

Optimización de la producción de biodiesel con catalizadores de K/CaO Biodiesel production optimization with K/CaO catalysts

R. Barrera-Gutiérrez^a, D. Marín-Lugo^a, G.A. Vázquez-Rodríguez^a, G. Chavez-Esquivel^b, J.A. Tavizón-Pozos^{c,*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Área de Química, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

^c IIXM - SECIHTI, Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, 02128, Azcapotzalco, Ciudad de México, México.

Resumen

En este trabajo se optimizaron las condiciones de reacción de la transesterificación de aceite de canola usando el sistema K/CaO. Se sintetizaron tres series con distintas cantidades de K, 3, 6 y 9 %p/p, a tres temperaturas de calcinación, 500, 650, 800 °C. Se encontró que el rendimiento de biodiesel aumenta con la cantidad de K debido a la mayor cantidad de sitios activos. Igualmente, a 800 °C se alcanzó el mayor rendimiento, ya que las especies de KNO₃ se han descompuesto en su totalidad. Así, el catalizador K6800 mostró un rendimiento de 85% indicando que sus sitios son accesibles condicionados por la dispersión del K. La optimización de superficie de respuesta Box-Behnken usó como factores a la temperatura a la relación molar metanol/aceite y el tiempo de reacción. El modelo fue confiable y con él se encontró el punto máximo de rendimiento (94 %) a 61.1 °C, una relación metanol/aceite=11.9 y un tiempo de 120 min.

Palabras Clave: biodiesel, K/CaO, cáscara de huevo, Box-Behnken, transesterificación.

Abstract

In this work, the reaction conditions for the transesterification of canola oil were optimized using the K/CaO system. Three series with different amounts of K, 3, 6, and 9 wt% were synthesized at three calcination temperatures, 500, 650, and 800 °C. The biodiesel yield increased with K due to the higher number of sites. Thus, at 650 and 800 °C, the highest yield was achieved as the KNO₃ species were fully decomposed. Therefore, the K6800 catalyst showed a yield of 85 %, indicating that the dispersion of the active phase could condition their amount. The Box-Behnken response surface optimization used the methanol/oil molar ratio and time as factors in addition to temperature. The model was reliable, and the maximum yield point (94 %) was found at 61.1 °C, methanol/oil ratio=11.9 for 120 min.

Keywords: biodiesel, K/CaO, eggshell, Box-Behnken, transesterification.

1. Introducción

En los últimos años, los biocombustibles han captado la atención debido a la necesidad de fuentes alternativas de energía renovable con un bajo impacto ambiental. Específicamente, la investigación, desarrollo y producción de biodiesel obtenido mediante la transesterificación de aceites vegetales frescos, usados u obtenidos a partir de algas ha aumentado debido a su accesibilidad y a los bajos costos de operación y mantenimiento (Farouk et al., 2024; Gupta & Gaur, 2019). Este proceso se lleva a cabo normalmente a 60 °C y presión atmosférica. La reacción consiste en hacer reaccionar metanol con los triglicéridos del aceite en presencia de un catalizador básico, como el NaOH, para generar ésteres

metílicos de ácidos grasos y glicerol. En particular, cuando se utilizan aceites usados de cocina, estos pueden contener agua de los alimentos, lo cual es contraproducente, ya que el sistema NaOH (KOH) da lugar a reacciones de saponificación al reaccionar con los ácidos grasos libres. Además, este sistema catalítico homogéneo es difícil de recuperar y requiere agua para eliminarlo de las cargas de biodiesel (Atadashi et al., 2012). En ese sentido, se ha apuntado a diseñar catalizadores heterogéneos con sitios básicos superficiales que realicen la metanolisis y reacciones con los triglicéridos. Las principales ventajas que presentan estos sistemas es que no son tóxicos, se recuperan mediante filtración y pueden ser reutilizados en varios ciclos (Kibar et al., 2023). No obstante, deben de tener sitios básicos fuertes y abundantes para solventar los

*Autor para la correspondencia: jesus.tavizon@secihti.mx

Correo electrónico: ba333601@uaeh.edu.mx (R. Barrera-Gutiérrez), ma351909@uaeh.edu.mx (D. Marín-Lugo), gvarez@uaeh.edu.mx (G.A. Vázquez-Rodríguez), gce@azc.uam.mx (G. Chavez-Esquivel), jesus.tavizon@secihti.mx (J.A. Tavizón-Pozos).

problemas de transferencia de materia de estos sistemas. Así, no solo los catalizadores deben ser mejorados sino también sus condiciones de reacción. Dado que la transesterificación consume menos energía que otros procesos, e.g., hidrotratamiento, desde el punto de vista ingenieril es importante sacar provecho de esta condición y hacer eficiente el consumo de energía y materias primas (Glisic et al., 2016). Así mismo, los estudios de optimización de cada catalizador ayudan a entender mejor los efectos de transferencia de materia, así como la eficiencia de los sitios activos superficiales y, por ende, fundamentar estudios cinéticos (Emeji & Patel, 2024; Jimoh et al., 2023; Krishnamurthy et al., 2020; Rokni et al., 2022; Tavizón-Pozos et al., 2020).

Diversos materiales se han sugerido para ser utilizados como catalizadores heterogéneos, y son los óxidos de metales alcalinotérreos los que han mostrado más ventajas. Particularmente el CaO ha sido el más estudiado, ya que puede ser obtenido de fuentes naturales como piedra caliza, cascara de huevo o conchas de ostión, lo que lo hace de bajo costo, abundante e inocuo y genera el mayor potencial de aplicación (Tavizón-Pozos et al., 2021). No obstante, el CaO no posee estabilidad mecánica y se lixivia fácilmente durante la reacción; así mismo, sus sitios alcalinos pueden formar gliceroxidos de calcio que limita su rendimiento y su capacidad de reutilización (Kouzu et al., 2010). Diversos estudios se han enfocado en aumentar la fuerza básica de los sitios superficiales de este material dopándolo con metales alcalinos como K, lo cual aumenta la estabilidad del catalizador (Khatibi et al., 2021; Kumar & Ali, 2012, Olvera et al., 2022). Por ejemplo, Kumar et al., reportaron que al impregnar CaO con K la cantidad de Ca en el glicerol y en el biodiesel disminuyó 66 % respecto a solo CaO (Kumar & Ali, 2012). Se propuso que esto puede deberse a que el K puede entrar parcialmente en la red del CaO, promoviendo las vacantes de oxígeno y dando lugar a mayor basicidad y una estructura caliza más resistente (Olvera et al., 2022).

Por otro lado, un aspecto importante en el diseño de nuevos sistemas catalíticos para la transesterificación ha sido la optimización y mejoramiento de las condiciones de reacción. El sistema K/CaO basado en conchas de almeja fue eficiente para la transesterificación de aceite de palma crudo, y permitió un rendimiento del 92 % en 2 h con una relación molar metanol/aceite de 6 y a 60 °C (Maisarah et al., 2020). En catalizadores de Na/K en combinación con cáscara de huevo, se alcanzó un rendimiento de 97 % en la transesterificación de aceite de canola a 50 °C con una relación molar metanol/aceite de 9 con 3 %p/p de catalizador durante 3 h (Khatibi et al., 2021). En otro estudio, se usó K/CaO obtenido a partir de conchas de ostión, y se encontró que no hay diferencias significativas en los rendimientos de transesterificación de aceite de canola usando KHCO_3 o KNO_3 como precursores (Hernández-Martínez et al., 2023). Sin embargo, a pesar de que sus procesos de descomposición durante la calcinación fueron distintos, los catalizadores presentaron diferencias en las propiedades texturales, pero no en las fisicoquímicas. Si bien el sistema SrK/CaO presentado en este último trabajo demostró que la combinación de estos dos metales puede ser benéfico, el sistema K/CaO parece ser el más factible económicamente. Así, el estudio de los efectos de la calcinación respecto al contenido de K y la optimización de

este sistema ha quedado pendiente para entender mejor este sistema. Con base en esto, este trabajo tiene como objetivo la optimización de las condiciones de reacción de aceite de canola usando catalizadores de K/CaO basados en cascara de huevo.

2. Experimental

2.1. Materiales

Se utilizaron cascara de huevo recolectados de forma casera, aceite de canola comercial, metanol (99.5 %, Meyer TM), n-hexano (99 %, Sigma-Aldrich), y KNO_3 (99 %, Meyer TM).

2.2. Preparación de catalizadores

Las cáscaras de huevo se sumergieron por 24 h en una solución concentrada de NaOH para eliminar la materia orgánica y se lavaron con abundante agua para eliminar los residuos. Luego, se pulverizaron y se calcinaron a 800 °C durante 4 h. Para los catalizadores de K/CaO, se modificó la concentración de K en 3, 6 y 9 %p/p. De esta manera, en primer lugar, 10 g de soporte de CaO se mezclaron con 10 ml de metanol y se calentaron a 60 °C por 5 min. Luego se agregó la cantidad de KNO_3 correspondiente a la cantidad de K requerida y se mezcló con agitación constante por 10 min. Pasado este tiempo, se dejó de agitar y se evaporó el metanol a 60 °C durante 10-12 h para secar el material. Una vez secos se calcinaron cambiando la temperatura en 500, 650 y 800 °C por 4 h. Así se obtuvieron nueve materiales llamados K_xT , donde x es la cantidad de K en el catalizador y T la temperatura de calcinación, e.g., K3500, K3650 y K3800, y así sucesivamente. Así mismo, como referencia se utilizó el CaO obtenido de cáscara de huevo. Un catalizador de la serie K9 sin calcinar se utilizó para el análisis termogravimétrico (TGA-DTA) de temperatura ambiente a 900 °C en atmósfera de N_2 con un equipo TA Instruments Q600.

2.3. Reacciones de transesterificación

Se utilizó un sistema de reacción por lotes formado por un matraz balón de fondo plano de una boca de 50 ml, un condensador de serpentín, bomba de agua, y mantilla de calentamiento con agitación. Las condiciones iniciales para determinar el efecto de la calcinación fueron 60 °C, una relación molar metanol/aceite de 10, con una carga de catalizador de 8 %p/p y una hora de reacción (Hernández-Martínez et al., 2023). Primero, la cantidad adecuada de metanol se mezcló con el catalizador en el reactor a la temperatura de reacción por 10 min, luego se agregó el aceite y se dejó en agitación (600 rpm). Una vez pasado el tiempo de reacción la mezcla se centrifugó a 2000 rpm durante 10 min. La fase líquida se vertió a un embudo de separación y se

adicionaron 5 ml de n-hexano para acelerar la separación de la glicerina y el biodiesel. El biodiesel separado se calentó a 60 °C durante 30 min con una ligera agitación para eliminar el metanol y el n-hexano remanentes. Por último, para determinar el rendimiento de biodiesel (RBD) se midió el índice de refracción (nD) con un refractómetro Abbe y se aplicó la Ecuación 1, que es la recta de calibración correspondiente.

$$RBD (\%) = -6085.02 \cdot nD + 8949.68 \quad (1)$$

2.4. Optimización de las condiciones de reacción

Una vez determinado el catalizador más activo, se le utilizó para realizar la optimización de las condiciones de reacción. Se usó un diseño de experimentos de superficie de respuesta Box-Behnken con la relación metanol/aceite, la temperatura, y el tiempo como factores y al RBD como respuesta. Se empleó el software Minitab 18 para realizar este análisis y se siguió la Ecuación 2.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} x_{ij} \quad (2)$$

Donde: y=RBD, x_i , x_{ij} = temperatura, metanol/aceite o tiempo, β_0 =término constante, β_i , β_{ii} , β_{ij} , =coeficientes de los parámetros.

De esta manera las variables, decodificadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Niveles de las variables decodificadas para el diseño de experimentos.

Variables	Nivel		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	50	60	70
Metanol/aceite	10	12.5	15
Tiempo (min)	60	90	120

Una vez determinados los valores óptimos, la reacción se llevó a cabo bajo dichas condiciones. Al biodiesel obtenido se le determinó la densidad, viscosidad e índice de acidez como referentes de calidad. Para estas pruebas se utilizó un picnómetro a 20 °C y un viscosímetro de Oswald a 40 °C. Por su parte, los índices de acidez del biodiésel y del aceite de canola fresco se determinaron 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 %. Posteriormente se pesaron 2 g del aceite o biodiésel y se disolvieron en el etanol. Después, se procedió a valorar con la solución de KOH al 0.1 M.

3. Resultados

En la Figura 1 se expone el TGA-DTA del catalizador K9 sin calcinar.

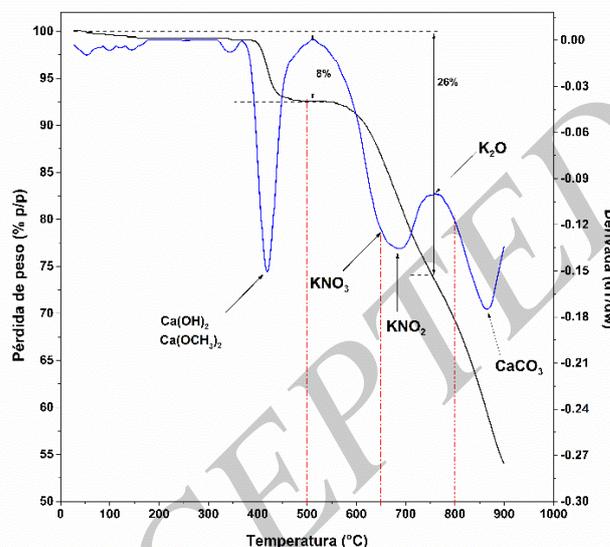
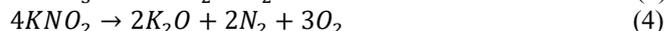


Figura 1. TGA-DTA del catalizador K9 impregnado con metanol.

Alrededor de los 400 °C, las fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ se transforman en especies óxido y carbonato de calcio, a lo cual corresponde una pérdida de peso del 8 %. Después, las fases de KNO_3 se descomponen; este proceso ocurre en dos etapas, como indican las Ecuaciones 3 y 4:



De acuerdo con la literatura, la primera etapa podría comenzar a 470 °C, mientras que la segunda ocurre entre los 600 y los 700 °C (Kramer & Munir, 1981; Olivares & Edwards, 2013). No obstante, debido a las interacciones con el CaO, la primera etapa se desplazó a 510 °C. En ese sentido, a 500 °C muy pocas especies de nitratos podrían haberse transformado a nitritos u óxidos. Aun así, se espera que las especies iónicas de K^+ se hayan acomodado en la matriz del CaO debido a su tamaño iónico (152 pm) (Kumar & Ali, 2012; Soares Dias et al., 2016). Al incrementar la temperatura a 650 °C, las especies de nitrato se transforman a nitritos y óxidos. Sin embargo, es posible que a esta temperatura aún queden especies nitrogenadas. Por último, a 800 °C, los nitratos y nitritos se han transformado completamente en K_2O . Por lo tanto, para asegurar altos rendimientos de biodiesel, es necesario calcinar el catalizador entre 650 y 800 °C. En la Figura 2 se muestra el efecto de la calcinación en cada serie de catalizadores de K/CaO.

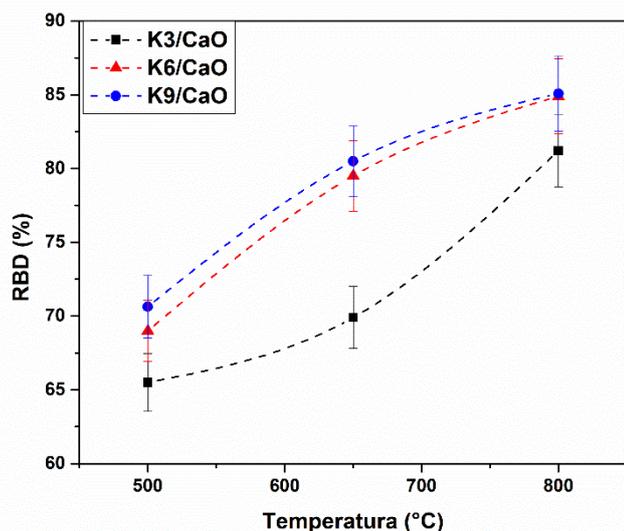


Figura 2. Rendimiento de biodiesel (RBD) de los catalizadores de K/CaO con 3, 6 y 9 %p/p de K obtenidos a distintas temperaturas de calcinación. Condiciones de reacción: $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, metanol/aceite=10, $t=60\text{ min}$, carga = 8 %p/p.

Como se observa en la Figura 2, el incremento de K en todos los catalizadores da lugar a un incremento en el rendimiento de biodiesel; igual sucede al aumentar la temperatura de calcinación. La referencia de CaO (no mostrada en la Figura 2) tuvo un rendimiento de biodiesel del 20 %. Así, los catalizadores de la serie K3 mostraron RBD del 65, 69 y 81 % para 500, 600 y 800 °C, respectivamente. Por su parte, los catalizadores de K6 y K9 mostraron RBD prácticamente iguales: 69, 80 y 85 % para 500, 650 y 800 °C, respectivamente. Con base en la tendencia incremental del RBD, se puede proponer que a 3 %p/p de K existirían menor cantidad de sitios activos que en K6 y K9. Ahora bien, ya que los catalizadores de K6 y K9 mostraron rendimientos similares, se puede proponer que en la serie K6 habría mayor proporción de especies óxido que en K9 debido a que las nitrogenadas se descompondrían más rápido. Por lo tanto, al haber menor cantidad de K, pero rendimientos similares, se sugiere que hay una cantidad similar de sitios activos, o bien, a alta concentración de K hay especies que no están participando directamente. Bajo esta suposición, la dispersión y disponibilidad de las especies de K serían factores por considerar y estudiar en otro trabajo. Con base en esto, el catalizador K6800 se eligió para realizar la optimización de la transesterificación del aceite de canola por Box-Behnken. En la Tabla 2 se muestra el diseño de con las variables decodificadas de temperatura (T), relación metanol/aceite y tiempo y las respuestas con los valores de RBD experimentales y simulados por el modelo matemático propuesto (Ecuación 5).

$$RDB (\%) = -168 + 7.295 * T + 2.18 * MO + 0.403 * TI - 0.06301 * T * T - 0.197 * MO * MO - 0.000937 * TI * TI + 0.0503 * T * MO - 0.00149 * T * TI - 0.00467 * MO * TI \quad (5)$$

Donde: RBD = rendimiento de biodiesel; T = temperatura de reacción; MO = relación metanol/aceite; TI = tiempo de reacción.

Tabla 2. Resultados del diseño de experimentos Box-Behnken para la transesterificación de aceite de canola usando el catalizador de K6800.

Corrid a	Temperatu ra (°C)	Metanol/ace ite	Tiemp o (min)	RBD _{exp} (%)	RBD _{pre} dic (%)
1	60	10	60	87.81	86.98
2	50	15	90	81.66	80.20
3	50	12.5	120	84.59	85.25
4	70	10	90	84.03	85.50
5	60	12.5	90	91.59	91.64
6	60	15	120	90.61	91.44
7	50	12.5	60	78.18	79.17
8	70	12.5	60	85.29	84.63
9	60	15	60	86.41	86.95
10	60	10	120	93.41	92.88
11	50	10	90	83.61	83.45
12	60	12.5	90	91.03	91.64
13	70	12.5	120	89.91	88.93
14	70	15	90	87.11	87.28
15	60	12.5	90	92.29	91.64

El análisis estadístico indicó que no hay diferencias significativas entre los datos experimentales y teóricos, ya que el valor de la t experimental fue de 4.61×10^{-4} ; inferior a la t crítica (2.144). Así mismo, los valores para los coeficientes de correlación R^2 , el coeficiente de ajuste R^2_{adj} y el coeficiente predicho R^2_{predic} tuvieron los valores 0.9624, 0.8948 y 0.4401 respectivamente; por lo tanto, el modelo explica bien la variabilidad de los datos obtenidos, aunque con poca generalización de nuevos datos. La Tabla 3 presenta el análisis de varianza para el modelo obtenido.

Con base en estos resultados, se puede decir que el modelo ajustado es significativo ($p < 0.05$), lo que indica que al menos uno de los factores tiene un efecto significativo en el rendimiento del biodiesel. La temperatura y el tiempo son los factores más importantes, mientras que la relación metanol/aceite juega un papel menor debido a que estequiométricamente el metanol siempre está en exceso. En ese sentido, solo la interacción de temperatura y metanol/aceite son significativas, puesto que la disponibilidad del alcohol en la mezcla reaccionante depende de la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. El valor de p para la falta de ajuste ($p > 0.05$), indica que no hay evidencia estadística para rechazar la adecuación del modelo, lo que sugiere que se describen correctamente las relaciones entre variables. Además, el error puro reducido y la mínima variabilidad no explicada reflejan la precisión de las mediciones y capacidad del modelo para capturar la mayor parte de la variabilidad en los datos experimentales.

Tabla 3. Datos estadísticos del análisis de varianza del modelo de superficie de respuesta para el rendimiento de biodiesel.

Fuente	Suma de cuadrados ajustada	Grados de libertad	Media de cuadrados ajustada	Valor F	Valor p
Modelo	253.908	9	28.212	14.22	0.0046
T	41.861	1	41.861	21.11	0.0059
MO	1.178	1	1.178	0.59	0.4757
TI	54.236	1	54.236	27.35	0.0034
T ²	146.586	1	146.586	73.91	0.0004
MO ²	5.616	1	5.616	2.83	0.1532
TI ²	2.626	1	2.626	1.32	0.3019
T*MO	6.325	1	6.325	3.19	0.1342
T*TI	0.801	1	0.801	0.40	0.5530
MO*TI	0.490	1	0.490	0.25	0.6402
Error	9.916	5	1.983		
Falta de ajuste	9.119	3	3.040	7.63	0.1181
Error puro	0.797	2	0.399		
Total	263.824	14			

En la Figura 3 se muestran las gráficas de contorno y de superficie de respuesta de las interacciones de las variables. De acuerdo con estos resultados, se puede observar en la Figura 3a que cuando el tiempo se mantiene constante a 90 min, el RBD alcanza su máximo alrededor de los 60 °C, ya que este es el punto de ebullición del metanol. Debajo de esta temperatura, el RBD disminuye debido a la menor energía disponible, y alcanza un mínimo al aumentar la cantidad de metanol, ya que de esa manera aumenta el volumen total de la mezcla y el catalizador podría estar más disperso. Ahora bien, al aumentar la temperatura se observa una ligera disminución en el RBD, dado que, al evaporarse el metanol, está principalmente en la fase gas y sus interacciones con los sitios activos y los triglicéridos se vuelve menos frecuente (Dianursanti et al., 2017; P. Verma & Sharma, 2016). En lo que respecta al efecto combinado del tiempo con la temperatura (Figura 3b), es evidente que a tiempos mayores se obtendrá mayor RBD. Así mismo, se comprueba que la reacción inversa no se lleva a cabo, debido a que el catalizador no posee los sitios activos para realizarla y al exceso de metanol que desplaza al equilibrio hacia los productos. Así, como en el caso anterior, el máximo RBD se alcanza a 60 °C. Por último, en la Figura 3c se exhiben los cambios de RBD respecto al tiempo y la relación metanol/aceite a 60 °C. En este caso, se obtiene mayor cantidad de biodiesel a relaciones metanol/aceites menores y a tiempos de reacción prolongados. Aunque a una relación metanol/aceite=15 hay más reactivo disponible, el exceso de este tiende a diluir más el glicerol formado, lo que entorpece la metanólisis (Khatibi et al., 2021; Lee et al., 2010; Liu et al., 2008). De igual manera, al haber un mayor volumen, el catalizador estaría más disperso. En caso contrario, a una relación metanol/aceite=10, la metanólisis se realiza con mayor eficacia, ya que el glicerol y los metil ésteres formados

no se diluyen fácilmente en el metanol y continúan en su respectiva fase (Hernández-Martínez et al., 2023). Según lo anterior, las condiciones óptimas indicadas por el método Box-Behnken para alcanzar 93.51 % de rendimiento de biodiesel serían 61.1 °C, una relación metanol/aceite=11.9 y un tiempo de reacción de 120 min. Al implementar estas condiciones, el RDB experimental fue ligeramente superior (94.46 %), lo que demuestra la eficiencia del modelo propuesto. El biodiesel obtenido bajo estas condiciones mostró una densidad a 25 °C de 0.861 g·cm⁻³, una viscosidad a 40 °C de 5.01 mm²·s⁻¹ y un índice de acidez de 0.102 mgKOH·g⁻¹. Si bien es necesario caracterizar a profundidad el biodiesel, estas propiedades son un indicativo de que el biodiesel obtenido cumple con la norma mexicana NMX-AA-174-SCFI-2015, por lo que, a priori, este biocombustible tiene la calidad requerida.

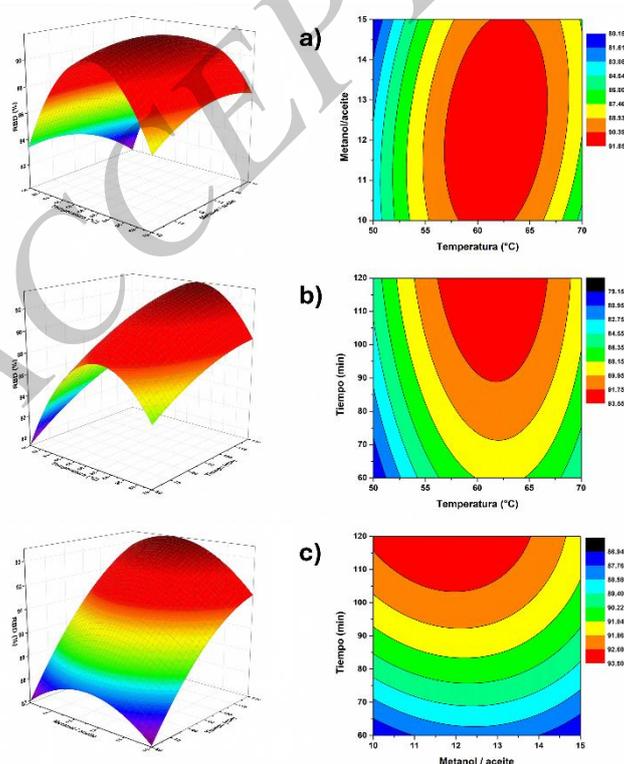


Figura 3. Gráficas de contorno y de superficie de respuesta Box-Behnken usando K6800 con 8 %p/p de carga de catalizador. a) Relación metanol/aceite vs temperatura a 90 min; b) tiempo vs temperatura con una relación metanol/aceite de 12.5, y c) tiempo vs relación metanol/aceite a 60 °C.

4. Conclusiones

Se puede concluir que el aumento en la cantidad de K aumenta el rendimiento de biodiesel debido a la mayor abundancia de sitios activos en el catalizador. Así mismo, la temperatura de calcinación influye en el rendimiento de biodiesel, debido a que a 500 °C pocas especies nitrato se han descompuesto, mientras que a 650 °C casi todas lo han hecho. Así, a 800 °C se asegura la descomposición total de nitratos y la formación de especies óxido. El catalizador K6800 mostró la misma actividad que K9800, por lo que sugiere que se tienen la misma cantidad de sitios a pesar de que el segundo tiene más cantidad de K. Por lo tanto, la dispersión y la disponibilidad de los sitios tendrían un rol en la estructura y morfología del catalizador.

Por otro lado, el modelo generado por el método de superficie de respuesta Box-Behnken mostró ser confiable para determinar el punto óptimo dentro del rango establecido de los factores. El rendimiento encontrado fue de $94 \pm 1.05\%$ a $61.1\text{ }^\circ\text{C}$, una relación metanol/aceite=11.9 durante 120 min. Así, el análisis del método demostró que a temperaturas mayores podrían ser contraproducentes debido a la evaporación del metanol, así como cantidades excesivas de éste ya que dispersan más al catalizador y los reactivos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al apoyo de SECIHTI en el proyecto CIR/021/2024 de IIXM. Tavizón-Pozos agradece a Andrés Tavizón y a Guadalupe Pozos por su apoyo.

Referencias

- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M. N. (2012). The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*(5), 3456–3470. DOI: 10.1016/j.rser.2012.03.004
- Dianursanti, Delaamira, M., Bismo, S., & Muharam, Y. (2017). Effect of Reaction Temperature on Biodiesel Production from *Chlorella vulgaris* using CuO/Zelite as Heterogeneous Catalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *55*(1), 12033. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/55/1/012033>
- Emeji, I. C., & Patel, B. (2024). Box-Behnken assisted RSM and ANN modelling for biodiesel production over titanium supported zinc-oxide catalyst. *Energy*, *308*, 132765. DOI: 10.1016/j.energy.2024.132765
- Farouk, S. M., Tayeb, A. M., Abdel-Hamid, S. M. S., & Osman, R. M. (2024). Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(9), 12722–12747. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
- Glisic, S. B., Pajnik, J. M., & Orlović, A. M. (2016). Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production. *Applied Energy*, *170*, 176–185. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.02.102
- Gupta, D., & Gaur, S. K. (2019). 19 - Carbon and biofuel footprinting of global production of biofuels. In D. Verma, E. Fortunati, S. Jain, & X. B. T.-B. Zhang (Eds.), *Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering* (pp. 449–481). Woodhead Publishing. DOI: 10.1016/B978-0-08-102426-3.00019-9
- Hernández-Martínez, M. A., Rodríguez, J. A., Chavez-Esquivel, G., Ángeles-Beltrán, D., & Tavizón-Pozos, J. A. (2023). Canola oil transesterification for biodiesel production using potassium and strontium supported on calcium oxide catalysts synthesized from oyster shell residues. *Next Materials*, *1*(4), 100033. DOI: 10.1016/j.nxmate.2023.100033
- Jimoh, A., Agbaji, B. E., Ajibola, V. O., & Uba, S. (2023). Optimization of the Production of Methyl Ester from Used cotton Seed Oil: A Statistical Approach Using Box-behnken Design. *Chemical Review and Letters*, *6*(2), 183–212. <https://doi.org/10.22034/crl.2023.359632.1179>
- Khatibi, M., Khorasheh, F., & Larimi, A. (2021). Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, *163*, 1626–1636. DOI: 10.1016/j.renene.2020.10.039
- Kibar, M. E., Hilal, L., Çapa, B. T., Bahçivanlar, B., & Abdeljelil, B. Ben. (2023). Assessment of Homogeneous and Heterogeneous Catalysts in Transesterification Reaction: A Mini Review. *ChemBioEng Reviews*, *10*(4), 412–422. DOI: 10.1002/cben.202200021
- Kouzu, M., Hidaka, J., Wakabayashi, K., & Tsunomori, M. (2010). Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. *Applied Catalysis A: General*, *390*(1), 11–18. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.09.029
- Kramer, C. M., & Munir, Z. A. (1981). Thermal Decomposition of NaNO₃ and KNO₃*. *ECS Proceedings Volumes, 1981–9*(1), 494. <https://doi.org/10.1149/198109.0494PV>
- Krishnamurthy, K. N., Sridhara, S. N., & Ananda Kumar, C. S. (2020). Optimization and kinetic study of biodiesel production from *Hydnocarpus wightiana* oil and dairy waste scum using snail shell CaO nano catalyst. *Renewable Energy*, *146*, 280–296. DOI: 10.1016/j.renene.2019.06.161
- Kumar, D., & Ali, A. (2012). Nanocrystalline K–CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass and Bioenergy*, *46*, 459–468. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.06.040
- Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D., & Hong, I. K. (2010). Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *16*(6), 1006–1010. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.09.015
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, *87*(2), 216–221. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.04.013
- Maisarah, Nurhayati, & Linggawati, A. (2020). Transesterification of Crude Palm Oil (CPO) to Biodiesel Using Heterogeneous Catalyst K–CaO from Anadara Granosa Synthesized by Sol Gel Method. *Journal of Physics: Conference Series*, *1655*(1), 12035. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1655/1/012035>
- Olivares, R. L., & Edwards, W. (2013). LiNO₃–NaNO₃–KNO₃ salt for thermal energy storage: Thermal stability evaluation in different atmospheres. *Thermochimica Acta*, *560*, 34–42. DOI: 10.1016/j.tca.2013.02.029
- Olvera, D., Rodríguez, J. A., Perez-Silva, I., Chavez-Esquivel, G., & Tavizon-Pozos, J. A. (2022). Catalytic evaluation of Li and K supported on CaO in the transesterification of triolein, tristearin, and tributyrin. *Chemical Papers*, *76*(10), 6287–6295. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02305-x>
- Rokni, K., Mostafaei, M., Dehghani Soufi, M., & Kahrizi, D. (2022). Microwave-assisted intensification of transesterification reaction for biodiesel production from camelina oil: Optimization by Box-Behnken Design. *Bioresource Technology Reports*, *17*, 100928. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100928
- Soares Dias, A. P., Puna, J., Gomes, J., Neiva Correia, M. J., & Bordado, J. (2016). Biodiesel production over lime. Catalytic contributions of bulk phases and surface Ca species formed during reaction. *Renewable Energy*, *99*, 622–630. DOI: 10.1016/j.renene.2016.07.033
- 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., & Rodríguez, J. A. (2021). State of Art of Alkaline Earth Metal Oxides Catalysts Used in the Transesterification of Oils for Biodiesel Production. In *Energies* (Vol. 14, Issue 4). <https://doi.org/10.3390/en14041031>
- Tavizón-Pozos, J. A., Ibarra, I. S., Guevara-Lara, A., & Galán-Vidal, C. A. (2020). Application of Design of Experiments in Biofuel Production: A Review. In *Design of Experiments for Chemical, Pharmaceutical, Food, and Industrial Applications* (pp. 77–103). IGI Global.
- Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *62*, 1063–1071. DOI: 10.1016/j.rser.2016.04.054