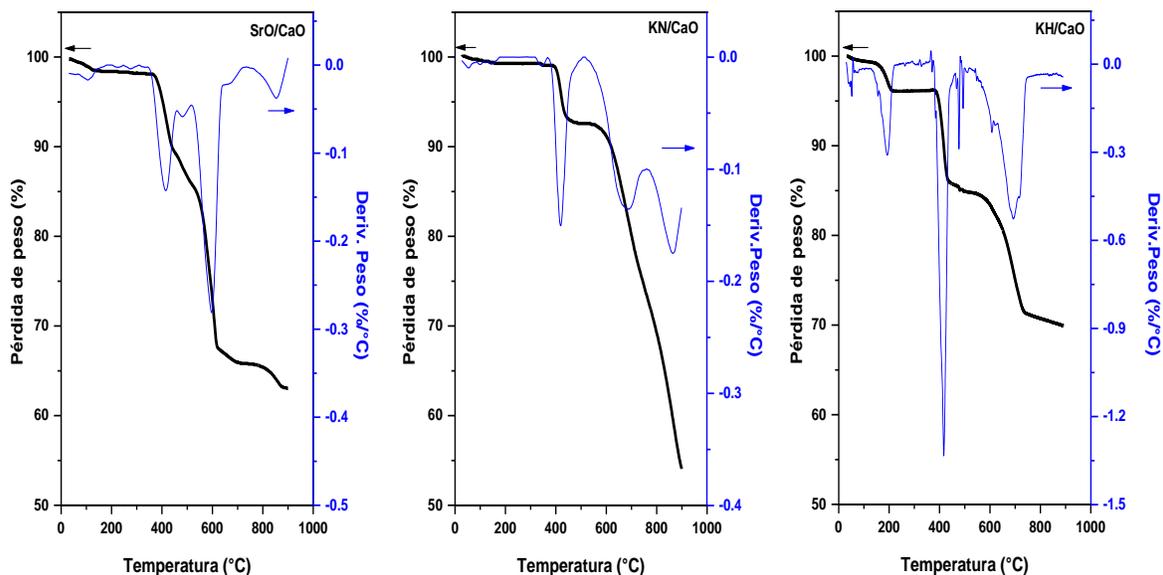
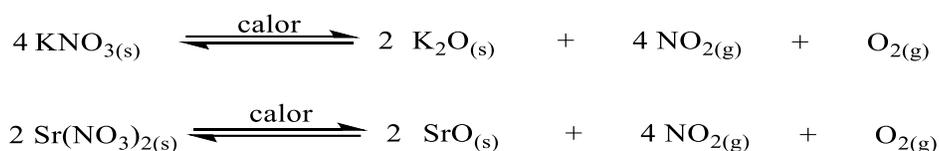


Figura 6. TGA (línea negra) y DTG (línea azul) de los catalizadores Sr/CaO, KN/CaO y KH/CaO.

El catalizador de SrO/CaO mostró tres pérdidas de peso a 420 °C (8 %), 600 °C (30 %) y 850 °C (37 %), mientras que KN/CaO a 410 °C (5 %), 670 °C (20 %) y 850 °C (44 %). Las señales alrededor de 400 °C se atribuyeron a la descomposición de Ca(OH)<sub>2</sub> para generar CaO. Por otro lado, las señales entre 600 y 700 °C se atribuyeron a la descomposición de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y KNO<sub>3</sub> mediante las reacciones presentadas en la Figura 7. La última pérdida de peso fue la generación de CaO a partir de especies carbonato presentes (Hogan y Gordon, 1961; Lee et al., 2015).



**Figura 7. Reacciones de descomposición de KNO<sub>3</sub> y Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (Hogan y Gordon, 1961; Lee et al., 2015).

En particular, el catalizador KN/CaO mostró que la pérdida de peso continúa, ya que, aún hay especies carbonato que no terminaron de descomponerse. En ese sentido se puede proponer que el KNO<sub>3</sub> pudiera ralentizar la descomposición de CaCO<sub>3</sub>. En contraste, se observó que el catalizador KH/CaO tuvo un proceso de descomposición diferente a los dos ya mencionados. Primero, la pérdida de peso a 190 °C (4 %) se debió a la degradación de KHCO<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>O, la reacción se muestra en la Figura 8 (Chang et al., 2007).



**Figura 8. Reacción de descomposición del KHCO<sub>3</sub>** (Chang et al., 2007).

La segunda señal a 420 °C (10 %) y la tercera a 700 °C (25 %) fueron las formaciones de CaO a partir de las especies de hidróxido y carbonato, respectivamente. Es posible que el K tenga una interacción tal que genere más Ca(OH)<sub>2</sub>, ya que, se observa que la señal en 420 °C fue más intensa que en Sr/CaO y KN/CaO. Adicionalmente, se observa un evento cercano a 480 °C que podría deberse a reacciones entre los iones potasio, carbonato y el soporte de CaO.

Los resultados de TGA-DTA de los catalizadores bimetálicos soportados se muestran en la Figura 9.

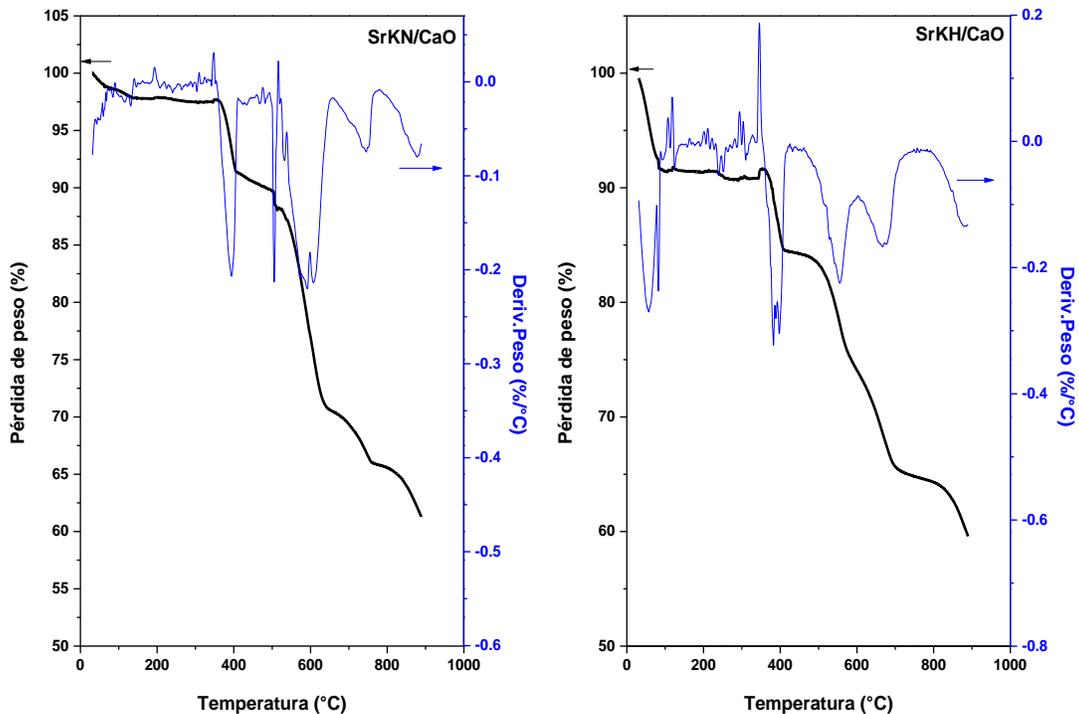


Figura 9. TGA (línea negra) y DTA (línea azul) de los catalizadores SrKN/CaO y SrKH/CaO.

En el caso del catalizador SrKN/CaO presentó cinco señales de descomposición principales ubicadas en 400 °C (7 %), 500 °C (10 %), 600 °C (25 %), 740 °C (33 %) y 890 °C (37 %). La primera pérdida de peso se asignó a la formación de CaO a partir del Ca(OH)<sub>2</sub>, seguida de la descomposición de ambas sales de nitratos depositadas (500 - 600°C) que ocurre casi al mismo tiempo. Sin embargo, considerando los resultados de Sr/CaO y KN/CaO, es posible que una fracción superficial de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pueda descomponerse antes que el KNO<sub>3</sub>. Las dos últimas pérdidas de peso posiblemente se debieron a nitratos remanentes que interactúan fuertemente con el CaCO<sub>3</sub> del soporte que podría generar una nueva fase en conjunto del Sr, K y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Por otro lado, el catalizador SrKH/CaO mostró cinco señales de pérdida de peso: 60 °C (7 %), 380 °C (12 %), 560 °C (23 %), 670 °C (32 %) y 890 °C (40 %). La pérdida de peso inicial podría deberse a la descomposición del KHCO<sub>3</sub>, y la segunda al Ca(OH)<sub>2</sub> en CaO. Las interacciones entre el K, el Sr y el Ca podrían conducir a un evento exotérmico justo antes de mostrarse la segunda pérdida de peso. Por lo tanto, podría indicar un reordenamiento de la red cristalina de un complejo metálico. En este sentido, es posible que la descomposición del Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se desplace ligeramente a temperaturas más bajas en comparación con el catalizador SrKN/CaO (600 → 560 °C). Entonces, la cuarta pérdida de

peso (670 °C) parece ser una combinación de transformación de  $\text{CaCO}_3$  y Sr, mientras que la última señal solo se atribuyó al  $\text{CaCO}_3$ . Por medio de lo observado en los TGA-DTA de los catalizadores de SrKN/CaO y SrKH/CaO se interpreta que el  $\text{CaCO}_3$  no se transformó completamente en CaO a la temperatura de calcinación establecida en ambos catalizadores.

### 7.1.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X del soporte y de los catalizadores sólidos sintetizados se presentan en la Figura 10.

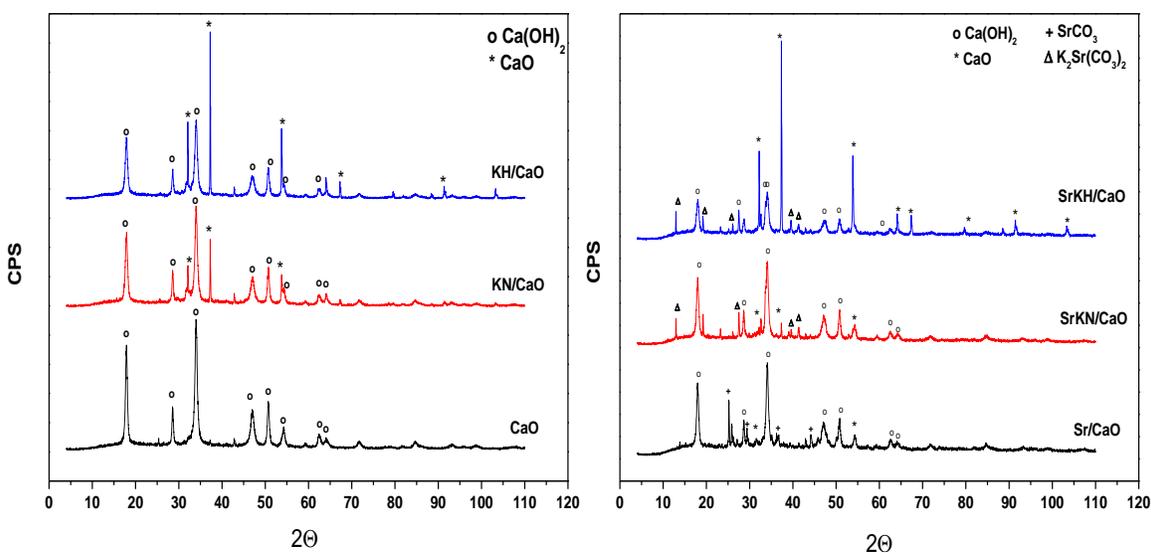


Figura 10. Perfiles XRD del soporte y catalizadores calcinados a 800 °C.

Para la interpretación de los XRD se utilizó los archivos de difracción de polvos (PDF, por las siglas de *Powder Diffraction File*) obtenidas de la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

El soporte de CaO mostró picos de fase hexagonal de  $\text{Ca(OH)}_2$  ubicados a  $18.03^\circ$  (001),  $28.69^\circ$  (100),  $34.09^\circ$  (101),  $47.09^\circ$  (102),  $50.82^\circ$  (110),  $54.36^\circ$  (111),  $62.62^\circ$  (201) de acuerdo con la base de datos PDF 44-1481 (Cabrera-Penna y Rodríguez-Páez, 2021; Guth et al., 1986). Esto indicó que todo el  $\text{CaCO}_3$  se descompuso a la temperatura de calcinación. No obstante, este material es higroscópico ya que las únicas fases apreciables eran el  $\text{Ca(OH)}_2$  debido a la exposición a la humedad del aire. Cuando se agregó K al soporte, aparecieron picos de difracción de fase cúbica de CaO a  $32^\circ$  (111),  $37.35^\circ$  (200) y  $53.86^\circ$  (220) (PDF 04-0777). Estos picos aparecieron sin importar el precursor de potasio que se

utilizara, ya fuera  $\text{KHCO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ . La única diferencia es que cuando se utilizó  $\text{KHCO}_3$ , la fase de  $\text{CaO}$  aumentó su concentración y tamaño de cristal. En otras palabras, este precursor promovió la formación de  $\text{CaO}$ . Además, la presencia de  $\text{K}$  disminuyó la higroscopicidad del  $\text{CaO}$ , ya que, se observó menos  $\text{Ca(OH)}_2$  que en el soporte.

El catalizador de  $\text{Sr/CaO}$  mostró picos de difracción correspondientes a  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaO}$ . Además, mostró una fase  $\text{SrCO}_3$  ortorrómbica (PDF 05-0418) con picos ubicados a  $25.16^\circ$  (111),  $25.8^\circ$  (021),  $36.5^\circ$  (130) y  $44.08^\circ$  (221). Esta fase podría formarse durante la descomposición del  $\text{Sr(NO}_3)_2$  y fuertes interacciones con las especies de carbonato. Este resultado concuerda con el análisis TGA-DTA, en donde se observó que por encima de los  $800^\circ\text{C}$  las especies de carbonato todavía están presentes en la red cristalina. En general, en los catalizadores  $\text{SrK/CaO}$  se observó la presencia de picos de difracción de  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  similares a los catalizadores  $\text{KH/CaO}$  y  $\text{KN/CaO}$ . Ahora bien, el impregnado con  $\text{KHCO}_3$  promovió la formación de  $\text{CaO}$  en comparación con el impregnado con  $\text{KNO}_3$  (Cabrera-Penna y Rodríguez-Páez, 2021; Guth et al., 1986). Adicionalmente, estos catalizadores indicaron la presencia de  $\text{K}_2\text{Sr(CO}_3)_2$  fase hexagonal (PDF 31-1090) con picos ubicados a  $13.02^\circ$  (002),  $23.2^\circ$  (102),  $27.6^\circ$  (103),  $32.7^\circ$  (104),  $33.6^\circ$  (103),  $39.79^\circ$  (006) y  $41.31^\circ$  (202). Esta fase se formó durante la calcinación como se observaron en los resultados de TGA-DTA obtenidos y mostrados anteriormente.

### 7.1.3 Basicidad y cuantificación de los sitios básicos totales

La fuerza básica y número de sitios básicos totales de los catalizadores preparados se presenta en la Tabla 6.

**Tabla 6. Fuerza básica y número de sitios básicos totales presentes en los catalizadores calcinados a  $800^\circ\text{C}$ .**

| Catalizador     | Basicidad         | Sitios básicos totales ( $\text{m}_{\text{eq}} \text{NaOH/g}_{\text{cat}}$ ) |
|-----------------|-------------------|--|
| <b>CaO</b>      | $9.1 < H_- < 11$  | $4.08 \pm 0.4$   |
| <b>Sr/CaO</b>   | $7.1 < H_- < 9.1$ | $2.24 \pm 0.2$   |
| <b>KH/CaO</b>   | $10.7 < H_- < 11$ | $5.41 \pm 0.5$   |
| <b>KN/CaO</b>   | $10.7 < H_- < 11$ | $4.66 \pm 0.4$   |
| <b>SrKN/CaO</b> | $11 < H_-$        | $6.02 \pm 0.6$   |
| <b>SrKH/CaO</b> | $11 < H_-$        | $10.59 \pm 1$  |

La basicidad se estableció a través de índice de Hammett ( $H_{-}$ ), el intervalo de este estableció de acuerdo al pKa del indicador usado, el cual se encontraba en la etiqueta de cada indicador implementado  $x < H_{-} < z$ , siendo “x” el pKa del indicador que se logró virar a su forma básica y “z” el pKa del indicador que no logro virarse a su forma básica.

El soporte de CaO mostró un carácter alcalino entre 9.1 y 11 de acuerdo a los resultados observados. Los resultados de basicidad muestran que, al incorporar Sr al soporte de CaO, la basicidad disminuyó ligeramente, así como la cantidad de sitios totales posiblemente por la formación de  $SrCO_3$ . Por su parte, los catalizadores KN/CaO y KH/CaO mostraron una fuerza básica similar entre sí y mayor al soporte. Se observó que KH/CaO tuvo ligeramente más sitios básicos que KN/CaO posiblemente a la mayor generación de CaO.

En los catalizadores SrK/CaO la basicidad y la cantidad de sitios básicos aumentaron respecto a los catalizadores monometálicos y el soporte. Se observó que SrKN/CaO presentó 1.5 veces más sitios básicos que el soporte, mientras que SrKH/CaO presentó 2.6 veces más sitios básicos que el soporte. Esto se debe a la descomposición de las sales precursoras soportadas y la disposición iónica en la red (Kumar y Ali, 2012). Dado que  $KHCO_3$  se descompuso a temperaturas más bajas que el  $KNO_3$  o el  $Sr(NO_3)_2$ , los iones de K se pueden introducir al CaO, promoviendo la basicidad del oxígeno de la red y generando más pares  $M^+ O^-$ .

### 7.1.4 Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros FT-IR de los catalizadores sintetizados se presentan en la Figura 11.

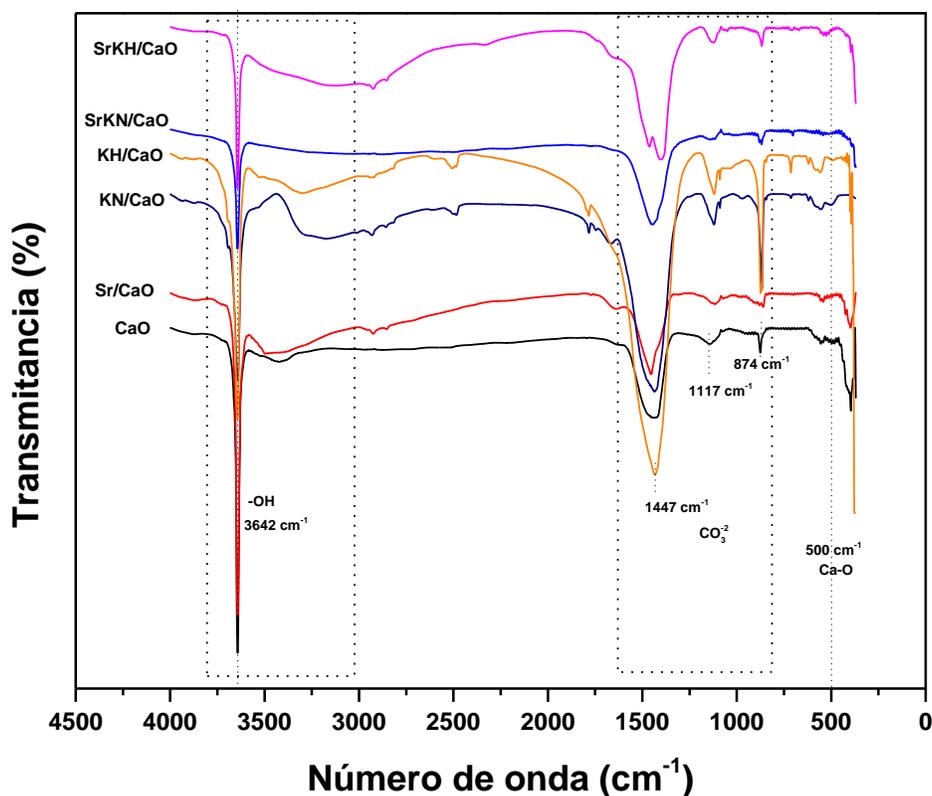


Figura 11. Espectros FT-IR del soporte de CaO y los catalizadores calcinados a 800°C.

Todos los materiales mostraron bandas relativas a las fases CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaO. La banda nítida en 3642 cm<sup>-1</sup> y la banda ancha entre 3000 y 3600 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con el modo de estiramiento de los grupos -OH provenientes y adsorbidos en la superficie por el carácter higroscópico del material y que generaron Ca(OH)<sub>2</sub> (Saleh y Tripp, 2021). Las bandas ubicadas en 1447, 1117 y 874 cm<sup>-1</sup> corresponden a estiramientos asimétricos (v<sub>3</sub>), simétricos (v<sub>1</sub>) y doblamiento fuera del plano (v<sub>2</sub>) del CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Prokaewa et al., 2022). Estas especies carbonato pueden ser del CaCO<sub>3</sub> que no se descompuso y la formación de la fase K<sub>2</sub>Sr(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en los catalizadores SrK/CaO.

En las muestras KH/CaO y KN/CaO se observó una pequeña señal cercana a 2500 cm<sup>-1</sup> correspondiente al CO<sub>2</sub> atmosférico adsorbido (Zhao et al., 2016). Por último, la banda cercana a 500 cm<sup>-1</sup> se produjo por la vibración del enlace Ca-O (Bharti et al., 2019).

### 7.1.5 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 12 muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la microestructura de los catalizadores CaO, KN/CaO y KH/CaO. Las micrografías indicaron que todos los catalizadores presentaban aglomerados rocosos característicos con varios tamaños y formas irregulares, afectando la superficie efectiva del catalizador o la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos (Hogan y Gordon, 1961; Li et al., 2021).

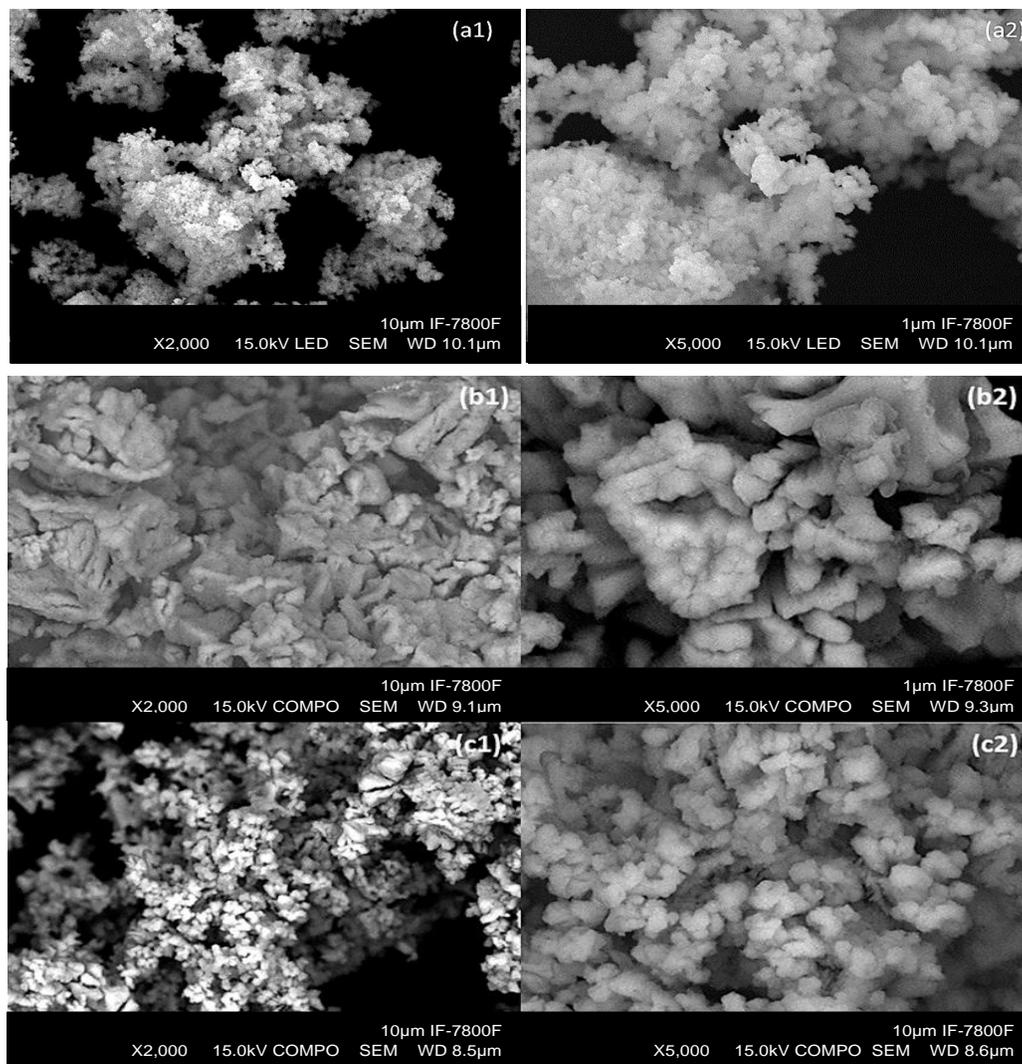


Figura 12. Micrografías SEM a 2000 y 5000x de aumento para (a1-a2) CaO, (b1-b2) KN/CaO y (c1-c2) KH/CaO.

Las microscopías de barrido del soporte de CaO (a1-a2) mostraron aglomerados de partículas pequeñas, las cuales modificaron su tamaño cuando se adicionaron Sr y K de los diferentes precursores. Se observó que el precursor de la sal de potasio afectó el tamaño

de partícula promedio para los catalizadores KN/CaO (b1-b2) y KH/CaO (c1-c2). El tamaño medio de partícula del catalizador de KN/CaO fue de 2.29  $\mu\text{m}$ , mientras que en el catalizador de KH/CaO fue de 1.04  $\mu\text{m}$ . El cambio en el tamaño de partícula podría estar relacionado con el proceso de transformación durante la calcinación, ya que, el  $\text{KHCO}_3$  se descompone a temperaturas más bajas que el  $\text{KNO}_3$ , como lo indica el TGA. De igual forma, la Figura 13 muestra la microscopía electrónica de barrido (SEM) de la microestructura de los catalizadores Sr/CaO, SrKN/CaO y SrKH/CaO.

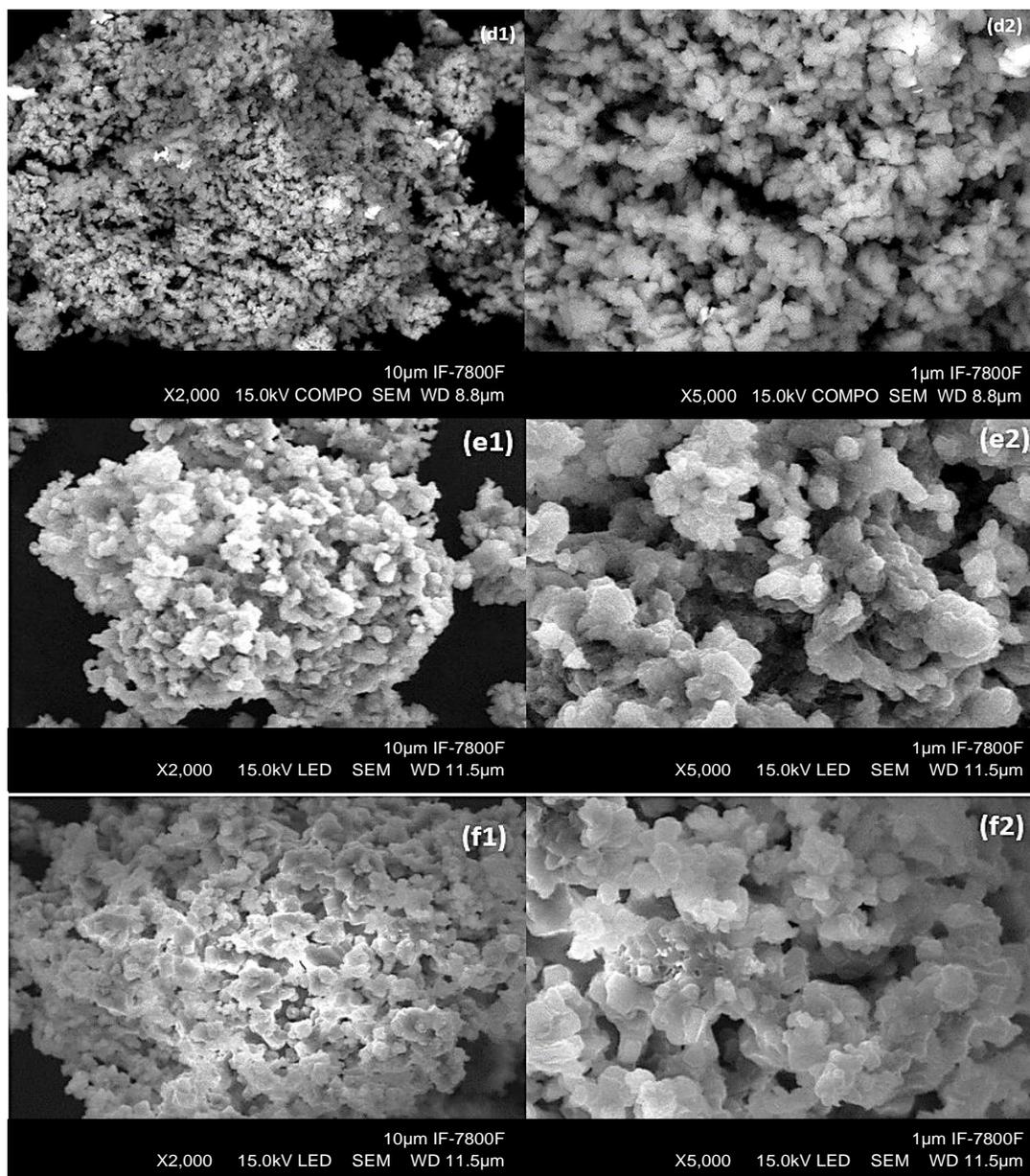


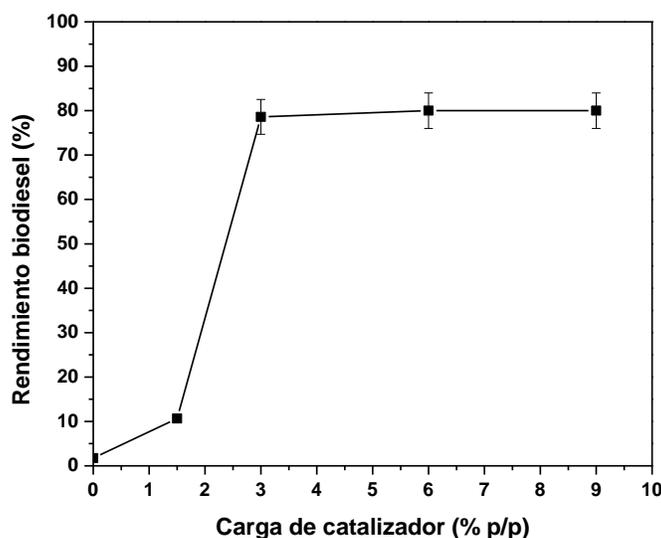
Figura 13. Micrografías SEM a 2000 y 5000x de aumento para (d1-d2) Sr/CaO, (e1-e2) SrKN/CaO y (f1-f2) catalizador SrKH/CaO.

El Sr/CaO (d1-d2) mostró un tamaño de partícula promedio pequeño de  $<1 \mu\text{m}$  con una forma de superficie rugosa. Los catalizadores SrKN/CaO (e1-e2) y SrKH/CaO (f1-f2) mostraron pequeñas aglomeraciones de partículas de forma irregular. Estos dos catalizadores presentaron un crecimiento en el tamaño de partícula ya que fue de aproximadamente  $4 \mu\text{m}$  de longitud promedio. Por lo tanto, la combinación de Sr y K condujo a partículas más grandes que las de Sr y K solos.

## 7.2 Evaluación de los catalizadores

### 7.2.1 Cantidad del catalizador

Con base en los resultados de caracterización en donde el catalizador SrKH/CaO fue el que presentó mayor cantidad de sitios y fuerza básica se seleccionó para determinar la cantidad de catalizador. En la Figura 14 se muestra la variación del rendimiento en la transesterificación del aceite de canola respecto a la cantidad de catalizador.



**Figura 14.** Rendimientos de la reacción de transesterificación cambiando el porcentaje de catalizador de SrKH/CaO, a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , relación metanol/aceite = 10:1 y tiempo 1 hora.

Se observó que al aumentar la cantidad de catalizador de SrKH/CaO la actividad también lo hace hasta 6 %p/p. En este punto, el rendimiento alcanzó un máximo, el cual no cambió notablemente con el incremento de carga de catalizador y comienza a seguir una tendencia lineal. Esto se debe a que la cantidad de sitios básicos presentes a la concentración de 6 %p/p es la mínima suficiente para transformar las moléculas de triglicérido en biodiésel. No obstante, en las siguientes reacciones se consideró un exceso

de seguridad del 2 %, es decir, se utilizó una carga de 8 %p/p para asegurar la cantidad de sitios y amortiguar las pérdidas en la recuperación del catalizador.

### 7.2.2 Efecto del precursor de K y Sr sobre CaO

La Figura 15 muestra los resultados de la evaluación catalítica de la reacción de transesterificación del aceite de canola fresco usando como catalizadores CaO, KN/CaO, KH/CaO, Sr/CaO, SrKN/CaO y SrKH/CaO.

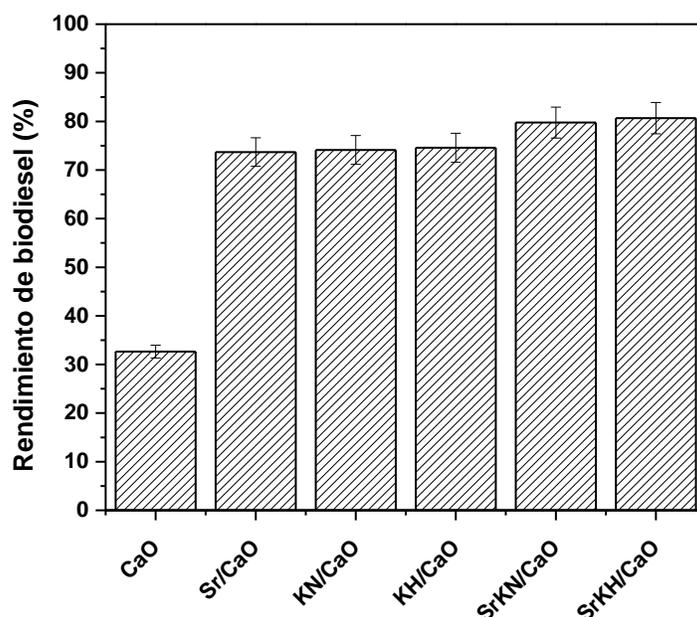


Figura 15. Rendimiento de la transesterificación catalítica de aceite de canola fresco a 60 °C, metanol/aceite=10:1, 8 % en peso del catalizador durante 1 hora.

El soporte de CaO compuesto por conchas de ostión y cal rindió 33 % después de una hora de reacción. Sr/CaO mostró un incremento en el rendimiento de biodiésel y alcanzó el 73 %, aún con su carácter ligeramente más ácido. Tomando en cuenta la literatura, la cual reporta que los sitios básicos de Brønsted pueden llevar a cabo la metanólisis y los sitios ácidos de Lewis pueden absorber los triglicéridos y FFA (Hogan y Gordon, 1961; Li et al., 2021). Teniendo eso en cuenta, se hace la hipótesis que el catalizador de Sr/CaO lleva a cabo la reacción de transesterificación mediante un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que consta de cinco pasos: adsorción de metanol, adsorción de triglicéridos en un sitio ácido, la reacción entre ellos, desorción de diglicéridos y desorción de biodiésel (Hogan & Gordon, 1961; Li et al., 2021; Olvera et al., 2022).

El KN/CaO y el KH/CaO presentaron rendimientos de biodiésel similares (75 %) debido a su alto carácter alcalino, aumentado por el K en el CaO. Debido a su fuerte carácter alcalino, ambos catalizadores de SrK/CaO exhibieron rendimientos superiores a los monometálicos, ya que, alcanzaron el 80 % de rendimiento en la reacción. Por lo tanto, el cambio de precursor de K no presentó diferencias significativas en el rendimiento de biodiésel, de acuerdo con la prueba t de Student a dos colas con un 95 % de confianza y 4 grados de libertad presentó un valor de  $t_{exp} = 0.229 < t_{crit} = 2.776$ , aceptando la hipótesis de que no hay diferencia entre los dos catalizadores.

### 7.2.3 Evaluación de condiciones de operación

En la Figura 16 se expone el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción en el rendimiento usando una relación molar metanol/aceite = 10:1 en el catalizador de SrKH/CaO.

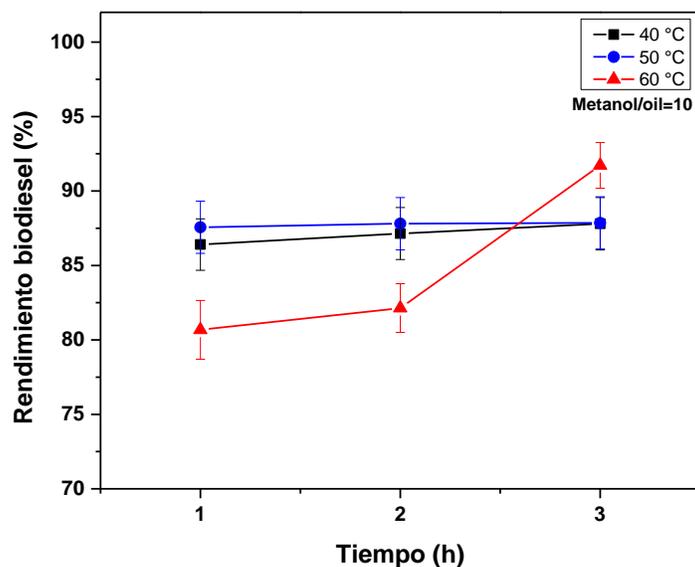
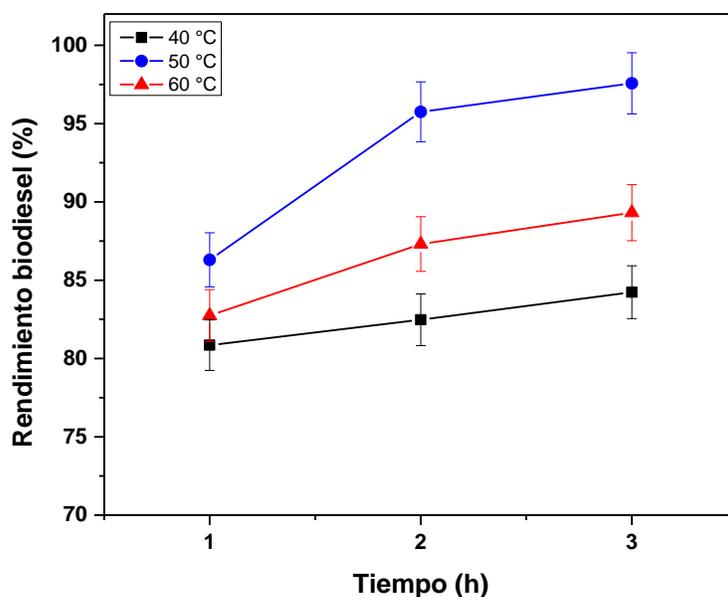


Figura 16. Rendimientos obtenidos de la evaluación de la reacción de transesterificación de aceite de canola fresco manteniendo la relación metanol/aceite = 10:1 y 8 % de catalizador SrKH/CaO.

Es posible observar que las reacciones llevadas a cabo a 40 y 50 °C presentaron una tendencia similar incrementando ligeramente el rendimiento respecto al tiempo alcanzando un máximo de 88% en 3 horas. Ahora bien, cuando se opera a 60 °C, se alcanzó un rendimiento del 91 % a las 3 horas. Adicionalmente, se evaluó el rendimiento del

catalizador de SrKH/CaO a una relación molar metanol/aceite = 15:1 a distintas temperaturas y tiempos de reacción como se expone en la Figura 17.



**Figura 17. Rendimientos obtenidos de la evaluación de la reacción de transesterificación de aceite de canola fresco manteniendo la relación metanol/aceite = 15:1 y 8% de catalizador SrKH/CaO.**

Todos los experimentos realizados a las temperaturas evaluadas indicaron un aumento en el rendimiento con el incremento en el tiempo de reacción. Así, cuando se operó a 40 °C se obtuvo un rendimiento máximo de 84 % en 3 horas de reacción. Al aumentar la temperatura a 50 °C, se observó un rendimiento del 98 %, mientras que, al llevar la temperatura a 60 °C, disminuyó a 89 %. Este efecto se puede deber a que el exceso de metanol tiene un mejor mezclado con el aceite a 50 °C, de tal forma que ambos reactivos pueden llegar a la superficie del catalizador y reaccionar. En contraste, al aumentar la temperatura a 60 °C, una parte del metanol se evapora más fácilmente y se encuentra en su mayor parte en la fase gas<sup>1</sup>. Por lo tanto, es metanol que no está en contacto con los sitios activos del catalizador. Se puede predecir que el óptimo se encuentra cercano a los 50 °C con una relación metanol/aceite alta y a tiempos largos de reacción.

En la Tabla 7 se comparó el rendimiento de los catalizadores SrK/CaO en la transesterificación de aceite vegetal fresco y usado.

<sup>1</sup> Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica. Dado que Pachuca de Soto, Hidalgo se encuentra a 2,400 msnm el punto de ebullición del metanol baja de 64 °C a 59 °C. Por lo tanto, en las reacciones de 60 °C, el metanol está saturado.

**Tabla 7. Comparación de la transesterificación del aceite de canola fresco y usado a 60 °C, metanol/aceite=10:1, 8 % en peso del catalizador durante 1 hora.**

| Catalizador     | Aceite de canola fresco      | Aceite de canola usado |
|-----------------|------------------------------|------------------------|
|                 | Rendimiento de biodiésel (%) |                        |
| <b>SrKN/CaO</b> | 79.76 ± 3,1                  | 74.07 ± 2,6            |
| <b>SrKH/CaO</b> | 80.67 ± 3,2                  | 78.21 ± 1,2            |

Ambos catalizadores fueron activos para el aceite de canola usado con un rendimiento de biodiésel superior al 70 %. No obstante, el rendimiento de biodiésel usando SrKN/CaO fue menor, que al usar SrKH/CaO, habiendo una disminución promedio del 4.14 %. La disminución de rendimiento se debió a que en el aceite usado tiene una mayor concentración de ácidos grasos libres. Por lo tanto, estos catalizadores se pueden usar en aceites recolectados de cocinas económicas, hogares y otras fuentes con rendimientos aceptables de biodiésel.

#### **7.2.4 Optimización de la producción de biodiésel por Box-Behnken**

El catalizador SrKH/CaO se seleccionó para optimizar el sistema de reacción debido a su precursor de potasio más económico, alto carácter básico, número de sitios básicos y rendimiento de biodiésel. Se utilizó un diseño de Box-Behnken para optimizar el tiempo, la relación molar de metanol a aceite y la temperatura de la transesterificación del aceite de canola manteniendo constante la cantidad de catalizador en 8 %p/p. Los valores del rendimiento biodiésel y las variables codificadas y no codificadas se presentan en la Tabla 8.

**Tabla 8. Diseño de superficie de respuesta Box-Behnken de las variables y resultados (teóricos predichos por el modelo y experimentales) de la transesterificación de aceite de canola fresco catalizada con SrKH /CaO.**

| Corrida | Tiempo (hora) | Metanol/aceite | Temperatura (°C) | Rendimiento biodiésel (%) |              |
|---------|---------------|----------------|------------------|---------------------------|--------------|
|         |               |                |                  | Teórico                   | Experimental |
| 1       | 1 (-1)        | 10 (-1)        | 50 (0)           | 91.21                     | 87.56        |
| 2       | 3 (1)         | 10 (-1)        | 50 (0)           | 83.03                     | 81.74        |
| 3       | 1 (-1)        | 15 (1)         | 50 (0)           | 85.01                     | 86.30        |
| 4       | 3 (1)         | 15 (1)         | 50 (0)           | 93.91                     | 97.57        |
| 5       | 1 (-1)        | 12.5 (0)       | 40 (-1)          | 80.86                     | 82.41        |
| 6       | 3 (1)         | 12.5 (0)       | 40 (-1)          | 89.54                     | 88.74        |
| 7       | 1 (-1)        | 12.5 (0)       | 60 (1)           | 91.20                     | 92.00        |
| 8       | 3 (1)         | 12.5 (0)       | 60 (1)           | 83.24                     | 81.68        |
| 9       | 2 (0)         | 10 (-1)        | 40 (-1)          | 85.04                     | 87.14        |
| 10      | 2 (0)         | 15 (1)         | 40 (-1)          | 85.32                     | 82.47        |
| 11      | 2 (0)         | 10 (-1)        | 60 (1)           | 85.00                     | 87.85        |
| 12      | 2 (0)         | 15 (1)         | 60 (1)           | 89.40                     | 87.31        |
| 13      | 2 (0)         | 12.5 (0)       | 50 (0)           | 89.17                     | 88.89        |
| 14      | 2 (0)         | 12.5 (0)       | 50 (0)           | 89.17                     | 89.46        |
| 15      | 2 (0)         | 12.5 (0)       | 50 (0)           | 89.17                     | 89.16        |

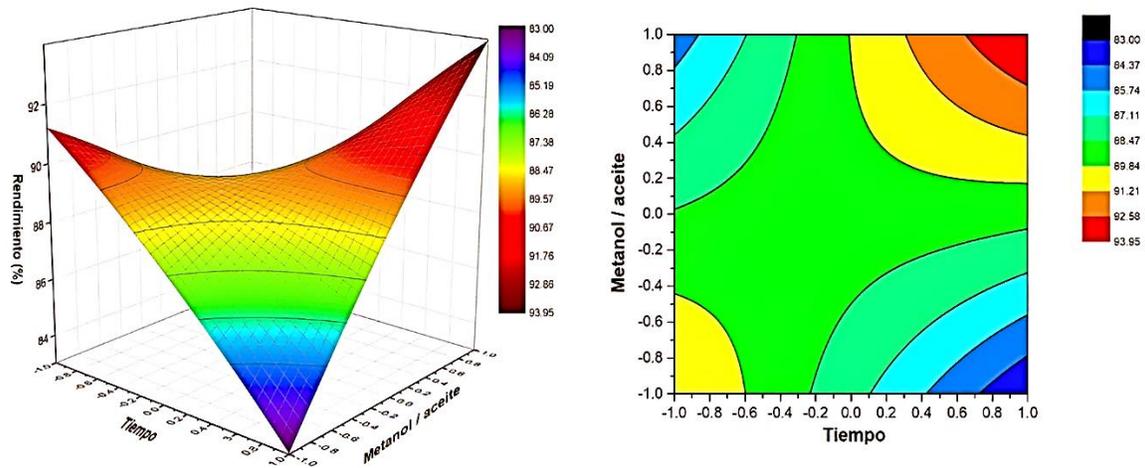
\*\*Las variables codificadas están entre paréntesis

\*\*\*Todos los experimentos se llevaron a cabo con una concentración de catalizador del 8 % en peso en aceite.

La ecuación cuadrática que describe la relación entre el rendimiento de biodiésel (respuesta) y las variables independientes (tiempo = A, metanol/aceite = B, temperatura = C) se presenta en la ecuación 6.

$$Rendimiento (\%) = 89.17 + 0.18A + 1.17B + 1.01C - 0.43A^2 - 0.45B^2 - 2.53C^2 + 4.27 AB - 4.16 AC + 1.03 BC \quad [Ecuación 6]$$

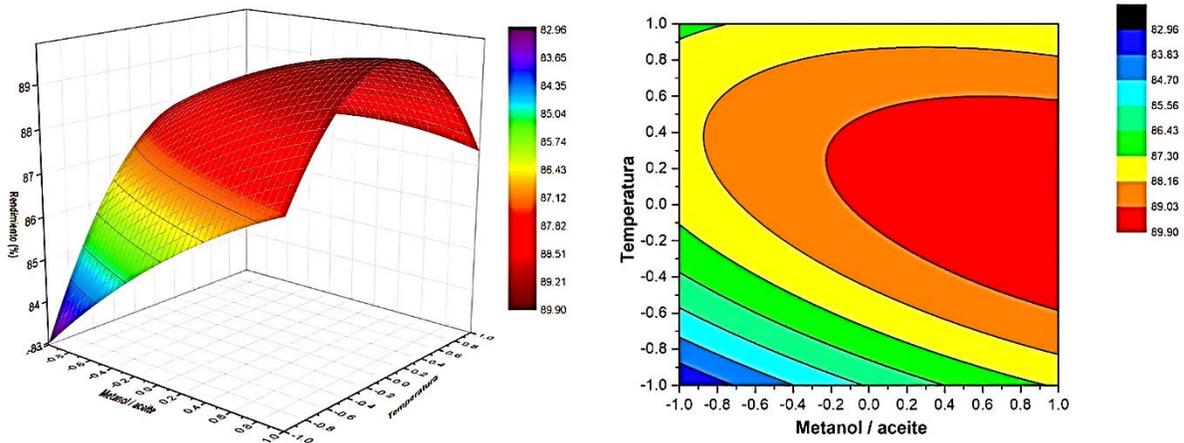
De acuerdo con el análisis estadístico de los datos experimentales y teóricos, la prueba t de Student de datos apareados de dos colas con un 95 % de confianza presentó un valor  $t_{exp}$  de  $0.001 < t_{critico}$  2.144. En este sentido, los resultados no muestran diferencias significativas. La Figura 18 muestra la superficie de Box-Behnken y los gráficos de contorno del efecto del tiempo (A) y la relación molar de metanol a aceite (B) a 50 °C.



**Figura 18. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la relación molar de metanol/aceite y tiempo a 50 °C.**

Es posible observar que el rendimiento de biodiésel alcanzó dos máximos ( $\geq 90\%$ ) y dos mínimos ( $\leq 85\%$ ) en un gráfico de superficie de respuesta tipo silla cuando la temperatura se establece en 50 °C. Así, los máximos predichos se ubicaron a las 3 horas y metanol/aceite = 15:1, y para 1 hora, metanol/aceite = 10:1. Los mínimos se ubicaron a las 3 horas y metanol/aceite = 10:1, ya 1 hora y metanol/aceite = 15:1.

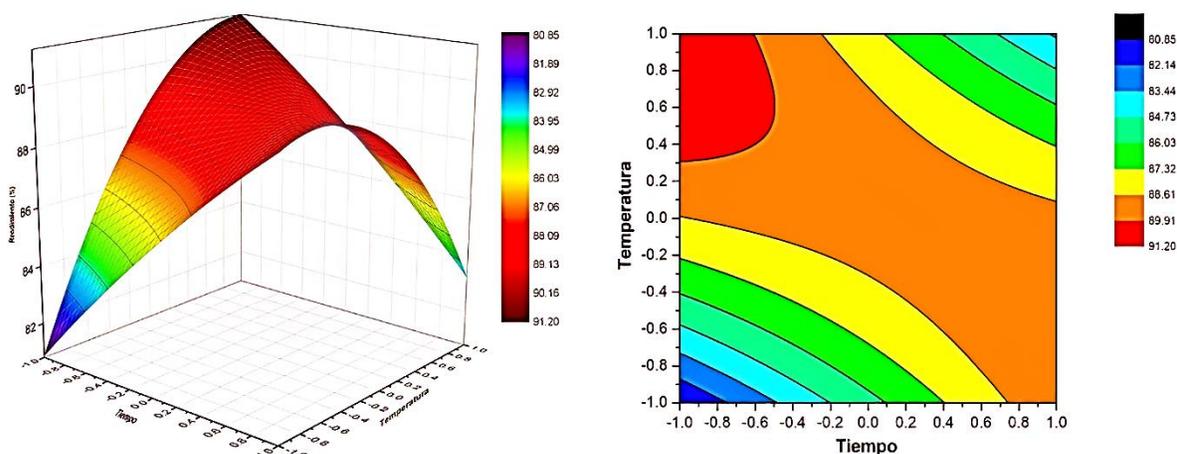
La Figura 19 muestra la relación entre la temperatura (C) y la relación molar de metanol a aceite (B) durante 2 horas.



**Figura 19. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la temperatura y la relación molar de metanol/aceite a 2 horas de reacción.**

Este diseño de superficie de respuesta mostró un rendimiento máximo de biodiésel en una amplia zona de 46 a 55 °C y una proporción de metanol/aceite de 12.5:1 a 15:1. El rendimiento mínimo de biodiésel se prevé a 40 °C y 1 hora. En este punto de la reacción, cuando la temperatura es inferior a 46 °C con metanol/aceite = 10:1, hay muy poca energía, siendo muy lenta la reacción en este momento. Si la temperatura está por encima de 55 °C en cualquier proporción de metanol/aceite, el rendimiento disminuye ligeramente porque el metanol se encuentra más tiempo en estado gaseoso y se tiene mayor dificultad para llegar a los sitios activos. Comparando estos resultados con los presentados en la Figura 18, es importante notar que en este caso el rendimiento máximo fue inferior al 90 % porque puede necesitar más tiempo para reaccionar.

La Figura 20 muestra la relación entre la temperatura y el tiempo con una proporción de metanol/aceite = 12.5:1.



**Figura 20. Gráficas de superficie de respuesta (izquierda) y contorno (derecha) del rendimiento de biodiésel en función de la relación de temperatura y tiempo con una relación de metanol/aceite = 12.5:1.**

La relación entre la temperatura y el tiempo a una relación molar constante de metanol a aceite mostró un mínimo a 40 °C y 1 hora ya que no hay suficiente energía y tiempo para alcanzar rendimientos superiores al 85 %. El máximo fue de 54 °C a 60 °C durante 1 a 1.5 horas. Sin embargo, el rendimiento de biodiésel disminuyó de 90 a 83 % con el paso del tiempo. Estos resultados se discuten en la sección 7.3.

El modelo de Box-Behnken predijo que, las condiciones óptimas para la reacción eran; relación metanol/aceite = 15:1, a 46 °C durante 3 horas, donde se podría alcanzar un rendimiento de biodiésel del 94 %. En este sentido, el rendimiento promedio de biodiésel

experimental obtenido para verificar el modelo fue de  $90.90 \pm 3.62$  %, habiendo evaluado dichas condiciones por cuatuplicado. Tomando estos datos se reporta un % de error relativo es del 3.30 %. Por lo tanto, el modelo puede predecir satisfactoriamente el desempeño de este sistema catalítico establecido.

### 7.2.5 Evaluación de los ciclos de reutilización

La Figura 21 presenta la reutilización de los dos catalizadores SrK/CaO para comparar la estabilidad de los precursores de potasio.

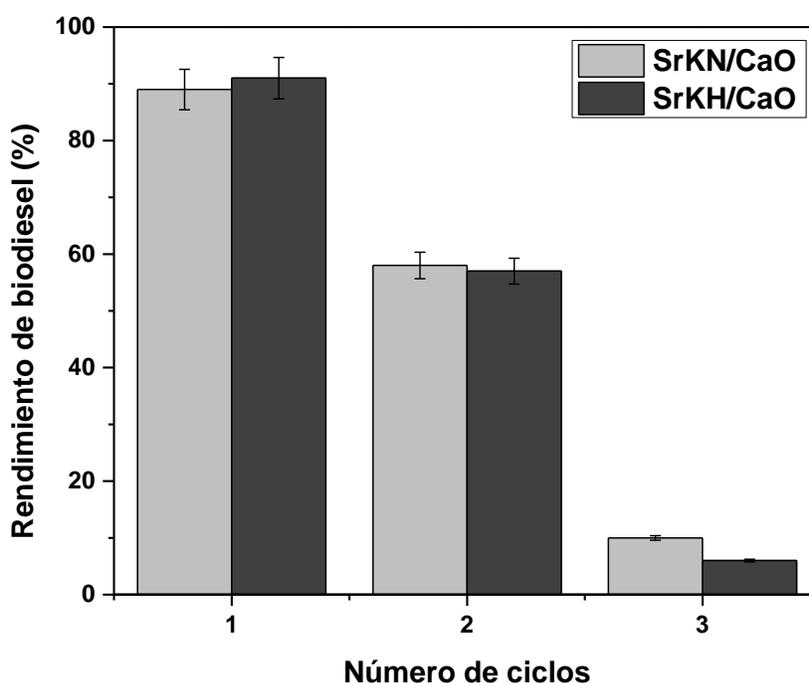


Figura 21. Reutilización de los catalizadores sintetizados SrK/CaO a  $46$  °C y una relación metanol/aceite = 15:1 durante 3 horas.

Es posible observar que los dos catalizadores SrK/CaO disminuyeron en promedio su desempeño de biodiésel un 16.5 % en el segundo ciclo. Además, el tercer ciclo presentó ineficientes rendimientos de biodiésel ( $< 10$  %). La importante pérdida de actividad se atribuyó a la lixiviación del catalizador, ya que, se registró que durante el primer ciclo hay una pérdida del  $11.951 \pm 0.177$  % en masa del catalizador, en cambio durante el segundo ciclo hay una pérdida del  $16.549 \pm 0.178$  %, lo que disminuyó los sitios activos disponibles.

Además, como este comportamiento fue similar utilizando ambos precursores, concluyendo que no existe diferencia significativa en la estabilidad de los catalizadores. Por lo tanto, futuras investigaciones deben estudiar la mejora de la estabilidad de estos, tomando en cuenta sus diferentes variables como es la relación concha de ostión: cal para la síntesis del soporte (CaO), la temperatura de calcinación y el medio de preparación de los catalizadores.

### 7.3 Evaluación de la calidad del biodiésel

Las propiedades fisicoquímicas determinadas del biodiésel obtenido a partir del aceite de canola fresco en las condiciones óptimas determinadas se exponen en la Tabla 9.

**Tabla 9. Propiedades del biodiésel producido en condiciones óptimas determinadas.**

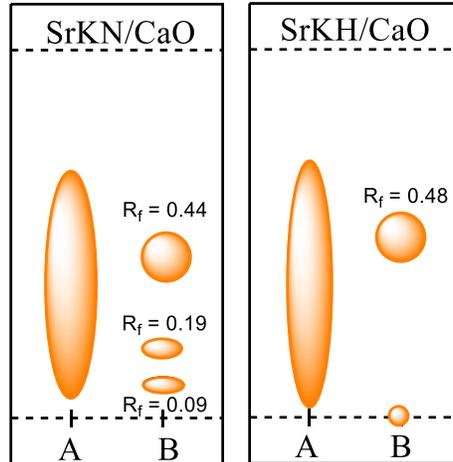
| Parámetro                | Unidad             | Biodiésel | Aceite de canola | ASTM*<br>D6751 | EN<br>14214 |
|--------------------------|--------------------|-----------|------------------|----------------|-------------|
| Número de saponificación | mg<br>KOH/g        | 96.01     | 112.75           | -              | -           |
| Índice de acidez         | mg<br>KOH/g        | 0.116     | 0.132            | ≤ 0.5          | ≤ 0.5       |
| Densidad (15 °C)         | g/cm <sup>3</sup>  | 0.878     | 0.941            | 0.87-0.89      | 0.86-0.9    |
| Viscosidad (40 °C)       | mm <sup>2</sup> /s | 5.45      | 26.57            | 1.9-6          | 3.5-5       |

\*La NOM-016-CRE-2016 establece que la calidad del biodiésel puede ser referida como mencionan las normas ASTM.

El índice de acidez del biodiésel fue adecuado, siendo muy bajo, ya que, las normas ASTM y EN, marcan que es deseable que este sea ≤ 0.5 mg KOH/g. Por otro lado, el número de saponificación en el biodiésel fue menor que en el aceite de canola fresco y se registró una disminución del 14.85 %. La densidad del biodiésel (0.878 g/cm<sup>3</sup>) disminuyó en comparación con el aceite de canola (0.941 g/cm<sup>3</sup>) y se situó dentro de los estándares americanos y europeos.

Por otro lado, la viscosidad del biodiésel fue de 5.45 mm<sup>2</sup>/s, que es ligeramente superior para los parámetros requeridos en la normativa EN 14214; sin embargo, se encuentra en el rango permitido por la regulación ASTM. En conclusión, la calidad del biodiésel producido por el catalizador SrKH/CaO parece ser aceptable en estos parámetros de acuerdo con los estándares y podría usarse en motores de diésel.

En la Figura 22 se muestra un ejemplo de los resultados de cromatografía de capa fina del biodiésel generado.



**Figura 22. Placas cromatográficas obtenidas de la comparación de muestras de aceite (A) y biodiésel obtenido (B), izquierda usando SrKN/CaO; derecha usando SrKH/CaO.**

Se comparó el corrimiento del aceite de canola fresco con el biodiésel sintetizado por los catalizadores de SrKH/CaO y SrKN/CaO. En general, el aceite fresco mostró una mancha continua y alargada debido a la presencia de FFA y triglicéridos. Por su parte, las muestras de biodiésel mostraron una mancha redonda, casi a la misma altura de la producida por el aceite de canola lo que indicaba la presencia de FAMES. En el caso de SrKN/CaO, el biodiésel sintetizado solo mostró pequeñas manchas entre la identificada como FAMES y la base donde se puso la muestra. Esos puntos se atribuyeron a la presencia de di y monoglicéridos. Ahora bien, en el catalizador de SrKH/CaO se observó solamente la mancha superior lo que indicaría que hay una mayor concentración de FAMES. Esto se confirma ya que el factor de retardo ( $R_f$ ) de este último catalizador fue de 0.48; en cambio, en el catalizador de SrKN/CaO fue de 0.44. En la literatura se reporta que el rango de  $R_f$  para los FAMES es de 0.44 a 0.48, para los ácidos grasos libres es de 0.07 a 0.09 y para los triglicéridos es de 0.15 a 0.19 (Eibler et al., 2017).

## 8. DISCUSIONES

### 8.1 Efecto del precursor de potasio

Analizando los resultados de TGA-DTA, en el catalizador KH/CaO, el  $\text{KHCO}_3$  se descompuso a bajas temperaturas y no afectó al proceso de descomposición del  $\text{CaCO}_3$  en CaO ya que, las especies de carbonato se descompusieron a la misma temperatura que el soporte solo. Por el contrario, las sales de nitrato son compuestos altamente estables que necesitan una mayor energía para descomponerse; de esta forma, el  $\text{KNO}_3$  se descompuso a una mayor temperatura que  $\text{KHCO}_3$ . Se observó que el  $\text{KNO}_3$  afectó la descomposición del  $\text{CaCO}_3$ , al no completar su transformación a CaO a  $800^\circ\text{C}$ . Aparentemente las especies de  $\text{KNO}_3$  interaccionaron fuertemente con el soporte retrasando la descomposición de las especies carbonatadas. Por otro lado, los resultados de DRX y SEM confirmaron la presencia de más cristales de CaO y tamaños de partículas más grandes en KH/CaO que en KN/CaO. En este sentido, existen más sitios lábiles al impregnar CaO con  $\text{KHCO}_3$ . Sin embargo, la fuerza de los sitios básicos fue prácticamente la misma en ambos catalizadores y ambos catalizadores mostraron un rendimiento similar. Con base en los resultados de la caracterización, no hubo diferencia significativa en el uso del precursor que afectara en el rendimiento de la reacción de transesterificación. En la Figura 23 se propone el proceso y modelo de este sistema catalítico.

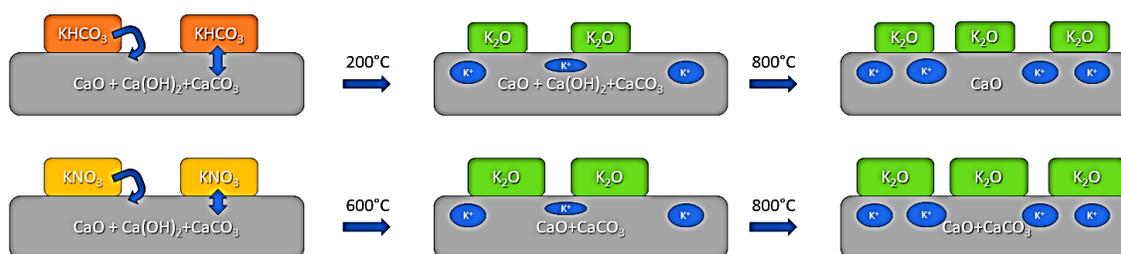


Figura 23. Modelo del proceso de descomposición de las sales de potasio en el soporte de CaO.

### 8.2 Efecto de la combinación de Sr y K

Se observó que el  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  disminuyó su temperatura de transformación cuando se combinó con alguna de las sales de potasio. Sin embargo, sin importar el precursor, ambos catalizadores generaron la fase  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ , que fue estable a  $800^\circ\text{C}$ . Dado que el  $\text{KHCO}_3$  se descompone a menor temperatura, en consecuencia, el  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  disminuyó su interacción con el soporte de CaO. Esto resultó en un incremento de CaO y una pequeña cantidad de  $\text{K}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ . En contraste,  $\text{KNO}_3$  y  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  se descomposieron casi

simultáneamente, y su interacción fue más fuerte, aumentando la fase  $K_2Sr(CO_3)_2$ . Los resultados SEM indicaron que la combinación de K y Sr provocó que el tamaño de partícula aumentara con respecto a los catalizadores Sr/CaO y K/CaO, es decir, las interacciones entre K y Sr provocaron la aglomeración de las partículas independientemente del precursor.

Por otro lado, se puede proponer que los cambios estructurales afectaron al carácter básico de los catalizadores. Dado que los radios iónicos de  $K^+$  y  $Sr^{2+}$  son 152 y 132 pm, respectivamente, pueden introducirse en la red del CaO ( $a=b=c=4.815 \text{ \AA}$ ),  $Ca(OH)_2$  ( $a=b=3.58 \text{ \AA}$ ,  $c=4.87 \text{ \AA}$ ) y  $CaCO_3$  ( $a=b=4.9 \text{ \AA}$ ,  $c=17.06 \text{ \AA}$ ) (Olvera et al., 2022). Según la literatura, los cambios en la basicidad están relacionados con las distancias iónicas MO. Por lo tanto, mayores distancias iónicas conducen a un aumento en la basicidad (Kulkarni et al., 2006). En este sentido, en Sr/CaO, la introducción de Sr en la red de CaO disminuyó las longitudes iónicas. Esto condujo a más sitios tipo ácido de Lewis proporcionados por sitios  $M^{2+}$  expuestos. En los catalizadores bimetalicos, las distancias iónicas aumentaron a medida que K y Sr se encontraban junto con Ca. No obstante, como el K se introdujo primero en la red cuando se usó  $KHCO_3$ , Sr no pudo disminuir la longitud iónica y en consecuencia aumentó el carácter básico. Por otro lado, la descomposición simultánea de nitratos provocó que el Sr estuviera disperso, y así pudiera disminuir la longitud iónica y los sitios básicos. Este modelo se expone en la FIG 24.

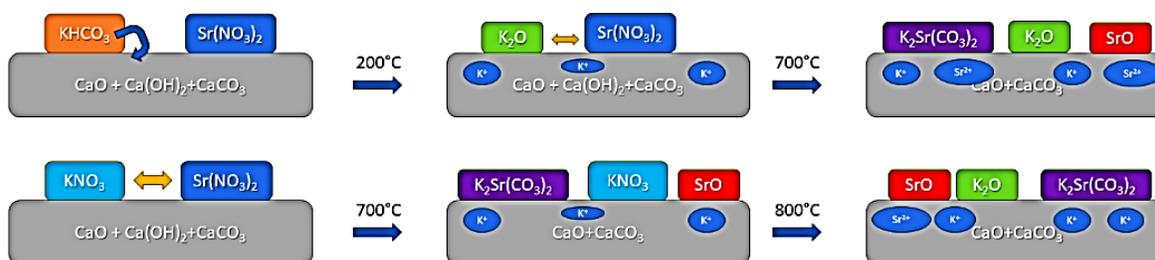


Figura 24. Modelo propuesto para la descomposición de Sr y K en los catalizadores SrK/CaO.

### 8.3 Optimización de las condiciones de reacción usando SrKH/CaO

La optimización manteniendo la temperatura a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , variando la variación de la relación metanol/aceite y el tiempo indicaron que el catalizador se dispersó más en el medio de reacción a medida que aumenta la concentración de metanol. Por lo que requirió más tiempo para alcanzar un alto rendimiento (Liu et al., 2008). Por otro lado, cuando la concentración de metanol fue baja, fue más probable que ambos reactivos lleguen a los

sitios activos y aumente el rendimiento. No obstante, a medida que aumentó el consumo de metanol y la concentración del producto, la reacción reversible puede ocurrir en tiempos de reacción prolongados, disminuyendo el rendimiento de biodiésel (Lee et al., 2010) Además, es posible que ocurra una emulsificación de metanol con biodiésel y glicerol (Lee et al., 2015)

Cuando la temperatura y la proporción de metanol a aceite cambiaron y el tiempo se estableció en 2 horas, la energía en el sistema tuvo un rol un papel importante. Entre 46 y 55 °C, el metanol tuvo la energía adecuada para llegar a los sitios activos. A temperaturas más bajas, hubo un déficit de energía y, por encima de 55 °C, las limitaciones de transferencia de masa de la fase gas-líquido del metanol dificultaron el rendimiento de la reacción. Aun así, hubo suficiente energía para reaccionar rápidamente y mantener el rendimiento por encima del 85 %. Por lo tanto, en este rango de temperatura, la proporción de metanol a aceite debe de ser superior a 12.5:1 para tener rendimientos cercanos al 90 % ya que cuanto más metanol hay en el sistema de reacción, el equilibrio se desplaza hacia los productos.

Los resultados variando la temperatura y el tiempo manteniendo fija la relación metanol/aceite mostraron altos rendimientos de biodiésel en intervalos cortos. En tiempos largos, hubo una disminución que podría atribuirse a que el equilibrio se alcanza rápidamente, es decir, la reacción inversa de la transesterificación pudo haber tenido lugar. Además, también es posible que ocurra la hidrólisis de los FAME a FFA (Fadhil et al., 2018). Adicionalmente, se consideró que la lixiviación de los sitios activos afectó el rendimiento de biodiésel a tiempos de reacción prolongados. La lixiviación del catalizador liberaría los iones  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  que se encuentran en su superficie aportando homogeneidad a la reacción. Por lo tanto, el rendimiento de la reacción puede disminuir o mantenerse constante en un determinado momento de la reacción, debido al cambio de disponibilidad de los sitios activos en la superficie del catalizador. Con base en esto, podría ser necesario estudiar el rendimiento de biodiésel en tiempos cortos menores a 1 hora para tener una visión más clara de lo que ocurre, sin verse afectada por la reversibilidad de esta.

## 9. CONCLUSIONES

Con base en los resultados se describe el efecto de introducir potasio por diferentes precursores y estroncio en CaO y la optimización de las condiciones de reacción de este sistema catalítico. Se concluyó que el uso de  $\text{KHCO}_3$  promueve en mayor medida la descomposición del carbonato a óxido de calcio en comparación al  $\text{KNO}_3$ . Debido a las diferentes temperaturas de descomposición de las sales precursoras, la morfología del CaO -tamaño de partícula- cambia. No obstante, la basicidad y actividad catalítica son prácticamente iguales.

El uso conjunto de Sr y K dio lugar a especies de carbonato ( $\text{K}_2\text{Sr}(\text{CO}_3)_2$ ) que permanecieron después de la calcinación. La cantidad de estas es afectada por las interacciones entre los diferentes precursores de K ya que uno se descompone primero que el otro. La combinación de Sr y K aumentó la basicidad dando el siguiente orden  $\text{SrKH}/\text{CaO} \sim \text{SrKN}/\text{CaO} > \text{KH}/\text{CaO} \sim \text{KN}/\text{CaO} > \text{CaO} > \text{Sr}/\text{CaO}$ . Al igual que con los catalizadores de  $\text{K}/\text{CaO}$ , la basicidad y actividad catalítica en los catalizadores  $\text{SrK}/\text{CaO}$  son prácticamente iguales. Los catalizadores de  $\text{SrK}/\text{CaO}$  demostraron tener rendimientos similares en la transesterificación de aceites vegetales de canola usados, no viéndose afectados por los ácidos grasos libres que contienen este tipo de aceites durante el primer ciclo de vida.

Las condiciones óptimas obtenidas por Box-Behnken usando  $\text{SrKH}/\text{CaO}$  fueron la relación metanol/aceite = 15:1, 46 °C y 3 horas. Cabe señalar que estos resultados podrían indicar que el catalizador puede ser más activo a tiempos de reacción cortos, como lo muestran los resultados de la superficie de respuesta del rendimiento en función de la temperatura y el tiempo, dejando una proporción de metanol/aceite = 12.5:1.  $\text{SrKH}/\text{CaO}$  y  $\text{SrKN}/\text{CaO}$  no demostraron buena estabilidad, ya que, la actividad disminuyó en el segundo ciclo catalítico debido a que los catalizadores se lixiviaron o rompieron fácilmente mientras se agitaba la reacción.

Finalmente, el biodiésel producido en condiciones óptimas cumplió con los estándares de densidad, índice de acidez y número de saponificación, para el biodiésel que señalan en la Norma EN14214, establecida por el Comité Europeo de Normalización, por lo cual, se confirma que se logró producir biocombustible de calidad.

## 10. PERSPECTIVAS

- Establecer un diseño factorial de experimentos y un diseño de experimentos de superficie de respuesta Box-Behnken para la transesterificación de aceites vegetales usados.
- Analizar diferentes relaciones de composición del soporte de CaO, para analizar y evaluar los efectos de esta variable en la estabilidad del catalizador final sintetizado.
- Probar otras fuentes naturales de CaO como son cáscaras de huevo o huesos y comparar sus las propiedades estructurales y catalíticas, para determinar si todas las posibles fuentes son viables para ser aplicadas a este tipo de catalizadores.
- Evaluar la variable de temperatura de calcinación de los catalizadores, escogiendo puntos determinados dentro el rango de temperatura de 400 a 900 °C, para determinar el efecto de esta en la estabilidad del catalizador.
- Probar otros aceites vegetales, incluso grasas animales como sustrato para la reacción de transesterificación y comparar la calidad del biodiésel obtenido, con el biodiésel producido a partir del aceite vegetal de canola fresco y usado.

## BIBLIOGRAFÍA

- Al-Humairi, S. T., Lee, J. G. M., y Harvey, A. P. (2022). Direct and rapid production of biodiésel from algae foamate using a homogeneous base catalyst as part of an intensified process. *Energy Conversion and Management: X*, 16, 100284. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100284>
- Ali, S. D., Javed, I. N., Rana, U. A., Nazar, M. F., Ahmed, W., Junaid, A., Pasha, M., Nazir, R., y Nazir, R. (2017). Novel SrO-CaO mixed metal oxides catalyst for ultrasonic-assisted transesterification of jatropha oil into biodiésel. *Australian Journal of Chemistry*, 70(3), 258. <https://doi.org/10.1071/CH16236>
- Alonso, D. M., Vila, F., Mariscal, R., Ojeda, M., Granados, M. L., y Santamaría-González, J. (2010). Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiésel. *Catalysis Today*, 158(1–2), 114. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.003>
- Ambat, I., Srivastava, V., Iftekhhar, S., Haapaniemi, E., y Sillanpää, M. (2020). Effect of different co-solvents on biodiésel production from various low-cost feedstocks using Sr–Al double oxides. *Renewable Energy*, 146, 2158. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.061>
- Andrade-Castañeda, H. J., Arteaga-Céspedes, C. C., y Segura-Madriral, M. A. (2017). Emisión de gases de efecto invernadero por uso de combustibles fósiles en Ibagué, Tolima (Colombia). *Ciencia y Tecnología Agropecuaria*, 18(1), 103. [https://doi.org/10.21930/RCTA.VOL18\\_NUM1\\_ART:561](https://doi.org/10.21930/RCTA.VOL18_NUM1_ART:561)
- Babadi, A. A., Rahmati, S., Fakhlaei, R., Barati, B., Wang, S., Doherty, W., y Ostrikov, K. (Ken). (2022). Emerging technologies for biodiésel production: Processes, challenges, and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 163, 106521. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106521>
- Balat, M. (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiésel production – A review of current work. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 1479. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.011>
- Basumatary, B., Nath, B., y Basumatary, S. (2022). Homogeneous Catalysts Used in Biodiésel Production. In *Biodiésel Production*, 83. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119771364.ch5>
- Bekele, D. T., Shibeshi, N. T., y Reshad, A. S. (2022). Heterogeneous Catalysts from Metallic Oxides and Lignocellulosic Biomasses Ash for the Valorization of Feedstocks into Biodiésel: an Overview. *BioEnergy Research*. <https://doi.org/10.1007/s12155-022-10546-7>
- Bharti, P., Singh, B., y Dey, R. K. (2019). Process optimization of biodiésel production catalyzed by CaO nanocatalyst using response surface methodology. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 9(4), 269. <https://doi.org/10.1007/s40097-019-00317-w>
- Boz, N., y Kara, M. (2008). SOLID BASE CATALYZED TRANSESTERIFICATION OF CANOLA OIL. *Chemical Engineering Communications*, 196(1–2), 80. <https://doi.org/10.1080/00986440802301438>
- Cabello, C., Rincón, S., y Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiésel. *Afinidad*, 74(577).

- <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320756>
- Cabrera-Penna, M., y Rodríguez-Páez, J. E. (2021). Calcium oxyhydroxide (CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>) nanoparticles: Synthesis, characterization and evaluation of their capacity to degrade glyphosate-based herbicides (GBH). *Advanced Powder Technology*, 32(1), 237. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.12.007>
- Castellar Ortega, G. C., Angulo Mercado, E. R., y Cardozo Arrieta, B. M. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12(2), 90. <https://doi.org/10.15665/rp.v12i2.293>
- Chang, T.-P., Shih, J.-Y., Yang, K.-M., y Hsiao, T.-C. (2007). Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal of Materials Science*, 42(17), 7478. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1462-0>
- Cho, Y. B., y Seo, G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresource Technology*, 101(22), 8515. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.082>
- Cho, Y. B., Seo, G., y Chang, D. R. (2009). Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. *Fuel Processing Technology*, 90(10), 125. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.007>
- Cortazar, D. G. (2022). *Transición energética en México: una propuesta de desarrollo (2020-2030)*. <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/17500>
- D'Cruz, A., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., y Dalai, A. K. (2007). Synthesis of Biodiésel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(10), 937. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1121-x>
- Del Río, J. (2019). Hacia la reducción de la dependencia en las importaciones de petróleo y petrolíferos en México. *Researchgate.Net*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16313.31846>
- Eddy, N. O., Odiongenyi, A. O., Garg, R., Ukpe, R. A., Garg, R., Nemr, A. El, Ngwu, C. M., y Okop, I. J. (2023). Quantum and experimental investigation of the application of *Crassostrea gasar* (mangrove oyster) shell-based CaO nanoparticles as adsorbent and photocatalyst for the removal of procaine penicillin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(23), 64036. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26868-8>
- Eibler, D., Krüger, S., Skírnisson, K., y Vetter, W. (2017). Combined thin layer chromatography and gas chromatography with mass spectrometric analysis of lipid classes and fatty acids in malnourished polar bears (*Ursus maritimus*) which swam to Iceland. *Journal of Chromatography B*, 1046, 138. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.01.043>
- Fadhil, A. B., Al-Tikrity, E. T. B., y Khalaf, A. M. (2018). Transesterification of non-edible oils over potassium acetate impregnated CaO solid base catalyst. *Fuel*, 234, 81. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.121>
- Fan, G., Li, F., Evans, D. G., y Duan, X. (2014). Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 43(20), 7040. <https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>
- Foteinis, S., Chatzisyneon, E., Litinas, A., y Tsoutsos, T. (2020). Used-cooking-oil biodiésel: Life cycle assessment and comparison with first- and third-generation biofuel.

- Renewable Energy*, 153, 588. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.022>
- Gao, M., Zhao, C., Luan, L., He, Z., y Xu, W. (2022). Review on Preparation of Biodiésel by Transesterification of Inedible Oil. 285, 285.
- Gharby, S., y Charrouf, Z. (2022). Argan Oil: Chemical Composition, Extraction Process, and Quality Control. *Frontiers in Nutrition*, 8. <https://doi.org/10.3389/fnut.2021.804587>
- Gómez Ibáñez, L. (2011). *Evaluación del oxido de calcio en la transesterificación del aceite de palma*. Universidad Industrial de Santander.
- Granados, M. L., Alonso, D. M., Sádaba, I., Mariscal, R., y Ocón, P. (2009). Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1–2), 265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.014>
- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., y Fierro, J. L. G. (2007). Biodiésel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3–4), 317. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.017>
- Guth, U., Babwisch, F., Wulff, H., y Möbius, H.-H. (1986). Electrical Conductivity and Crystal Structure of Pure and SrCO<sub>3</sub>-doped K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Crystal Research and Technology*, 21(3), 431. <https://doi.org/10.1002/crat.2170210318>
- Habte, L., Shiferaw, N., Mulatu, D., Thenepalli, T., Chilakala, R., y Ahn, J. (2019). Synthesis of Nano-Calcium Oxide from Waste Eggshell by Sol-Gel Method. *Sustainability*, 11(11), 3196. <https://doi.org/10.3390/su11113196>
- Hirani, A. H., Javed, N., Asif, M., Basu, S. K., y Kumar, A. (2018). A Review on First- and Second-Generation Biofuel Productions. In *Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming*, 141. Springer India. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1\\_8](https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1_8)
- Hogan, V. D., y Gordon, S. (1961). Thermoanalysis of Binary Systems. Potassium Perchlorate-Alkali and Alkaline Earth Metal Nitrates. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 6(4), 572. <https://doi.org/10.1021/je60011a028>
- Jindapon, W., y Ngamcharussrivichai, C. (2018). Heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol to produce biodiésel over calcined dolomite: The role of magnesium oxide. *Energy Conversion and Management*, 171, 1311. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.068>
- Khatibi, M., Khorasheh, F., y Larimi, A. (2021). Biodiésel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, 163, 1626. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.039>
- Knothe, G. (2006). Analyzing biodiésel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(10), 823. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-5033-y>
- Koberg, M., Abu-Much, R., y Gedanken, A. (2011). Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: Combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. *Bioresource Technology*, 102(2), 1073. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.055>
- Kouzu, M., Fujimori, A., Suzuki, T., Koshi, K., y Moriyasu, H. (2017). Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiésel. *Fuel Processing Technology*, 165, 94. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.014>

- Kouzu, M., & Hidaka, J. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiésel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93(10), 1. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., y Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiésel production. *Fuel*, 87(12), 2798. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>
- Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C., y Dalai, A. K. (2006). Solid acid catalyzed biodiésel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*, 8(12), 1056. <https://doi.org/10.1039/b605713f>
- Kumar, D., y Ali, A. (2012). Nanocrystalline K–CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass and Bioenergy*, 46, 459. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.06.040>
- Lam, M. K., Lee, K. T., y Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiésel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Lee, A. F., y Wilson, K. (2015). Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiésel. *Catalysis Today*, 242, 3. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.072>
- Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D., y Hong, I. K. (2010). Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiésel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(6), 1006. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.015>
- Lee, S. L., Wong, Y. C., Tan, Y. P., y Yew, S. Y. (2015). Transesterification of palm oil to biodiésel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. *Energy Conversion and Management*, 93, 282. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.067>
- Leung, D. Y. C., Wu, X., y Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiésel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), 1083. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- Li, H., Liu, F., Helian, Y., Yang, G., Wu, Z., Gao, Y., Guo, M., Cui, P., Wang, D., y Yu, M. (2021). Inspection of various precipitant on SrO–based catalyst for transesterification: Catalytic performance, reusability and characterizations. *Catalysis Today*, 376, 197. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.038>
- Li, H., Niu, S., Lu, C., y Li, J. (2016). Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiésel production. *Fuel*, 176, 63. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.067>
- Lin, Y.-C., Amesho, K. T. T., Chen, C.-E., Cheng, P.-C., y Chou, F.-C. (2020). A cleaner process for green biodiésel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 17, 100310. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100310>
- Ling, J. S. J., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Saptorio, A., y Nolasco-Hipolito, C. (2019). A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiésel synthesis. *SN Applied Sciences*, 1(8), 810. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0843-3>
- Liu, R., Wang, X., Zhao, X., y Feng, P. (2008). Sulfonated ordered mesoporous carbon for

- catalytic preparation of biodiésel. *Carbon*, 46(13), 1664. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.016>
- López Granados, M., Alba-Rubio, A. C., Vila, F., Martín Alonso, D., y Mariscal, R. (2010). Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiésel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. *Journal of Catalysis*, 276(2), 229. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.016>
- Maheshwari, P., Haider, M. B., Yusuf, M., Klemeš, J. J., Bokhari, A., Beg, M., Al-Othman, A., Kumar, R., y Jaiswal, A. K. (2022). A review on latest trends in cleaner biodiésel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 355, 131588. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131588>
- Maleki, B., Ashraf Talesh, S. S., y Mansouri, M. (2022). Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiésel via transesterification of various oil sources: a review study. *Materials Today Sustainability*, 18, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100157>
- Mandari, V., y Devarai, S. K. (2022). Biodiésel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. *Bioenergy Research*, 15(2), 935. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w>
- Medina Rangel, A. J. (2011). *Transesterificación de triacilglicéridos con metanol sobre un catalizador de SrO/SiO<sub>2</sub>* [Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá]. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/8630>
- Mierczynski, P., Ciesielski, R., Kedziora, A., Maniukiewicz, W., Shtyka, O., Kubicki, J., Albinska, J., y Maniecki, T. P. (2015). Biodiésel Production on MgO, CaO, SrO and BaO Oxides Supported on (SrO)(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Mixed Oxide. *Catalysis Letters*, 145(5), 1196. <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1503-x>
- Mofijur, M., Siddiki, S. Y. A., Shuvho, M. B. A., Djavanroodi, F., Fattah, I. M. R., Ong, H. C., Chowdhury, M. A., y Mahlia, T. M. I. (2021). Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiésel sources- A mini-review. *Chemosphere*, 270, 128642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128642>
- Mukhtar, A., Saqib, S., Lin, H., Hassan Shah, M. U., Ullah, S., Younas, M., Rezakazemi, M., Ibrahim, M., Mahmood, A., Asif, S., y Bokhari, A. (2022). Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiésel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112012>
- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., y Sakugawa, H. (2009). Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresource Technology*, 100(3), 1510. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.007>
- Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., y Bunyakiat, K. (2010). Biodiésel production through transesterification over natural calciums. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1409. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.014>
- Okwundu, O. S., El-Shazly, A. H., y Elkady, M. (2019). Comparative effect of reaction time on biodiésel production from low free fatty acid beef tallow: a definition of product yield. *SN Applied Sciences*, 1(2), 140. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0145-1>
- Olvera, D., Rodríguez, J. A., Pérez-Silva, I., Chávez-Esquivel, G., y Tavizón-Pozos, J. A.

- (2022a). Catalytic evaluation of Li and K supported on CaO in the transesterification of triolein, triestearin, and tributyrin. *Chemical Papers*, 76(10), 6287. <https://doi.org/10.1007/S11696-022-02305-X>
- Olvera, D., Rodriguez, J. A., Perez-Silva, I., Chavez-Esquivel, G., y Tavizón-Pozos, J. A. (2022b). Catalytic evaluation of Li and K supported on CaO in the transesterification of triolein, triestearin, and tributyrin. *Chemical Papers*, 76(10), 6287. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02305-x>
- Orege, J. I., Oderinde, O., Kifle, G. A., Ibikunle, A. A., Raheem, S. A., Ejeromedoghene, O., Okeke, E. S., Olukowi, O. M., Orege, O. B., Fagbohun, E. O., Ogundipe, T. O., Avor, E. P., Ajayi, O. O., y Daramola, M. O. (2022). Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiésel production by transesterification. *Energy Conversion and Management*, 258, 115406. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406>
- Palitsakun, S., Koonkuer, K., Topool, B., Seubsai, A., y Sudsakorn, K. (2021). Transesterification of Jatropha oil to biodiésel using SrO catalysts modified with CaO from waste eggshell. *Catalysis Communications*, 149, 106233. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106233>
- Patil, P. D., y Deng, S. (2009). Transesterification of Camelina Sativa Oil Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts. *Energy & Fuels*, 23(9), 4619. <https://doi.org/10.1021/ef900362y>
- Patil, P. D., Gude, V. G., y Deng, S. (2009). Biodiésel Production from Jatropha Curcas, Waste Cooking, and Camelina Sativa Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(24), 10850. <https://doi.org/10.1021/ie901146c>
- Pérez-Bravo, S. G., Aguilera-Vázquez, L., Castañeda-Chávez, M. D. R., y Gallardo-Rivas, N. V. (2022). Condiciones del proceso de transesterificación en la producción de biodiésel y sus distintos mecanismos de reacción. *TIP Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas*, 25. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2022.481>
- Petroil. (7 de noviembre de 2022). Todo lo que necesitas saber sobre el diésel. Petroil Combustibles. <https://petroil.com.mx/todo-lo-que-necesitas-saber-sobre-el-diesel/>
- Prokaewa, A., Meejoo Smith, S., Luengnaruemitchai, A., Kandiah, M., y Boonyuen, S. (2022). Biodiésel production from waste cooking oil using a new heterogeneous catalyst SrO doped CaO nanoparticles. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 32(1), 79. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v32i1.1149>
- Puna, J. F., Gomes, J. F., Bordado, J. C., Correia, M. J. N., y Dias, A. P. S. (2014). Biodiésel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 470(1–2), 451. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.022>
- Ramachandran, K., Suganya, T., Nagendra Gandhi, N., y Renganathan, S. (2013). Recent developments for biodiésel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 410. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.057>
- Rosas Barajas, J. A., Aguilar Ortega, A., Cornejo Corona, I., Rizo Fernández, Z., Córdova de la Cruz, S. E., Ramos Frausto, L. G., y Esparza Claudio, J. de J. (2018). Análisis de las cadenas de suministro de bio-etanol y biodiésel en México: Estudio de caso. *Nova Scientia*, 10(20), 13. <https://doi.org/10.21640/ns.v10i20.1145>
- Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., y Rashed, M. M.

- (2015). State of the art of biodiésel production processes: a review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, 5(122), 101023. <https://doi.org/10.1039/C5RA09862A>
- Sahu, G., Gupta, N. K., Kotha, A., Saha, S., Datta, S., Chavan, P., Kumari, N., y Dutta, P. (2018). A Review on Biodiésel Production through Heterogeneous Catalysis Route. *ChemBioEng Reviews*, 5(4), 231. <https://doi.org/10.1002/cben.201700014>
- Saleh, S. H., y Tripp, C. P. (2021). Measurement of water concentration in oils using CaO powder and infrared spectroscopy. *Talanta*, 228, 122250. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122250>
- Secretaría de Gobernación. (2016). Especificaciones de los petrolíferos (NOM-016-CRE-2016). Diario Oficial de la Federación. [https://www.dof.gob.mx/nota\\_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016#gsc.ta  
b=0](https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5450011&fecha=29/08/2016#gsc.tab=0)
- Secretaría del medio ambiente. (10 de febrero de 2023). Pide Sedema separar aceite usado y llevarlo a centros de acopio. Gobierno de la Ciudad de México: Secretaria dl medio ambiente. [https://www.sedema.cdmx.gob.mx/comunicacion/nota/pide-sedema-  
separar-aceite-usado-y-llevarlo-centros-de-acopio](https://www.sedema.cdmx.gob.mx/comunicacion/nota/pide-sedema-separar-aceite-usado-y-llevarlo-centros-de-acopio)
- Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P., y Tuli, D. K. (2011). Biodiésel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 102(3), 2151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>
- Sosa-Rodríguez, F. S., y Vazquez-Arenas, J. (2021). The biodiésel market in Mexico: Challenges and perspectives to overcome in Latin-American countries. *Energy Conversion and Management*: X, 12, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100149>
- Tangy, A., Pulidindi, I. N., Dutta, A., y Borenstein, A. (2021a). Strontium Oxide Nanoparticles for Biodiésel Production: Fundamental Insights and Recent Progress. *Energy and Fuels*, 35(1), 187. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03815>
- Tangy, A., Pulidindi, I. N., Dutta, A., y Borenstein, A. (2021b). Strontium Oxide Nanoparticles for Biodiésel Production: Fundamental Insights and Recent Progress. *Energy & Fuels*, 35(1), 187. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03815>
- Tavizón-Pozos, J. A., Chavez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., Talavera-López, A., y Rodríguez, J. A. (2021). State of Art of Alkaline Earth Metal Oxides Catalysts Used in the Transesterification of Oils for Biodiésel Production. *Energies*, 14(4), 1031. <https://doi.org/10.3390/en14041031>
- Unruean, P., Nomura, K., y Kitiyanan, B. (2022). High Conversion of CaO-Catalyzed Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol. *Journal of Oleo Science*, 71(7), 21374. <https://doi.org/10.5650/jos.ess21374>
- Vargas Avellaneda, F. A. (2010). *Produção e caracterização de biodiésel de palma e de aceite reciclado mediante un porceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal*. Universitat Rovira I Virgili.
- Vasić, K., Hojnik Podrepšek, G., Knez, Ž., y Leitgeb, M. (2020). Biodiésel Production Using Solid Acid Catalysts Based on Metal Oxides. *Catalysts*, 10(2), 237. <https://doi.org/10.3390/catal10020237>

- Verma, P., Sharma, M. P., y Dwivedi, G. (2016). Impact of alcohol on biodiésel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 319. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.048>
- Verziu, M., Coman, S. M., Richards, R., y Parvulescu, V. I. (2011). Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catalysis Today*, 167(1), 64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.031>
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., y Faungnawakij, K. (2010). Waste shells of mollusk and egg as biodiésel production catalysts. *Bioresource Technology*, 101(10), 3765. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.079>
- Vujicic, D., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R., y Boskovic, G. (2010). Kinetics of biodiésel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. *Fuel*, 89(8), 2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.043>