



# **UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN  
ENERGÍAS RENOVABLES**

## **TESIS DE DOCTORADO**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR  
BASADO EN CaO A PARTIR DE CÁSCARA DE HUEVO  
Y HOJA DE MORINGA PARA LA PRODUCCIÓN DE  
BIODIÉSEL”**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN MATERIALES Y SISTEMAS  
ENERGÉTICOS RENOVABLES**

**PRESENTA**

**JOSÉ LUIS ALEMÁN RAMÍREZ**

**DIRECTOR**

**DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM**

**Tuxtla Gutiérrez, Chiapas**

**Marzo de 2023**



**UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**  
**SECRETARÍA ACADÉMICA**  
**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas a 20 de abril de 2023  
Oficio No. SA/DIP/278/2023  
Asunto: Autorización de Impresión de Tesis

**C. José Luis Alemán Ramírez**  
**CVU 715276**  
**Candidato al Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables**  
**Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables**  
**UNICACH**  
**Presente**

Con fundamento en la opinión favorable emitida por escrito por la Comisión Revisora que analizó el trabajo terminal presentado por usted, denominado Síntesis y caracterización de catalizador basado en CaO a partir de cáscara de huevo y hoja de moringa para la producción de biodiesel cuyo Director de tesis es el Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph (CVU 13669) quien avala el cumplimiento de los criterios metodológicos y de contenido; esta Dirección a mi cargo autoriza la impresión del documento en cita, para la defensa oral del mismo, en el examen que habrá de sustentar para obtener el Grado de Doctor en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables.

Es imprescindible observar las características normativas que debe guardar el documento impreso, así como realizar la entrega en esta Dirección de un ejemplar empastado.

**Atentamente**  
**“Por la Cultura de mi Raza”**

**Dra. Carolina Orantes García**  
**Directora**



**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN**  
**Y POSGRADO**

C.c.p. Dr. Pascual López de Paz, Director del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento.  
Dr. Héber Vilchis Bravo, Coordinador del Posgrado, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, UNICACH. Para su conocimiento  
Archivo/minutario.

RJAG/COG/eco/igp/gtr

**2023 AÑO DE FRANCISCO VILLA**  
**EL REVOLUCIONARIO DEL PUEBLO**

**Dirección de**  
**Investigación**  
**y Posgrado**

Dirección de Investigación y Posgrado  
Libramiento Norte Poniente No. 1150  
Colonia Lajas Maciel C.P. 29039  
Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México  
Tel:(961)6170440 EXT.4360  
investigacionyposgrado@unicach.mx

---

## DEDICATORIA

---

*A mis padres Ma. del Carmen, Aurora Margarita y José Luis por haberme apoyado en todo momento, por darme una carrera para mi futuro, por sus consejos, motivación que me han permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por sus sacrificios, paciencia y amor.*

---

## AGRADECIMIENTOS

---

Al Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), por permitirme realizar mi trabajo de investigación doctoral en sus instalaciones, en especial al Laboratorio de Bioenergía e Hidrógeno a cargo del Dr. Joseph Sebastian P.

Al CONACYT por la beca otorgada de doctorado.

A los proyectos DGAPA-UNAM IN108922 por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo doctoral.

Con especial reconocimiento, admiración y respeto, a mi tutor el Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, por darme la confianza, motivación y el apoyo suficiente a lo largo de mi formación académica, para poder alcanzar este nuevo proyecto en mi vida profesional.

Al Dr. Patrick Okoye, quien se convirtió en un gran amigo, gracias por todas las asesorías, consejos y por todo tu apoyo, Bro.

A Paty, secretaria del IER-UNAM por su apoyo con los trámites realizados durante el proceso de elaboración de este trabajo.

A los técnicos académicos del IER, a la Mtra. María Luisa, al Ing. Rogelio Morán y al Mtro. José Campos por los análisis XRD, SEM y EDS, respectivamente.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil y al Departamento de Ecomateriales y Energía, por los análisis FTIR y UV-Vis.

Al comité tutorial por las observaciones y aportaciones a mi tesis.

A Soleyda Torres Arellano, quien se ha convertido en mi compañera y amiga incondicional a quien agradezco su amistad y apoyo en todo momento. Compartir todos estos años contigo han sido experiencias maravillosas...gracias por todo.

A Dulce K. Becerra, gracias por todas tus palabras de aliento y por creer en mí. No tengo como agradecerte por todos tus consejos, apoyo y por todos los memes que me compartiste, espero que estas palabras puedan expresar al menos un poco de lo que siento.

A Moni Mejía quien se convirtió en una gran compañera y amiga, gracias por las grandes platicas y confianza durante la hora del café.

A los Pedros (IER y C.U.) por regalarme los viernes más emocionantes con las pruebas de producción de hidrógeno y gracias por no quemar el laboratorio cuando yo estuviera. Además, por las asesorías de programación.

A Valentina, por permitir asesorarte en el proceso de tu tesis y en la parte experimental.

A mis compañeros de doctorado y laboratorio, Rocío, Paula, Karina, Daniel, Alma, Gio, Paty, Jesús, Romeo, Dr. Orlando (parcero), Fany (gracias por los consejos), Diego Lobato (gracias por tu apoyo) y Cornelio. Gracias por su apreciable amistad.

Y a todas las personas que de alguna manera se vieron involucradas en este trabajo.

A todos ellos, muchas gracias.

---

## Índice general

---

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	3
1.2. Justificación . . . . .	4
1.3. Objetivos . . . . .	6
1.3.1. Objetivo general . . . . .	6
1.3.2. Objetivos específicos . . . . .	6
<b>2. Aspectos generales en la producción de biodiésel</b>	<b>8</b>
2.1. Antecedentes . . . . .	8
2.2. Biodiésel . . . . .	11
2.3. Materias primas . . . . .	12
2.4. Técnicas de producción . . . . .	13

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	5
2.5. Factores que influyen en la reacción de transesterificación . . . . .	15
2.6. Catálisis . . . . .	16
2.6.1. Catálisis heterogénea . . . . .	16
2.6.2. Catálisis heterogénea básica sólida . . . . .	17
2.6.3. Catálisis heterogénea ácida sólida . . . . .	18
2.7. Óxido de calcio (CaO) . . . . .	19
2.8. <i>Moringa oleífera</i> . . . . .	21
2.9. Mecanismo de reacción del CaO en la producción de biodiésel . . . . .	24
2.10. Caracterización del biodiésel . . . . .	26
<b>3. Preparación de un catalizador heterogéneo a partir de hojas de <i>M. oleífera</i> como precursor sostenible para la producción de biodiésel</b>	<b>30</b>
3.1. Resumen . . . . .	30
3.2. Abstract . . . . .	31
3.3. Introducción . . . . .	32
3.4. Metodología . . . . .	34
3.4.1. Materiales . . . . .	34
3.4.2. Preparación del catalizador . . . . .	34
3.4.3. Caracterización del catalizador . . . . .	34
3.4.4. Síntesis de biodiésel y evaluación de la actividad catalítica . . . . .	35
3.4.5. Análisis de biodiésel . . . . .	36
3.5. Resultados y discusión . . . . .	37
3.5.1. Análisis XRD . . . . .	37

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	6
3.5.2. Análisis SEM . . . . .	38
3.5.3. Análisis EDS . . . . .	39
3.5.4. Efectos de las condiciones de reacción en el rendimiento de FAME	40
3.5.5. Efecto de la relación molar metanol / aceite . . . . .	40
3.5.6. Efecto de la temperatura . . . . .	42
3.5.7. Efecto de la carga de catalizador . . . . .	43
3.5.8. Efecto del tiempo de reacción . . . . .	45
3.5.9. Reutilización del catalizador . . . . .	46
3.5.10. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel . . . . .	47
3.6. Conclusiones . . . . .	49
<b>4. Desarrollo de un catalizador compuesto reutilizable de cáscara de huevo y hoja de <i>Moringa</i> para la producción de biodiésel</b>	<b>51</b>
4.0.1. Resumen . . . . .	51
4.0.2. Abstract . . . . .	52
4.0.3. Introducción . . . . .	53
4.1. Metodología . . . . .	55
4.1.1. Materiales y métodos . . . . .	55
4.1.2. Preparación del catalizador . . . . .	56
4.1.3. Caracterización del catalizador . . . . .	57
4.1.4. Producción de biodiésel a través de la reacción de transesteri- ficación . . . . .	58
4.1.5. Recuperación, lavado y reactivación del catalizador . . . . .	59
4.1.6. Análisis de biodiésel . . . . .	59

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	7
4.2. Resultados y discusión . . . . .	59
4.2.1. Caracterización del catalizador . . . . .	59
4.2.2. Análisis SEM . . . . .	59
4.2.3. Análisis EDS . . . . .	60
4.2.4. Análisis XRD . . . . .	61
4.2.5. Análisis BET . . . . .	64
4.2.6. Análisis FTIR . . . . .	65
4.2.7. Basicidad del catalizador . . . . .	67
4.2.8. Influencia de los parámetros de reacción . . . . .	68
4.2.9. Efecto de la cantidad de catalizador . . . . .	68
4.2.10. Efecto de la relación molar metanol/aceite . . . . .	69
4.2.11. Efecto del tiempo de reacción . . . . .	69
4.2.12. Efecto de la temperatura de reacción . . . . .	70
4.2.13. Reutilización del catalizador . . . . .	71
4.2.14. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel . . . . .	75
4.3. Conclusiones . . . . .	76
<b>5. Desarrollo de un catalizador heterogéneo reutilizable <math>\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4</math> para la producción de biodiésel.</b>	<b>78</b>
5.0.1. Resumen . . . . .	78
5.0.2. Abstract . . . . .	79
5.0.3. Introducción . . . . .	79
5.1. Metodología . . . . .	82
5.1.1. Materiales y métodos . . . . .	82

5.1.2.	Preparación del catalizador . . . . .	82
5.1.3.	Preparación del CaO . . . . .	82
5.1.4.	Preparación de las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	82
5.1.5.	Preparación del composito CaO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	83
5.1.6.	Caracterización del catalizador . . . . .	83
5.1.7.	Producción de biodiésel . . . . .	84
5.1.8.	Recuperación del catalizador . . . . .	85
5.1.9.	Análisis de las propiedades del biodiésel . . . . .	85
5.2.	Resultados y discusión . . . . .	86
5.2.1.	Análisis XRD . . . . .	86
5.2.2.	Espectros Raman . . . . .	87
5.2.3.	Análisis FTIR . . . . .	89
5.2.4.	Análisis FE-SEM . . . . .	90
5.2.5.	Análisis BET . . . . .	92
5.2.6.	Determinación de la basicidad . . . . .	93
5.2.7.	Optimización en la producción de biodiésel . . . . .	94
5.2.8.	Efecto en la temperatura de calcinación . . . . .	94
5.2.9.	Efecto de la cantidad de catalizador en el rendimiento de BD .	95
5.2.10.	Efecto de la temperatura de reacción sobre en el rendimiento de BD . . . . .	96
5.2.11.	Efecto del tiempo de reacción sobre en el rendimiento de BD .	96
5.2.12.	Efecto de la relación molar en el rendimiento de BD . . . . .	97
5.2.13.	Ciclos de reutilización de catalizador . . . . .	98

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	9
5.2.14. Desactivación del catalizador . . . . .	100
5.2.15. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel . . . . .	101
5.2.16. Conclusiones . . . . .	102
<b>6. Conclusiones generales</b>	<b>104</b>
<b>Anexos</b>	<b>106</b>
6.1. Logros del proyecto de tesis . . . . .	106
6.1.1. <i>Artículos</i> . . . . .	107
6.1.2. <i>Capítulos de libro</i> . . . . .	108
6.1.3. <i>Artículos de divulgación</i> . . . . .	108
6.1.4. <i>Participación en congresos</i> . . . . .	109
6.1.5. <i>Formación de recursos humanos</i> . . . . .	111
6.1.6. <i>Reconocimientos, Asistencias y Otros</i> . . . . .	112

---

## Índice de tablas

---

2.1. Propiedades fisicoquímicas del óxido de calcio (CaO). . . . .	21
2.2. Composición nutricional de las diferentes partes del árbol de <i>M.oleífera</i> . . . . .	23
2.3. Especificaciones ASTM D-6571 para el análisis del biodiésel. . . . .	28
2.4. Especificaciones EN-14214 para el análisis del biodiésel. . . . .	29
3.1. Composición mineral de las hojas de <i>Moringa</i> secas y calcinadas, en porcentaje atómico. . . . .	40
3.2. Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya. . . . .	48
3.3. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel de soya. . . . .	49
4.1. Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya utilizado. . . . .	56
4.2. Análisis mineral de la cáscara de huevo y hojas de <i>M.oleífera</i> . . . . .	61

4.3. Área de superficie, volumen de poro total y tamaño de poro de las muestras. . . . .	65
4.4. Valores de basicidad de las muestras calcinadas y no calcinadas. . . .	67
4.5. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel de soya. . . . .	76
5.1. Área de superficie, volumen de poro, radio de poro y tamaño de cristalito de compuesto de CaO y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> recocido a diferentes temperaturas.	93
5.2. Determinación de la basicidad del catalizador CaO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a diferentes temperaturas. . . . .	94
5.3. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel sintetizado en comparación con los estándares ASTM y EN. . . . .	102

---

## Índice de figuras

---

2.1. Mecanismo de reacción del CaO durante la transesterificación. . . . .	25
3.1. Difractograma XRD del polvo de <i>Moringa</i> calcinado a 500°C durante 2 h. . . . .	38
3.2. Imágenes SEM de (a) polvo de hoja de <i>Moringa</i> y (b) ceniza de <i>Moringa</i> calcinada a 500°C durante 2 h. . . . .	39
3.3. El efecto de la relación molar metanol/aceite. Condiciones (dosis de catalizador = 6 wt.%, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min, metanol/aceite = 3:1–9:1). . . . .	41
3.4. Efecto de la temperatura de reacción en la producción de biodiésel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 55–70°C, tiempo de reacción = 120 min, peso del catalizador = 6 wt.%. . . . .	43

3.5. Efecto de la dosificación del catalizador de ceniza de <i>Moringa</i> en la producción de biodiesel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min).	44
3.6. Efecto de la dosificación del catalizador de ceniza de <i>Moringa</i> en la producción de biodiésel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, peso del catalizador = 6wt. %, tiempo de reacción = 60–120 min).	46
3.7. Prueba de reutilización de ceniza de <i>Moringa</i> . Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min).	47
4.1. Micrografías SEM de: a) mezcla de cáscara de huevo y hojas de <i>M.oleifera</i> sin calcinar, b) catalizador CaO/M 800 calcinado a 800°C, c) cáscara de huevo sin calcinar y d) hojas de <i>M.oleifera</i> sin calcinar.	60
4.2. Patrón XRD de la cáscara de huevo y las hojas de <i>M.oleifera</i> calcinadas a 800°C durante 3 h.	62
4.3. Difractogramas de; a) cáscara de huevo sin calcinar, b) cáscara de huevo calcinada a 800°C por 3 h, c) hojas de <i>M.oleifera</i> crudas sin calcinar y d) ceniza de hojas de <i>M.oleifera</i> calcinadas a 800°C por 3 h.	64
4.4. Espectros FTIR de: a) catalizador CaO/M 800, b) cáscara de huevo y c) hoja de <i>M.oleifera</i> .	66

4.5.	a) Efecto de la carga del catalizador (condiciones: metanol a relación molar de aceite - 3:1, temperatura de reacción - 55°C, tiempo de reacción - 120 min); b) Efecto de la proporción de metanol a aceite (condiciones: cantidad de catalizador = 2 wt. %, temperatura de reacción = 55°C, tiempo de reacción: 120 min); c) Efecto del tiempo de reacción (condiciones: proporción de metanol a aceite de 12:1, carga de catalizador de 2 wt. %, temperatura de reacción de 55°C); d) Efecto de la temperatura de reacción (condiciones: proporción de metanol a aceite de 12:1, carga de catalizador de 2 wt. %, tiempo de reacción: 78 min). . . . .	71
4.6.	Resultados de los estudios de reutilización del catalizador (condiciones: relación molar de metanol a aceite de 12:1, temperatura de reacción de 65°C, carga de catalizador de 2wt. % y tiempo de reacción de 78 min). . . . .	73
4.7.	El difractograma XRD y las imágenes SEM de los catalizadores reutilizados. a) Ca(OH) <sub>2</sub> en todos los materiales, b) catalizador CaO/M-800, c) residuo de cáscara de huevo y d) polvo de hoja de <i>M.oleifera</i> . . . .	75
5.1.	Patrones de difracción de rayos X de a) partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , b) Muestra de CaO de cáscara de huevo recocida a 900°C durante 5 horas y c) compuestos de CaO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (95 % en peso de CaO) recocidos a diferentes temperaturas (°C). . . . .	87
5.2.	Espectros Raman de partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , muestra CaO obtenida de la cáscara de huevo recocida a 900°C durante 5 horas, y de compuestos CaO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (95 % en peso de CaO) sin recocido (25°C) y recocido a diferentes temperaturas (200-1000°C). . . . .	88
5.3.	Espectros FTIR de partículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , muestra de CaO de cáscara de huevo recocida a 900°C durante 5 horas y compuestos de CaO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (95 % en peso de CaO) recocido a diferentes temperaturas (°C). . . .	90

5.4. Imágenes de FE-SEM de partículas $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , muestra de CaO de cáscara de huevo recocida a $900^\circ\text{C}$ durante 5 horas y compuestos de CaO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (95 % en peso de CaO) recocido a diferentes temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ).	92
5.5. Efecto de la temperatura de calcinación sobre el rendimiento del biodiésel. Condiciones de reacción: relación molar de metanol a aceite de soya de 6:1, carga de catalizador de 1 wt. %, temperatura de reacción de $65^\circ\text{C}$ y un tiempo de reacción de 90 min. . . . .	95
5.6. Efectos utilizados para la optimización de la producción de biodiesel de soya. a) Condiciones de reacción: temperatura de reacción $65^\circ\text{C}$ , relación molar metanol a aceite de soja 6:1, tiempo de reacción 90 min. b) Condiciones de reacción: 4 wt. % de carga de catalizador, una relación molar metanol a aceite de soya de 6:1 y un tiempo de reacción de 90 min. c) Condiciones de reacción: carga de catalizador de 4wt. %, temperatura de reacción de $65^\circ\text{C}$ y una relación molar de metanol a aceite de soja de 6:1 y d) Condiciones de reacción: temperatura $65^\circ\text{C}$ , una carga de catalizador de 4wt. % y un tiempo de reacción de 120 min.	98
5.7. Ciclos de reutilización y proceso de recuperación del catalizador CaO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . a) Efecto de la reutilización del catalizador en el rendimiento del biodiésel. Condiciones de reacción: temperatura $65^\circ\text{C}$ , una carga de catalizador de 4wt. %, relación molar de 12:1 y un tiempo de reacción de 120 min, b) reacción de transesterificación, c) Uso de un imán externo en la mezcla y d) recuperación completa del catalizador heterogéneo.	99
5.8. Difractogramas XRD del catalizador heterogéneo CaO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ desactivado. . . . .	101

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

La crisis del petróleo de los años 70 del siglo XX, comenzó a crear una conciencia mundial acerca de la necesidad de desarrollar fuentes alternativas y renovables de energía. En la actualidad, el incremento del precio del petróleo, ha confirmado esta necesidad. Se vislumbra que en los próximos años el uso del petróleo se vuelva impracticable por su alto costo. También, la utilización de combustibles fósiles, ha provocado un incremento en la concentración de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), lo que está causando un incremento en la temperatura del planeta, con consecuencias negativas a corto, mediano y largo plazo (Xie u. a., 2021; Gebremariam und Marchetti, 2018).

Frente a esta situación, han surgido nuevas fuentes alternativas de combustibles, que buscan satisfacer las demandas energéticas de los países. Entre los biocombustibles provenientes de fuentes renovables se encuentran el bioetanol, el biogás y el biodiésel, que son considerados de primera generación debido a las diferentes materias primas que se emplean para su producción. El biodiésel por lo general, se produce

a partir de aceite vegetal puro, grasa animal, sebo, aceite vegetal no comestible y aceite de cocina de desecho (Gebremariam und Marchetti, 2018).

El biodiésel está recibiendo atención internacional debido a sus propiedades de combustible y compatibilidad. Presenta propiedades como una mayor biodegradabilidad a diferencia de los combustibles fósiles, no tóxico, excelente lubricidad y esencialmente libre de azufre y aromáticos. Además, el biodiésel tiene el potencial de reducir el nivel de contaminantes y probables carcinógenos transferibles (Ambat u. a., 2018). La producción de biodiésel, se lleva a cabo principalmente a partir de la reacción de transesterificación, el cual es un proceso que implica la presencia de triglicéridos (aceites o grasas), alcoholes de cadena corta (metanol o etanol) en presencia de un catalizador, el cual puede ser homogéneo, enzimático o heterogéneo químico.

En la actualidad, la aplicación de catalizadores básicos heterogéneos ha ganado interés en la producción de biodiésel. Uno de los principales catalizadores básicos heterogéneos que está siendo estudiado es el óxido de calcio (CaO). El óxido de calcio puede obtenerse a partir de diferentes residuos naturales, agrícolas y agroindustriales, diversos estudios han producido catalizadores de CaO para la reacción de transesterificación a partir de numerosas materias primas no comestibles. Esta aplicación es un método prometedor, ya que puede producir un catalizador heterogéneo de base biológica altamente eficiente.

Para evaluar la calidad del biodiésel obtenido de la reacción de transesterificación, se han desarrollado estándares internacionales como son los métodos de la Sociedad Internacional para Pruebas y Materiales (ASTM-D6751) y el Comité Europeo de Normalización (EN-14214), las cuales ya se han establecido en EE.UU. y Europa, respectivamente. Limitando la cantidad de contaminantes en el combustible diésel y garantizando una alta calidad final del producto.

## 1.1. Planteamiento del problema

En la actualidad, se desarrollan y emplean diferentes tipos de catalizadores para la producción de biodiésel a partir de la reacción de transesterificación, que incluyen catalizadores homogéneos, catalizadores heterogéneos químicos y algunas enzimas. Hoy en día, los catalizadores homogéneos son ampliamente utilizados para la producción de biodiésel a nivel industrial, utilizando tanques o reactores de tanque agitado continuo a temperaturas que oscilan entre 60°C y 200°C. Sin embargo, existen algunas dificultades asociadas con el empleo de estos catalizadores homogéneos como son: altamente inflamables, tóxicos, higroscópicos, corrosivos por naturaleza, no pueden ser reutilizados y dificultad al separarlo del producto biodiésel. Además, el alcohol empleado en la reacción de transesterificación debe de ser anhídrido para evitar reacciones de saponificación.

Por otro lado, los catalizadores base homogéneos, como el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH), son altamente sensibles a la presencia de ácidos grasos libres (AGL) y al agua. Además, se forman jabones como resultado de una reacción secundaria de neutralización y saponificación. La formación de jabón en la reacción consume al catalizador y disminuye los rendimientos del éster e impedirá el proceso de separación y purificación del biodiésel.

Para ello, se emplean altas cantidades de disolventes y energía, que producirán grandes cantidades de aguas residuales que requieren de tecnologías de procesamiento adicional y un costo para su eliminación adecuada, ya que es bastante difícil eliminar los restos de K/Na que quedan en el biodiésel. Lo que hace que este tipo de catalizador no sea favorable para el medioambiente. Mientras tanto, los catalizadores ácidos homogéneos como el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ácido clorhídrico (HCl) y el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), son adecuados para las materias primas con alto contenido de ácido graso libre (FFA), capaces de catalizar tanto la transesterificación y reacciones de esterificación y no forman jabones como subproducto.

Sin embargo, presentan una serie de desventajas, el tiempo de reacción es lento de aproximadamente 400 veces más lento que el catalizador de base homogéneo,

convirtiéndose en el factor principal que retarda la aplicación de este tipo de catalizador a nivel industrial. Además, son altamente ácidos y corrosivos por naturaleza. La separación y purificación del catalizador y del biodiésel requiere de una serie de pasos, también se genera una gran cantidad de aguas residuales, lo que contribuye al aumento en el costo operativo. La recuperación y la regeneración del catalizador ácido homogéneo son difíciles, no factibles, requieren más pasos de procesamiento y son extremadamente costosos.

La reacción de transesterificación enzimática se considera el método más efectivo para la producción de biodiésel, sin embargo, el costo del catalizador es extremadamente alto y la velocidad de reacción es demasiado lenta. Por lo tanto, retarda su aplicación en la industria de este biocombustible alternativo. Aunado a esto, el costo de las materias primas, que representa alrededor del 88 % del costo total de la producción del biodiésel, lo convierten en un método poco rentable a nivel industrial. Es por ello, que se deben emplear nuevos catalizadores que contribuyan en la disminución de los costos en la producción del biodiésel como son los catalizadores heterogéneos verdes.

## 1.2. Justificación

Debido a las grandes desventajas en el uso de catalizadores homogéneos durante el proceso de la reacción de transesterificación, han motivado a los investigadores a realizar una intensa investigación sobre la aplicación de catalizadores heterogéneos verdes para la producción del biodiésel. La presencia del catalizador durante la reacción es necesaria para aumentar la velocidad de reacción y el rendimiento de la reacción de transesterificación para la producción del biodiésel. La efectividad de la conversión catalítica heterogénea depende del catalizador utilizado.

En general, los catalizadores heterogéneos químicos presentan más ventajas sobre los catalizadores homogéneos. Estas ventajas es que son más fáciles de manejar, pueden reutilizarse repetidamente con o sin regeneración, presentan una ligera pérdida en su actividad catalítica, se pueden separar fácilmente de la mezcla por filtración sim-

ple sin el uso de solventes, no requieren de un proceso de neutralización, su aplicación puede ser en modo discontinuo o continuo. Además, los catalizadores heterogéneos no se consumen ni se disuelven en la mezcla de reacción, por lo que se reduce el consumo del catalizador (mayor vida del catalizador) y el costo asociado en la producción de este biocombustible alternativo.

Sin embargo, una de las principales desventajas que presentan los catalizadores heterogéneos químicos, pueden llegar a generar un proceso de saponificación, esto es ocasionado principalmente por la presencia de humedad en el aceite. Una pequeña cantidad de humedad presente en el aceite podría iniciar un proceso de hidrólisis de los triglicéridos para formar nuevos ácidos grasos y di-glicéridos que llegan a formar una emulsificación estable y una saponificación, disminuyendo el rendimiento de producción del biodiésel. Otros inconvenientes que presentan los catalizadores heterogéneos químicos es que sufren de lixiviación lo que afecta en su capacidad catalítica, dando como resultado un bajo rendimiento de conversión del biodiésel en cada uno de los ciclos de transesterificación a los que son sometidos. Además, para lograr sintetizar un catalizador heterogéneo químico altamente activo en grandes cantidades es costoso, debido al constante cambio en el mercado que presentan los reactivos químicos que se emplean. También los catalizadores heterogéneos presentan un bajo número de sitios activos, microporosidad, alta toxicidad derivado de recursos no renovables y nocivos para el medio ambiente. Los procesos para su obtención son lentos, ya que están implicadas diversas reacciones, por lo que se requieren de esfuerzos especiales. Se debe tener máximo cuidado en su elaboración porque una alteración en sus propiedades físicas y químicas repercuten directamente en el rendimiento y la calidad del biodiésel.

Por otra parte, algunos investigadores han estado buscando nuevos nanomateriales a través del empleo de la biomasa como material de apoyo para la fabricación de catalizadores heterogéneos, denominados comúnmente de base biológica o “verdes” el cual es un término que hace referencia a un tipo de catalizador derivado de fuentes naturales como la biomasa. Dentro de estas materias primas se destacan el óxido de calcio (CaO), el cual puede ser obtenido, a partir de diferentes fuentes renovables por ejemplo; de plantas, vainas, corteza de árboles, etc. También, puede obtenerse

a partir de residuos de animales como son las cáscaras de los huevos de las aves y huesos de animales.

Además, el CaO es un material barato, altamente disponible, no corrosivo, fácil de manejar, de baja solubilidad y de alta basicidad que puede regenerarse y reutilizarse, alta estabilidad, de condiciones suaves durante la reacción catalítica; además es respetuoso con el medio ambiente. El futuro de los catalizadores heterogéneos derivados de la biomasa es brillante, como una alternativa a los catalizadores convencionales. Es por ello, que en el presente trabajo se busca desarrollar un biomaterial basado en CaO, a partir del residuo de la cáscara de huevo de gallina y de las hojas del árbol de *Moringa oleifera* para ser implementado en un proceso catalítico para la producción de biodiésel. Debido a sus múltiples propiedades fisicoquímicas que presentan y de su fácil obtención, además de ser materiales de bajo costo. También, se pretende brindar un nuevo valor agregado y uso práctico a estas materias primas. Haciendo que la producción de biodiésel sea más respetuoso con el medio ambiente y aún más rentable para la industria a largo plazo.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo general**

Síntesis y caracterización de un biomaterial de óxido de calcio a partir del residuo de la cáscara de huevo de gallina y de las hojas del árbol de *Moringa oleifera* como catalizadores heterogéneos para la reacción de transesterificación.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Caracterizar el residuo crudo de la cáscara de huevo de gallina y las hojas del árbol de *Moringa oleifera* como fuente de catalizador heterogéneo.
- Caracterizar el óxido de calcio activado del huevo de gallina y la ceniza de las hojas de *Moringa oleifera*.

- Evaluar el efecto del tiempo de reacción, temperatura de reacción, carga de catalizador, relación molar metanol a aceite, empleando el óxido de calcio del huevo de gallina y la ceniza de las hojas de *Moringa oleifera* a través del proceso de transesterificación para la producción del biodiésel.
- Desarrollar un catalizador heterogéneo de fácil recuperación a base de óxido de calcio.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas del biodiésel de acuerdo a los estándares internacionales de calidad ASTM,D-6751 y EN-14214.

---

### Aspectos generales en la producción de biodiésel

---

#### 2.1. Antecedentes

En un estudio, publicado en el año 2005 afirma que dentro de 20 años se producirá el pico del petróleo (De Oliveira und Coelho, 2017). mientras que los investigadores *Simmons y Deffeyes* consideran que el pico de la producción mundial de petróleo ocurrirá durante esta década y nunca volverá aumentar. Si bien no existe una fecha ni hora precisa en que se producirá el pico del petróleo, tal escenario requiere de la mayor atención posible, a pesar de la posibilidad de que existan nuevas reservas estas serán más raras, menos accesibles y tendrán mayores costos de perforación y prospección (De Oliveira und Coelho, 2017). Por lo tanto, es crucial encontrar fuentes de energía alternativas especialmente renovables para mitigar o resolver los problemas ambientales causados por el uso de combustibles fósiles, de modo que estas fuentes alternativas puedan reemplazar las fuentes tradicionales a medida que estas se agotan.

Una de estas alternativas renovables para minimizar este impacto, es el biodiésel. Los orígenes de la producción del biodiésel se remontan desde la década de 1900 en París, Francia, cuando se utilizó por primera vez aceite de cacahuete para alimentar uno de los motores diésel exhibidos en la Exposición Mundial de Paris. Esto se debió principalmente por el deseo del gobierno francés de suministrar a sus colonias tropicales una fuente alternativa de energía, según lo publicado en el libro *Die Entstehung des Dieselmotors* escrito por el inventor del motor diésel, el propio Rudolf Diesel (Knothe, 2010).

En 1912 Rudolf Diesel concluyó que el uso de aceite vegetal sería preferido en el futuro (Mohd Noor u. a., 2018). Desde la década de 1920 hasta 1940, se reportaron numerosos informes en la literatura acerca del empleo de aceites vegetales como fuente para la producción de biocombustibles para motores diésel, con el tema de abastecer a colonias tropicales de países europeos como una alternativa e independizarse de los combustibles fósiles. Otras publicaciones entre los años 1921 y 1927 describen la formación de combustibles de hidrocarburos en presencia de diversos materiales de tipo catalizador y de la destilación de jabones de ácidos grasos (Knothe, 2010).

Por otra parte, en 1930 durante la segunda guerra mundial China describió a los combustibles como sustitutos de emergencia para combustibles derivados del petróleo. Sin embargo, fue hasta 1937 por una patente belga otorgada a *Chavanne* que describe al combustible como ésteres etílicos de aceite de palma acercándose con la definición actual del concepto de biodiésel. En 1980 se dio a conocer la producción de biodiésel a partir del aceite de girasol (Knothe, 2010).

En la actualidad, el biodiésel puede ser obtenido por diversas materias primas (aceites vegetales, aceites no comestibles y grasas de animales) a través de una reacción de transesterificación. Durante esta reacción se emplean catalizadores homogéneos, enzimáticos o heterogéneos químicos, siendo estos últimos los de mayor interés en la actualidad ya que pueden emplearse materiales sintetizados a partir de productos químicos o de fuentes renovables. Además, pueden ser recuperados fácilmente.

Dentro de las principales fuentes renovables que pueden ser empleadas para el

desarrollo de catalizadores heterogéneos verdes se encuentran: las cáscaras de platano (Fan u. a., 2019), cáscaras de plátano maduro (Etim u. a., 2018), cáscaras de vaina de cacao (Olatundun u. a., 2020), cáscaras de tucuma (Mendonça u. a., 2019), cascarilla de arroz (Roschat u. a., 2016) y de fuentes ricas en óxido de calcio (CaO), a saber; conchas (Jairam u. a., 2012) y de residuos de cáscaras de huevo (Ayodeji u. a., 2018), (Mansir u. a., 2018), (Yaşar, 2019).

Por otro lado, el primer trabajo reportado acerca del empleo del CaO derivado de la cáscara de huevo de gallina la realizó *Ziku Wei et al.* (Wei u. a., 2009) en el año 2009. En el que propuso el empleo de la cáscara de huevo de gallina residual para la reacción de transesterificación. Su trabajo de investigación consistió, en evaluar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura, reutilización y la actividad del catalizador. Donde concluyeron, que el residuo de la cáscara de huevo como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel, proporciona una forma rentable y respetuosa con el medio ambiente. Reduciendo los costos de producción del biodiésel volviendolo rentable a mediano y largo plazo.

Mientras, *S. Niju et al.* (Niju u. a., 2014) en 2014, sometieron el residuo de la cáscara de huevo a un tratamiento de calcinación, hidratación y deshidratación para obtener CaO con una alta actividad catalítica y comparandolo con el CaO comercial. Su trabajo de investigación revelo que se puede alcanzar un rendimiento máximo del 94.52 % con el CaO sintetizado a partir del residuo de la cáscara de huevo. Mientras, el CaO comercial revelo tener una actividad catalítica del 67.57 %, empleando el aceite de cocina residual. En el caso de *Yie Hua Tan et al.* en año 2015 realizaron la caracterización del catalizador, comparación y evaluaron el rendimiento del catalizador de CaO derivado de la cáscara de huevo de avestruz y de la cáscara de huevo de gallina. En el cual comprobaron que catalizador de huevo de avestruz mostro un área superficial más alta, una basicidad más alta y un tamaño de partícula más pequeño (Tan u. a., 2015).

Por otra parte, en 2016 *Nurul et al.* (Lani u. a., 2017) propusieron sintetizar y caracterizar un catalizador híbrido heterogéneo mediante la cáscara de arroz y cáscara de huevo para la transesterificación a través del método de impregnación en húmedo. Concluyeron que el CaO soportado con silicio es más eficaz, en comparación

con CaO individual. Sin embargo, el rendimiento que alcanzaron fue del 87.5 % a las 2 h, pero este se vio afectado por las diferentes concentraciones de silicio. *Ngoya et al.* Tshizanga u. a. (2017) estudiaron la producción de biodiésel a partir de aceite vegetal residual de cocina (WVO), empleando como catalizador cáscaras de huevo con un tamaño de partícula de 75  $\mu\text{m}$ , con un diámetro de poro de 91.2 Å y un área superficial de 30.9  $\text{m}^2\text{g}$ . Reutilizaron el catalizador durante 10 ciclos sin pérdida aparente de actividad con un rendimiento del 91 %. Los experimentos los realizaron en un baño de agua a una temperatura de 65°C.

Durante los últimos años, se ha incrementado la cantidad de reportes del empleo del CaO a partir del residuo de la cáscara de huevo en forma directa o funcionalizada a través de diferentes métodos ya existentes en la literatura para la producción de biodiésel. Sin embargo, en la literatura no se encontraron reportes del empleo de las hojas de *Moringa oleifera* como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel. Por lo que asumimos que este es el primer trabajo de investigación en el que se emplean las hojas de *M. oleifera* como catalizador verde para la producción de biodiésel. Ambas materias primas se caracterizan por ser de fácil obtención y de bajo costo y amigables con el medio ambiente lo que podría representar una oportunidad de ser implementadas como catalizadores heterogéneos para la industria de biodiésel.

## 2.2. Biodiésel

El biodiésel es un combustible compuesto de ésteres monoalcalinos de ácidos grasos de cadenas largas, derivados de aceites vegetales o de grasas de animales (Morelos Gómez, 2016). En la actualidad, el biodiésel se acepta como un contribuyente válido para reducir la dependencia de los combustibles fósiles, ya sea por su uso como un extendedor o en la sustitución total del combustible fósil (diésel) (Dias u. a., 2012).

El biodiésel se produce por una reacción química, entre un aceite vegetal o una grasa animal con un alcohol de cadena corta, como el metanol, etanol o butanol en presencia de un catalizador, convirtiéndolo en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y glicerol, a este proceso se le denomina transesterificación

(Dias u. a., 2012), (Maceiras u. a., 2011).

Desde el punto de vista ambiental, el biodiésel incluye varios beneficios como la reducción de emisiones de monóxido de carbono (50 %), dióxido de carbono (78 %), y la disminución de las emisiones de partículas (PM) en suspensión e hidrocarburos (HC) proporcionalmente con su nivel de mezcla, no es tóxico, biodegradable, alto punto de inflamación, renovable y además reduce el consumo de los combustibles fósiles (Maceiras u. a., 2011), (Sheinbaum-Pardo u. a., 2013). Además, una mayor aplicación de biodiésel podría reducir la producción de contaminantes y carcinógenos transferibles (Ambat u. a., 2018).

Por otra parte, los beneficios de las emisiones de CO<sub>2</sub> del biodiésel son importantes porque, al igual que otros biocombustibles derivados de la biomasa, el dióxido de carbono liberado durante la combustión del combustible se compensa con el CO<sub>2</sub> capturado por las plantas a partir de las cuales se produce el biodiésel.

## 2.3. Materias primas

Los biocombustibles se derivan de fuentes renovables, los cuales pueden clasificarse en dos categorías principales, en biocombustibles primarios y secundarios. Las fuentes primarias utilizan materiales orgánicos no procesados directamente como combustible, mientras que las fuentes secundarias son los combustibles resultantes (por ejemplo, etanol, biodiésel y biogás, etc.) producidos a partir del procesamiento de diversas biomásas (Leong u. a., 2018).

Por otra parte, las materias primas para la producción de biodiésel se agrupan como biocombustibles de primera generación (G1), segunda generación (G2) y tercera generación (G3) (Shah u. a., 2018), esto en función de su disponibilidad y tipo de fuente (comestible, no comestible o de desecho) (Ambat u. a., 2018). Las materias primas de primera generación son los aceites de soya, colza, girasol y el aceite de palma. Los cuales están compuestos principalmente por triglicéridos y di-glicéridos como constituyentes principales y mono-glicéridos como una pequeña fracción. La producción de biodiésel a partir de los aceites antes mencionados es fácil, ya que se

obtienen mediante el simple prensado de la biomasa (Shah u. a., 2018).

La segunda generación usualmente procesa materias primas no comestibles que incluyen aceite de *Jatropha curcas*, ricino, aceites de cocina (reciclado), aceite de salmón, semillas de tabaco, aceite de jojoba, grasas de restaurantes, grasas animales, sebo de res y manteca de cerdo (Ma u. a., 2018), (Ambat u. a., 2018), (Shah u. a., 2018).

Estas materias primas son ventajosas porque pueden contrarrestar los problemas de comida versus combustibles presentes en los biocombustibles de primera generación. Por otra parte, las exploraciones de varios microorganismos oleaginosos (microalgas, bacterias, levaduras y hongos) han dado lugar al surgimiento de biocombustibles de tercera generación (Leong u. a., 2018).

## 2.4. Técnicas de producción

La composición de ácidos grasos de cualquier fuente de biodiésel es un parámetro muy importante, que ayuda a seleccionar el método más eficiente para la producción de biodiésel. La composición de los ácidos grasos depende principalmente del tipo y la calidad de la fuente y también de la condición geográfica en que crece la planta (Mahmudul u. a., 2017). Existen cuatro formas tradicionales de hacer biodiésel, uso directo y mezcla (dilución), microemulsificación, craqueo térmico (pirólisis) y la transesterificación (Mahmudul u. a., 2017), (Ma und Hanna, 1999). La pirólisis es el proceso en el cual una sustancia se convierte en otra sustancia por calor en la presencia de un catalizador (Mahmudul u. a., 2017).

Mientras que, la dilución es el proceso en el cual los aceites vegetales se mezclan con el combustible diesel para reducir la viscosidad y para ser utilizados en el motor. La microemulsificación es la formación de microemulsiones, que es la solución potencial para resolver el problema de mayor viscosidad de los aceites vegetales (Mahmudul u. a., 2017).

Sin embargo, el método más utilizado a nivel mundial para la producción de bio-

diésel es la reacción de transesterificación, también denominada alcoholización. La cual consiste en una serie de reacciones de equilibrio consecutivas y reversibles, que procede bien en presencia de un catalizador ácido o básico, donde los triglicéridos (TG) reaccionan con un alcohol de uso común, metanol (MEOH) o etanol (ETOH), convirtiéndose en di-glicéridos (DG) y mono-glicéridos (MG) para producir biodiésel, que también se conoce como éster metílico de ácidos grasos (FAME), y finalmente liberan glicerol (GLY) (Mahmudul u. a., 2017), (Oh u. a., 2012). Aparte de la simplicidad que suele presentar la reacción de transesterificación. Otra de sus características es que puede reducir la viscosidad de la materia prima/aceites vegetales a un nivel cercano al de los combustibles convencionales (Mumtaz u. a., 2017).

La reacción de transesterificación típica de los triglicéridos (TG) en presencia de un alcohol (metanol) para producir tanto FAME como glicerol se produce en tres etapas consecutivas y reversibles. En la primera etapa, se obtienen 1 mol de éster metílico y 1 mol de di-glicérido (DG) a partir de un mol inicial de TG. En la segunda etapa, se producen 1 mol de monoglicérido (MG) y un nuevo mol de éster metílico a partir del mol de DG formado en la primera etapa. En la etapa final, el mol de MG de la segunda etapa produce un nuevo mol de éster metílico y 1 mol de glicerol (Andreo-Martínez u. a., 2018).

Durante esta reacción de equilibrio, se requieren de grandes cantidades de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción hacia adelante para producir más ésteres de metilo como producto deseado. Ya que la relación estequiometría de alcohol a aceite, es de tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido, para cambiar el equilibrio y así favorecer la formación de ésteres metílicos, pero esta relación varía en diferentes sistemas. Aunque el metanol y el etanol se usan con mayor frecuencia, el etanol es el alcohol preferido, ya que puede derivarse de productos agrícolas y es renovable y biológicamente menos perjudicial para el medio ambiente.

Sin embargo, el etanol presenta una desventaja, ya que forma un azeótropo con agua, por lo que es costoso purificar el etanol durante la recuperación. También, el rendimiento de ésteres etílicos de ácidos grasos es menor en comparación con los ésteres metílicos, y la separación de glicerol es la principal limitación en el proceso de etanolisis. Sin embargo, el metanol se utiliza principalmente debido a su bajo costo

y sus ventajas físicas y químicas (Ezekannagha u. a., 2017), (Baskar und Aiswarya, 2016), (Aransiola u. a., 2014).

Además, el metanol y el etanol se usan generalmente a una temperatura cercana o inferior a sus puntos de ebullición, a excepción de la transesterificación catalizada por ácido bajo presión y la ultrasonificación (Aransiola u. a., 2014). Desafortunadamente, todos los alcoholes inferiores son higroscópicos y son capaces de adsorber agua del aire (Ezekannagha u. a., 2017). Sin embargo, se ha demostrado que el alcohol supercrítico, puede esterificar los ácidos grasos libres y transesterificar los triglicéridos de manera simultánea, prácticamente sin sensibilidad al contenido de agua (Georgogianni u. a., 2009).

La presencia de un catalizador durante la reacción de transesterificación, es aumentar la velocidad de la reacción, por lo que el rendimiento del producto también aumenta (Baskar und Aiswarya, 2016). Una característica importante para identificar la reacción de transesterificación, es a través del catalizador, si este permanece en la misma fase (líquida) que la de los reactivos durante la transesterificación, es una transesterificación catalítica homogénea. Por otro lado, si el catalizador permanece en una fase diferente (es decir, líquido, sólido, inmiscible o gaseoso) a la de los reactivos, el proceso se denomina transesterificación catalítica heterogénea (Chouhan und Sarma, 2011).

## **2.5. Factores que influyen en la reacción de transesterificación**

Existen dos formas en las que se puede llevar a cabo la reacción de transesterificación: catalítica y no catalítica. Sin embargo, La reacción catalítica enfrenta grandes problemas. Uno de los más sobresalientes, es que los procesos consumen mucho tiempo y necesitan la separación del aceite, el alcohol, el catalizador y la mezcla de impurezas saponificadas del biodiésel. En caso contrario, la reacción no catalítica, la purificación del biodiésel es mucho más sencilla, ya que no requiere catalizador

durante el proceso de transesterificación supercrítica, lo que evita que se produzca la formación de jabón o la saponificación. El problema de esta catálisis es el alcohol supercrítico, debido a que se requieren altas temperaturas y presiones que resultan en el alto costo del aparato (Baskar u. a., 2019).

Por otra parte, durante la reacción de transesterificación influyen otros parámetros que podrían afectar la calidad y el rendimiento final del biodiésel. Estos parámetros son peculiares de la transesterificación de triglicéridos en general (Ezekannagha u. a., 2017). Dentro de las variables más relevantes son: contenido de ácido graso libre (FFA) y agua en el aceite, temperatura de reacción, relación molar de alcohol a aceite, tipo de catalizador, tipo/estructura química del alcohol, cantidad/concentración de catalizador, uso de co-solventes, tiempo de reacción e intensidad de mezclado (rpm), contenido de aceite de las materias primas (Ezekannagha u. a., 2017), (Benjumea H. u. a., 2004).

Si durante la transesterificación se utilizan catalizadores heterogéneos de tipo enzimático se deben de considerar otras variables tales como: tipo de solvente, pH del medio reactante, microorganismos que genera la enzima, vida útil de la enzima y el estado libre o inmovilizado de la enzima. A pesar de ello, el corto tiempo de reacción y el alto rendimiento del biodiésel que se obtienen, son ventajas de la transesterificación enzimática (Choi u. a., 2018).

## **2.6. Catálisis**

### **2.6.1. Catálisis heterogénea**

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son conocidos por ser sólidos y las reacciones catalizadas normalmente ocurren en la superficie, en comparación con los catalizadores homogéneos clásicos (Mardhiah u. a., 2017), (Baskar und Aiswarya, 2016).

En la catálisis heterogénea, se debe considerar un buen número de factores de-

pendiendo de si el catalizador es un ácido o base sólida. Los factores incluyen la temperatura de transesterificación, la cantidad de catalizador, el tiempo de reacción en la corriente, el grado de mezcla o agitación, el contenido de alcohol/aceite y el índice de pureza de la materia prima (Mardhiah u. a., 2017). El catalizador heterogéneo convierte los triglicéridos en biodiésel lentamente, pero produce biodiésel de una manera económica y muy factible debido a la capacidad de reutilización del catalizador para procesos como lote y continuo (Singh u. a., 2020).

En la literatura existe un gran número de catalizadores heterogéneos, como óxidos y derivados de metales alcalinos, óxidos y derivados de metales alcalinotérreos, óxidos y derivados de metales de transición, óxidos y derivados de metales mixtos, resinas de intercambio iónico tipo catalizador heterogéneo ácido, óxidos sulfatados como catalizador, ácido heterogéneo, catalizadores heterogéneos basados en carbono, base de grupo de boro catalizador heterogéneo, catalizadores heterogéneos basados en material de desecho, catalizador heterogéneo basado en enzimas. Sin embargo, diversos autores enfatizan la actividad catalítica, la selectividad, la carga del catalizador, la reutilización del catalizador, a fin de seleccionar un catalizador adecuado para aplicaciones industriales (Singh u. a., 2020).

### **2.6.2. Catálisis heterogénea básica sólida**

Un catalizador básico en forma heterogénea pretende superar las limitaciones asociadas con el uso de un catalizador base homogéneo, incluida la saponificación que dificulta la separación del glicerol de la capa de éster metílico. También muestra una alta actividad catalítica en el proceso de transesterificación en condiciones suaves (Mardhiah u. a., 2017).

Los catalizadores de base sólida heterogéneos presentan una mayor actividad en las reacciones de transesterificación, por lo que son más adecuados para aceites vegetales con bajo contenido de FFA. El mecanismo de reacción en la conversión de ácidos grasos en ésteres alquílicos es el mismo que el de la reacción llevada a cabo con catalizadores básicos homogéneos (Ullah u. a., 2016). Además, este tipo de catalizadores son ampliamente preferidos debido a su actividad y a sus sitios básicos

fuertes (Baskar und Aiswarya, 2016).

Por otra parte, los catalizadores sólidos heterogéneos están ganando más interés entre los productores de biodiésel a escala industrial, debido a los siguientes atributos: (I) el catalizador puede reciclarse (reutilizarse), (II) no hay o una cantidad muy pequeña de agua residual producida durante el proceso y (III) la separación de biodiésel del glicerol es mucho más fácil, debido a que el metanol o el etanol no se mezclan con el catalizador heterogéneo sólido (Singh u. a., 2020).

Algunos de los catalizadores básicos heterogéneos comúnmente utilizados son: catalizador de hidrotalcita  $\text{HTiO}_2$ , óxido mixto Ca y Zn, catalizadores de CaO y MgO soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxidos de metales alcalinotérreos, KF/Ca-Al, zeolitas básicas, alúmina cargada con metal alcalino, carbonatos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, metales alcalinos carbonatos, óxidos mistos y muchos otros compuestos con altas propiedades básicas (Singh u. a., 2020), (Galadima und Muraza, 2014), (Ullah u. a., 2016).

### **2.6.3. Catálisis heterogénea ácida sólida**

Estos catalizadores se han establecido como alternativas favorables a los catalizadores utilizados comercialmente para la producción de biodiésel. Los catalizadores de ácidos sólidos, tanto del tipo Bronsted (como los que contienen ácido sulfónico) como del tipo Lewis (como los óxidos sulfatados mixtos) que combinan las ventajas de los catalizadores base heterogéneos y los ácidos minerales (Mansir u. a., 2017).

Las ventajas que presentan, esta clase particular de catalizadores (catalizadores ácidos sólidos) (I) son insensibles al contenido de FFA, (II) la esterificación y la transesterificación ocurren simultáneamente, (III) eliminan la etapa de lavado del biodiésel, (IV) la fácil separación del catalizador del medio de reacción, lo que resulta en un menor nivel de contaminación del producto, (V) una fácil regeneración y reciclado del catalizador y (VI) reduce el problema de corrosión, incluso con la presencia de especies ácidas (Singh u. a., 2020).

Estudios recientes, han confirmado que el proceso catalizado por ácido hete-

rogéneo reduce de manera efectiva los ácidos grasos libres (AGL), en el aceite no comestible (Mardhiah u. a., 2017).

Sin embargo, la actividad de los catalizadores ácidos sólidos es altamente dependiente de la temperatura durante la reacción de transesterificación. Normalmente, son menos activos a una temperatura más baja, y para obtener tasas de conversión más altas, se necesita una temperatura de reacción superior a 170°C (Ullah u. a., 2016). Los ácidos sólidos están constituidos principalmente por materiales de zeolita, heteropoliácidos, óxidos puros o modificados de metales de transición como circonio y molibdeno, catalizadores de sílice y alúmina (Galadima und Muraza, 2014).

## 2.7. Óxido de calcio (CaO)

El óxido de calcio (CaO) no se produce naturalmente, está hecho por la descomposición térmica de minerales como la piedra caliza y la calcita o de fuentes naturales como, cáscaras de huevo de gallina, cáscara de molusco, cáscara de cangrejo de fango, cascara de ostra, cáscara de mejillón y cáscara de caracol manzana, que contienen carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), entre otros (Tshizanga u. a., 2017), (Marinković u. a., 2016).

La calcinación de  $\text{CaCO}_3$  se logra empleando altas temperaturas de 500-600 °C, este se descompondrá en CaO y liberará una molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que deja la cal viva. Sin embargo, el uso de una temperatura superior a 700°C a presión atmosférica conduce a una descomposición completa de  $\text{CaCO}_3$  aumentando su rendimiento.

Sin embargo, la velocidad de calentamiento afecta significativamente la temperatura de formación del CaO. Por otra parte, la cal viva no es estable y reaccionará espontáneamente con el  $\text{CO}_2$  y el agua del aire para formar  $\text{CaCO}_3$  e hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Las principales propiedades físicoquímicas del CaO se muestran en la Tabla 2.1.

Químicamente, el CaO es un óxido alcalinotérreo con la estructura cristalina

iónica (Marinković u. a., 2016). Además, el CaO es un anhídrido básico, lo que lo hace tener una buena actividad catalítica y pueda reaccionar fácilmente con el agua (Tshizanga u. a., 2017). También, tiene una cinética de absorción rápida, al igual que su alta capacidad de absorción, que lo hace ser idóneo para otras aplicaciones como la captura del CO<sub>2</sub> (Hu u. a., 2020). El método que suele emplearse para llevar a cabo dicha medición de la fuerza básica y la basicidad, es a través de los indicadores de Hammett.

De acuerdo con la teoría de Lewis, debido a su pequeña electronegatividad (escala de 1.00-Pauling), el catión de calcio es un ácido muy débil. Por lo tanto, el anión de oxígeno conjugado muestra una propiedad básica fuerte, el papel catalítico de un sitio básico generado en la superficie de las partículas de CaO es abstraer un protón de la materia orgánica, iniciando así la reacción catalizada por la base. Además, se encontró que la basicidad del CaO era de 0.57 mmoles g<sup>-1</sup> a través del método de titulación, en la calcinación en aire, aunque esta puede variar con un mínimo de 9.8 < H < 12.2, mientras que para el CaO comercial desactivado es de 15.0 < H < < 18.4, para el CaO que probablemente estuvo en contacto con el aire, hasta > 26.5 (Tshizanga u. a., 2017).

Tabla 2.1: Propiedades fisicoquímicas del óxido de calcio (CaO).

<b>Propiedades</b>	<b>Descripción</b>
Nombre químico	Óxido de calcio
Fórmula química	CaO
Nombre común	Cal, Cal viva, Cal caustica, Calx, Cal quemada y Cal apagada
Masa molar (g/mol)	56.0774
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.34
Olor	Inodoro
Punto de fusión (K)	2886
Punto de ebullición (K)	3123
Calor de formación (KJ/mol)	635.55
Calor de hidratación (KJ/mol)	63.18
<b>Solubilidad en alcoholes</b>	
Metanol (mg CaO/mL)	0.1-0.2 (298 K), 0.03-0.04 (333 K) reacción exotérmica
Glicerol (mg CaO /mL)	1.6 (0.5 h de contacto, 298 K), 5.7 (2 h de contacto, 298 K)
Glicerol + metanol (mg CaO/mL)	1 (333 K)
Solubilidad en biodiésel + metanol+ glicerol (mg mg / mL de fase de alcohol)	0.4 (298 K), 0.6 (333 K)

## 2.8. *Moringa oleífera*

El árbol perenne de *Moringa oleífera* es perteneciente a la familia de las *Moringaceae*. La *M.oleífera* es originaria de las regiones subhimalayas de la India y Pakistán; sin embargo, en los últimos años se ha propagado alrededor del mundo, encontrándose principalmente en regiones tropicales y subtropicales que presentan

un clima cálido, húmedo y seco (Ramarao u. a., 2022), (Abd El-Hack u. a., 2022).

Este arbusto se caracteriza por crecer bien en una amplia variedad de suelos, como son los suelos franco arenoso y suelos arcillosos ligeramente alcalinos, por su buena capacidad de drenaje. Se ha observado, que crece mejor en altitudes de 0 a 1800 m sobre el nivel del mar, con una precipitación anual de 500 a 1500 mm y una temperatura de alrededor de 25 a 35°C (Gopalakrishnan u. a., 2016).

Por otra parte, este árbol se caracteriza por presentar altos rendimientos de biomasa de 4.2 a 8.3 toneladas métricas /ha. (Abd El-Hack u. a., 2022). Las hojas que produce el árbol de *M.oleífera*, son ricas en varios minerales como calcio, potasio, zinc, magnesio, hierro y cobre. Incluyendo vitaminas tales como el betacaroteno de la vitamina A, vitamina B como el ácido fólico, piridoxina y ácido nicotínico, vitamina C, D y E. También, están presentes algunos fitoquímicos como taninos, esteroides, terpenoides, flavonoides, saponinas, antraquinonas, alcaloides y azúcares reductores (Gopalakrishnan u. a., 2016).

Sin embargo, la composición mineral y fitoquímica de las hojas de *M.oleífera* están fuertemente influenciadas por el tipo de suelo de los lugares donde se encuentra plantado el árbol y el empleo de fertilizantes cuando se aplican solos o en combinación con otros, dando como resultado final variaciones en la concentración mineral y fitoquímica de las hojas. Otros factores a tomar en cuenta y que juegan un papel importante en la composición mineral del árbol son; la densidad de siembra, recurso hídrico (riego) y frecuencia de cosecha (Abd El-Hack u. a., 2022). Para preservar la calidad y las propiedades estructurales, composición mineral y fitoquímica de las hojas de *M.oleífera*, estas suelen someterse a un proceso de secado a 60°C a través de un sistema de secado de aire convectivo, superior a esta temperatura de secado (>70°C) suelen degradarse las propiedades anteriormente mencionadas (Ramarao u. a., 2022). En la Tabla 2.2 se muestran las composiciones de nutrientes de las hojas frescas, secas, polvo de hojas, semillas y vainas del árbol de *M.oleífera* (Gopalakrishnan u. a., 2016).

Tabla 2.2: Composición nutricional de las diferentes partes del árbol de *M.oleífera*.

Nutrientes	Hojas frescas	Hojas secas	Polvo de hojas	Semilla	Vainas
Calorías (cal)	92	329	205		26
Proteína (g)	6.7	29.4	27.1	35.97	2.5
Grasa (g)	1.7	5.2	2.3	38.67	0.1
Carbohidrato (g)	12.5	41.2	38.2	8.67	3.7
Fibra (g)	0.9	12.5	19.2	2.87	4.8
Vitamina B1 (mg)	0.06	2.02	2.64	0.05	0.05
Vitamina B2 (mg)	0.05	21.3	20.5	0.06	0.07
Vitamina B3 (mg)	0.8	7.6	8.2	0.2	0.2
Vitamina C (mg)	220	15.8	17.3	4.5	120
Vitamina E (mg)	448	10.8	113	751.67	
Calcio (mg)	440	2185	2003	45	30
Magnesio (mg)	42	448	368	635	24
Fósforo (mg)	70	252	204	75	110
Potasio (mg)	259	1236	1324		259
Cobre (mg)	0.07	0.49	0.57	5.20	3.1
Hierro (mg)	0.85	25.6	28.2		5.3
Azufre (mg)			870	0.05	137

## 2.9. Mecanismo de reacción del CaO en la producción de biodiésel

El mecanismo principal de la catálisis heterogénea sigue principios similares a los de la catálisis homogénea (Marinković u. a., 2016). En la catálisis heterogénea, la adsorción de reactivos y la desorción de productos tienen lugar en la superficie de un catalizador de base sólido.

El CaO es uno de los óxidos de metales alcalinotérreos que se forma a partir de cristales iónicos y la acidez de Lewis (escala 1,00-Pauling) del catión metálico es muy débil debido a su baja electronegatividad. El anión oxígeno se encuentra en la superficie del catalizador. Por ello, el anión de oxígeno conjugado muestra la propiedad básica fuerte. Para llevar a cabo la reacción de transesterificación catalizada por este óxido para la producción de biodiésel, consta de una serie de reacciones que se describen a continuación:

Primeramente, los encargados de llevar a cabo el inicio de la reacción de transesterificación son los sitios básicos presentes en la superficie del catalizador de CaO, los cuales tienen la principal función de llevar a cabo el ataque de un ion metóxido ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ), unido a la superficie del catalizador protonado ( $\text{H}^+$ ), al carbono carbonilo de la molécula de triglicérido para formar un intermedio tetraédrico ( $\text{R-COO-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O}^-$ ). (Marinković u. a., 2016), (eljka u. a., 2016), (Kant Bhatia u. a., 2021), (Syazwani u. a., 2017).

A medida que avanza la reacción se lleva a cabo en el intermedio tetraédrico inestable, el cual se reordena y posteriormente se descompone para formar un anión diglicérido de calcio, seguido de su efecto catalítico. El CaO reacciona con el glicerol y forma di glicérido de calcio (eljka u. a., 2016), (Dadamouny u. a., 2016). Los dos grupos OH adyacentes en el digliceróxido de calcio son favorables para extraer protones del metanol. Esto es importante, ya que hace que los triglicéridos accedan más fácilmente al anión metóxido que funciona como un sitio básico y con ello lograr obtener como producto un éster metílico de ácido graso (Sirisomboonchai u. a., 2015), (Kant Bhatia u. a., 2021). Cabe mencionar, que el digliceróxido de calcio, un

compuesto formado por la reacción entre el óxido de calcio y el glicerol, también ha sido reconocido como un catalizador (Boey u. a., 2011).

Posteriormente, el anión diglicérido se llega a estabilizar a través de la ayuda de un protón que se encuentra en la superficie del catalizador, para llegar a formar nuevamente un diglicérido y al mismo tiempo el sitio activo que se encuentra en la superficie del catalizador se regenera (eljka u. a., 2016), (Dadamouny u. a., 2016). Luego, el anión metóxido ataca a otro átomo de carbono del carbonilo en el diglicérido, logrando formar otro, por un mol de éster metílico y mono glicérido y la regeneración del CaO (Kant Bhatia u. a., 2021).

Finalmente, estas reacciones consecutivas se repiten hasta que los tres centros carbonilo del triglicérido hayan sido atacados por los iones de metóxido y llegar a formar como subproducto un mol de glicerol y tres moles de ésteres metílicos acelerando aún más la reacción de transestrificación (eljka u. a., 2016), (Dadamouny u. a., 2016). En la Figura 2.1. se muestra el mecanismo de transesterificación utilizando CaO como catalizador (Nuni Widiarti, 2019).

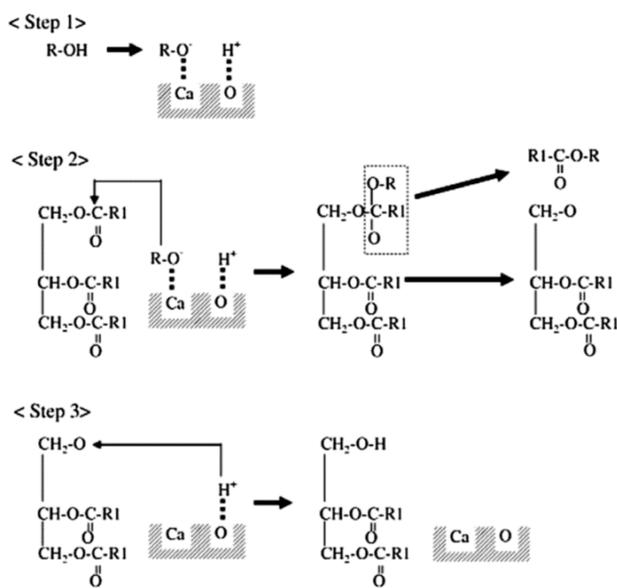


Figura 2.1: Mecanismo de reacción del CaO durante la transesterificación.

## 2.10. Caracterización del biodiésel

En la actualidad, existen diferentes métodos analíticos para el seguimiento, caracterización y composición de la calidad del biodiésel producido. Los análisis cromatográficos y espectroscópicos son los métodos más utilizados en las reacciones de transesterificación (Mumtaz u. a., 2017), los cuales se enlistan a continuación:

*Métodos cromatográficos:*

- Cromatografía en capa fina equipada con detector de ionización de llama (TLC-FID).
- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).
- Cromatografía de gases que utiliza detecciones de espectrometría de masas y ionización de llama (GC-FID y GCeMS).
- Cromatografía de permeación en gel (GPC).

*Métodos espectroscópicos:*

- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN).

Mientras tanto, la calidad del biodiésel se atribuye a muchos factores tales como las características y calidad de la materia prima. Por ejemplo, la composición de ácidos grasos del aceite o grasa parental, el proceso de producción y los parámetros posteriores al tratamiento, así como las condiciones de manipulación y almacenamiento (Hajjari u. a., 2017).

El biodiésel generalmente se caracteriza por análisis cromatográfico o espectroscópico. Además, puede emplearse el análisis cualitativo más simple del biodiésel, se puede llevar a cabo utilizando cromatografía en capa fina. Este fue el método

inicial para analizar ésteres de ácidos grasos, como mono-, di- y triglicéridos. Sus limitaciones incluyen baja precisión y sensibilidad a la humedad (Ambat u. a., 2018).

Las aplicaciones comerciales del biodiésel dependen en gran medida de la calidad del combustible, según lo determinen los protocolos estándar (Luna u. a., 2016). El análisis de calidad del biodiésel, se puede evaluar con la ayuda de diversos estándares que se basan en las propiedades fisicoquímicas del mismo. Existen varias normas para el biodiésel, como son ASTM D6751 y EN14214, que se muestran en las Tablas 2.3 y 2.4, respectivamente (Hajjari u. a., 2017).

La estandarización del biodiésel también resulta ser un desafío. Debido a que la mayoría de los métodos de prueba estándar recomendados para el biodiésel también son los mismos que para el combustible diesel. Los cuales se basan principalmente en las especificaciones existentes del diesel derivado del petróleo, excepto por la composición química del biodiésel que es diferente a la del diesel fósil. Por lo que resulta fundamental modificar los estándares del biodiésel y establecer los métodos de análisis que deben ser exclusivos para el biodiésel.

Por otra parte, las principales propiedades que se le determinan al biodiésel son: la densidad, la viscosidad, el punto de inflamación, el poder calorífico, el punto de enturbiamiento, la estabilidad a la oxidación y el índice de cetano. Estas propiedades pueden verse afectadas por sus componentes, el tamaño de la cadena y el grado de insaturación. El ajuste de la composición del éster de ácido graso produce combustible con propiedades mejoradas (Mahmudul u. a., 2017), (Ambat u. a., 2018).

Otros parámetros empleados como indicadores de la calidad del biodiésel son el número de cetano, la estabilidad de la oxidación y el valor del yodo (IV). Además, el punto de obturación del filtro en frío (CFPP) que indica la temperatura a la que un combustible provoca un tapón en el filtro debido a su cristalización o gelificación (Mancini u. a., 2019).

Tabla 2.3: Especificaciones ASTM D-6571 para el análisis del biodiésel.

<b>Propiedades</b>	<b>ASTM D-6751</b>	
	<b>Limite</b>	<b>Método</b>
Densidad a 15 °C	870-890 Kg/m <sup>3</sup>	ASTM D-4052-91
Punto de inflamabilidad	130 °C minimo	ASTM D-93
Viscosidad a 40 °C	1.9 - 6.0 mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445
Ceniza sulfatada	0.20 % m/m máximo	ASTM D-874
Punto de nube	Informar al cliente	ASTM D-2500
Corrosión de la tira de cobre	Clase 3 máximo	ASTM D-130
Número de cetano	47 mínimo	ASTM D-613
Contenido de agua y sedimento	0.050 % v máximo	ASTM D-2709
Número de ácido	0.50 mg KOH / g máximo	ASTM D-664
Glicerina libre	0.02 % (m/m) máximo	ASTM D-6584
Glicerina total	0.24 % (m/m) máximo	ASTM D-6548
Contenido de metanol	0.20 % (m /m) máximo	EN -14110
Fósforo	10 mg /kg máximo	ASTM D-4951
Temperatura de destilación	360 °C	ASTM D-1160
Sodio y potasio	5.00 ppm máximo	EN-14538
Estabilidad a la oxidación	3 h minimo	EN ISO 14112
Residuo de carbono	0.05 % en peso máximo	ASTM D-4330
Calcio y Magnesio	5 ppm máximo	EN- 14538

Tabla 2.4: Especificaciones EN-14214 para el análisis del biodiésel.

<b>Propiedades</b>	<b>EN-14214</b>	
	<b>Limite</b>	<b>Método</b>
Densidad a 15°C	860-900 Kg/m <sup>3</sup>	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Punto de inflamabilidad	101°C mínimo	EN ISO 3679
Viscosidad a 40°C	3.5-5.0 mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3140
Ceniza sulfatada	0.02 % m/m máximo	EN ISO 3987
Punto de nube	Basado en especificaciones nacionales	EN ISO 23015
Corrosión de la tira de cobre	Calificación de clase 1	EN ISO 2160
Contenido de agua y sedimento	500 mg /kg máximo	EN ISO 12937
Número de cetano	51 mínimo	EN ISO 5165
Número de ácido	0.50 mg de KOH /g máximo	EN 14104
Glicerina libre	0.02 % m/m máximo	EN 1405/14016
Glicerina total	0.25 % m/m	EN 14105
Contenido de metanol	0.20 % m/m máximo	EN 14110
Fósforo	10.0 mg/Kg máximo	EN 14107
Temperatura de destilación		
Sodio y potasio	5.00 mg /Kg máximo	EN 14108 EN 14109
Estabilidad a la oxidación	6 h mínimo	EN ISO 14112
Residuo de carbono	0.30 % m/m máximo	EN ISO 10370
Calcio y magnesio	5 ppm máximo	EN 14538
Número de yodo	120 g / 100 g máximo	EN 14111

---

### Preparación de un catalizador heterogéneo a partir de hojas de *M. oleifera* como precursor sostenible para la producción de biodiésel

---

#### 3.1. Resumen

La síntesis de biodiésel requiere tanto la diversificación de materias primas como precursores de catalizadores heterogéneos sostenibles para impactar su viabilidad. Este estudio se centra en el desarrollo de un catalizador heterogéneo a partir de hojas de *M. oleifera* como precursor sostenible para la producción de biodiésel. El catalizador se preparó por calcinación fácil a 500°C durante 2 h y se usó directamente en la reacción de transesterificación con aceite y metanol para sintetizar biodiésel. Las propiedades estructurales del catalizador, la morfología de la superficie y los componentes minerales se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de

rayos X (EDS). Los resultados muestran que los minerales de carbonato inorgánico de dolomita, calcita y  $(K_2Ca(CO_3)_2)$  se obtuvieron después de la calcinación y estos minerales promovieron la reacción de transesterificación. Por lo tanto, en condiciones de reacción de una relación molar de metanol/aceite de 6:1, 120 min, 65°C y una dosificación de catalizador del 6 % en peso, se observó un rendimiento de FAME del 86.7 %. En consecuencia, la investigación de la norma ASTM para evaluación de calidad indica que el biodiésel sintetizado cumple con la especificación para biodiésel comercial. El catalizador se pudo reutilizar en tres ciclos del experimento.

### 3.2. Abstract

Biodiésel synthesis requires both feedstock diversification and sustainable heterogeneous catalyst precursors to impact its viability. This study is focused on the development of a heterogeneous catalyst from *M. oleifera* leaves as a sustainable precursor for biodiésel production. The catalyst was prepared by facile calcination at 500°C for 2 h and used directly in transesterification reaction with oil and methanol to synthesize biodiesel. The catalyst structural properties, surface morphology, and mineral constituents were determined by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectrometry of X-rays (EDS). The results show that inorganic carbonate minerals of dolomite, calcite, and  $(K_2Ca(CO_3)_2)$  were obtained after calcination and these minerals promoted the transesterification reaction. Hence, under reaction conditions of 6:1 methanol/oil molar ratio, 120 min, 65°C, and 6 wt. % catalyst dosage, 86.7% FAME yield was observed. Consequently, the investigation of the ASTM standard for quality assessment indicates that the synthesized biodiésel meets the specification for commercial biodiésel. The catalyst could be reused in three cycles of the experiment.

### 3.3. Introducción

El biodiésel se produce por la reacción de transesterificación utilizando aceites vegetales o grasas animales y alcohol. La reacción es reversible y generalmente se requiere un exceso de alcohol para cambiar la dirección del equilibrio hacia la formación de un alto producto. Generalmente, se usa etanol o metanol, prefiriéndose el metanol porque con metanol se pueden lograr condiciones de reacción suaves (Avhad und Marchetti, 2015). Además, cuando se utiliza metanol en el proceso de transesterificación, la viscosidad del biodiésel obtenido es menor que la del biocombustible obtenido a partir de otros alcoholes (etanol, butanol). Además, cuando se usa alcohol isopropílico o etanol, pueden formar un azeótropo con agua in situ, lo que provoca la formación de jabón que da como resultado un proceso de separación que consume mucha energía y reduce el rendimiento de la producción de biodiésel.

Para facilitar la reacción de transesterificación para lograr biodiésel de rendimiento relativamente alto en condiciones más suaves, se requiere un catalizador. Los catalizadores homogéneos alcalinos (NaOH, KOH) y ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) son comúnmente utilizados debido a que presentan alta actividad catalítica, fácil disponibilidad y costo relativamente bajo (Avhad und Marchetti, 2015). Para compensar los inconvenientes generados por los catalizadores homogéneos, se utilizan diversos catalizadores heterogéneos como los óxidos complejos de Zn/Al (Jiang u. a., 2010), nanopartículas de KF/CaO (Wen u. a., 2010), nanocatalizador de óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2$ -ZnO (Madhuvilakku und Piraman, 2013), silicato de sodio con soporte magnético  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /MCM-41 (Xie u. a., 2018), etc. Las principales ventajas de los catalizadores heterogéneos son que se pueden separar fácilmente, son menos corrosivos, no generan jabón durante la reacción de transesterificación y se pueden reutilizar.

A efectos de la química verde, algunas investigaciones se han centrado en la exploración y el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos a partir de fuentes renovables (principalmente residuos de biomasa), para agregarles valor y reducir la contaminación ambiental que generan cuando se queman como combustible barato. Además, los catalizadores derivados de la biomasa tienen ciertas características, como la no toxicidad, la biodegradabilidad, el medio ambiente, contienen una variedad de

constituyentes minerales y su área de superficie y estructura de poros se pueden ajustar. Por lo tanto, el uso de residuos de biomasa como catalizadores tiene un impacto positivo en el valor de mercado de la producción de biodiésel.

Las plantas de *Moringa* pertenecen a una familia monogenérica llamada *Moringaceae*, que incluye 13 especies de arbustos y árboles originarios de India y África y distribuidos en muchos otros países tropicales y áridos. Las plantas de moringa tienen infinitas aplicaciones como agentes medicinales (humanos y animales), agentes de nutrición y purificación de agua. También, pueden ser utilizados en la elaboración de productos de limpieza del hogar, colorante azul derivado de la madera de la planta, cercas, fertilizantes de suelo, forraje, el tronco del árbol se utiliza para hacer gomas, producción de miel a partir del néctar de las flores. Los frutos y semillas de moringa son una rica fuente de proteínas y vitaminas (especialmente A, C y E). Además, las semillas maduras de la planta contienen entre un 38% y un 40% de aceite comestible llamado aceite de ben, debido a su alta concentración de ácido behénico (Özcan, 2020). Además, las hojas de *M. oleifera* son ricas en macro y micronutrientes, como N, P, K, Ca, B, Mg, Cu, Zn, Mn, Na y Fe (Oyeyinka und Oyeyinka, 2018), (Zulfiqar u. a., 2020). Además, las hojas con sus ricos minerales alcalinos se convierten en un precursor sostenible competitivo para el desarrollo de catalizadores.

Por lo tanto, en este estudio se desarrolló un catalizador heterogéneo a partir de hojas secas de *Moringa* para la síntesis de biodiésel. El catalizador se caracterizó para dilucidar las contribuciones de la estructura, la morfología y las composiciones minerales en el rendimiento de biodiésel. Además, la calidad del biodiésel se evaluó utilizando varios estándares de especificación ASTM. Se investigaron los efectos de las condiciones de reacción sobre la reacción de transesterificación. La estabilidad y reutilización del catalizador desarrollado se probaron en varios ciclos de reutilización.

## **3.4. Metodología**

### **3.4.1. Materiales**

Las hojas de *Moringa* fueron suministradas por el Dr. Joseph Sebastian P, dichas hojas fueron recolectadas en el Municipio de Xoxochotla, Morelos. El aceite de soya comercial se compró en un supermercado local en Cuernavaca, Morelos. Otros reactivos como metanol (99.9%), acetona (99.6%), hexano (99.9%) fueron adquiridos de Fermont Chemicals, México y utilizados sin purificación.

### **3.4.2. Preparación del catalizador**

Las hojas de *Moringa* se desprendieron del tallo y se lavaron a fondo con agua del grifo y agua destilada para eliminar cualquier residuo adherido a la superficie de las hojas. Posteriormente, las hojas se colocaron en bandejas metálicas y se secaron bajo irradiación solar durante 4 días. Después del secado, las hojas de *Moringa* se colocaron en un molino de bolas microvibratorio (FRITSCH/Pulverisette 0), para pulverizarlas hasta obtener un polvo fino.

Posteriormente, el polvo se calcinó en una mufla (Yamato Scientific/FO110CR) a una temperatura de 500°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min durante 2 h. La ceniza obtenida se almacenó en bolsas herméticas y se colocó en un desecador hasta su uso posterior.

### **3.4.3. Caracterización del catalizador**

El catalizador de ceniza de *Moringa* calcinada se caracterizó por SEM, EDS y XRD. Para analizar la morfología de la superficie y la distribución de las partículas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM, Hitachi, Japón) operado con un voltaje de aceleración de 120 kV. La composición mineral en el catalizador de ceniza de *Moringa* desarrollado se obtuvo mediante espectroscopía

de dispersión de energía (EDS) acoplada al equipo SEM. La identificación de las fases que constituyen los sitios activos sobre el catalizador se determinó mediante Difracción de Rayos X (Rigaku/Ultima IV) con una radiación CuK a 30 mA/40 kV. La velocidad de exploración fue de 2°/m en un rango de 2 de 10 a 70. Además, se utilizó el Scherrer (ecuación 1) para calcular el tamaño de cristalito de la muestra.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde:  $D$ : es el tamaño del cristalito (nm),  $K$  se denota como factor de forma y normalmente se asume como ca. 0.9,  $\beta$  es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico elegido situado en un ángulo de difracción de  $2\theta$  y corresponde a la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos X aplicados (0.154 nm) (Rezayan und Taghizadeh, 2018).

#### **3.4.4. Síntesis de biodiésel y evaluación de la actividad catalítica**

El proceso de transesterificación se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL. Los reactores se sumergieron en un baño de aceite y se montaron sobre una manta calefactora con agitador. Los reactores se configuraron y fijaron con condensadores para evitar la evaporación del metanol y un termómetro de temperatura digital para monitorear la temperatura de reacción. El aceite de soya y el metanol se mezclaron en diferentes proporciones de 3:1, 6:1 y 9:1 se cargaron en el reactor y se calentaron hasta la temperatura de referencia (en este caso, 65°C) con agitación constante a 450 rpm. Seguido por la adición del catalizador (varias cantidades de catalizador (3wt. %-9wt. %) en relación con el peso del aceite de soya). La reacción de transesterificación se llevó a cabo a los 120 min de tiempo de reacción.

Al finalizar la reacción de transesterificación, la mezcla se centrifugó (SOLBAT/C-40) a 2600 rpm durante 30 min para acelerar la separación de fases de los constituyentes (biodiésel, glicerol y catalizador). La capa superior líquida se decantó y el exceso

de metanol se eliminó por evaporación a una temperatura de 70°C. El biodiésel fue extraído y almacenado en un recipiente hermético para su posterior caracterización. El catalizador se recuperó mediante doble centrifugación utilizando acetona como disolvente en cada paso para eliminar las materias orgánicas adheridas a la superficie y los triglicéridos sin reaccionar (aceite de soya) a 2600 rpm durante 30 min. A partir de entonces, el catalizador se lavó por separado con metanol para eliminar cualquier residuo orgánico y se secó a 100°C en un horno de aire de convección forzada. El catalizador se reutilizó en experimentos posteriores, adoptando el mismo tratamiento para cada lote.

### 3.4.5. Análisis de biodiésel

El biodiésel obtenido del proceso de transesterificación se colocó en una placa calefactora a una temperatura de 70°C durante 1 h para eliminar los restos de agua que pudiera contener (Yusuff und Owolabi, 2019), además de prevenir el crecimiento de microorganismos como hongos, levaduras y bacterias. La presencia de agua también puede causar reacciones de hidrólisis, ya que pueden convertir parcialmente el biodiésel en ácidos grasos libres (FFA) lo que provoca una obstrucción en el filtro de combustible (Cordero-Ravelo und Schallenberg-Rodriguez, 2018).

Posteriormente, se determinó la densidad a 25°C (Anton Paar/DMA 500), viscosidad cinemática a 40°C (Grabner Instruments/Minivis II), poder calorífico (Paar Instrument Company/6400) y pH (Thermo Scientific/OrionStarA4211). El rendimiento de biodiesel después de la reacción de transesterificación se calculó usando la ecuación 2.

$$\text{Rendimiento } (\%) = \frac{\text{Biodiesel}(g)}{\text{Aceite}(g)} \quad (2)$$

## 3.5. Resultados y discusión

### 3.5.1. Análisis XRD

El patrón XRD de la ceniza de las hojas de *Moringa* secas calcinadas a 500°C (Figura 3.1) indicó la presencia de tres compuestos, a saber, dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  con el número de referencia PDF 01 074-7803. Además, se observó carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (calcita) con el archivo PDF 01-086-2340. Este compuesto se ha identificado en otros materiales renovables como las cáscaras de huevo (Rahman u. a., 2019), ostras (Risso u. a., 2018) y caracoles de río (Roschat u. a., 2016). Además, se ha empleado como precursor para la preparación de catalizadores heterogéneos para producir biodiésel. Sin embargo, el  $\text{CaCO}_3$  presenta bajo rendimiento de FAME debido a que es una fase inactiva con muy baja basicidad, por lo que debe ser calcinado a una temperatura de 900°C para convertirlo en óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) activo (Borah u. a., 2019), (Hadiyanto u. a., 2017), para propagar el proceso de transesterificación.

El análisis de la forma cristalina reveló que la dolomita y el carbonato de calcio tienen una estructura cristalina trigonal. La dolomita es un compuesto de  $\text{CaCO}_3$  y magnesio (Mg) el cual se produce una sustitución por intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza. Además, se identificó fairchildite ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ) (PDF 00-021-1287) con una estructura cristalina hexagonal. Un estudio realizado por Yusiharni y Gilkes (Kalaiselvi u. a., 2018a), identificó la presencia de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y fairchildite ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ), en las cenizas de varias plantas nativas de Australia como la acacia plateada (*Acacia retinodes*), el musgo espinoso (*Acacia pulchella*), goma blanca (*Eucalyptus wandoo*) y goma roja (*Corymbia calophylla*) entre otras plantas. El compuesto de fairchildite comienza a formarse a una temperatura de 547°C (Sharygin u. a., 2011). El análisis del tamaño promedio de los cristales de las cenizas de hojas secas de *Moringa* fue calculado usando la ecuación de Scherrer fue de 36.5nm.

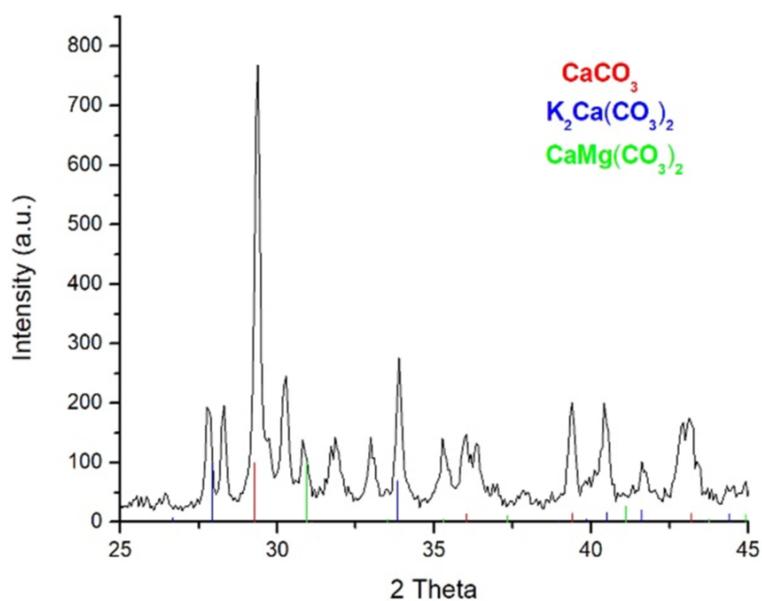


Figura 3.1: Difractograma XRD del polvo de *Moringa* calcinado a 500°C durante 2 h.

### 3.5.2. Análisis SEM

La micrografía que muestra la morfología de las hojas de *Moringa* en polvo y hojas de *Moringa* calcinadas a 500°C se presenta en la Figura 3.2. Las hojas secas de *Moringa* observadas por SEM presentaron aglomeración con morfología macroporosa y tamaño de partícula no uniforme (Figura 3.2 a). Después de la calcinación a 500°C, aún se observó aglomeración de partículas en la ceniza con grietas, hendiduras y poros de diferentes formas (Figura 3.2 b). Sin embargo, las partículas revelaron tamaños más pequeños en comparación con la muestra sin calcinar.

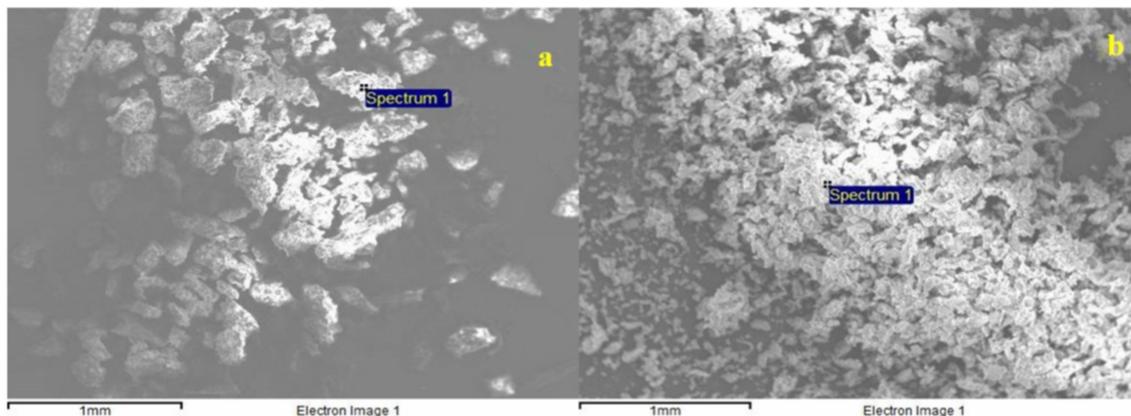


Figura 3.2: Imágenes SEM de (a) polvo de hoja de *Moringa* y (b) ceniza de *Moringa* calcinada a 500°C durante 2 h.

### 3.5.3. Análisis EDS

El análisis EDS se utilizó para identificar la composición elemental del polvo de hojas de *Moringa* secas y la ceniza de *Moringa* calcinada a 500 °C. En el polvo seco de hojas de *Moringa* solo se pudieron identificar seis elementos (Cuadro 3.1). En un estudio realizado por Kalaiselvi et. Alabama.(Kalaiselvi u. a., 2018b), analizaron el extracto de las hojas de *Moringa oleifera* e identificaron la presencia de calcio, fósforo y oxígeno únicamente. En cambio, en la ceniza de *Moringa* calcinada se observó el aumento y disminución de ciertos minerales. El carbono disminuyó a 12.19% y el oxígeno, potasio, calcio, magnesio, fósforo y azufre aumentaron a 59.57%, 9.87%, 10.09%, 5.92%, 1.19% y 1.05%, respectivamente. El aumento de algunos elementos minerales posiblemente se deba al reordenamiento cristalino y reticular por la

descomposición del carbono en el aire, lo que favoreció la formación del compuesto fairchildite, identificado por el análisis XRD (Sharygin u. a., 2011). (Karim u. a., 2019) informaron que el compuesto de fairchildite también puede formarse por fusión térmica entre carbonato de calcio y potasio facilitada por la cantidad estequiométrica de estos dos minerales.

Tabla 3.1: Composición mineral de las hojas de *Moringa* secas y calcinadas, en porcentaje atómico.

Minerales	Hojas de <i>Moringa</i>	Ceniza de hojas de
	secas	<i>Moringa</i>
	(% atómico)	(% atómico)
C	62.62	12.19
O	36.06	59.57
Mg	0.36	5.92
K	0.31	9.87
Ca	0.38	10.09
P	0.18	1.19
S		1.05

#### 3.5.4. Efectos de las condiciones de reacción en el rendimiento de FAME

#### 3.5.5. Efecto de la relación molar metanol / aceite

La relación molar de metanol a aceite es uno de los factores más cruciales en el proceso de transesterificación para la producción de biodiésel (Tan u. a., 2015). La Figura 3.3 muestra la relación molar y el rendimiento máximo alcanzado durante el proceso de transesterificación del aceite para sintetizar biodiésel sobre el catalizador de ceniza de *Moringa* (6wt. %). El rendimiento de FAME aumentó inicialmente del

69.12% al 86.39% a medida que la relación molar aumentaba de 3:1 a 6:1 en un tiempo de reacción de 120 min. El aumento del metanol podría cambiar la transesterificación basada en el equilibrio para producir más biodiésel al promover la formación de grupos metoxi en la superficie del catalizador (Farooq u. a., 2018). Por encima de la relación molar 6:1, no se observó un aumento significativo en el rendimiento de biodiésel. Esto se puede atribuir a una relación alta entre el volumen y la concentración del catalizador que resultó en un contacto insuficiente con el reactivo limitante para facilitar la reacción de transesterificación. Además, para limitar el desperdicio de recursos materiales, se seleccionó una relación molar de 6:1 como una relación molar óptima.

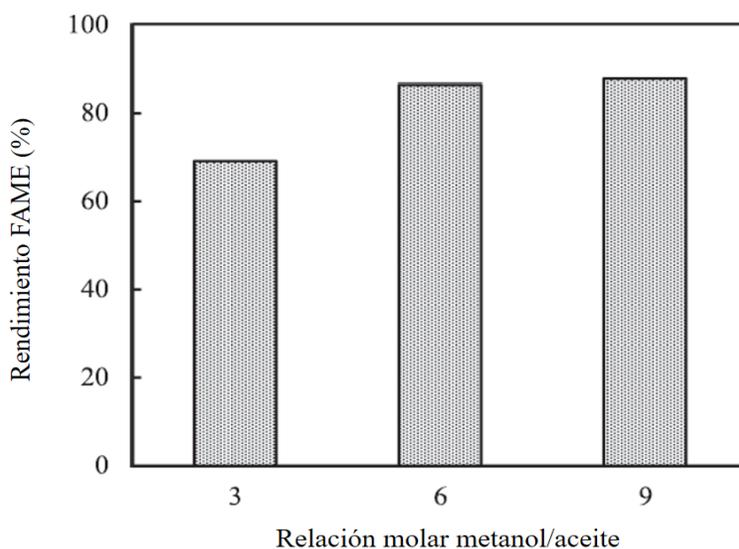


Figura 3.3: El efecto de la relación molar metanol/aceite. Condiciones (dosis de catalizador = 6 wt. %, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min, metanol/aceite = 3:1–9:1).

### 3.5.6. Efecto de la temperatura

Se investigó el efecto de la temperatura de reacción sobre el rendimiento de biodiésel desde 55°C hasta 70°C. Como se observa en la Figura 3.4, el rendimiento de biodiésel aumenta a medida que la temperatura de reacción aumenta de 55°C a 65°C, alcanzando un 86.57% a 65°C. Por encima de 65°C, el rendimiento de biodiésel disminuye manteniendo un rendimiento del 76.35%. La reacción de transesterificación de aceite y metanol para producir biodiésel es una reacción endotérmica que requiere temperatura elevada. Además, la temperatura de reacción facilita la colisión de las especies moleculares de los reactivos para mejorar la miscibilidad y las interacciones que dan como resultado rupturas de enlaces y escisiones (Rabiah Nizah u. a., 2014).

El metanol se evapora a 64°C y su polaridad también disminuye por encima de esta temperatura. Por lo tanto, la disminución en el rendimiento de biodiésel por encima de 65°C podría atribuirse a la evaporización descontrolada que da como resultado una menor cantidad de metanol disponible y una disminución correspondiente en las especies metoxi reactivas necesarias para la reacción de transesterificación (Obadiah u. a., 2012).

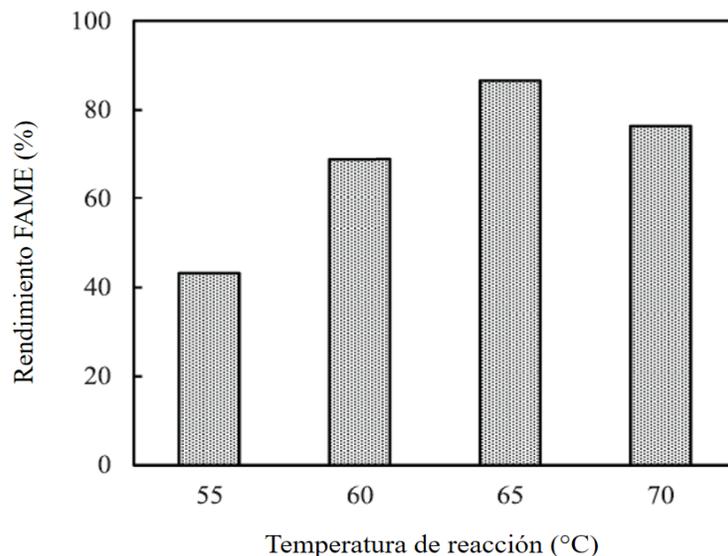


Figura 3.4: Efecto de la temperatura de reacción en la producción de biodiésel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 55–70°C, tiempo de reacción = 120 min, peso del catalizador = 6 wt. %).

### 3.5.7. Efecto de la carga de catalizador

El catalizador promueve la reacción de transesterificación al acelerar la velocidad de la reacción para obtener un alto contenido de biodiésel sin que se consuma en la reacción (Gardy u. a., 2019). Para estudiar el efecto de la dosis de catalizador en la síntesis de biodiésel a partir de aceite de soya, se consideraron diferentes dosis de catalizador en relación al peso del aceite como se presenta en la Figura 3.5.

De manera observable, la dosis de catalizador del 3wt. % mostró una conversión considerablemente baja, alcanzando un rendimiento de FAME del 55,21 %. El bajo rendimiento de FAME a una dosis de catalizador del 3wt. % sugiere que los sitios activos catalíticos necesarios para la reacción de transesterificación son insuficientes. Por ejemplo, (Xie und Wang, 2020) informaron que una dosis de catalizador del 3wt. % para la reacción de transesterificación del aceite de soya y una relación molar

de 35:1 lograron solo el 40.7% de la conversión del aceite.

Por lo tanto, cuando se aumentó la cantidad de catalizador del 3wt. % al 6wt. %, se evidenció un aumento significativo en el rendimiento de FAME, alcanzando un rendimiento del 86.10%. Por el contrario, (Gohain u. a., 2020), observaron que un aumento adicional en la cantidad de catalizador resultó en una reducción de la conversión de FAME. Indicaron que esto podría ser el resultado de una disminución en la difusión de las mezclas de reacción (catalizador, metanol y aceite) propagadas por una solución de alta viscosidad, lo que afecta la tasa de transferencia de masa y, en última instancia, reduce el rendimiento de FAME.

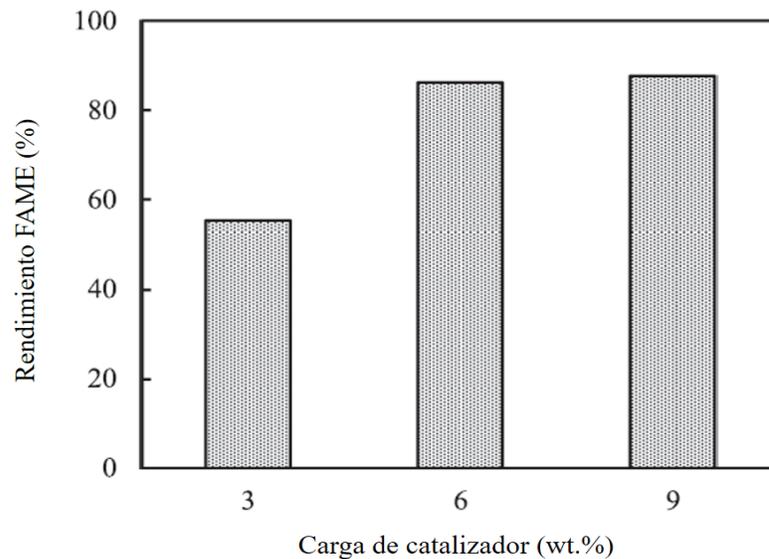


Figura 3.5: Efecto de la dosificación del catalizador de ceniza de *Moringa* en la producción de biodiesel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min).

### 3.5.8. Efecto del tiempo de reacción

El biodiésel económico es factible cuando se optimizan las condiciones de reacción, incluido el tiempo de reacción. El efecto del tiempo de reacción sobre el rendimiento de biodiésel sobre el catalizador de ceniza de *Moringa* se presenta en la Figura 3.6. Los resultados muestran que el rendimiento de biodiésel aumentó cuando el tiempo de reacción se incrementó de 60 min a 120 min, alcanzando un rendimiento de aproximadamente 87.12 % a los 120 min. Un aumento adicional en el tiempo de reacción presentó una ligera disminución en el rendimiento de biodiésel que se mantuvo en 83.45 %. La disminución en el rendimiento de biodiésel por encima del tiempo de reacción óptimo se puede atribuir a la hidrólisis de ésteres que puede resultar en la formación de ácidos grasos. En general, el rendimiento del biodiésel producido fue inferior al 90 %. El bajo rendimiento catalítico del catalizador de ceniza de moringa posiblemente se deba a la presencia de compuestos de carbonato inorgánico como  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  y  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  que presentan una basicidad baja para adaptar la reacción y dar como resultado una baja conversión final del triglicérido. Para lograr un mayor rendimiento, estas formas de carbonato deben transformarse en óxidos metálicos activos mediante calcinación a alta temperatura por encima de  $800^\circ\text{C}$  y estabilización del catalizador, lo que constituye la idea fundamental de nuestra investigación continua en esta área con hojas de *Moringa*.

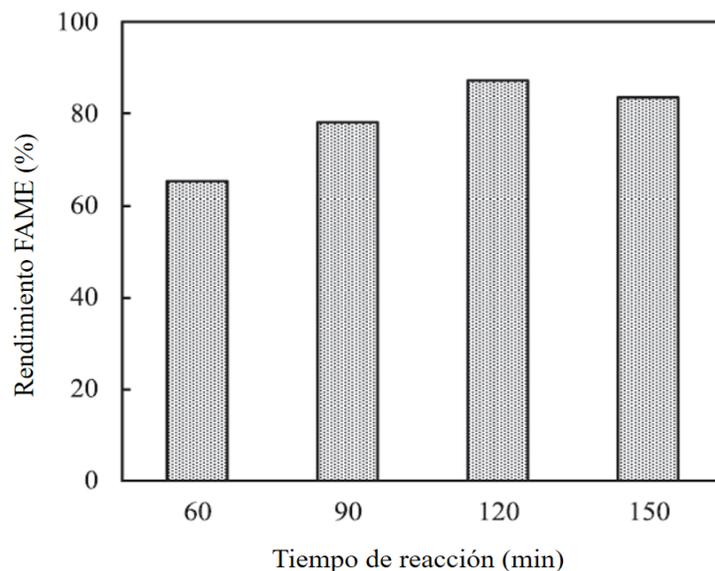


Figura 3.6: Efecto de la dosificación del catalizador de ceniza de *Moringa* en la producción de biodiésel. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, peso del catalizador = 6wt. %, tiempo de reacción = 60–120 min).

### 3.5.9. Reutilización del catalizador

La reutilización de catalizadores es una de las principales ventajas en el uso de un catalizador heterogéneo para la síntesis de biodiésel y contribuye a una reducción significativa en el costo de producción de biodiésel (Balajii und Niju, 2019). Se investigó la reutilización del catalizador heterogéneo derivado de las hojas de *Moringa* en ciclos consecutivos de la reacción de transesterificación. El catalizador de ceniza de *Moringa* mostró suficiente heterogeneidad y se pudo reutilizar durante tres ciclos consecutivos con una disminución de la actividad catalítica durante los ciclos (Figura 3.7), logrando un rendimiento del 53.11 % al final de la tercera ejecución. En la primera corrida experimental, el catalizador presentó una coloración gris, esta se oscureció aún más en el segundo ciclo y finalmente se volvió negra en el tercer ciclo.

El color negro podría ser triglicéridos y glicerol adheridos a la superficie, a pesar

de varios lavados repetidos con acetona. Por lo tanto, después del tercer ciclo, el catalizador sufrió una desactivación debido a los contaminantes en su superficie que redujeron la densidad de los sitios activos (Balajii und Niju, 2019). En este escenario, se requiere una regeneración a alta temperatura (500°C) para reactivar el catalizador y evaluar su potencia para una reacción posterior (Gohain u. a., 2017).

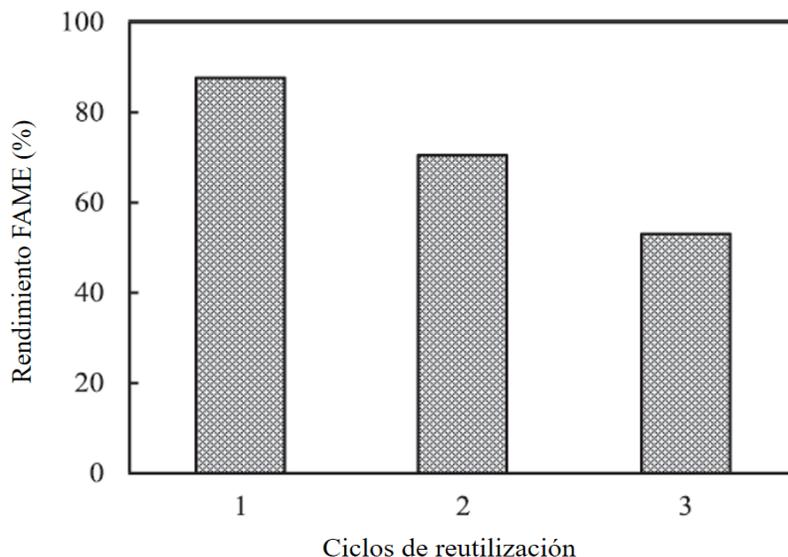


Figura 3.7: Prueba de reutilización de ceniza de *Moringa*. Condiciones (relación molar metanol/aceite = 6:1, temperatura de reacción = 65°C, tiempo de reacción = 120 min).

### 3.5.10. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel

Todo biodiésel debe cumplir con los estándares de calidad definidos por las normas ASTM D6751 y EN 14214, para ser comercializado e implementado (Ramírez Verduzco, 2013). En el Cuadro 3.2 se resumen las propiedades fisicoquímicas del aceite de soya utilizado para la obtención de biodiésel.

Tabla 3.2: Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya.

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Aceite de soya (Utilizado)</b>	<b>Aceite de soya (Literatura)</b>
Viscosidad	mm <sup>2</sup> /s	29.50	32.6
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.9054	0.919
Valor calorífico	MJ/Kg	38.76	39.6
Humedad	%	0.10	0.09
pH		6.05	6.75
Color		Amarrillo	Amarrillo
Ácidos grasos	%		
Linoleico	53.57	(50-60 %)	
Oleico	24.29	(30-30 %)	
Palmítico	7.3	(6-10 %)	
Linoleico	2.5	(5-11 %)	

En el Cuadro 3.3 se muestran los resultados obtenidos a partir de las propiedades del biodiésel sintetizado. Las diferentes relaciones molares que se utilizaron para la producción de biodiésel se compararon con la norma internacional de la norma ASTM D6751, donde se puede apreciar que el biodiésel producido cumple con los valores establecidos por esta norma.

Tabla 3.3: Propiedades fisicoquímicas del biodiésel de soya.

Propiedades	ASTM D-6751	ASTM Limite	Biodiésel 3:1	6.1
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)	D-445	1.90-6.0	5.33	5.80
Densidad (g/ cm <sup>3</sup> )	D-4052	0.86-0.900	0.90	0.90
Valor calorífico (MJ/Kg)	D-240	39.43	39.713	39.163
pH			8.02	7.79

### 3.6. Conclusiones

En conclusión, el catalizador heterogéneo reutilizable se desarrolló a partir de hojas secas de *Moringa* y se utilizó en la reacción de transesterificación para sintetizar biodiésel a partir de aceite de soya y metanol. La severidad única de las condiciones de reacción evaluadas a 65°C, relación molar de metanol/aceite de soya 6:1, carga de catalizador del 6 % en peso, adaptó la reacción para lograr un rendimiento de biodiésel del 86.7 % en un tiempo de reacción de 120 min. El catalizador podría reutilizarse hasta tres veces hasta perder su actividad catalítica. La caracterización reveló que los componentes minerales, la estructura y la morfología del catalizador derivado de las hojas de *Moringa* poseen potencial para su aplicación como un catalizador heterogéneo, sostenible y de bajo costo, con propiedades alcalinas suficientes para adaptar la reacción de transesterificación. El biodiésel producido en este estudio tiene calidad y especificaciones cercanas a los estándares establecidos de biodiésel comercial.

**Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en forma de artículo científico en la revista Fuel**

J.L. Aleman-Ramirez, Joel Moreira, S.Torres-Arellano, Adriana Longoria, Patrick U. Okoye, P.J. Sebastian (2021). *Preparation of a heterogeneous catalyst from Moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production*. Fuel 284 (15), 118983. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118983>

---

### Desarrollo de un catalizador compuesto reutilizable de cáscara de huevo y hoja de *Moringa* para la producción de biodiésel

---

#### 4.0.1. Resumen

Se preparó un catalizador compuesto heterogéneo reutilizable a partir de mezclas de cáscaras de huevo de gallina y hojas de *Moringa* para la producción de biodiésel (BD). Las materias primas se mezclaron en un micromolino de bolas durante 4 h y luego se calcinaron a una temperatura de 800°C durante 3 h. El catalizador desarrollado se utilizó para promover la reacción de transesterificación del aceite de soya y metanol para producir BD. Los resultados de la difracción de rayos X revelaron la presencia predominantemente de CaO después de la activación a 800°C. Por su parte, las materias primas individuales mostraron presencia de óxidos de metales alcalinos como CaO para el residuo de cáscara de huevo y Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO y CaO para las hojas de *Moringa*.

El catalizador tiene un área superficial de  $5.3 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  y una basicidad apreciablemente alta de  $4.95 \text{ mmol/g}$ , que adaptó la reacción de transesterificación. En las mejores condiciones de reacción con una carga de catalizador del 2 wt. %, una relación molar de metanol a aceite de soya de 12:1 y una temperatura de reacción de  $65^\circ\text{C}$ , se logró un rendimiento del 94.3 % de éster metílico de ácido graso (FAME) en 78 min. El catalizador heterogéneo se puede reutilizar durante 9 ciclos consecutivos con una ligera disminución de la actividad debido a la lixiviación. El biodiésel producido cumple con los estándares internacionales de calidad de ASTM D-6751 y EN-14214. En conclusión, una combinación de fuentes de desechos agrícolas podría promover la estabilidad en el medio de reacción y catalizar efectivamente la producción de BD.

#### 4.0.2. Abstract

A reusable heterogeneous composite catalyst was prepared from mixtures of poultry eggshells and *Moringa* leaves for the production of biodiesel (BD). The raw materials were mixed using a micro ball mill for 4 h and then calcinated at a temperature of  $800^\circ\text{C}$  for 3 h. The developed catalyst was used to promote the transesterification reaction of soybean oil and methanol to produce BD. The X-ray diffraction results revealed the presence of predominantly CaO after activation at  $800^\circ\text{C}$ . Meanwhile, the individual raw materials showed the presence of alkaline metal oxides such as CaO for the eggshell residue and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , MgO and CaO for the *Moringa* leaves. The catalyst has a surface area of  $5.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and appreciably high basicity of  $4.95 \text{ mmol/g}$ , which tailored the transesterification reaction. The heterogeneous catalyst can be reused for 9 consecutive cycles with a slight decrease in activity due to leaching. The biodiesel produced meets the international quality standards of ASTM D-6751 and EN 14214. In conclusion, a combination of agro-waste sources could promote stability in the reaction medium and effectively catalyze the BD production.

### 4.0.3. Introducción

En particular, el biodiésel (BD), que es un éster monoalquílico obtenido a partir de ácidos grasos de cadena larga, se ha comercializado en muchos países (Mansir u. a., 2018). La reacción de transesterificación para producir BD es una vía de reacción establecida que implica la transformación de grasas y aceites naturales para producir éster metílico de ácido graso (FAME) y glicerol como subproducto (Mofijur u. a., 2021). El glicerol se puede utilizar como mejorador de la combustión de diésel/biodiésel y el glicerol producido a partir de la reacción del biodiésel representa aproximadamente el 10 wt. % del volumen total de producción de biodiésel (Okoye u. a., 2020). El precursor para la síntesis de biodiésel se origina principalmente a partir de semillas oleaginosas comestibles o no comestibles y materiales grasos como la grasa animal (Chozhavendhan u. a., 2020). La combustión de BD puede reducir las emisiones de monóxido de carbono y partículas en un 46.7 % y un 66.7 % respectivamente (Santiago-Torres u. a., 2014). Se estima que para 2030 entre el 4 % y el 7 % del consumo mundial total provendrá de biocombustibles.

La reacción se propaga más rápido en presencia de catalizadores homogéneos, enzimáticos o heterogéneos (Mansir u. a., 2017). Los catalizadores heterogéneos tienen varias ventajas, como una fácil separación de la mezcla de reacción, menos corrosivos y, a menudo, no forman jabones (Kouzu u. a., 2017). Los catalizadores heterogéneos estables y eficientes siguen siendo el foco principal de muchos investigadores. Los disolventes eutécticos profundos (DES) han sido probados como catalizador o activador de catalizadores en la fase de producción y como disolvente en la separación y purificación de biodiésel (ShenavaeiZare u. a., 2021). Estos tipos de solventes son mezclas eutécticas de ácidos y bases que contienen una variedad de entidades aniónicas/catiónicas y pueden ser sintonizables (Mamtani u. a., 2021). El DES puede formar una matriz insoluble con metanol que reduce el contacto directo entre FAME y el catalizador, evitando la hidrólisis, logrando así una eliminación eficiente del glicerol y del catalizador sin reaccionar (Balaraman und Rathnasamy, 2020).

Sin embargo, aún presentan desafíos de separación y recuperación e interacción eficiente con las especies reactivas debido a su alta viscosidad. El uso de biomasa

como catalizadores heterogéneos para sintetizar biodiésel ha despertado el interés de varios investigadores. La biomasa contiene minerales inorgánicos que presentan sitios activos para el proceso de transesterificación. Se han desarrollado varios catalizadores, como conchas de ostras (Jairam u. a., 2012), (Nakatani u. a., 2009), cenizas de hojas de bambú (Fatimah u. a., 2019), cenizas de cáscaras de nueces (Miladinović u. a., 2020) y cenizas de bagazo de caña de azúcar (Bonassa u. a., 2016), a partir de desechos de biomasa natural para producir BD con un rendimiento relativamente alto.

El uso de estos residuos para la preparación de un catalizador heterogéneo ayudaría a minimizar el impacto ambiental, que representa un riesgo para humanos y animales (Farooq u. a., 2018), (Quina u. a., 2017). Además, reduce los desafíos de manejo y podría impulsar la viabilidad de la producción de BD. Predominantemente, el óxido de calcio (CaO), el magnesio (Mg), el potasio (K) y el sodio (Na) son los minerales activos en estos materiales que confieren una basicidad apreciable para adaptar la síntesis de BD. En particular, el CaO derivado de conchas acuáticas o de aves es barato, abundante, no corrosivo, fácil de manejar, tiene baja solubilidad en metanol, posee una alta basicidad y es heterogéneo (Tshizanga u. a., 2017). Por ejemplo, una cantidad significativa de cáscaras de huevo de pollo se consideran desechos y se estima que se producen 6.82 millones de toneladas por año en todo el mundo (Oliveira u. a., 2013).

Principalmente, el CaO se deriva de estas capas mediante calcinación a alta temperatura (800°C) para convertir el mineral predominantemente  $\text{CaCO}_3$  en CaO. El CaO de la cáscara de huevo con una alcalinidad apreciablemente alta para propagar la producción de BD sufre una lixiviación severa de los sitios activos después de 5 ciclos de reutilización debido a la disolución del CaO en glicerol. Esto ha resultado en la estabilización de CaO con varios soportes o compuestos.

El amplio uso de *Moringa oleifera*, una subespecie de la familia *Moringaceae* para muchos productos valiosos y su producción de biomasa, ha atraído mucho la atención de la investigación. La familia *Moringaceae* se compone de 13 especies (Manuwa u. a., 2020), (Dadamouny u. a., 2016). El árbol puede tolerar temperaturas extremas y condiciones duras y produce una gran cantidad de biomasa que oscila entre 43 y 115 toneladas por hectárea al año (Wang u. a., 2019).

En un estudio previo sobre la síntesis de biodiésel, se calcinaron hojas de *Moringa* a una temperatura única de 500°C para obtener principalmente calcita, dolomita y  $K_2Ca(CO_3)_2$ . La calcinación a baja temperatura no pudo transformar los minerales carbonatados en CaO altamente activo, resultando en una baja basicidad y un rendimiento de 86.7% de FAME (Aleman-Ramirez u. a., 2021).

La hoja de *Moringa* calcinada solo pudo soportar 3 ciclos de reutilización y sufrió envenenamiento y lixiviación. Entonces es imperativo no solo mejorar la actividad catalítica de las hojas de *Moringa* calcinadas sino también mejorar la estabilidad. Nuevamente, esto se puede lograr mediante estabilización y calcinación a temperaturas más altas (500°C). Además, los diversos elementos minerales de las hojas de *Moringa* ofrecen la basicidad necesaria para promover la síntesis de biodiésel.

En este estudio, se desarrolló un catalizador compuesto heterogéneo activo y reutilizable a partir de abundantes hojas de *Moringa* y cáscara de huevo para explotar la composición mineral en ambas materias primas para mejorar la estabilidad del catalizador y el rendimiento de biodiésel. El catalizador se caracterizó adecuadamente para establecer la relación estructura-actividad-desempeño. Asimismo, se evaluaron los efectos de las condiciones de reacción y se determinaron las propiedades fisicoquímicas del BD producido para asegurar el cumplimiento de la norma internacional de calidad de la ASTM. La estabilidad de los catalizadores producidos se evaluó en múltiples ciclos de reutilización.

## 4.1. Metodología

### 4.1.1. Materiales y métodos

Las cáscaras de huevo se obtuvieron de pollos criados en casa. Las hojas de *Moringa* fueron donadas por el coautor Dr. P.J. Sebastián del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), Temixco, México. Dichas hojas fueron recolectadas del Municipio de Xoxocotla, Morelos. Los productos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional. Los químicos incluyen metanol ( $CH_2OH$ , 99.9%),

acetona ( $C_3H_6O$ , 99.9%), hidróxido de sodio ( $NaOH$ , 98%), ácido clorhídrico ( $HCl$ , 37.3%), fenoltaleina ( $C_{20}H_{14}O_4$ , 1%) y hexano ( $C_6H_{14}$ , 99.9%). El aceite de soya (comercial) se compró en un supermercado local. Las propiedades fisicoquímicas del aceite de soya utilizado se muestran en el Cuadro 4.1.

Tabla 4.1: Propiedades fisicoquímicas del aceite de soya utilizado.

<b>Propiedades físicas</b>	<b>Valores</b>
Ácidos grasos libres	
% ácido oleico	2.80
Valor ácido (mg KOH / mg aceite)	4
Densidad (g /cm <sup>2</sup> /s)	0.9058
Poder calorífico (MJ/Kg)	39.91
pH	6
Humedad (%)	0.09

#### 4.1.2. Preparación del catalizador

Las cáscaras de huevo crudas se lavaron con agua caliente a una temperatura de 100°C varias veces para eliminar la suciedad e impurezas (restos de yema) que se adhirieron a las cáscaras. Luego, las cáscaras de huevo lavadas se secaron a 120°C durante 24 h para eliminar el exceso de humedad. Las hojas de *Moringa* se separaron del tallo de las ramas, luego se lavaron con agua del grifo para eliminar el polvo. Después, las hojas se secaron durante 24 h a 60°C. La preparación del catalizador se llevó a cabo como se describe por (Shaheen u. a., 2018) con modificaciones en la metodología. Por lo general, se molieron 10 g de cáscara de huevo seca y hojas de *Moringa* en

un micromolino vibratorio (FRITSCH/Analysette 3 SPARTAN PULVERISETTE) a temperatura ambiente durante 4 h. La mezcla se depositó en un crisol de porcelana y se calcinó en un horno de mufla (Yamato Scientific America/FO110CR) a una temperatura de 800°C durante 3 h con una rampa de 2°C/min. Al final de la calcinación, el material compuesto fue sellado y colocado en un desecador al vacío para evitar la adsorción de humedad del aire. Este material se denota como CaO/M-800.

### 4.1.3. Caracterización del catalizador

La morfología de la superficie se determinó utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (SEM, Hitachi, Japón) con un voltaje de aceleración de 20 kV. La composición elemental del compuesto se analizó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), que se acopló al SEM.

La fase principal del catalizador se determinó por difracción de rayos X (XRD) utilizando un Rigaku/Ultima IV operado a 40 kV y 30 mA con un tiempo de contenido de 2°/m por paso y con un rango de  $2\Theta$  de 10 a 70°. El tamaño promedio de los cristalitas se calculó utilizando la fórmula de Debye Scherrer expresada en la ecuación 1.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde:  $D$ : es el tamaño del cristalito (nm),  $\lambda$ : es la longitud de onda de rayos X (radiación) ( $\lambda = 0.154\text{nm}$ ),  $\beta$ : es el ancho a la altura promedio del pico de difracción o por sus siglas en inglés FWHM ( ancho completo medio máximo) y  $\Theta$ : es el ángulo del pico en el patrón XRD. Los valores de  $\beta$  y  $\Theta$  están en radianes (Fatimah u. a., 2019).

El análisis de fisisorción se realizó con un equipo Quantachrome NovaWin utilizando nitrógeno a 77 K. El área superficial y la distribución de poros se determinaron a partir del análisis BET (Brunauer-Emmett Teller) y BJH respectivamente. La espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (Perkin Elmer FTIR) se utilizó para

dilucidar los grupos funcionales del residuo de cáscara de huevo crudo, las hojas de *Moringa* y la mezcla en el rango de número de onda de 500–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

La basicidad del catalizador se determinó mediante titulación ácido-base con ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M e hidróxido de sodio (NaOH) utilizando fenolftaleína como indicador. Se dispersó 1 g de catalizador en 20 ml de HCl y luego se agitó durante 24 h. Posteriormente, el catalizador se filtró y tituló con NaOH hasta que se notó un cambio de color. La titulación se realizó por triplicado y se tomó el promedio. La basicidad se calculó en mmol/g.

#### 4.1.4. Producción de biodiésel a través de la reacción de transesterificación

Las pruebas catalíticas para evaluar el biocatalizador elaborado a partir de la cáscara de huevo y hojas secas de *M. oleifera* se realizaron utilizando un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 mL con un condensador para asegurar que no haya evaporación de las especies reaccionantes y se utilizó un termómetro digital calibrado para registrar la temperatura. Normalmente, se colocaban alrededor de 50 g de aceite de soja dentro del reactor y se precalentaba hasta alcanzar la temperatura deseada. La mezcla de metanol y catalizador se transfirió al reactor para la reacción de transesterificación. Para determinar el efecto de los parámetros de reacción como el tiempo de reacción, la temperatura de reacción, el peso del catalizador y la relación metanol/aceite se variaron de 30 min a 138 min, 30°C a 70°C, 1 wt. % en peso a 4 wt. % y 3:1 a 12:1, respectivamente. Al final de la reacción, el biodiésel obtenido se sometió a un proceso de secado para evaporar el exceso de metanol a una temperatura de 80°C durante 30 min. Posteriormente, se determinó el rendimiento de biodiésel de cada reacción utilizando la ecuación 2 (Aleman-Ramirez u. a., 2021).

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Biodiesel}(g)}{\text{Aceite}(g)} \quad (2)$$

#### **4.1.5. Recuperación, lavado y reactivación del catalizador**

El catalizador se recuperó por centrifugación (SOLBAT/C-40) a 3500 rpm y se lavó varias veces con *n*-hexano para eliminar los compuestos orgánicos adheridos a la superficie, luego se reactivó a una temperatura de 800 °C durante 3 h. Se almacenó en desecador para uso repetido en la reacción de transesterificación, siguiendo el mismo tratamiento después de cada reutilización.

#### **4.1.6. Análisis de biodiésel**

Para la caracterización fisicoquímica del biodiésel obtenido del proceso de transesterificación utilizando el catalizador sintetizado a partir de la cáscara de huevo y hojas secas de *M.oleifera*, se realizaron los siguientes ensayos. Se midió la densidad (Anton Paar/DMA 500), viscosidad (Grabner Instruments/ Minivis II), poder calorífico (Paar Instrument Company/6400), pH, acidez y humedad y se comparó con los estándares de calidad de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM).

### **4.2. Resultados y discusión**

#### **4.2.1. Caracterización del catalizador**

#### **4.2.2. Análisis SEM**

La Figura 4.1 presenta las micrografías de cáscara de huevo sin calcinar, hojas de *M.oleifera*, CaO/M-800 sin calcinar y CaO/M-800. El catalizador mixto CaO/M-800 sin calcinación mostró grandes poros, hendiduras y grietas con morfología cúbica visible de carbonato de calcio, que es el componente predominante de la cáscara de huevo y las hojas de *M.oleifera* antes de la calcinación (Figura 4.1 a). Después de la calcinación, esta estructura desapareció, presentando grandes aglomeraciones compuestas

por partículas más pequeñas con diferentes formas irregulares (Figura 4.1 b). Este tipo de estructura ha sido ampliamente reportada en la literatura para catalizadores de CaO heterogéneos derivados de fuentes renovables (Graziottin u. a., 2020), (Lima und Perez-Lopez, 2020). La morfología de la cáscara de huevo mostró formas irregulares que se componen de diferentes tamaños de partículas y de distribución irregular de poros (Figura 4.1 c). Mientras que las hojas de *M.oleifera* mostraron partículas de superficie lisa con tamaños de partículas más grandes y pequeñas grietas (Figura 4.1 d).

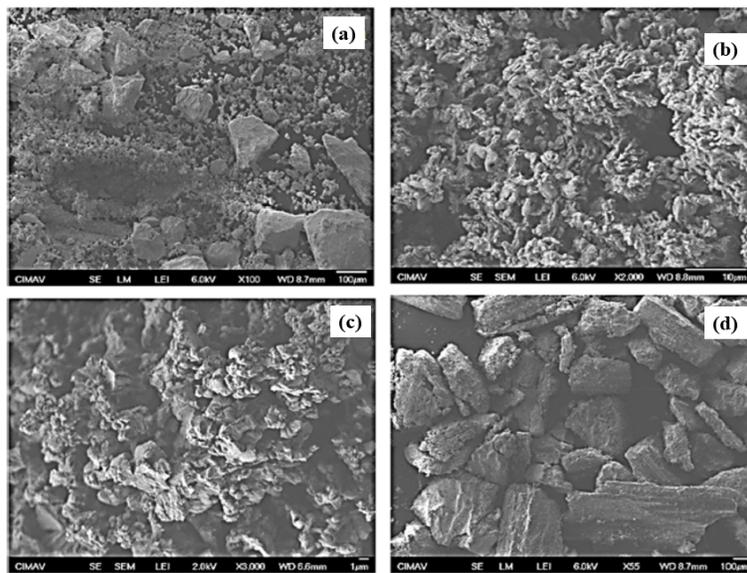


Figura 4.1: Micrografías SEM de: a) mezcla de cáscara de huevo y hojas de *M.oleifera* sin calcinar, b) catalizador CaO/M 800 calcinado a 800°C, c) cáscara de huevo sin calcinar y d) hojas de *M.oleifera* sin calcinar.

### 4.2.3. Análisis EDS

En la Tabla 4.2 muestra la composición elemental del residuo de cáscara de huevo sin calcinar, las hojas de *M.oleifera* y el catalizador CaO/M-800. Como era de esperar, predominó el contenido de oxígeno y carbono, que es típico en la mayoría de las

biomasas. La cáscara de huevo tiene una cantidad apreciable de calcio con un contenido menor de magnesio, mientras que las hojas de *M.oleifera* tienen una pequeña cantidad de calcio, potasio y azufre. Después de mezclar y calcinar a 800°C, el componente de carbono se descompuso por completo y el contenido de oxígeno aumentó significativamente. Además, el contenido de Ca, Mg, K y S aumentó notablemente, lo que puede atribuirse al reordenamiento espacial de la estructura cristalina que se produjo durante la transformación de hidróxidos y carbonatos metálicos a óxidos metálicos. La presencia de Ca y K en los óxidos metálicos proporciona sitios básicos fuertes necesarios para la desprotonación del metanol a especies metoxi altamente reactivas para propagar la reacción de transesterificación (Gohain u. a., 2020). Además, el contenido de Mg proporciona un efecto estabilizador sobre el catalizador para evitar la lixiviación rápida del componente de Ca.

Tabla 4.2: Análisis mineral de la cáscara de huevo y hojas de *M.oleifera*.

Elementos (% atómico)	O	C	Ca	Mg	K	S	Sn	I	Sb	Si
Cáscara de huevo	59.87	34.89	4.25				0.13	0.18	0.68	
Hojas de <i>M.oleifera</i>	30.97	68.43	0.15	0.09	0.09	0.04		0.13		0.11
CaO/M-800	66.15		19.77	3.53	2.92	0.84	1.40	1.06	3.85	0.48

#### 4.2.4. Análisis XRD

La Figura 4.2 muestra el XRD del catalizador CaO/M-800 con fases de CaO cristalinas predominantemente cúbicas verificadas según el número de archivo PDF:

00-037-1467. No se observó la presencia de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ni de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como fases secundarias, lo que indica su completa descomposición. Estudios previos han reportado una estructura de  $\text{CaO}$  similar sin hidróxidos o fases de carbonato para cáscara de huevo calcinada a  $800^\circ\text{C}$  durante 3 a 4 h (Roschat u. a., 2018), (Palitsakun u. a., 2021). Además, no se identificaron otros compuestos asociados con el potasio y el magnesio, lo que sugiere que están uniformemente dispersos en la estructura cúbica del catalizador. El tamaño medio del cristal determinado por la ecuación de Sherrer 's indica que el tamaño del cristal fue de 37.19 nm para el biocatalizador  $\text{CaO}/\text{M}-800$ , que se encuentra en el rango de las nanopartículas.

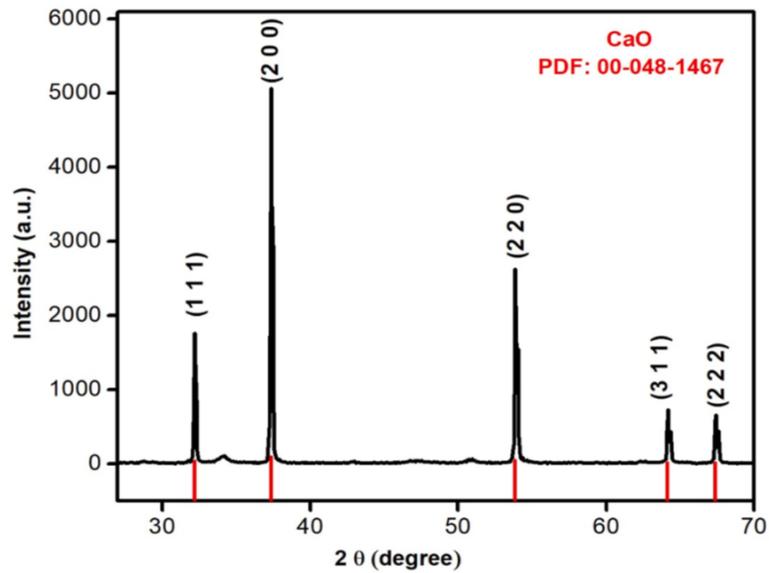


Figura 4.2: Patrón XRD de la cáscara de huevo y las hojas de *M.oleifera* calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 3 h.

Para identificar las principales fases que componen cada uno de los materiales estudiados se realizaron los XRD para muestras calcinadas y no calcinadas que se presentan en la Figura 4.3. De manera observable, la cáscara de huevo sin calcinar (Figura 4.3 a) consiste predominantemente en un compuesto de  $\text{CaCO}_3$  según el ar-

chivo PDF: 01 072-1652, y el tamaño de cristal determinado fue de 42.7 nm con un sistema de cristal trigonal.  $\text{CaCO}_3$  es el principal compuesto inorgánico de la cáscara de huevo (alrededor del 96 wt. %), con un menor contenido de componentes orgánicos como proteínas y polisacáridos (Li u. a., 2020). Cuando la calcinación se realizó a  $800^\circ\text{C}$  durante 3 h, el  $\text{CaCO}_3$  se descompone a  $\text{CaO}$  (archivo PDF: 00-048-1467) y presentó una estructura cristalina cúbica con un tamaño de cristal de 14.1 nm (Figura 4.3 b). (Kavitha u. a., 2019) desarrollaron un catalizador heterogéneo a partir de cáscara de huevo por calcinación a  $800^\circ\text{C}$  durante 3 h, obteniendo una fase activa de  $\text{CaO}$  con un sistema cristalino hexagonal y un tamaño de cristal de 16-22 nm. En el caso del polvo de hoja de *M. oleifera*, el análisis XRD reveló que estaba compuesto principalmente por whewellita (oxalato de calcio monohidrato), según el archivo PDF: 00-020-0231. Además, tiene un tamaño de cristal promedio de 47.97 nm con una estructura cristalina monoclinica (Figura 4.3 c). Este compuesto se encuentra en las plantas, especialmente en hojas, en la corteza y en la madera, ya que actúa principalmente como un agente protector natural contra los herbívoros, mientras que en suelos alcalinos el oxalato de calcio minimiza el contenido de calcio celular (Quintana u. a., 2007). A altas temperaturas, este compuesto se puede descomponer en  $\text{CaCO}_3$  (Quintana u. a., 2007). Se han reportado tres fases cristalinas del oxalato de calcio por primera vez, como es el oxalato de calcio monohidratado llamado whewellita, la segunda es el oxalato de calcio dihidratado o weddellita y finalmente el oxalato de calcio trihidratado (Kachkoul u. a., 2018), (McBride u. a., 2017). La calcinación a  $800^\circ\text{C}$  durante 3 h presentó fases activas de  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Estos compuestos mostraban diferentes sistemas cristalinos como  $\text{CaO}$  (cúbico),  $\text{MgO}$  (cúbico) mientras que el compuesto  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  era hexagonal. El tamaño medio de los cristales fue de 33.1 nm (Figura 4.3 d).

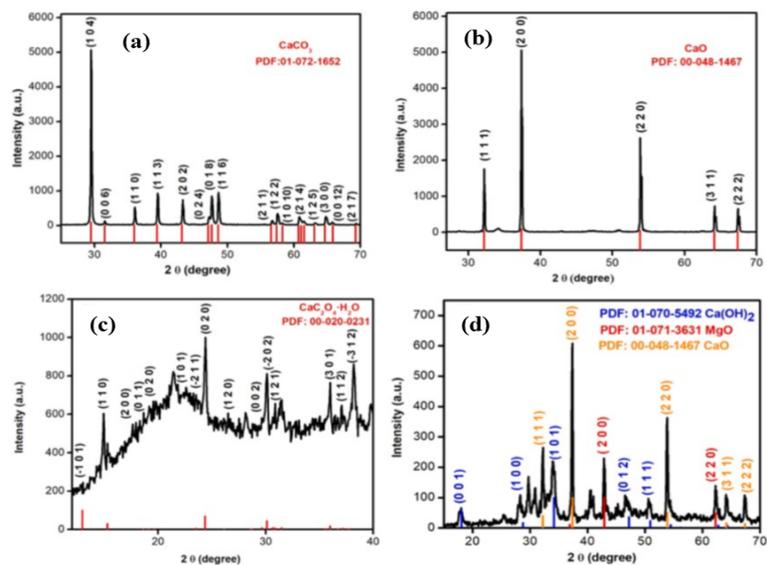


Figura 4.3: Difractogramas de; a) cáscara de huevo sin calcinar, b) cáscara de huevo calcinada a 800°C por 3 h, c) hojas de *M.oleifera* crudas sin calcinar y d) ceniza de hojas de *M.oleifera* calcinadas a 800°C por 3 h.

#### 4.2.5. Análisis BET

En el Cuadro 4.3 muestra el área de superficie, el volumen de poro total y el tamaño de poro de la cáscara de huevo sin calcinar, las hojas de *M.oleifera* y el catalizador CaO/M-800 calcinado. Como era de esperar, el área de la superficie de la cáscara de huevo sin calcinar ( $2.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y las hojas de *M. oleifera* ( $0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) eran más bajas que las del catalizador CaO/M-800 calcinado ( $5.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Aunque el área superficial del catalizador es relativamente pequeña, los estudios han demostrado que la reacción de transesterificación no depende del área superficial. Sin embargo, el tipo de poros podría influir en el transporte de masa de las especies de reactivos y productos. Además, el volumen total de los poros ( $0.008 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) y el tamaño medio de los poros (3.176 nm) aumentaron después de la calcinación. El tamaño de poro podría clasificarse como mesoporoso según la nomenclatura de la IUPAC (Laskar

u. a., 2020), (Changmai u. a., 2020). En particular, la calcinación a alta temperatura promovió la evolución de volátiles que crean poros de huellas dactilares, lo que aumenta el área de superficie (Okoye u. a., 2019). Cuando la temperatura de calcinación es superior a 900°C, podría producirse la sinterización de CaO, lo que provocaría el colapso de los poros, una disminución del área superficial y una reducción final del rendimiento de biodiésel (Shankar und Jambulingam, 2017). Después de la reutilización, hay una pérdida notable de área superficial y una disminución del diámetro de los poros, lo que podría presentar una barrera de difusión para el transporte de masa de los reactivos para acceder a los sitios activos del catalizador.

Tabla 4.3: Área de superficie, volumen de poro total y tamaño de poro de las muestras.

Muestras	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volumen total de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	Diámetro medio de poro (nm)	Área superficial BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) (Reutilizadas)
CaO/M-800	5.3	0.008	3.176	3.2
Cáscara de huevo (Sin calcinar)	2.6	0.004	3.351	0.4
Polvo de hojas de <i>M.oleifera</i> (Sin calcinar)	0.8	0.001	3.368	0.3

#### 4.2.6. Análisis FTIR

Los espectros FTIR del catalizador CaO/M-800 y la cáscara de huevo sin calcinar y las hojas de *M.oleifera* se presentan en la Figura 4.4. Para el catalizador CaO/M-

800, la banda de absorción nítida a  $3642\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos O–H debido a la presencia de una baja concentración de especies de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  provocada por la carbonatación de  $\text{CaO}$  en el aire durante el análisis. Los picos anchos alrededor de  $1800$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  corresponden a diferentes modos de elongación C–O. Mientras que la banda de absorción a  $524\text{ cm}^{-1}$  es una banda característica vibratoria debida al Ca–O (Figura 4.4 a) (Gupta und Rathod, 2018). Para la cáscara de huevo sin calcinar (Figura 4.4 b), las bandas de absorción alrededor de  $1400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  y de  $600$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  indican la presencia del grupo carbonato y pueden atribuirse al estiramiento asimétrico de  $\text{CO}_3$  (Goli und Sahu, 2018). El pico pronunciado a  $3642\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos O–H debido al efecto combinado de carbonatos y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Por otro lado, el polvo de *M.oleifera* (Figura 4.4 c) muestra una amplia banda de adsorción de  $3430$  a  $3142\text{ cm}^{-1}$  se debe a los grupos O–H formados por el estiramiento vibratorio del enlace OH en los carbohidratos, ácidos grasos, proteínas, pequeñas cantidades de lignina, celulosa y presencia de agua absorbida.

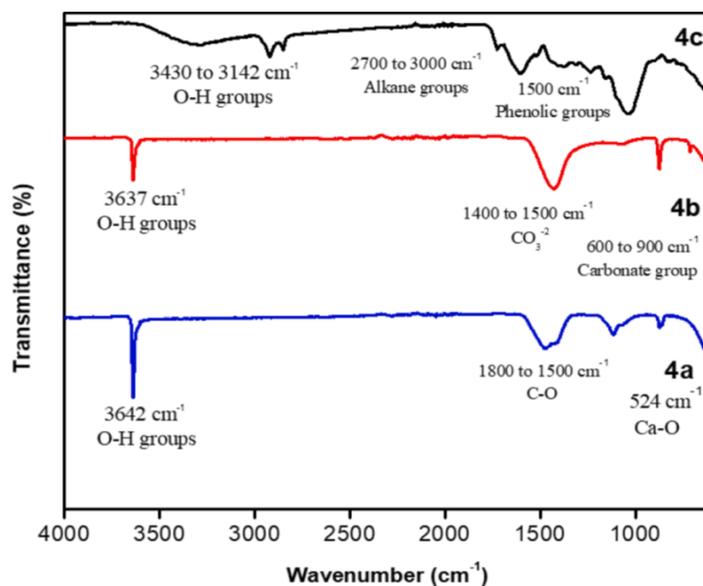


Figura 4.4: Espectros FTIR de: a) catalizador  $\text{CaO}/\text{M}$  800, b) cáscara de huevo y c) hoja de *M.oleifera*.

#### 4.2.7. Basicidad del catalizador

La actividad catalítica de un catalizador heterogéneo está relacionada con sus propiedades estructurales y basicidad. La basicidad de las muestras calcinadas y no calcinadas se muestra en la Tabla 4.4. Las muestras sin calcinar mostraron una basicidad más baja en comparación con las muestras calcinadas. Independientemente de si está calcinada o no, la contribución de basicidad total de la cáscara de huevo es mucho mayor que la de las hojas de *M. oleifera* molidas. La calcinación del catalizador mixto CaO/M-800 reveló una mayor basicidad, que puede atribuirse a la influencia del tratamiento a alta temperatura empleado durante la calcinación. En particular, la calcinación propaga la transformación de los carbonatos e hidróxidos predominantemente metálicos en óxidos metálicos con óxidos de mayor basicidad (Okoye u. a., 2019), que se puede validar a partir de los resultados de XRD. Un estudio similar informó que el rango de basicidad exhibido por CaO es de 0.385 a 13.157 mmol/g para promover la síntesis de biodiésel por encima del 90 % de rendimiento. Por lo tanto, el catalizador compuesto desarrollado a partir de *M. oleifera* y cáscara de huevo reveló suficiente basicidad para adaptar el alto rendimiento de la síntesis de biodiésel. Después de la reutilización, el análisis de la basicidad mostró una basicidad más baja, lo que podría ser el resultado de la pérdida del área superficial activa, debido a la lixiviación y al posible cambio de fase. Además, el catalizador CaO/M-800 mantiene una basicidad apreciablemente alta, para sostener una reacción de transesterificación adicional.

Tabla 4.4: Valores de basicidad de las muestras calcinadas y no calcinadas.

<b>Materia prima</b>	<b>M. sin calcinar (mmol/g)</b>	<b>M. calcinadas (mmol/g)</b>	<b>M. reutilizadas (mmol/g)</b>
Catalizador CaO/M-800	2.43	4.95	3.08
Hojas de <i>M. oleifera</i>	0.23	2.90	1.20
Cáscara de huevo	2.21	4.88	2.21

#### 4.2.8. Influencia de los parámetros de reacción

#### 4.2.9. Efecto de la cantidad de catalizador

Para evaluar el efecto del catalizador para la reacción de transesterificación para sintetizar biodiésel, la dosis de CaO/M-800 se varió del 1 al 4wt. % en función del peso del reactivo limitante (el aceite en este caso). A partir de los resultados presentados en la Figura 4.5 a, el aumento en la cantidad de catalizador del 1 wt. % al 2wt. % incrementó el rendimiento de biodiésel del 91,18 % al 96,96 %. Este aumento en el rendimiento de biodiésel a medida que se aumentó la dosis de catalizador se debe al aumento en los sitios activos disponibles necesarios para promover la reacción de transesterificación para producir biodiésel (Rabie u. a., 2019).

Cuando la dosificación de catalizador se incrementó al 3wt. % y al 4wt. %, el rendimiento de biodiésel disminuyó de manera constante al mantener aproximadamente el 86.98 % con una dosificación del 4 wt. %. La disminución en el rendimiento a medida que aumenta la dosis de catalizador posiblemente se deba a la alta viscosidad y turbidez de la solución que resultó en la resistencia a la transferencia de masa. Además, el alto contenido de catalizador podría conducir a la aglomeración y emulsificación del catalizador, lo que resultaría en la formación de fases menos activas en contacto con el metanol ( $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ) (Boey u. a., 2011) y el subproducto glicerol ( $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)$ ) (Simanjuntak u. a., 2011). Además, se ha observado que una cantidad excesiva de catalizador provoca la emulsificación del catalizador y una alta viscosidad, lo que requiere una gran cantidad de energía para la agitación y un mayor tiempo para promover la interacción entre los reactivos (Noreen u. a., 2021). Por ejemplo, Dang et al. [58] informaron que la naturaleza viscosa del aceite vegetal podría dificultar la interacción entre el aceite y los reactivos alcohólicos, lo que presenta una barrera para el transporte efectivo de los reactivos a los sitios activos del catalizador donde tiene lugar la reacción de transesterificación.

#### 4.2.10. Efecto de la relación molar metanol/aceite

De acuerdo con la reacción de transesterificación estequiométrica general, se necesitan tres moles de alcohol (generalmente metanol) con un mol de triglicérido para producir tres moles de FAME y un mol de subproducto de glicerol. La Figura 4.5 b muestra el efecto de la relación molar metanol/aceite. Cuando se aumentó la relación molar metanol/aceite de 3:1, 6:1 a 9:1 se obtuvieron rendimientos de biodiésel muy similares de 90.02 %, 90.48 % y 90.11 % respectivamente. (Sakti La Ore u. a., 2020) informaron que cuando la relación molar es baja, la fracción volumétrica de aceite en la mezcla es alta, por lo que el catalizador utilizado permanece en la fase oleosa. Esto significa que el aceite enmascara la superficie del catalizador reduciendo la formación de iones metoxi, por lo tanto, el rendimiento de biodiésel. El aumento de la relación metanol/aceite a 12:1 dio como resultado un mayor rendimiento que alcanzó el 95.58 %, lo que indica una mejor interacción entre los triglicéridos y las moléculas de metanol. Algunos investigadores han informado de su mayor rendimiento utilizando una relación molar metanol/aceite similar para la reacción de transesterificación del aceite de soya (Zhang u. a., 2016).

#### 4.2.11. Efecto del tiempo de reacción

El efecto del tiempo de reacción evaluado de 30 a 138 min muestra que aumentando el tiempo inicialmente de 30 a 60 min, el cual incremento ligeramente el rendimiento de biodiésel de 89.53 % a 90.02 % (Figura 4.5 c). Un aumento adicional en el tiempo a 78 min reveló un mayor rendimiento de biodiésel que se mantuvo alrededor del 93.08 %. La reacción de transesterificación de triglicéridos y metanol es una reacción de equilibrio reversible que favorece la formación de productos o la reacción inversa cuando se incrementa un factor que influye en la reacción. Por lo tanto, por encima de los 78 min el rendimiento de biodiésel disminuyó, alcanzando el 89.09 % a los 138 min. Esta situación podría ocurrir debido a la formación de jabón y/o la hidrólisis de los ésteres formados o la formación de productos secundarios. (Aslan und Eryilmaz, 2020) informaron que por encima del tiempo de reacción óptimo, la reacción inversa se vio favorecida debido a la hidrólisis de los ésteres, lo que reduce

el rendimiento de biodiésel (Shankar und Jambulingam, 2017).

#### **4.2.12. Efecto de la temperatura de reacción**

El efecto de la temperatura presentado en la Figura 4.5 d muestra que el aumento inicial de la temperatura de 50, 55 a 60°C reveló rendimientos de biodiésel similares de 90.34 %, 90.32 % y 90.38 %, respectivamente. Cabe destacar que inicialmente se logró un alto rendimiento de biodiésel de hasta el 90 %, lo que sugiere una alta actividad catalítica y el papel de la temperatura para reducir la viscosidad del aceite y mejorar la miscibilidad del aceite bifásico y el metanol. La dependencia de la reacción con el aumento de la temperatura puede explicarse mediante la teoría de colisiones y el modelo de Arrhenius. Cuando se aumentó la temperatura a 65°C, el rendimiento de biodiésel aumentó aún más hasta el 93.53 %. Por encima de esta temperatura se observó una disminución en el rendimiento de biodiésel, alcanzando el 85.25 %. Vale la pena mencionar que una temperatura más alta por encima del punto de ebullición del metanol disminuye la polaridad y la mayoría de las veces resulta en una evaporación descontrolada del metanol, lo que resulta en un menor rendimiento de biodiésel (Al-Muhtaseb u. a., 2018), (Abukhadra u. a., 2020). Además, la saponificación de los triglicéridos puede ocurrir a altas temperaturas de reacción, provocando una gran cantidad de burbujas que dificultan la reacción entre el metanol, los triglicéridos y los catalizadores sólidos (Mansir u. a., 2018).

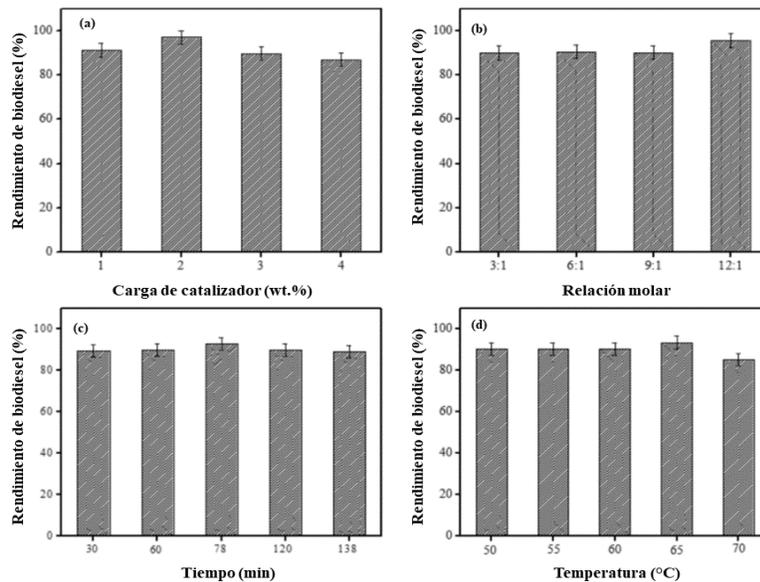


Figura 4.5: a) Efecto de la carga del catalizador (condiciones: metanol a relación molar de aceite - 3:1, temperatura de reacción - 55°C, tiempo de reacción - 120 min); b) Efecto de la proporción de metanol a aceite (condiciones: cantidad de catalizador = 2 wt. %, temperatura de reacción = 55°C, tiempo de reacción: 120 min); c) Efecto del tiempo de reacción (condiciones: proporción de metanol a aceite de 12:1, carga de catalizador de 2 wt. %, temperatura de reacción de 55°C); d) Efecto de la temperatura de reacción (condiciones: proporción de metanol a aceite de 12:1, carga de catalizador de 2 wt. %, tiempo de reacción: 78 min).

#### 4.2.13. Reutilización del catalizador

La prueba de reutilización de los catalizadores de CaO calcinado, hojas de *M.oleifera* y CaO/M-800 se realizó para evaluar la estabilidad y heterogeneidad de los catalizadores. Los resultados presentados en la Figura ?? revelan una disminución gradual en la actividad catalítica a medida que aumenta el número de ciclos para todos los catalizadores probados. Para el caso de la ceniza de *M.oleifera*, debido a su menor basicidad, el rendimiento inicial de biodiésel fue de aproximadamente 82.34 %, que es

menor en comparación con el catalizador de CaO que mostró un rendimiento similar al del catalizador CaO/M-800.

Además, la estabilidad en glicerol y metanol fue deficiente, revelando una rápida disminución de la actividad catalítica en ciclos sucesivos y manteniendo solo un rendimiento de biodiésel del 25.25 % al final del cuarto ciclo. La estabilidad del CaO calcinado fue más estable, aunque se observó una disminución en la actividad catalítica incluso después del tratamiento a alta temperatura. El rendimiento de biodiésel disminuyó de 93.40 % a 56.34 % al final del quinto ciclo. Curiosamente, la mezcla de CaO y moringa (CaO/M-800) dio como resultado una estabilidad y heterogeneidad mejorada. Los tres primeros ciclos de CaO/M-800 mantuvieron un rendimiento de biodiésel constante. Los tres primeros ciclos de CaO/M-800 mantuvieron un rendimiento de biodiésel constante del 94.40 % y disminuyó gradualmente a medida que aumentaba el número de ciclos, alcanzando un rendimiento de biodiésel del 75.46 % al final del noveno ciclo.

Vale la pena mencionar que la reutilización de los catalizadores siguió al pretratamiento después de cada ciclo, que implica el lavado con *n*-hexano para eliminar la materia orgánica de la superficie y luego la recalcinación para reactivar el catalizador al descomponer cualquier rastro de compuestos orgánicos que enmascaren la superficie del catalizador (Mansir u. a., 2021).

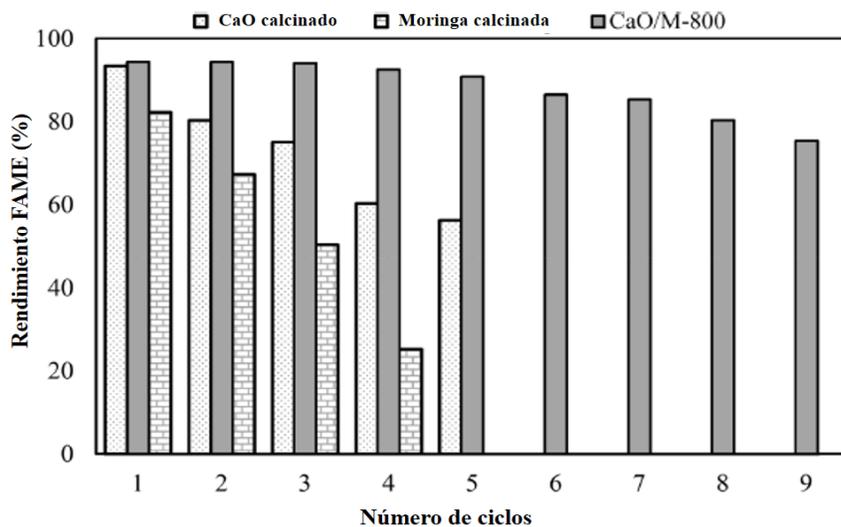


Figura 4.6: Resultados de los estudios de reutilización del catalizador (condiciones: relación molar de metanol a aceite de 12:1, temperatura de reacción de 65°C, carga de catalizador de 2wt. % y tiempo de reacción de 78 min).

Para verificar el motivo de la disminución del rendimiento de CaO/M-800, se sometió a caracterización después del noveno ciclo. Los resultados de XRD (carpeta PDF: 01-070-5492) revelaron un cambio de fase de CaO a Ca(OH)<sub>2</sub> (Figura 4.7). El tamaño medio de los cristales fue de 14.2 nm con una estructura cristalina hexagonal. Cabe mencionar que la fase Ca(OH)<sub>2</sub> también se observó para las materias primas individuales de cáscara de huevo y hojas de moringa. Además, para las hojas de moringa crudas no se observaron rastros de otras fases a pesar de que inicialmente estaba compuesta por varios compuestos. Otra causa de la disminución de la actividad catalítica de los catalizadores CaO/M-800 se puede atribuir a la pérdida de área superficial durante los procesos de lavado, regeneración y catalíticos.

En la Tabla 4.3 se puede observar que el catalizador CaO/M-800 reutilizado mostró un área superficial de 3.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mientras que el residuo de cáscara de huevo reutilizado y el polvo de hoja de *M.oleifera* mostraron un área superficial de

0.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y 0.3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> respectivamente. La Figura 4.7 b muestra la morfología del catalizador CaO/M-800 desactivado con una morfología de superficie lisa con pocos poros, pequeñas grietas y aglomeración y coalescencia de partículas de varios tamaños y morfologías. Esto se puede atribuir a las condiciones de pretratamiento a las que se sometió el catalizador al final de cada proceso catalítico, lo que podría haber provocado la sinterización del material. Además, el residuo de cáscara de huevo reutilizado tiene una morfología similar a la del catalizador CaO/M-800 (Figura 4.7 c), mientras que el polvo de hoja de *M.oleifera* reutilizado exhibió una morfología suave con menos porosidad en su superficie (Figura 4.7 d). Los catalizadores reutilizados mostraron pérdida de basicidad al final del noveno ciclo con CaO/M-800, cáscara de huevo calcinada y polvo de hoja de *M.oleifera* mostrando una basicidad de 3.08 mmol/g, 1.20 mmol/g y 2.21 mmol/g respectivamente (Tabla 4.4). Nuevamente, esto puede atribuirse al cambio de fase cristalina y la pérdida de área superficial. En general, el catalizador podría soportar nueve ciclos de reutilización, que se encuentra entre los ciclos de reutilización más altos para la mayoría de los catalizadores basados en CaO utilizados en esta área de estudio.

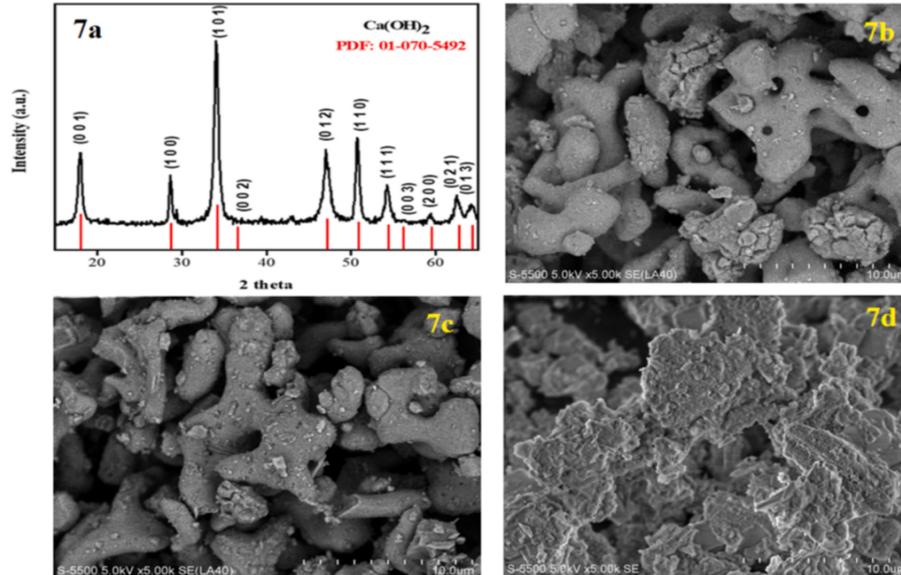


Figura 4.7: El difractograma XRD y las imágenes SEM de los catalizadores reutilizados. a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en todos los materiales, b) catalizador  $\text{CaO}/\text{M}-800$ , c) residuo de cáscara de huevo y d) polvo de hoja de *M.oleifera*.

#### 4.2.14. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel

Las propiedades fisicoquímicas del biodiésel sintetizado se analizaron y compararon con los estándares internacionales de ASTM D-6751 como se presenta en el Cuadro 4.5. El biodiésel producido a partir de residuos de cáscara de huevo de gallina y hojas secas de moringa ( $\text{CaO}/\text{M}-800$ ) mostró propiedades cercanas a las especificaciones de la norma. El pH determinado fue 6, lo que indica que el biodiésel sintetizado es seguro para su uso en motores diesel sin causar problemas severos de corrosión a los componentes metálicos del motor de combustión interna. Por lo tanto, el biodiésel producido a partir de aceite de soya usando el catalizador  $\text{CaO}/\text{M} 800$  cumple con los estándares ASTM D-6751.

Tabla 4.5: Propiedades fisicoquímicas del biodiésel de soya.

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>ASTM D-6751</b>	<b>EN 14214</b>	<b>Este trabajo</b>
Viscosidad	mm <sup>2</sup> /s	1.9-6	3.5-5	4.81
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.82-0.9	0.89-0.9	0.90
Valor calorífico	MJ/Kg	47		39.99
pH				6
Valor ácido	mg KOH/g aceite	0.50	0.50	0.31
Contenido de humedad	%	0.05	0.05	0.47

### 4.3. Conclusiones

En conclusión, se desarrolló con éxito un nanocatalizador heterogéneo a partir de la mezcla de polvo de cáscara de huevo y hojas de *M. oleifera* (CaO/M-800) mediante calcinación a 800°C durante 3 h. La calcinación adaptó la topografía y las propiedades texturales del catalizador para lograr la basicidad apreciable necesaria para la propagación de la reacción de transesterificación para producir biodiésel. Los análisis XRD y FTIR confirmaron la transformación exitosa del CaCO<sub>3</sub> predominante en residuos de cáscara de huevo y whewellita (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O) en polvo de hoja de marango en CaO activo. El catalizador sintetizado mostró un rendimiento apreciable de biodiésel alcanzando un máximo de 94.44 % bajo condiciones óptimas de operación de 12:1 metanol a relación molar de aceite, carga de catalizador de 2wt. %, temperatura de reacción de 65°C y un tiempo de reacción de 78 min. Además, el catalizador era realmente heterogéneo y podía reutilizarse en nueve ciclos de experimentos sucesivos, manteniendo un rendimiento de biodiésel del 75.46 %. El análisis de las propiedades fisicoquímicas del biodiésel sintetizado cumplió con los parámetros establecidos por

las normas de calidad ASTM.

**Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en forma de artículo científico en la revista Fuel**

J.L. Aleman-Ramirez, Patrick U. Okoye, S. Torres-Arellano, F. Paraguay-Delgado, M. Mejía-López, Joel Moreira, P.J. Sebastian (2022). *Development of reusable composite eggshell-moringa leaf catalyst for biodiesel production*. Fuel 324, Part. B. 124601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124601>

---

### Desarrollo de un catalizador heterogéneo reutilizable CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para la producción de biodiésel.

---

#### 5.0.1. Resumen

El CaO predominantemente derivado de la cáscara de huevo se mezcló con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a través de un molino de bolas durante 3 horas (h) seguido de un recocido a diferentes temperaturas (200-1000°C) durante 2 h para producir un catalizador magnético. El catalizador se implementó en la síntesis de biodiésel a través de la reacción de transesterificación. El resultado de la caracterización de los catalizadores de la difracción de rayos X y el análisis Raman reveló que la temperatura de recocido creciente facilitó la oxidación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a la fase de maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Además, el aumento de la temperatura conduce a una disminución en el área de la superficie del catalizador debido al aumento de la rigidez y la pérdida de los poros. En condiciones óptimas de 65°C, la relación molar de metanol/aceite de 12:1, 4 wt. % de catalizador, el 95.5 % de rendimiento de biodiésel se puede lograr en un tiempo de reacción de 120 minu-

tos. El catalizador podría reutilizarse durante siete veces con una pérdida mínima en la actividad catalítica. El biodiésel sintetizado cumplió satisfactoriamente con los estándares internacionales de ASTM-D-6751 y EN-14214.

### 5.0.2. Abstract

Predominantly CaO derived from eggshell was mixed with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by ball milling for 3 hours (h) followed by annealing at different temperatures (200-1000°C) for 2 h to produce a magnetic catalyst. The catalyst was deployed to synthesis biodiesel via transesterification reaction. The catalysts characterization result from the X-ray diffraction and Raman analysis revealed that the increasing annealing temperature facilitated the oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) phase. Also, increasing temperature lead to a decrease in the catalyst surface area due to the increasing rigidity and loss of pores. Under optimal conditions of 65°C, methanol/oil molar ratio of 12:1, 4 wt. % catalyst loading, 95.5 % biodiesel yield can be achieved under 120 min reaction time. The catalyst could be reused for seven times with minimal loss in catalytic activity. The synthesized biodiesel satisfactorily complied with the international standards of ASTM-D-6751 and EN-14214.

### 5.0.3. Introducción

El biodiésel (BD), el éster metílico de ácidos grasos (FAME) presenta varias ventajas y se puede producir usando grasa de residuos, aceite de cocción de residuos, aceite vegetal, grasas animales y microorganismos como materia prima de aceite (Chellappan u. a., 2018), (Sia u. a., 2020). El biodiésel se caracteriza por una mayor eficiencia de combustión, alto número de cetano, baja emisión de compuestos aromáticos y sulfuros y alto punto de inflamación (160°C), en comparación con el diésel de petróleo convencional (Chellappan u. a., 2018). La reacción de transesterificación del triglicérido con un alcohol (etanol o metanol) para producir ésteres de alquilo y glicerol es popular porque es termodinámicamente favorable, y el BD se puede sintetizar con o sin catalizadores (Sia u. a., 2020). Una velocidad de reacción

más rápida, una mayor conversión del triglicérido a FAME y las condiciones más suaves se pueden lograr utilizando catalizadores (Chua u. a., 2020). Se han desarrollado varios materiales catalíticos a lo largo de los años para propagar la síntesis de BD. Estos catalizadores incluyen principalmente catalizadores homogéneos de origen ácido ( $H_2SO_4$ ) y alcalino (NaOH, KOH) (Gupta u. a., 2020), enzimas (lipasas) (Junior u. a., 2020) y catalizadores heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos son ampliamente atractivos debido a su fácil separación, reutilización y menos tendencias de corrosión en comparación con los catalizadores homogéneos. Se han aplicado varios catalizadores heterogéneos y se pueden agrupar en ácidos (zeolitas, metales de óxido mixtos, hetropoliácidos y polioxometalatos) y alcalino (zeolitas básicas, óxidos de metales de tierra alcalina, metales alcalinos soportados, hidróxidos en capas) (Vandeginste, 2021), (Pandit und Fulekar, 2017).

Uno de los cuellos de botella que existe en la producción de biodiésel utilizando catalizadores heterogéneos es su recuperación y estabilidad efectiva de la energía de los catalizadores en los medios de reacción. Para la recuperación del catalizador después de cada ciclo, se han empleado varios métodos como centrifugación, filtración (con papel) y separación por gravedad (sedimentación). Estos métodos implican un alto consumo de energía, desgaste del catalizador, largos períodos de tiempo y una pérdida del catalizador en cada ciclo de recuperación, aumentando así el costo operativo. Además, la estabilidad de estos catalizadores disminuye rápidamente a medida que aumenta el número de ciclos debido a la lixiviación grave de los sitios activos. Para esto, varios investigadores han basado su investigación en el desarrollo de nuevos materiales que se pueden recuperar de manera más fácil, sin la necesidad de usar sistemas sofisticados y costosos para la recuperación del material.

Los catalizadores basados en magnéticos se han explorado y utilizado ampliamente en varios campos de la vida cotidiana. Ayudan a una separación fácil debido a las propiedades magnéticas que poseen, donde se puede usar un imán simple para eliminar el catalizador del medio de reacción en pocos minutos. Además, tienen baja resistencia a la transferencia de masa debido al pequeño tamaño de partícula. Usando catalizadores magnéticos, se ha logrado el 70-100 % de conversión; Sin embargo, la estabilidad sigue siendo problemática y el número de reutilizaciones sigue siendo

baja (Junior u. a., 2020).

La baja reutilización se atribuyó a la aglomeración de partículas, y la solubilidad del sulfato férrico en metanol y medios de agua producidos especialmente durante la reacción de esterificación. Los óxidos de hierro por sí solo no pueden promover significativamente el alto rendimiento de BD en la reacción de transesterificación debido a su pobre basicidad. Por lo tanto, para promover una mayor conversión, se requiere un compuesto alcalino.

Se estima que cada año se crean 7.2 millones de toneladas de desechos de cáscara de huevo (Vandeginste, 2021). Estas cáscaras de huevo de gallina están compuestas principalmente de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que representan el 95 % de la cáscara de huevo. El otro 5 % son materiales orgánicos, como polisacáridos sulfatados, colágeno y otras proteínas. Durante la calcinación a alta temperatura  $> 800^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaO}$  se forma como la fase cristalina principal de la cáscara de huevo. El proceso de calcinación modifica las propiedades estructurales, mejora la basicidad y el área de superficie del catalizador Jaiswal u. a. (2021a). Además, la cáscara de huevo es biodegradable, reciclable y biocompatible, lo que representa un beneficio adicional para convertir estos desechos en un producto valioso.

Por lo tanto, en este estudio, se desarrolló un catalizador heterogéneo magnético altamente reutilizable utilizando nanopartículas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y cáscaras de huevo ( $\text{CaO}$ ) para la producción de biodiésel del aceite de soya. El catalizador se caracterizó para establecer la relación estructura-rendimiento. Se dilucidó el efecto de varias condiciones de reacción, y la estabilidad del catalizador producido se probó en ciclos de reutilización sucesivos. El biodiésel obtenido del proceso de transesterificación se sometió a una caracterización rigurosa, como lo indica el estándar internacional de métodos y materiales (ASTM-D6571) y por el Comité Europeo de Estandarización (EN-14214).

## **5.1. Metodología**

### **5.1.1. Materiales y métodos**

Se recolectaron cáscaras de huevo de una panadería local en el municipio de Temixco, Morelos, México. Sulfato de hierro II, sulfato de hierro III, hidróxido de amonio, metanol, acetona, hexano, ácido hidrocórico, hidróxido de sodio, y la fenolftaleína se compraron de Sigma Aldrich y Fermont. El refinado aceite de soya se compró en el mercado local de ese municipio.

### **5.1.2. Preparación del catalizador**

### **5.1.3. Preparación del CaO**

Las cáscaras de huevo recolectadas se lavaron con agua caliente y se secaron a 110°C durante 24 h. Luego, el material se molió hasta obtener un polvo y se tamizó (25 mm) para obtener un tamaño de grano homogeneizado. Luego fue recocido a 900°C durante 5 h.

### **5.1.4. Preparación de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

FeSO<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se disolvieron en agua desionizada en una relación molar 1:1. Después de su disolución completa, se agregó NH<sub>4</sub>OH concentrado gota a gota para aumentar el pH hasta 9.5. Luego, la solución se calentó a 80°C hasta la precipitación completa de partículas negras, que se eliminaron de la solución por medio de un imán. Las partículas negras se lavaron con etanol y agua, y luego se secaron a 70°C durante 6 h.

### 5.1.5. Preparación del compuesto CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Se prepararon 20 g de CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> usando 5wt. % de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Los materiales se mezclaron en un molino de bolas durante 3 h, y luego se agregaron 30 ml de etanol al polvo molido en el micromolino de bolas. La suspensión fue sometida a ultrasonificación con agitación constante durante 1 h. El material se secó a 100°C durante la noche para eliminar el etanol y el compuesto se recoció en un rango de temperatura de 200 a 1000°C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

### 5.1.6. Caracterización del catalizador

La estructura cristalina del catalizador se caracterizó usando difracción de rayos X (difractómetro Rigaku) con radiación Cu-K $\alpha$  (1.5406 Å) en el rango de 2 $\Theta$  de 10–70°. El tamaño del cristalito ( $D$ ) se estimó mediante la fórmula Scherrer (Ecuación 1).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde:  $D$ : es el tamaño del cristalito (nm),  $B$  es el ancho completo en medio máximo (FWHM) del pico (en radianes),  $\Theta$  es el ángulo de Bragg,  $K$  es el factor de forma (0.9) y  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (1.5405 Å).

Se realizó caracterización de espectroscopía Raman con el sistema Raman confocal (NTEGRA Spectra NT-MDT) para determinar las fases presentes en las muestras. La fuente de excitación era un láser a 532 nm. Los espectros de las muestras se registraron en el rango de número de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. La preparación de la muestra se realizó mediante el método KBR.

Se usaron isothermas de nitrógeno a 77 K (AutoSorb-IQ de cuantacromo) para estimar las propiedades de la superficie de las muestras. El área de superficie específica (SBET) fue determinada por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (rango de presión relativa de 0.05 a 0.2). El volumen total de poros se calculó a partir del gas

adsorbido a una presión relativa de 0.99. El volumen de mesoporo (VM) fue estimado por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

La basicidad de la muestra se determinó mediante el método de titulación utilizando HCl 0.1 M y NaOH con el indicador de fenolftaleína. Típicamente, se colocaron 1 g del catalizador sintetizado en 50 precipitados y luego se agregaron 20 ml de HCl. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 250 rpm durante 24 h. Luego, el catalizador se filtró y se realizó el proceso de titulación con NaOH hasta que se notó un cambio de color. La titulación se llevó a cabo por triplicado y se tomó el volumen promedio. La basicidad se calculó en mmol/g.

Por otro lado, la morfología del catalizador se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FEHRSEM Auriga 3916). El equipo está equipado con una columna de emisión de campo tipo Gemini Schottky (rango de 0.1-KEV a 30 keV).

### **5.1.7. Producción de biodiésel**

La síntesis de biodiésel del aceite de soya se llevó a cabo en un reactor de vidrio de tres cuellos equipado con un condensador para evitar la evaporación de metanol y se usó un termómetro digital para monitorear la temperatura de la reacción. El reactor se agitó continuamente para mejorar la interacción de los reactivos durante la reacción de transesterificación. Se colocaron aproximadamente 20 g del aceite de soya en el reactor y se agregaron diferentes cantidades de metanol que constituyen la relación entre 1:1 a 18:1. Luego se agregaron varias cantidades de catalizador al reactivo de metanol/aceite.

La reacción se inició cuando la temperatura del punto de ajuste (temperatura evaluada de 55°C a 70°C) se alcanzó bajo un tiempo de reacción diferente (30 minutos a 180 min) a agitación constante (450 rpm).

### 5.1.8. Recuperación del catalizador

Al final de las reacciones de transesterificación, el catalizador sintetizado se recuperó de la mezcla aplicando un campo magnético externo permanente (imán). El exceso de metanol se recuperó del biodiésel producido usando un evaporador rotativo (Buchi / R-210) a una temperatura de 80°C durante 1 h.

El biodiésel se almacenó en frascos herméticos hasta el análisis. El catalizador se lavó repetidamente con una mezcla de solventes (hexano y acetona) y se agitó en un vórtice (Scientific Industries / Genie II Mixer) durante 15 minutos para eliminar la materia orgánica adherida a la superficie (Jaiswal u. a., 2021b). El catalizador se secó luego en un horno de secado (RedLine by BINDER) a 105°C durante 24 h, para la reutilización posterior en la reacción de transesterificación. El mismo procedimiento se adoptó en ciclos de reacción posteriores.

### 5.1.9. Análisis de las propiedades del biodiésel

La densidad (Anton Paar / DMA 500), la viscosidad (Grabner Instruments / Minivis II), el valor calorífico (Paar Instrument Company / 6400) y el pH del biodiésel obtenido se determinaron en base a la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales de Materiales (ASTM) y el estandar EN 14214. Por otro lado, el rendimiento del biodiésel se calculó utilizando la Ecuación 2.

$$Rendimiento (\%) = \frac{Biodiesel(g)}{Aceite(g)} \quad (2)$$

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Análisis XRD

El XRD de las muestras se muestra en la Figura 5.1 La fase de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (PDF 01-071-6337) se reveló en (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (400) planos (Figura 5.1 a). La muestra de CaO (Figura 5.1 b) presenta una mezcla de las fases de CaO (Lime PDF 37-1497) y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandite PDF 44-1481). Sin embargo, la intensidad máxima es clara que la fase predominante es CaO. La presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se debe a la adsorción de humedad durante el enfriamiento de la muestra después del proceso de recocido. A baja temperatura, después de mezclar ambos precursores en presencia de etanol, el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aumenta debido a las contribuciones del grupo hidroxilo del etanol. Del mismo modo, al aumentar la temperatura de calcinación, facilita la oxidación de la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a la fase de maghemita (PDF:39-1346), que también es magnética y funciona para los propósitos de esta investigación (Figura 5.1 c).

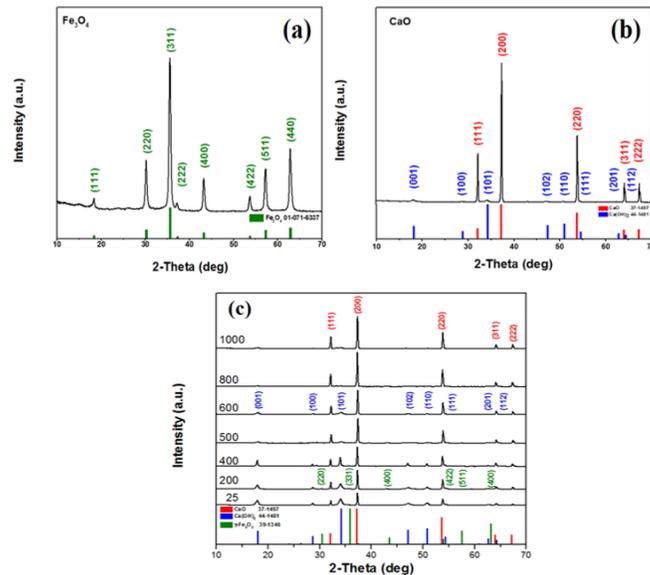


Figura 5.1: Patrones de difracción de rayos X de a) partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , b) Muestra de  $\text{CaO}$  de cáscara de huevo recocida a  $900^\circ\text{C}$  durante 5 horas y c) compuestos de  $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$  (95 % en peso de  $\text{CaO}$ ) recocidos a diferentes temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ).

## 5.2.2. Espectros Raman

Los espectros Raman de las muestras se presentan en la Figura 5.2. Los picos debidos a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (\*) se pueden observar en  $225$ ,  $288$ ,  $399$ ,  $496$ ,  $606$  y  $676\text{ cm}^{-1}$ . Los picos a  $225$  y  $288\text{ cm}^{-1}$  se deben a la oxidación de la muestra durante la medición Raman. Los picos en  $399$ ,  $496$ ,  $606$  y  $676\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de la unión Fe-O (Feyzi u. a., 2013), (Essamlali u. a., 2017). Para la muestra de  $\text{CaO}$ , los picos (\*) a  $259$ ,  $365$  y  $678\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a los enlaces Ca-O (Mohamed u. a., 2021). Además, estos picos se han informado para el compuesto  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Por lo tanto, existe una clara dificultad para asignar estos picos a un compuesto, más bien es una contribución de una mezcla de esta, por lo cual está difícil decir si pertenece al  $\text{CaO}$  o  $\text{Ca(OH)}_2$ . Cuando  $\text{CaO}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se mezclaron con etanol y se recocieron, es posible observar cambios claros. A temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), el

pico a  $365\text{ cm}^{-1}$  aumenta en intensidad, que es una evidencia clara del aumento de la cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (observado también en XRD).

El aumento de la temperatura de recocido promueve la reducción del pico a  $365\text{ cm}^{-1}$ , que es una evidencia de descomposición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{CaO}$ . Además, la aparición del pico a  $970\text{ cm}^{-1}$  (\*) con el aumento de la temperatura de recocido muestra el aumento de la fase  $\text{CaO}$  (Chingakham u. a., 2019), (Booramurthy u. a., 2020). No se observan picos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en las muestras, pero la ampliación del pico de  $678\text{ cm}^{-1}$  a  $> 700\text{ cm}^{-1}$  puede explicarse debido a la incorporación de la fase de maghemita (\*) en la estructura (Li u. a., 2020), (Zhang u. a., 2016). Esto revela la oxidación de la magnetita en la fase de maghemita.

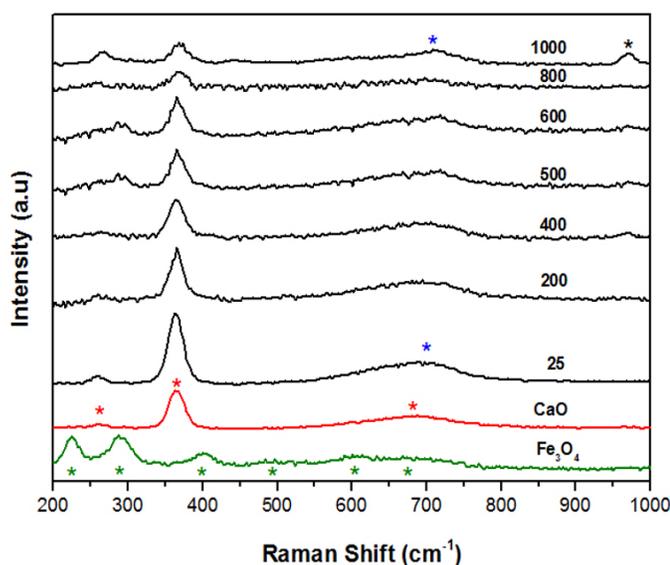


Figura 5.2: Espectros Raman de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , muestra  $\text{CaO}$  obtenida de la cáscara de huevo recocida a  $900^\circ\text{C}$  durante 5 horas, y de compuestos  $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$  (95 % en peso de  $\text{CaO}$ ) sin recocido ( $25^\circ\text{C}$ ) y recocido a diferentes temperaturas ( $200\text{-}1000^\circ\text{C}$ ).

### 5.2.3. Análisis FTIR

Los espectros FTIR de las muestras se presentan en la Figura 5.3. En la muestra de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , los picos característicos de las bandas Fe-O se observan a  $445\text{ cm}^{-1}$ ,  $570\text{--}580\text{ cm}^{-1}$  y  $630\text{ cm}^{-1}$  (Yan u. a., 2016), (Essamlali u. a., 2017). Los picos en  $1632$  y  $3425\text{ cm}^{-1}$  se deben al agua adsorbida. La muestra de CaO y los compuestos de CaO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mostraron un comportamiento similar la cual registró una gran absorción en la región de  $500$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , la cual está relacionado con los enlaces Ca-O (Sronsri u. a., 2021),(Xie u. a., 2021).

Los picos debido a  $\text{CO}_2$  se observaron en los números de onda de  $876$ ,  $1077$ ,  $1090$ ,  $1420$ ,  $1564$  y  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas se atribuyen a diferentes enlaces C-O y, en algunos casos, están relacionadas con la presencia del grupo de carbonato. Sin embargo, el  $\text{CaCO}_3$  no se detectó en el análisis XRD y Raman, por lo que se debe a la absorción de  $\text{CO}_2$  (Booramurthy u. a., 2020), (Sronsri u. a., 2021). Una fuerte absorción a  $3640\text{ cm}^{-1}$  se debe a la unión O-H, que está relacionada con la presencia de agua adsorbida que podría conducir a la formación de la  $\text{Ca(OH)}_2$  en las muestras (Booramurthy u. a., 2020), (Xie u. a., 2021). Se observan algunos residuos de la cáscara de huevo de membrana en  $1798$  y  $2516\text{ cm}^{-1}$  debido a la presencia de aminas y amidas.

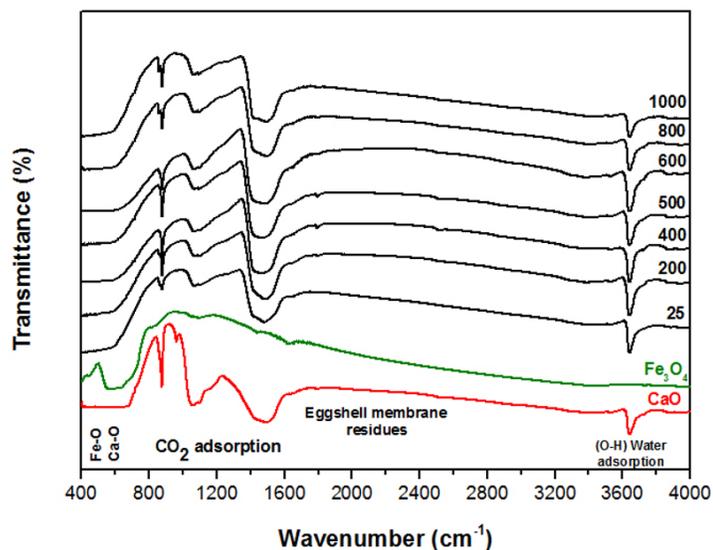


Figura 5.3: Espectros FTIR de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , muestra de  $\text{CaO}$  de cáscara de huevo recocida a  $900^\circ\text{C}$  durante 5 horas y compuestos de  $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$  (95 % en peso de  $\text{CaO}$ ) recocido a diferentes temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ).

#### 5.2.4. Análisis FE-SEM

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) proporciona información topográfica relevante para conocer visualmente la morfología y la superficie de las muestras. La Figura 5.4 muestra las imágenes FE-SEM de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de los compuestos recocidos en el rango de  $200$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Todas las muestras presentan una apariencia altamente heterogénea sin una morfología definida, además de un gran tamaño que alcanza valores superiores a  $10\mu\text{m}$ .

Las partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  presentan una gran apariencia de porosidad y el tamaño de partícula más pequeño entre todas las muestras. La muestra de  $\text{CaO}$  presenta una estructura compacta con huecos a lo largo de la estructura debido a la eliminación de carbonatos presentes en la cáscara de huevo, estos huecos proporcionan una gran porosidad y área superficial.

Sin embargo, esta gran porosidad en la muestra de CaO se pierde una vez que el compuesto se forma con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que se debe a la formación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  una vez que se mezclan CaO y etanol, obteniendo partículas con una superficie más definida, rugosidad más pequeña y área superficial.

El aumento de la temperatura de recocido provoca un ligero aumento en la rugosidad y la porosidad de los compuestos, lo que se debe a la transformación de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en CaO, causando grietas y agujeros a lo largo del material, esta condición alcanza el máximo a  $600^\circ\text{C}$ , en el que se observa claramente una alta rugosidad y porosidad a lo largo de la muestra (condición que está de acuerdo con la observada en el análisis XRD cuando se detecta una cantidad mínima de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Por otro lado, el aumento de la temperatura de recocido por encima de  $600^\circ\text{C}$  promueve las partículas para perder su rugosidad y porosidad, esta condición está relacionada con el aumento de la cristalinidad en el análisis XRD en las muestras recocidas a  $800$  y  $1000^\circ\text{C}$  (Figura 5.1 c). A medida que aumenta la cristalinidad, los bordes y los límites de grano de las partículas se pierden, promoviendo granos más grandes, reduciendo la superficie de contacto disponible.

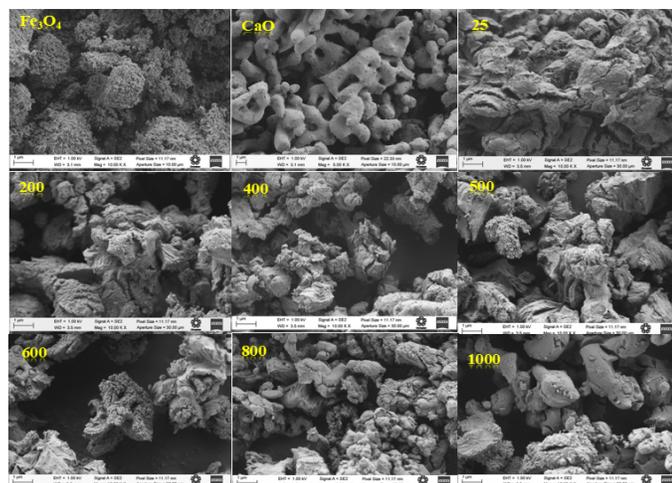


Figura 5.4: Imágenes de FE-SEM de partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , muestra de  $\text{CaO}$  de cáscara de huevo recocida a  $900^\circ\text{C}$  durante 5 horas y compuestos de  $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$  (95% en peso de  $\text{CaO}$ ) recocido a diferentes temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ).

### 5.2.5. Análisis BET

El aumento de la temperatura de recocido aumenta las propiedades de la superficie, alcanzando los valores máximos a  $500^\circ\text{C}$ . Esto se debe a que a esta temperatura, los volátiles y la humedad se eliminan de la superficie del catalizador y el agua estructural se descompone facilitando la transformación de  $\text{Ca(OH)}_2$  a  $\text{CaO}$ . Por encima de  $500^\circ\text{C}$  el área de superficie, el volumen de los poros y el radio de poro disminuyen, lo que se explica debido al aumento del tamaño de partícula.

El tamaño del cristalito tiene un comportamiento opuesto con el aumento de la temperatura, con valores mínimos a  $500^\circ\text{C}$ , lo que valida las propiedades de la superficie observadas. Desde entonces, la reducción en el tamaño de partícula promueve un aumento en el área de superficie. En la Tabla 5.1 muestra el análisis de apuesta de cada temperatura estudiada en este trabajo de investigación.

Tabla 5.1: Área de superficie, volumen de poro, radio de poro y tamaño de cristalito de compuesto de CaO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recocido a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Unidades	200	500	600	1000
Área superficial	m <sup>2</sup> /g	13.4	18.597	9.839	5.464
Volumen de poro	cc/g	0.049	0.056	0.042	0.012
Radio de poro	Å	19.232	19.215	17.086	21.482
Tamaño de cristal	nm	55.2	47.6	49.1	51.7

### 5.2.6. Determinación de la basicidad

En la Tabla 5.2 muestra la basicidad del catalizador heterogéneo CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes temperaturas de activación y el CaO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El CaO mostró una basicidad de 4.87 mmol/g, mientras que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostró una basicidad de 2.56 mmol/g. El aumento de la temperatura de recocido aumenta la basicidad del material compuesto, CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esto puede explicarse por el efecto bien establecido de la temperatura sobre la basicidad del catalizador.

Aumentando la temperatura, facilitó la descomposición de los carbonatos e hidróxidos con menor basicidad en óxidos con mayor alcalinidad. Además, el recocido facilitó las interacciones entre los compuestos. Aunque la temperatura de recocido de 500°C mostró un área superficial más alta, sin embargo, la basicidad a esta temperatura fue mucho menor en comparación con la basicidad a 600 y 1000°C.

En particular, la reacción de transesterificación para sintetizar BD está influenciada principalmente por la basicidad del material del catalizador y no por el área de la superficie. Por encima de 600°C, la basicidad del catalizador permaneció constante,

por lo tanto, 600°C se seleccionó como la mejor temperatura de recocido. Además, a 1000°C, hay una pérdida considerable de la superficie del catalizador y la aparición de la sinterización del catalizador, lo que podría dar lugar a un mayor rendimiento de la BD.

Tabla 5.2: Determinación de la basicidad del catalizador CaO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a diferentes temperaturas.

		Temperaturas (°C)					
	Unidades	CaO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	200	500	600	1000
<b>Basicidad</b>	mmol/g	4.74	2.56	3.68	7	12	12

### 5.2.7. Optimización en la producción de biodiésel

### 5.2.8. Efecto en la temperatura de calcinación

La temperatura de calcinación juega un papel importante en el rendimiento catalítico, porque sus propiedades estructurales mejoran y se generan nuevos sitios ativos. Se evaluaron varias temperaturas de 200°C a 1000°C durante 4 h para investigar el efecto de la temperatura de calcinación (Figura 5.5).

Para seleccionar la mejor temperatura de calcinación, el BD se sintetizó en las condiciones de reacción similares de la relación molar de aceite de metanol a de soya de 6:1, carga de catalizador de 1wt.%, temperatura de reacción de 65 °C y un tiempo de reacción de 90 min. Los resultados revelaron que el aumento en la temperatura de calcinación de 200°C a 600°C promovió el rendimiento de BD del 75.30% al 88.86%. Por encima de 600°C, el rendimiento de BD disminuye, lo que puede atribuirse al colapso de sus propiedades estructurales. El colapso estructural se debe principalmente al efecto de sinterización, que ocurre a altas temperaturas.

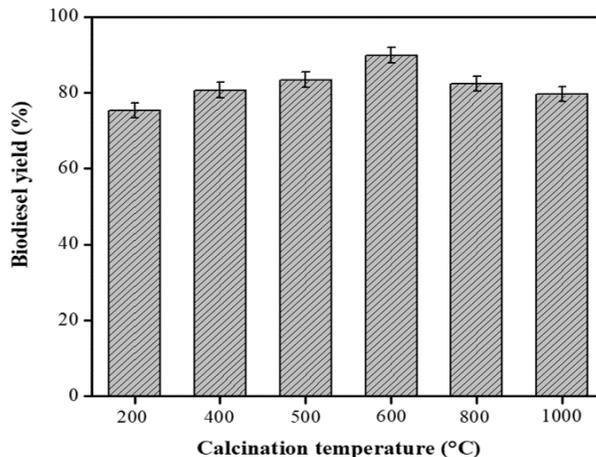


Figura 5.5: Efecto de la temperatura de calcinación sobre el rendimiento del biodiésel. Condiciones de reacción: relación molar de metanol a aceite de soya de 6:1, carga de catalizador de 1 wt. %, temperatura de reacción de 65°C y un tiempo de reacción de 90 min.

### 5.2.9. Efecto de la cantidad de catalizador en el rendimiento de BD

La Figura 5.6a muestra el efecto de la carga del catalizador el cual varió de 1wt. % a 5wt. %. El rendimiento del biodiésel aumentó gradualmente de 83.3 % a 88 % cuando la cantidad de catalizador aumentó de 1wt. % a 3wt. % y alcanzó un máximo de 90.66 % a 4wt. %. El aumento inicial en el rendimiento de BD se debe al aumento en los sitios catalíticos activos disponibles, que facilita la abstracción de protones de metanol y la posterior reacción del grupo metilo con los ácidos grasos libres del triglicérido para formar ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerol.

Un aumento adicional en la cantidad del catalizador al 5wt. % afectó el rendimiento del biodiésel, reduciendo el rendimiento al 79.69 %. La disminución en el

rendimiento se debe a la alta viscosidad y la emulsificación del catalizador, que no benefician el transporte masivo de los reactivos a los sitios activos.

### **5.2.10. Efecto de la temperatura de reacción sobre en el rendimiento de BD**

El aumento de la temperatura de reacción durante la producción de biodiésel promueve la cinética de reacción del proceso de transesterificación para producir FAME (Jume u. a., 2020).

La temperatura de reacción se varió de 50°C a 65°C con una carga de catalizador constante de 4wt. %, una relación molar de metanol/aceite de soya de 6:1 y un tiempo de reacción de 90 minutos (Figura 5.6b). Los resultados muestran que el rendimiento del biodiésel aumenta a medida que aumentó la temperatura y se alcanzó un rendimiento máximo de 95.47 % a 65°C. Por encima de esta temperatura, el biodiésel disminuye a 82.3 % debido a una pérdida considerable de metanol por evaporación, que permanece en la fase de vapor dentro del reactor, lo que causa menos interacción con otros reactivos. Por lo tanto, 65°C se seleccionó como la temperatura óptima para la síntesis de BD.

### **5.2.11. Efecto del tiempo de reacción sobre en el rendimiento de BD**

La Figura 5.6c muestra la variación en la conversión de aceite de soya a biodiésel en función del tiempo de reacción. La reacción de transesterificación del triglicérido y el metanol es una reacción basada en el equilibrio, que requiere tiempo para que las interacciones reactivas generen productos. Evidentemente, el tiempo de reacción corto de 30 minutos fue insuficiente para lograr un mayor rendimiento de BD. El rendimiento máximo de BD alcanzado en este momento es de aproximadamente 60.66 %.

Cuando el tiempo aumentó de 60 minutos a 120 minutos, el rendimiento de BD

aumentó gradualmente, alcanzando un rendimiento del 95.32 % en 120 minutos. Por encima del tiempo de reacción de 120 minutos, el rendimiento de BD sufrió una disminución, manteniendo el 75.00 % a los 180 minutos. La pérdida en la actividad catalítica se debe a reacciones secundarias que podrían facilitar la hidrólisis (disolución de glicerol en metanol) (Roy u. a., 2020), (Chingakham u. a., 2019). Por lo tanto, 120 minutos se seleccionó como el mejor tiempo de reacción adecuado para lograr el mejor rendimiento de BD.

### **5.2.12. Efecto de la relación molar en el rendimiento de BD**

La reacción de transesterificación requiere más que la cantidad equimolar de metanol para lograr con éxito una mayor conversión de triglicéridos. El efecto de la relación molar de metanol a aceite de soya se estudió de 6:1 a 18:1 y los resultados se muestran en la Figura 5.6d. Se observó que el rendimiento de BD aumentó a medida que la relación molar de metanol a aceite de soya aumentó de 6:1 a 9:1 con valores de 80 % y 88.78 %, respectivamente. La conversión óptima de 96.45 % se logró cuando se utilizó una relación molar de 12:1. El aumento adicional en la relación molar no mejoró el rendimiento, sino que el rendimiento disminuyó debido a la interacción insuficiente entre los sitios del catalizador y el reactante, que se propaga por un alto volumen de reacción (Booramurthy u. a., 2020), (Zhang u. a., 2016).

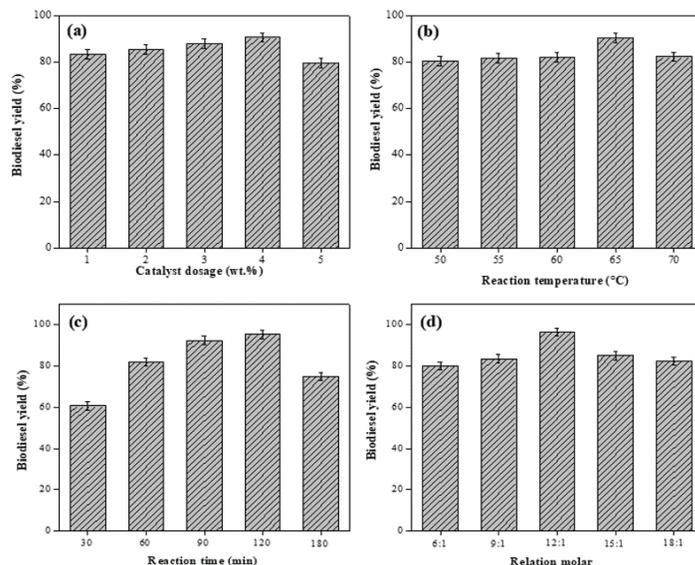


Figura 5.6: Efectos utilizados para la optimización de la producción de biodiesel de soja. a) Condiciones de reacción: temperatura de reacción 65°C, relación molar metanol a aceite de soja 6:1, tiempo de reacción 90 min. b) Condiciones de reacción: 4 wt. % de carga de catalizador, una relación molar metanol a aceite de soja de 6:1 y un tiempo de reacción de 90 min. c) Condiciones de reacción: carga de catalizador de 4wt. %, temperatura de reacción de 65°C y una relación molar de metanol a aceite de soja de 6:1 y d) Condiciones de reacción: temperatura 65°C, una carga de catalizador de 4wt. % y un tiempo de reacción de 120 min.

### 5.2.13. Ciclos de reutilización de catalizador

La estabilidad del catalizador afecta la economía del proceso y es un criterio importante para medir la idoneidad de los catalizadores heterogéneos en aplicaciones industriales. La estabilidad catalítica del catalizador sintetizado en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo utilizando variables optimizadas (4wt. % en carga de catalizador, temperatura de 65°C, relación molar de 12:1 y un tiempo de reacción de 120 min). El catalizador podría reutilizarse durante 7 ciclos consecutivos como se

ve en la Figura 5.7a.

El mayor rendimiento de conversión en la producción de biodiésel fue del 95.33 %, que se registró durante el primer ciclo y se mantuvo hasta el quinto ciclo, luego disminuyó gradualmente, manteniendo el 77.2 % de rendimiento de BD en el séptimo ciclo. Las Figuras 5.7b-c y d muestran las etapas de recuperación del catalizador Heterogéneo  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

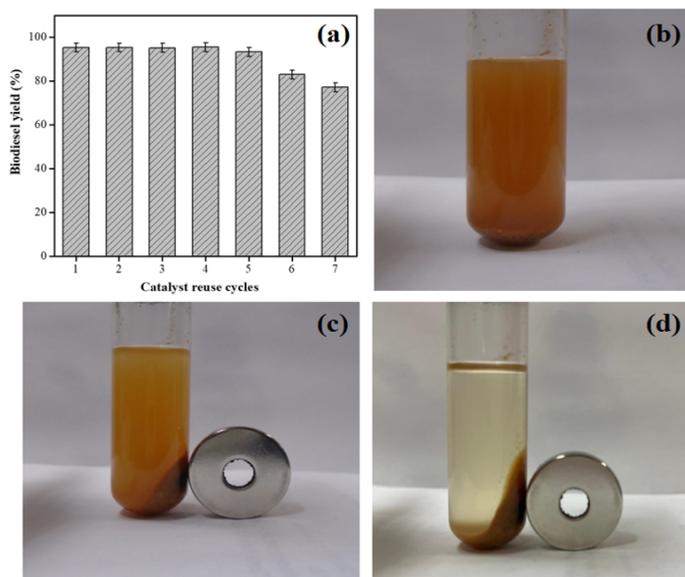


Figura 5.7: Ciclos de reutilización y proceso de recuperación del catalizador  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . a) Efecto de la reutilización del catalizador en el rendimiento del biodiésel. Condiciones de reacción: temperatura  $65^\circ\text{C}$ , una carga de catalizador de 4wt. %, relación molar de 12:1 y un tiempo de reacción de 120 min, b) reacción de transesterificación, c) Uso de un imán externo en la mezcla y d) recuperación completa del catalizador heterogéneo.

## 5.2.14. Desactivación del catalizador

Las posibles causas del deterioro en la pérdida catalítica del material sintetizado podrían atribuirse principalmente a la pérdida de masa del catalizador  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  debido al uso de un campo magnético externo, este fenómeno se ha informado previamente en otras obras. El catalizador heterogéneo se evaluó nuevamente por su basicidad, se observó que disminuyó considerablemente de 12 mmol/g a 9.3 mmol/g, lo que significa que el material sufrió una pérdida en el número de sitios activos que se encuentran en la superficie del catalizador, disminuyendo el contacto entre los triglicéridos, obteniendo una pérdida en la producción de BD.

Mientras tanto, el análisis BET realizado en el catalizador desactivado reveló que el catalizador sintetizado sufrió una disminución en su área superficial de 6.743  $\text{m}^2/\text{g}$ . Tanto la disminución de la basicidad como la pérdida en el área de superficie del catalizador podrían deberse principalmente por la contaminación, traza de triglicéridos no convertidos, biodiésel y glicerol (Zhang u. a., 2016), (Xie und Wang, 2020). Uno de los problemas más comunes que generalmente surgen cuando se trabaja con catalizadores basados en  $\text{CaO}$  es la lixiviación de  $\text{Ca}$  durante las reacciones de transesterificación para la producción de biodiésel. Causando la pérdida de basicidad y sitios básicos en la superficie del catalizador.

El análisis XRD detectó la presencia de tres fases diferentes en el catalizador gastado (Figura 5.8). Como se esperaba, el compuesto  $\text{CaO}$  fue envenenado por la humedad y el  $\text{CO}_2$  presente en el aire atmosférico, este proceso se conoce como rehidratación, que transfiere la fase de  $\text{CaO}$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  debido a que el catalizador está expuesto al almacenamiento y al manejo constante en los ciclos de transesterificación.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  se caracteriza por una actividad catalítica más baja debido a su menor basicidad en comparación con  $\text{CaO}$ . La existencia de este compuesto se confirmó mediante el archivo PDF: 44-1481 con los planos de cristal de (1 0 0), (1 0 1), (1 1 0), (1 1 1), (2 0 0) y (2 0 1), exhibiendo una estructura cristalina hexagonal. El otro compuesto detectado en el catalizador fue  $\text{CaCO}_3$  o calcita con una estructura cristalina romboédrica, con planos de cristal de (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 0), (1 1 3), (2 0 2), (0 2 4), (1 1 6), (2 1 1), (1 2 2), (2 1 4), (3 0 0) y (0 0 12).

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue el material magnético inicialmente sintetizado, sin embargo, experimentó un cambio de fase a  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  (magnetita) de acuerdo con el archivo PDF: 19-0629 con una estructura cristalina cúbica. A pesar de esta fase, cambio no afectó sus propiedades magnéticas porque este compuesto sigue siendo un material atraído por un campo magnético externo (imán). A pesar de esta fase cambia, no afectó sus propiedades magnéticas porque este compuesto sigue siendo un material atraído por un campo magnético externo (imán). Los planos de cristal predominantes de este compuesto fueron (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) y (4 4 0). Por lo tanto, los cambios de fase cristalina aceleraron la pérdida gradual en el rendimiento catalítico del catalizador, disminuyendo así el rendimiento del biodiésel.

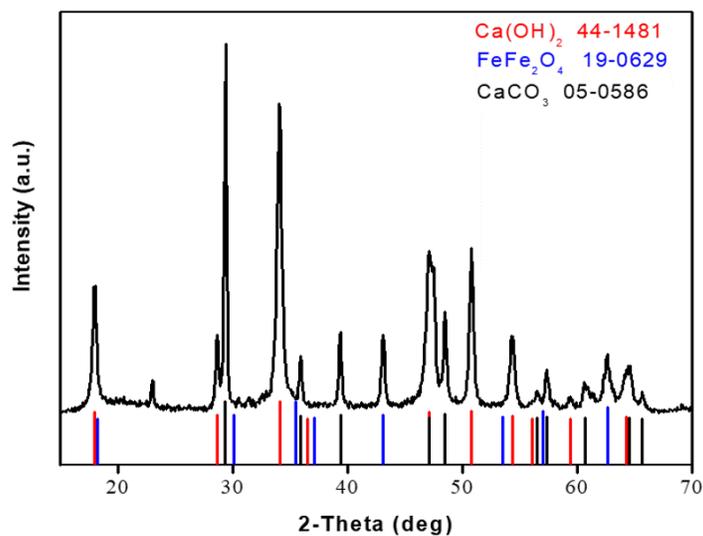


Figura 5.8: Difractogramas XRD del catalizador heterogéneo  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  desactivado.

### 5.2.15. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel

Para determinar la viabilidad del biodiésel producido, fue sometido a varios métodos estándar por la Sociedad Americana de Métodos y Materiales (ASTM-D6571) y

EN-14214. Las propiedades fisicoquímicas del aceite de soya y el biodiésel obtenido se muestran en la Cuadro 5.3. Los valores indican que las propiedades del biodiésel sintetizados del catalizador  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  muestran que cumplió satisfactoriamente con los valores descritos por el ASTM y EN. Esto nos hace pensar que podría ser una fuente alternativa y económica para ser utilizado en todo tipo de motores de combustión interna, trayendo consigo grandes beneficios ambientales, incluida la reducción de los gases de efecto invernadero.

Tabla 5.3: Propiedades fisicoquímicas del biodiésel sintetizado en comparación con los estándares ASTM y EN.

Parametros	Unidades	A. de soya	ASTM D-6751	EN 14214	Biodiésel
Número ácido o Valor ácido	mg KOH g <sup>-1</sup>	4	0,5 máx.	0.50 max	0.31
Valor calorífico	MJ/kg	37.95	39–41		39.99
Viscosidad	mm <sup>2</sup> /s	29.51	1,9–6,0	3.5-5	4.92
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.9058	0.82- 0.9	0.89-0.9	0.90
pH		6			6

### 5.2.16. Conclusiones

En este trabajo de investigación, el catalizador de óxido de calcio magnético derivado de la cáscara de huevo y el óxido de hierro se sintetizó con éxito mediante molienda de bolas y recocido posterior a altas temperaturas. Los resultados revelan que a las 900°C y 5 h, la cáscara de huevo se puede transformar de  $\text{CaCO}_3$  predominantemente a  $\text{CaO}$  con mayor basicidad. El  $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  combinado recocido a diferentes temperaturas (200 a 1000°C) mostró el mejor rendimiento de BD en condiciones óptimas de 600°C durante 2 h. El catalizador proporcionó suficiente basicidad para adaptar la reacción de transesterificación de triglicéridos y metanol para lograr un rendimiento del 95.33% de BD en las mejores condiciones de la relación molar

de aceite de soya de 12:1, una carga de catalizador de 4wt.%, una temperatura de reacción de 65°C y un tiempo de reacción de 120 min. El catalizador fue heterogéneo, fácilmente separado por el campo magnético y mantuvo un rendimiento relativamente alto de BD del 77% después de siete ciclos de reutilización. El BD obtenido tiene propiedades cercanas a los estándares ASTM y EN establecidos. Además, este estudio proporciona una nueva alternativa a los desechos avícolas de la cáscara de huevo para su uso en la parte de bioenergía para la producción de biodiésel.

**Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en forma de artículo científico en la revista Biofpr**

J.L. Aleman-Ramirez, O. Reyes-Vallejo, Patrick U. Okoye, R. Sanchez-Albores, A. Maldonado-Álvarez and P.J. Sebastian (2023). *Crystal phase evolution of high temperature annealed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CaO catalysts for biodiesel production*. Journal Biofpr. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.2478>

## CAPÍTULO 6

---

### Conclusiones generales

---

- Cualquier residuo generado por las diversas industrias pueden ser evaluados como futuros catalizadores heterogéneos verdes para la producción de biodiésel, y con ello brindarles un nuevo valor agregado.
- Los catalizadores heterogéneos verdes se caracterizan por ser de fácil acceso, bajo costo y amigables con el medio ambiente.
- Los catalizadores heterogéneos verdes pueden ser modificados fácilmente, con otros materiales para incrementar sus propiedades estructurales y catalíticas.
- La fase activa y responsable de la actividad catalítica del catalizador dependerá en gran medida del tipo de materia prima utilizada como catalizador heterogéneo.
- Los catalizadores heterogéneos verdes pueden disminuir los costos finales de producción del biodiésel.

- Las propiedades fisicoquímicas del biodiésel producido no se ven alteradas por empleo de un catalizador heterogéneo verde.

## 6.1. Logros del proyecto de tesis

Los logros alcanzados durante este trabajo doctoral fueron la escritura de 8 artículos de investigación, de los cuales 7 se encuentran publicados en revistas internacionales como Fuel Journal y en la Journal Industrial Crops and Products, el resto se encuentra en proceso de publicación. Además, se participó en 14 congresos estatales, nacionales e internacionales. En las diferentes modalidades de ponencia y poster. También, se llevó a cabo la escritura de 2 capítulos de libro para las editoriales Elsevier Publications y Wiley. A la largo de este trabajo doctoral se efectuó el asesoramiento de 4 estudiantes de ingeniería. Asimismo, se cuenta con diferentes colaboraciones con la Mtra. Soleyda Torres y la Dra. Mónica Mejía que consisten en la síntesis y caracterización de nanoparticulas metalicas para ser empleadas en la fotorreducción de CO<sub>2</sub> y para el mejoramiento de electrodos para su empleo en celdas de combustible microbianas, respectivamente. Tambien, se esta realizando una colaboración con la Dra. Dulce K. Becerra en el desarrollo de catalizadores a base de óxido de grafeno para la producción de biocombustibles. Dichos trabajos se mencionan a detalle a continuación:

### 6.1.1. *Artículos*

J.L. Aleman-Ramirez, O. Reyes-Vallejo, Patrick U. Okoye, R. Sanchez-Albores, A. Maldonado-Álvarez and P.J. Sebastian (2023). *Crystal phase evolution of high temperature annealed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CaO catalysts for biodiesel production*. Journal Biofpr. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.2478>

J.L. Aleman-Ramirez, Patrick U. Okoye, S.Torres-Arellano, F. Paraguay-Delgado, M. Mejía-López, Joel Moreira, P.J. Sebastian (2022). *Development of reusable composite eggshell-moringa leaf catalyst for biodiesel production*. Fuel (324) Part B, 124601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124601>

J.L. Aleman-Ramirez, Patrick U. Okoye, S.Torres-Arellano, M. Mejía-López, P.J. Sebastian (2022). *A review on bioenergetic applications of Leucaena leucocephala*. Industrial Crops and Products (182), 114847. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114847>

J.L. Aleman-Ramirez, Joel Moreira, S.Torres-Arellano, Adriana Longoria, Patrick U. Okoye, P.J. Sebastian (2021). *Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production*. Fuel 284 (15), 118983. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118983>

S. Torres-Arellano, L.M.Torres-Martinez, E. Luévano-Hipólito, **J.L. Aleman-Ramirez**, P.J. Sebastian (2023). *Biological mediated synthesis of metallic oxide nanoparticles (CuO) using ash from the residue of the olate of corn cob (Zea mays)*. Materials Chemistry and Physics. Vol. 301, Pag. 127640. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127640>

S. Torres-Arellano, O. Reyes-Vallejo, J. Pantoja Enriquez, **J.L. Aleman-Ramirez**, A. M. Huerta-Flores, Joel Moreira, Jesus Muñiz, Laura Vargas-Estrada, P.J. Sebastian (2021). *Biosynthesis of cuprous oxide using banana pulp waste extract as reducing agent*. Fuel 285 (1), 119152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119152>

M. Mejía-López, O. Lastres, **J.L. Aleman-Ramirez**, Diego Ramón Lovato-

Peralta, A. Verde, J.J. Monjardin Gàmez, P. Lòpez de Paz, L. Vereá (2023). *Conductive carbon-polymer composite for bioelectrodes and electricity generation in a sediment microbial fuel cell*. Biochemical Engineering Journal. (193) 108856. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2023.108856>

S. Torres-Arellano, **J.L. Aleman-Ramirez**, L.M.Torres-Martinez, E. Luévano-Hipólito and P.J. Sebastian (2023). *CO<sub>2</sub> photoreduction on cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) nanoparticles synthesis using Psidium guajava extract*. Este artículo se encuentra en proceso de publicación en la Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry.

### 6.1.2. *Capítulos de libro*

Estos capítulos se encuentran en proceso de publicación

Libro: **Photovoltaics Beyond Silicon: Innovative Materials, Sustainable Processing Technologies, and Novel Device Structures**. Capítulo: *Green Chemical Synthesis of Photovoltaic Materials*. Autores: O. Reyes-Vallejo, **J.L. Aleman-Ramirez**, S. Torres-Arellano and P.J. Sebastian. Editorial: Elsevier Publications.

Libro: **Plant Biomass Derived Materials: Sources, Extractions, and Applications**. Capítulo: *Plant-based materials for Energy application*. Autores: Patrick U. Okoye, Diego Ramón Lobato Peralta, **J.L. Aleman-Ramirez** and Estefania Duque Brito. Editorial: Wily Publications.

### 6.1.3. *Artículos de divulgación*

**J.L. Aleman-Ramirez**, Soleyda Torres Arellano, Dulce K. Becerra-Paniagua, P.J. Sebastian. *Residuos de cáscara de huevo, una alternativa de catalizador verde para obtención de biodiésel*. Este artículo se encuentra en proceso de publicación en la revista de divulgación ANES.

**J.L. Aleman-Ramirez**, Dulce K. Becerra-Paniagua, P.J. Sebastian. *Hidrógeno*,

*el combustible verde y sostenible*. (2022). Ciencia y más. Revista Digital de Divulgación Científica de Nextia Lab. Diciembre. Pag. 11, Número 10, Año 3, Diciembre del 2022.

#### 6.1.4. *Participación en congresos*

VI Seminars Regional de Materiales Avanzados. *Development of a highly reusable basic nanocatalyst for biodiesel production*. **J.L. Aleman-Ramirez**, M. Mejía-López, S. Torres-Arellano and P.J. Sebastian. Tipo de participacion: Poster. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. Octubre 05-07, 2022.

XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials. *Moringa oleifera leaves as heterogeneous catalyst for biodiesel production*. **J.L. Aleman-Ramirez**, M. Mejía-López, S. Torres-Arellano and P.J. Sebastian. Tipo de participacion: Poster. Cancun, México. Agosto 14-19, 2022.

4to Simposio de Nanotecnología. Centro de Nanotecnología Aplicada. Universidad Mayor. *Biomaterials in Biodiesel Production*. **J.L. Aleman-Ramirez**. Tipo de participacion: Ponencia. Chile. Agosto 1-5, 2022.

1er Congreso Estatal de Ciencia e Ingeniería de Materiales (CEECIM). *Nanomateriales verdes como catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel*. **J.L. Aleman-Ramirez**. Tipo de participacion: Ponencia. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Mayo 2-6, 2022.

V forum: Advances Nanotechnology in Biomedicine and Environment. 2nd International Symposium on Nanotechnology. *Moringa oleifera como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel*. **J.L. Aleman-Ramirez**, M. Mejía-López, S. Torres-Arellano, Joel Moreira, P.J. Sebastian. Tipo de participacion: Ponencia. Villahermosa, Tabasco, México, Diciembre 1-3, 2021.

2DO Congreso Internacional de Química, Sustentabilidad Energetica y Ambiental. Dr. Mario Molina Henriquez. *Catalizadores heterogéneos verdes en la producción de biodiésel*. **J.L. Aleman-Ramirez**, M. Mejía-López, S. Torres-Arellano, P.J. Se-

bastian. Tipo de participacion: Ponencia. Cunduacán, Tabasco, México, Diciembre 10, 2021.

12 Congreso Internacional de Investigación UVM, Innovación sin fronteras. *Catalizadores verdes para la producción de biodiésel: caso de estudio moringa oleífera*. **J.L. Aleman-Ramirez**. Tipo de participacion: Ponencia. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México, Octubre 7, 2021.

12 Congreso Internacional de Investigación UVM, Innovación sin fronteras. *Biosíntesis para obtener  $Cu_2O$  y la aplicación a la reducción de  $CO_2$* . **J.L. Aleman-Ramirez**. Tipo de participacion: Ponencia. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México, Octubre 7, 2021.

XVI Reunión Nacional Red Mexicana de Bioenergía. Encuentro Iberoamericano de Biomasa y Bioenergía IBERO-REDES. “Camino a la Sustentabilidad Energetica”. *Residuo del olote de maíz como catalizador heterogéneo verde para la producción de biodiésel*. **J.L. Aleman-Ramirez**, M. Mejía-López, S. Torres-Arellano, Joel Moreira, P.J. Sebastian. Tipo de participacion: Póster. Octubre 13-15, 2021.

VI Seminars Regional de Materiales Avanzados. *Compósito carbón-ólímero para implementarse en electrodos de celdas de combustible microbianas*. M. Mejía-López, P.J. Sebastian, O.Lastres, **J.L. Aleman-Ramirez**, A. Verde, J.J. Monjardín Gámez y L. Vereá Tipo de participacion: Poster (Colaborador). Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. Octubre 05-07, 2022.

XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials. *Use of agroindustrial residues in biosynthesis of  $Cu_2O$  with applications to the reduction of  $CO_2$* . S. Torres-Arellano, E. Luévano-Hipólito, **J.L. Aleman-Ramirez**, L.M.Torres-Martinez and P.J. Sebastian. Tipo de participacion: Poster. Cancun, México. Agosto 14-19, 2022.

XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials. *Carbon-polymer as electrode material for sedimental microbial fuel cells*. M. Mejía-López, P.J. Sebastian, Orlando Lastres, **J.L. Aleman-Ramirez**, Diego Ramon Lobato Peralta, Patrick U. Okoye, Antonio Verde, José

de Jesús Monjardin-Gámez, Laura Elena Vereá Valladares. Tipo de participacion: Poster. Cancun, México. Agosto 14-19, 2022.

V Seminario Regional de Materiales Avanzados. *Residuos agroindustriales y la importancia de la biosíntesis del  $Cu_2O$* . S. Torres-Arellano, E. Luévano Hipólito, **J.L. Aleman-Ramirez**, L.M. Torres Martinez y P.J.Sebastian. Tipo de participacion: Ponencia (colaborador). Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, Octubre 6-8, 2021.

Materials and the Environment Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress. *CO<sub>2</sub> fotoreduction on  $Cu_2O$  for fuel production*. S. Torres-Arellano, Joel Pantoja Enriquez, Odín Reyes Vallejo, **J.L. Aleman-Ramirez** y P.J.Sebastian. Tipo de participacion: Póster (colaborador). Cancún, México, Agosto 18-23, 2019.

### **6.1.5. Formación de recursos humanos**

Alumno: Luis Angel Bahena Galvez. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero (UPEGro). Tema: *Producción de biodiésel a partir de catalizadores básicos a base de óxido de calcio*. Estancia. Año: 2022.

Alumno: Astrid M. Carranza Aguilar. Institución: Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM). Tema: *Aprovechamiento del residuo del olote de maíz para la extracción de aceite para la producción de biodiésel*. Servicio social. Año: 2020.

Alumno: José Alberto Castrejón García. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero (UPEGro). Tema: *Producción de biodiésel a partir de aceite residual con zirconato de sodio*. Estancia. Año: 2018.

Alumno: Jhony Román García. Institución: Universidad Politécnica del Estado de Guerrero (UPEGro). Tema: *Desarrollo de un catalizador heterogéneo derivado del residuo agroindustrial del aguacate*. Estadía, Año: 2019.

### 6.1.6. *Reconocimientos, Asistencias y Otros*

Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, Secretaria Académica a través de la Dirección de Investigación y Posgrado. *Diseño industrial, originalidad a la vista*. Constanca. **J.L. Aleman-Ramirez**. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México 14 de Octubre, 2022.

El Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. *Técnicas de caracterización de electrodos de óxidos semiconductores para procesos fotocatalíticos y de fotooxidación avanzada*. Con duración de 20 horas. Reconocimiento. **J.L. Aleman-Ramirez**. Pedro Escobedo, México, Febrero 7-11, 2022.

El Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. *La Decada de la Restauración de Suelos*. Reconocimiento. **J.L. Aleman-Ramirez**. México, Marzo 14-18, 2022.

3er Ciclo de Conferencias Bioprocesos Agroindustriales: Agricultura Sustentable. Asistencia. **J.L. Aleman-Ramirez**. México, Marzo 31, 2022.

1er Congreso Nacional de Productividad y Mejora Continua. *La Decada de la Restauración de Suelos*. Diploma. **J.L. Aleman-Ramirez**. México, Julio 5,6 y 7. 2022.

Instituto Tecnológico Superior de Xalapa. *Género, Tecnología, Ciencia y Humanidades (G-TECH)*. Reconocimiento. **J.L. Aleman-Ramirez**. Xalapa, Veracruz, México, Octubre 13, 2021.

---

## Bibliografía

---

- [Abd El-Hack u. a. 2022] ABD EL-HACK, Mohamed E. ; ALQHTANI, Abdulmohsen H. ; SWELUM, Ayman A. ; EL-SAADONY, Mohamed T. ; SALEM, Heba M. ; BABALGHITH, Ahmad O. ; TAHA, Ayman E. ; AHMED, Osama ; ABDO, Mohamed ; EL-TARABILY, Khaled A.: Pharmacological, nutritional and antimicrobial uses of *Moringa oleifera* Lam. leaves in poultry nutrition: an updated knowledge. In: *Poultry Science* 101 (2022), Nr. 9, S. 102031. – ISSN 0032-5791
- [Abukhadra u. a. 2020] ABUKHADRA, Mostafa R. ; MOHAMED, Aya S. ; EL-SHERBEENY, Ahmed M. ; SOLIMAN, Ahmed Tawhid A. ; ABD ELGAWAD, Abd Elatty E.: Sonication induced transesterification of castor oil into biodiesel in the presence of MgO/CaO nanorods as a novel basic catalyst: Characterization and optimization. In: *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 154 (2020), S. 108024. – ISSN 0255-2701
- [Al-Muhtaseb u. a. 2018] AL-MUHTASEB, Ala'a H. ; JAMIL, Farrukh ; AL-HAJ, Lamyia ; ZAR MYINT, Myo T. ; MAHMOUD, Eyas ; AHMAD, Mohammad N. ; HASAN, Ahmad O. ; RAFIQ, Sikander: Biodiesel production over a catalyst pre-

- pared from biomass-derived waste date pits. In: *Biotechnology Reports* 20 (2018), S. e00284. – ISSN 2215-017X
- [Aleman-Ramirez u. a. 2021] ALEMAN-RAMIREZ, J.L. ; MOREIRA, Joel ; TORRES-ARELLANO, S. ; LONGORIA, Adriana ; OKOYE, Patrick U. ; SEBASTIAN, P.J.: Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production. In: *Fuel* 284 (2021), S. 118983. – ISSN 0016-2361
- [Ambat u. a. 2018] AMBAT, Indu ; SRIVASTAVA, Varsha ; SILLANPÄÄ, Mika: Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 90 (2018), S. 356–369. – ISSN 1364-0321
- [Andreo-Martínez u. a. 2018] ANDREO-MARTÍNEZ, Pedro ; GARCÍA-MARTÍNEZ, Nuria ; AMOR, María del Mar Durán-del ; QUESADA-MEDINA, Joaquín: Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. In: *Energy Conversion and Management* 173 (2018), S. 187–196. – ISSN 0196-8904
- [Aransiola u. a. 2014] ARANSIOLA, E.F. ; OJUMU, T.V. ; OYEKOLA, O.O. ; MADZIMBAMUTO, T.F. ; IKHU-OMOREGBE, D.I.O.: A review of current technology for biodiesel production: State of the art. In: *Biomass and Bioenergy* 61 (2014), S. 276–297. – ISSN 0961-9534
- [Aslan und Eryilmaz 2020] ASLAN, Volkan ; ERYILMAZ, Tanzer: Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH. In: *Energy* 209 (2020), S. 118386. – ISSN 0360-5442
- [Avhad und Marchetti 2015] AVHAD, M.R. ; MARCHETTI, J.M.: A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50 (2015), S. 696–718. – ISSN 1364-0321
- [Ayodeji u. a. 2018] AYODEJI, Ayoola A. ; MODUPE, Ojewumi E. ; RASHEED, Babalola ; AYODELE, James M.: Data on CaO and eggshell catalysts used for

- biodiesel production. In: *Data in Brief* 19 (2018), S. 1466–1473. – ISSN 2352-3409
- [Balajii und Niju 2019] BALAJII, Muthusamy ; NIJU, Subramaniapillai: A novel biobased heterogeneous catalyst derived from *Musa acuminata* peduncle for biodiesel production – Process optimization using central composite design. In: *Energy Conversion and Management* 189 (2019), S. 118–131. – ISSN 0196-8904
- [Balaraman und Rathnasamy 2020] BALARAMAN, Harish B. ; RATHNASAMY, Senthil K.: Kinetics and microwave-assisted extractive transesterification studies of high octane methyl esters (HOME) from karanja and chicken lard oil using protic deep eutectic solvent. In: *Fuel* 268 (2020), S. 117299. – ISSN 0016-2361
- [Baskar und Aiswarya 2016] BASKAR, G. ; AISWARYA, R.: Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (2016), S. 496–504. – ISSN 1364-0321
- [Baskar u. a. 2019] BASKAR, G. ; KALAVATHY, G. ; AISWARYA, R. ; ABARNAE-BENEZER SELVAKUMARI, I.: 7 - Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass. In: AZAD, Kalam (Hrsg.): *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment*. Woodhead Publishing, 2019 (Woodhead Publishing Series in Energy), S. 187–210. – ISBN 978-0-08-102728-8
- [Benjumea H. u. a. 2004] BENJUMEA H., Pedro N. ; AGUDELO S., John R. ; CANO, Gabriel J.: Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. In: *Scientia et Technica* 1 (2004), Nr. 24
- [Boey u. a. 2011] BOEY, Peng-Lim ; MANIAM, Gaanty P. ; HAMID, Shafida A.: Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. In: *Chemical Engineering Journal* 168 (2011), Nr. 1, S. 15–22. – ISSN 1385-8947
- [Bonassa u. a. 2016] BONASSA, Gabriela ; SCHNEIDER, Lara T. ; ALVES, Helton J. ; MEIER, Thompson Ricardo W. ; FRIGO, Elisandro P. ; TELEKEN, Joel G.: Sugarcane bagasse ash for waste cooking oil treatment applications. In: *Journal of*

*Environmental Chemical Engineering* 4 (2016), Nr. 4, Part A, S. 4091–4099. – ISSN 2213-3437

- [Booramurthy u. a. 2020] BOORAMURTHY, Vijaya K. ; KASIMANI, Ramesh ; SUBRAMANIAN, Deepalakshmi ; PANDIAN, Sivakumar: Production of biodiesel from tannery waste using a stable and recyclable nano-catalyst: An optimization and kinetic study. In: *Fuel* 260 (2020), S. 116373. – ISSN 0016-2361
- [Borah u. a. 2019] BORAH, Manash J. ; DAS, Ankur ; DAS, Velentina ; BHUYAN, Nilutpal ; DEKA, Dhanapati: Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. In: *Fuel* 242 (2019), S. 345–354. – ISSN 0016-2361
- [Changmai u. a. 2020] CHANGMAI, Bishwajit ; SUDARSANAM, Putla ; ROKHUM, Lalthazuala: Biodiesel production using a renewable mesoporous solid catalyst. In: *Industrial Crops and Products* 145 (2020), S. 111911. – ISSN 0926-6690
- [Chellappan u. a. 2018] CHELLAPPAN, Suchith ; NAIR, Vaishakh ; V, Sajith ; K, Aparna: Experimental validation of biochar based green Bronsted acid catalysts for simultaneous esterification and transesterification in biodiesel production. In: *Bioresource Technology Reports* 2 (2018), S. 38–44. – ISSN 2589-014X
- [Chingakham u. a. 2019] CHINGAKHAM, Ch. ; DAVID, Asha ; SAJITH, V.: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles impregnated eggshell as a novel catalyst for enhanced biodiesel production. In: *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27 (2019), Nr. 11, S. 2835–2843. – ISSN 1004-9541
- [Choi u. a. 2018] CHOI, Nakyung ; NO, Da S. ; KIM, Heejin ; KIM, Byung H. ; KWAK, Jieun ; LEE, Jeom-Sig ; KIM, In-Hwan: In situ lipase-catalyzed transesterification in rice bran for synthesis of fatty acid methyl ester. In: *Industrial Crops and Products* 120 (2018), S. 140–146. – ISSN 0926-6690
- [Chouhan und Sarma 2011] CHOUHAN, A.P. S. ; SARMA, A.K.: Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), Nr. 9, S. 4378–4399. – ISSN 1364-0321

- [Chozhavendhan u. a. 2020] CHOZHAVENDHAN, S. ; VIJAY PRADHAP SINGH, M. ; FRANSILA, B. ; PRAVEEN KUMAR, R. ; KARTHIGA DEVI, G.: A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. In: *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 1-2 (2020), S. 1–6. – ISSN 2666-0865
- [Chua u. a. 2020] CHUA, Song Y. ; PERIASAMY, Loshinie A. ; GOH, Celine Ming H. ; TAN, Yie H. ; MUBARAK, Nabisab M. ; KANSEDO, Jibrail ; KHALID, Mohammad ; WALVEKAR, Rashmi ; ABDULLAH, E.C.: Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 81 (2020), S. 41–60. – ISSN 1226-086X
- [Cordero-Ravelo und Schallenberg-Rodriguez 2018] CORDERO-RAVELO, Virginia ; SCHALLENBERG-RODRIGUEZ, Julieta: Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality assessment. In: *Journal of Environmental Management* 228 (2018), S. 117–129. – ISSN 0301-4797
- [Dadamouny u. a. 2016] DADAMOUNY, Mohamed A. ; UNTERSEHER, Martin ; KÖNIG, Peter ; SCHNITTLER, Martin: Population performance of *Moringa peregrina* (Forssk.) Fiori (Moringaceae) at Sinai Peninsula, Egypt in the last decades: Consequences for its conservation. In: *Journal for Nature Conservation* 34 (2016), S. 65–74. – ISSN 1617-1381
- [De Oliveira und Coelho 2017] DE OLIVEIRA, Fernando C. ; COELHO, Suani T.: History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017), S. 168–179. – ISSN 1364-0321
- [Dias u. a. 2012] DIAS, Joana M. ; ALVIM-FERRAZ, Maria C. ; ALMEIDA, Manuel F. ; MÉNDEZ DÍAZ, José D. ; POLO, Manuel S. ; UTRILLA, José R.: Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. In: *Fuel* 94 (2012), S. 418–425. – ISSN 0016-2361
- [eljka u. a. 2016] ELJKA, Kesi ; IVANA, Luki ; MIODRAG, Zduji ; LJILJANA, Mojovi ; DEJAN, Skala: Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: A

- review. In: *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22 (2016), Nr. 4, S. 391–408. – ISSN 1451-9372
- [Essamlali u. a. 2017] ESSAMLALI, Younes ; AMADINE, Othmane ; LARZEK, Mohamed ; LEN, Christophe ; ZAHOUILY, Mohamed: Sodium modified hydroxyapatite: Highly efficient and stable solid-base catalyst for biodiesel production. In: *Energy Conversion and Management* 149 (2017), S. 355–367. – ISSN 0196-8904
- [Etim u. a. 2018] ETIM, Anietie O. ; BETIKU, Eriola ; AJALA, Sheriff O. ; OLANIYI, Peter J. ; OJUMU, Tunde V.: Potential of Ripe Plantain Fruit Peels as an Ecofriendly Catalyst for Biodiesel Synthesis: Optimization by Artificial Neural Network Integrated with Genetic Algorithm. In: *Sustainability* 10 (2018), Nr. 3. – ISSN 2071-1050
- [Ezekannagha u. a. 2017] EZEKANNAGHA, Chinyere B. ; UDE, Callistus N. ; ONUKWULI, Okechukwu D.: Optimization of the methanolysis of lard oil in the production of biodiesel with response surface methodology. In: *Egyptian Journal of Petroleum* 26 (2017), Nr. 4, S. 1001–1011. – ISSN 1110-0621
- [Fan u. a. 2019] FAN, Mingming ; WU, Hao ; SHI, Min ; ZHANG, Pingbo ; JIANG, Pingping: Well-dispersive K<sub>2</sub>O/KCl alkaline catalyst derived from waste banana peel for biodiesel synthesis. In: *Green Energy and Environment* 4 (2019), Nr. 3, S. 322–327. – ISSN 2468-0257
- [Farooq u. a. 2018] FAROOQ, Muhammad ; RAMLI, Anita ; NAEEM, Abdul ; MAHMOOD, Tahira ; AHMAD, Sohail ; HUMAYUN, Muhammad ; ISLAM, Muhammad Ghayas U.: Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera* L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst. In: *Chemical Engineering Research and Design* 132 (2018), S. 644–651. – ISSN 0263-8762
- [Fatimah u. a. 2019] FATIMAH, Is ; RUBIYANTO, Dwiarto ; TAUSHIYAH, Ana ; NAJAH, Fitri B. ; AZMI, Ulil ; SIM, Yoke-Leng: Use of ZrO<sub>2</sub> supported on bamboo leaf ash as a heterogeneous catalyst in microwave-assisted biodiesel conversion. In: *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 12 (2019), S. 100129. – ISSN 2352-5541

- [Feyzi u. a. 2013] FEYZI, Mostafa ; HASSANKHANI, Asadollah ; RAFIEE, Hamid R.: Preparation and characterization of Cs/Al/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts for biodiesel production. In: *Energy Conversion and Management* 71 (2013), S. 62–68. – ISSN 0196-8904
- [Galadima und Muraza 2014] GALADIMA, Ahmad ; MURAZA, Oki: Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. In: *Energy* 78 (2014), S. 72–83. – ISSN 0360-5442
- [Gardy u. a. 2019] GARDY, Jabbar ; REHAN, Mohammad ; HASSANPOUR, Ali ; LAI, Xiaojun ; NIZAMI, Abdul-Sattar: Advances in nano-catalysts based biodiesel production from non-food feedstocks. In: *Journal of Environmental Management* 249 (2019), S. 109316. – ISSN 0301-4797
- [Gebremariam und Marchetti 2018] GEBREMARIAM, S.N. ; MARCHETTI, J.M.: Economics of biodiesel production: Review. In: *Energy Conversion and Management* 168 (2018), S. 74–84. – URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890418304655>. – ISSN 0196-8904
- [Georgogianni u. a. 2009] GEORGOGIANNI, K.G. ; KATSOULIDIS, A.K. ; POMONIS, P.J. ; MANOS, G. ; KONTOMINAS, M.G.: Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis. In: *Fuel Processing Technology* 90 (2009), Nr. 7, S. 1016–1022. – ISSN 0378-3820
- [Gohain u. a. 2017] GOHAIN, Minakshi ; DEVI, Anuchaya ; DEKA, Dhanapati: Musa balbisiana Colla peel as highly effective renewable heterogeneous base catalyst for biodiesel production. In: *Industrial Crops and Products* 109 (2017), S. 8–18. – ISSN 0926-6690
- [Gohain u. a. 2020] GOHAIN, Minakshi ; LASKAR, Khairujjaman ; PHUKON, Hridayjit ; BORA, Utpal ; KALITA, Dipul ; DEKA, Dhanapati: Towards sustainable biodiesel and chemical production: Multifunctional use of heterogeneous catalyst from littered *Tectona grandis* leaves. In: *Waste Management* 102 (2020), S. 212–221. – ISSN 0956-053X

- [Goli und Sahu 2018] GOLI, Jibril ; SAHU, Omprakash: Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. In: *Renewable Energy* 128 (2018), S. 142–154. – ISSN 0960-1481
- [Gopalakrishnan u. a. 2016] GOPALAKRISHNAN, Lakshmipriya ; DORIYA, Kruthi ; KUMAR, Devarai S.: Moringa oleifera: A review on nutritive importance and its medicinal application. In: *Food Science and Human Wellness* 5 (2016), Nr. 2, S. 49–56. – ISSN 2213-4530
- [Graziottin u. a. 2020] GRAZIOTTIN, Paula L. ; ROSSET, Morgana ; SANTOS LIMA, Dirléia dos ; PEREZ-LOPEZ, Oscar W.: Transesterification of different vegetable oils using eggshells from various sources as catalyst. In: *Vibrational Spectroscopy* 109 (2020), S. 103087. – ISSN 0924-2031
- [Gupta und Rathod 2018] GUPTA, Anilkumar R. ; RATHOD, Virendra K.: Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics. In: *Waste Management* 79 (2018), S. 169–178. – ISSN 0956-053X
- [Gupta u. a. 2020] GUPTA, Jharna ; AGARWAL, Madhu ; DALAI, A.K.: An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 88 (2020), S. 58–77. – ISSN 1226-086X
- [Hadiyanto u. a. 2017] HADIYANTO, H. ; AFIANTI, Asha H. ; NAVI'A, Ulul I. ; ADETYA, Nais P. ; WIDAYAT, W. ; SUTANTO, Heri: The development of heterogeneous catalyst C/CaO/NaOH from waste of green mussel shell (*Perna varidis*) for biodiesel synthesis. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017), Nr. 5, S. 4559–4563. – ISSN 2213-3437
- [Hajjari u. a. 2017] HAJJARI, Masoumeh ; TABATABAEI, Meisam ; AGHBASHLO, Mortaza ; GHANAVATI, Hossein: A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72 (2017), S. 445–464. – ISSN 1364-0321

- [Hu u. a. 2020] HU, Yingchao ; LU, Hongyuan ; LIU, Wenqiang ; YANG, Yuandong ; LI, Hailong: Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO<sub>2</sub> capture: A review. In: *Chemical Engineering Journal* 396 (2020), S. 125253. – ISSN 1385-8947
- [Jairam u. a. 2012] JAIRAM, Suguna ; KOLAR, Praveen ; SHARMA-SHIVAPPA, Ratna ; OSBORNE, Jason A. ; DAVIS, Jack P.: KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. In: *Bioresource Technology* 104 (2012), S. 329–335. – ISSN 0960-8524
- [Jaiswal u. a. 2021a] JAISWAL, Krishna K. ; DUTTA, Swapnamoy ; POHRMEN, Cheryl B. ; VERMA, Ravikant ; KUMAR, Arvind ; RAMASWAMY, Arun P.: Bio-waste chicken eggshell-derived calcium oxide for photocatalytic application in methylene blue dye degradation under natural sunlight irradiation. In: *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 51 (2021), Nr. 7, S. 995–1004
- [Jaiswal u. a. 2021b] JAISWAL, Krishna K. ; DUTTA, Swapnamoy ; POHRMEN, Cheryl B. ; VERMA, Ravikant ; KUMAR, Arvind ; RAMASWAMY, Arun P.: Bio-waste chicken eggshell-derived calcium oxide for photocatalytic application in methylene blue dye degradation under natural sunlight irradiation. In: *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 51 (2021), Nr. 7, S. 995–1004
- [Jiang u. a. 2010] JIANG, Wei ; LU, Hou fang ; QI, Tao ; YAN, Shu li ; LIANG, Bin: Preparation, application, and optimization of Zn/Al complex oxides for biodiesel production under sub-critical conditions. In: *Biotechnology Advances* 28 (2010), Nr. 5, S. 620–627. – The biorefinery: sustainably renewable route to commodity chemicals, energy, and materials. – ISSN 0734-9750
- [Jume u. a. 2020] JUME, Binta H. ; GABRIS, Mohammad A. ; RASHIDI NODEH, Hamid ; REZANIA, Shahabaldin ; CHO, Jinwoo: Biodiesel production from waste cooking oil using a novel heterogeneous catalyst based on graphene oxide doped metal oxide nanoparticles. In: *Renewable Energy* 162 (2020), S. 2182–2189. – ISSN 0960-1481

- [Junior u. a. 2020] JUNIOR, Euripedes Garcia S. ; JUSTO, Oselys R. ; PEREZ, Victor H. ; DA SILVA MELO, Fabiana ; REYERO, Inés ; SERRANO-LOTINA, Ana ; MOMPEAN, Federico J.: Biodiesel synthesis using a novel monolithic catalyst with magnetic properties (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sepiolite/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by ethanolic route. In: *Fuel* 271 (2020), S. 117650. – ISSN 0016-2361
- [Kachkoul u. a. 2018] KACHKOUL, Rabie ; SQALLI HOUSSAINI, Tarik ; EL HABBANI, Radouane ; MIYAH, Youssef ; MOHIM, Mohamed ; LAHRICHI, Anissa: Phytochemical screening and inhibitory activity of oxalocalcic crystallization of *Arbutus unedo* L. leaves. In: *Heliyon* 4 (2018), Nr. 12, S. e01011. – ISSN 2405-8440
- [Kalaiselvi u. a. 2018a] KALAISELVI, V. ; MATHAMMAL, R. ; VIJAYAKUMAR, S. ; VASEEHARAN, B.: Microwave assisted green synthesis of Hydroxyapatite nanorods using *Moringa oleifera* flower extract and its antimicrobial applications. In: *International Journal of Veterinary Science and Medicine* 6 (2018), Nr. 2, S. 286–295
- [Kalaiselvi u. a. 2018b] KALAISELVI, V. ; MATHAMMAL, R. ; VIJAYAKUMAR, S. ; VASEEHARAN, B.: Microwave assisted green synthesis of Hydroxyapatite nanorods using *Moringa oleifera* flower extract and its antimicrobial applications. In: *International Journal of Veterinary Science and Medicine* 6 (2018), Nr. 2, S. 286–295
- [Kant Bhatia u. a. 2021] KANT BHATIA, Shashi ; KANT BHATIA, Ravi ; JEON, Jong-Min ; PUGAZHENDHI, Arivalagan ; KUMAR AWASTHI, Mukesh ; KUMAR, Dinesh ; KUMAR, Gopalakrishnan ; YOON, Jeong-Jun ; YANG, Yung-Hun: An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies. In: *Fuel* 285 (2021), S. 119117. – ISSN 0016-2361
- [Karim u. a. 2019] KARIM, Adnan A. ; KUMAR, Manish ; MOHAPATRA, Sanghamitra ; SINGH, Saroj K.: Nutrient rich biomass and effluent sludge wastes co-utilization for production of biochar fertilizer through different thermal treatments. In: *Journal of Cleaner Production* 228 (2019), S. 570–579. – ISSN 0959-6526
- [Kavitha u. a. 2019] KAVITHA, V. ; GEETHA, V. ; JACQUELINE, P. J.: Production

- of biodiesel from dairy waste scum using eggshell waste. In: *Process Safety and Environmental Protection* 125 (2019), S. 279–287. – ISSN 0957-5820
- [Knothe 2010] KNOTHE, Gerhard: Biodiesel and renewable diesel: A comparison. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), Nr. 3, S. 364–373. – ISSN 0360-1285
- [Kouzu u. a. 2017] KOUZU, Masato ; FUJIMORI, Akitoshi ; SUZUKI, Tadanori ; KOSHI, Kentaro ; MORIYASU, Hirochika: Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiesel. In: *Fuel Processing Technology* 165 (2017), S. 94–101. – ISSN 0378-3820
- [Lani u. a. 2017] LANI, Nurul S. ; NGADI, Norzita ; YAHYA, Noor Y. ; RAHMAN, Roshanida A.: Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. In: *Journal of Cleaner Production* 146 (2017), S. 116–124. – Bridging the Gaps for Accelerating Low Carbon Actions in Asia. – ISSN 0959-6526
- [Laskar u. a. 2020] LASKAR, Ikbal B. ; GUPTA, Rajat ; CHATTERJEE, Sushovan ; VANLALVENI, Chhangte ; ROKHUM, Lalthazuala: Taming waste: Waste *Mangifera indica* peel as a sustainable catalyst for biodiesel production at room temperature. In: *Renewable Energy* 161 (2020), S. 207–220. – ISSN 0960-1481
- [Leong u. a. 2018] LEONG, Wai-Hong ; LIM, Jun-Wei ; LAM, Man-Kee ; UEMURA, Yoshimitsu ; HO, Yeek-Chia: Third generation biofuels: A nutritional perspective in enhancing microbial lipid production. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91 (2018), S. 950–961. – ISSN 1364-0321
- [Li u. a. 2020] LI, Zhanhai ; YANG, Da-Peng ; CHEN, Yisong ; DU, Zhongyi ; GUO, Yunlong ; HUANG, Jiale ; LI, Qingbiao: Waste eggshells to valuable  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CaCO}_3$  materials as efficient catalysts for VOCs oxidation. In: *Molecular Catalysis* 483 (2020), S. 110766. – ISSN 2468-8231
- [Lima und Perez-Lopez 2020] LIMA, Dirléia S. ; PEREZ-LOPEZ, Oscar W.: Oxidative coupling of methane to light olefins using waste eggshell as catalyst. In: *Inorganic Chemistry Communications* 116 (2020), S. 107928. – ISSN 1387-7003

- [Luna u. a. 2016] LUNA, C. ; LUNA, D. ; CALERO, J. ; BAUTISTA, F.M. ; ROMERO, A.A. ; POSADILLO, A. ; VERDUGO-ESCAMILLA, C.: 7 - Biochemical catalytic production of biodiesel. In: LUQUE, Rafael (Hrsg.) ; LIN, Carol Sze K. (Hrsg.) ; WILSON, Karen (Hrsg.) ; CLARK, James (Hrsg.): *Handbook of Biofuels Production (Second Edition)*. Second Edition. Woodhead Publishing, 2016, S. 165–199. – ISBN 978-0-08-100455-5
- [Ma und Hanna 1999] MA, Fangrui ; HANNA, Milford A.: Biodiesel production: a review1Journal Series 12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. In: *Bioresource Technology* 70 (1999), Nr. 1, S. 1–15. – ISSN 0960-8524
- [Ma u. a. 2018] MA, Yingqun ; GAO, Zhen ; WANG, Qunhui ; LIU, Yu: Biodiesels from microbial oils: Opportunity and challenges. In: *Bioresource Technology* 263 (2018), S. 631–641. – ISSN 0960-8524
- [Maceiras u. a. 2011] MACEIRAS, Rocio ; RODRI´GUEZ, Mónica ; CANCELA, Angeles ; URRÉJOLA, Santiago ; SÁNCHEZ, Angel: Macroalgae: Raw material for biodiesel production. In: *Applied Energy* 88 (2011), Nr. 10, S. 3318–3323. – Special Issue of Energy from algae: Current status and future trends. – ISSN 0306-2619
- [Madhuvilakku und Piraman 2013] MADHUVILAKKU, Rajesh ; PIRAMAN, Shakkthivel: Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>–ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. In: *Bioresource Technology* 150 (2013), S. 55–59. – ISSN 0960-8524
- [Mahmudul u. a. 2017] MAHMUDUL, H.M. ; HAGOS, F.Y. ; MAMAT, R. ; ADAM, A. A. ; ISHAK, W.F.W. ; ALENEZI, R.: Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 72 (2017), S. 497–509. – URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117300047>. – ISSN 1364-0321
- [Mamtani u. a. 2021] MAMTANI, Kapil ; SHAHBAZ, Kaveh ; FARID, Mohammed M.:

- Deep eutectic solvents – Versatile chemicals in biodiesel production. In: *Fuel* 295 (2021), S. 120604. – ISSN 0016-2361
- [Mancini u. a. 2019] MANCINI, Micaela ; LANZA VOLPE, Melisa ; GATTI, Bernardita ; MALIK, Yair ; MORENO, Ana C. ; LESKOVAR, Daniel ; CRAVERO, Vanina: Characterization of cardoon accessions as feedstock for biodiesel production. In: *Fuel* 235 (2019), S. 1287–1293. – ISSN 0016-2361
- [Mansir u. a. 2017] MANSIR, Nasar ; TAUFIQ-YAP, Yun H. ; RASHID, Umer ; LOKMAN, Ibrahim M.: Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. In: *Energy Conversion and Management* 141 (2017), S. 171–182. – Sustainable Biofuels. – ISSN 0196-8904
- [Mansir u. a. 2021] MANSIR, Nasar ; TEO, Siow H. ; MIJAN, Nurul-Asikin ; TAUFIQ-YAP, Yun H.: Efficient reaction for biodiesel manufacturing using bifunctional oxide catalyst. In: *Catalysis Communications* 149 (2021), S. 106201. – ISSN 1566-7367
- [Mansir u. a. 2018] MANSIR, Nasar ; TEO, Siow H. ; RABIU, Idris ; TAUFIQ-YAP, Yun H.: Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst. In: *Chemical Engineering Journal* 347 (2018), S. 137–144. – ISSN 1385-8947
- [Manuwa u. a. 2020] MANUWA, S.I. ; SEDARA, A.M. ; TOLA, F.A.: Design, fabrication and performance evaluation of moringa (oleifera) dried leaves pulverizer. In: *Journal of Agriculture and Food Research* 2 (2020), S. 100034. – ISSN 2666-1543
- [Mardhiah u. a. 2017] MARDHIAH, H. H. ; ONG, Hwai C. ; MASJUKI, H.H. ; LIM, Steven ; LEE, H.V.: A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017), S. 1225–1236. – ISSN 1364-0321
- [Marinković u. a. 2016] MARINKOVIĆ, Dalibor M. ; STANKOVIĆ, Miroslav V. ; VELIČKOVIĆ, Ana V. ; AVRAMOVIĆ, Jelena M. ; MILADINOVIĆ, Marija R. ; STAMENKOVIĆ, Olivera O. ; VELJKOVIĆ, Vlada B. ; JOVANOVIĆ, Dušan M.: Calcium

- oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016), S. 1387–1408. – ISSN 1364-0321
- [McBride u. a. 2017] MCBRIDE, Murray B. ; FRENCHMEYER, Meredith ; KELCH, Sabrina E. ; ARISTILDE, Ludmilla: Solubility, structure, and morphology in the co-precipitation of cadmium and zinc with calcium-oxalate. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 486 (2017), S. 309–315. – ISSN 0021-9797
- [Mendonça u. a. 2019] MENDONÇA, Iasmin M. ; PAES, Orlando A. ; MAIA, Paulo J. ; SOUZA, Mayane P. ; ALMEIDA, Richardson A. ; SILVA, Cláudia C. ; DUVOISIN, Sérgio ; DE FREITAS, Flávio A.: New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): Parameters optimization study. In: *Renewable Energy* 130 (2019), S. 103–110. – ISSN 0960-1481
- [Miladinović u. a. 2020] MILADINOVIĆ, Marija R. ; ZDUJIĆ, Miodrag V. ; VELJOVIĆ, Djordje N. ; KRSTIĆ, Jugoslav B. ; BANKOVIĆ-ILIĆ, Ivana B. ; VELJKOVIĆ, Vlada B. ; STAMENKOVIĆ, Olivera S.: Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production. In: *Renewable Energy* 147 (2020), S. 1033–1043. – ISSN 0960-1481
- [Mofijur u. a. 2021] MOFIJUR, M. ; SIDDIKI, Sk. Yasir A. ; SHUVHO, Md. Bengir A. ; DJAVANROODI, F. ; FATTAH, I.M. R. ; ONG, Hwai C. ; CHOWDHURY, M.A. ; MAHLIA, T.M.I.: Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. In: *Chemosphere* 270 (2021), S. 128642. – ISSN 0045-6535
- [Mohamed u. a. 2021] MOHAMED, Fatma ; SHABAN, Mohamed ; ALJOHANI, Ghadah ; AHMED, Ashour M.: Synthesis of novel eco-friendly CaO/C photocatalyst from coffee and eggshell wastes for dye degradation. In: *Journal of Materials Research and Technology* 14 (2021), S. 3140–3149. – ISSN 2238-7854
- [Mohd Noor u. a. 2018] MOHD NOOR, C.W. ; NOOR, M.M. ; MAMAT, R.: Biodiesel

- as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 94 (2018), S. 127–142. – ISSN 1364-0321
- [Morelos Gómez 2016] MORELOS GÓMEZ, José: Análisis de la variación de la eficiencia en la producción de biocombustibles en América Latina. In: *Estudios Gerenciales* 32 (2016), Nr. 139, S. 120–126. – ISSN 0123-5923
- [Mumtaz u. a. 2017] MUMTAZ, M.W. ; ADNAN, A. ; MUKHTAR, H. ; RASHID, U. ; DANISH, M.: Chapter Fifteen - Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification: Trends, Technicalities, and Future Perspectives. In: RASUL, Mohammad G. (Hrsg.) ; AZAD, Abul kalam (Hrsg.) ; SHARMA, Subhash C. (Hrsg.): *Clean Energy for Sustainable Development*. Academic Press, 2017, S. 465–485. – ISBN 978-0-12-805423-9
- [Nakatani u. a. 2009] NAKATANI, Nobutake ; TAKAMORI, Hitoshi ; TAKEDA, Kazuhiko ; SAKUGAWA, Hiroshi: Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), Nr. 3, S. 1510–1513. – ISSN 0960-8524
- [Niju u. a. 2014] NIJU, S. ; MEERA, K.M. ; BEGUM, S. ; ANANTHARAMAN, N.: Modification of egg shell and its application in biodiesel production. In: *Journal of Saudi Chemical Society* 18 (2014), Nr. 5, S. 702–706. – ISSN 1319-6103
- [Noreen u. a. 2021] NOREEN, Saima ; KHALID, Kalsoom ; IQBAL, Munawar ; BAGHDADI, Hanadi B. ; NISAR, Numrah ; SIDDIQUA, Umme H. ; NISAR, Jan ; SLIMANI, Yassine ; KHAN, Muhammad I. ; NAZIR, Arif: Eco-benign approach to produce biodiesel from neem oil using heterogeneous nano-catalysts and process optimization. In: *Environmental Technology and Innovation* 22 (2021), S. 101430. – ISSN 2352-1864
- [Nuni Widiarti 2019] NUNI WIDIARTI, Yatim Lailun Nimah Hasliza Bahruji Didik P.: Development of CaO From Natural Calcite as a Heterogeneous Base Catalyst in the Formation of Biodiesel: Review. In: *Journal of Renewable Materials* 7 (2019), Nr. 10, S. 915–939. – ISSN 2164-6341

- [Obadiah u. a. 2012] OBADIAH, Asir ; SWAROOPA, Gnanadurai A. ; KUMAR, Samuel V. ; JEGANATHAN, Kenthorai R. ; RAMASUBBU, Alagunambi: Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst. In: *Biore-source Technology* 116 (2012), S. 512–516. – ISSN 0960-8524
- [Oh u. a. 2012] OH, Pin P. ; LAU, Harrison Lik N. ; CHEN, Junghui ; CHONG, Mei F. ; CHOO, Yuen M.: A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 7, S. 5131–5145. – ISSN 1364-0321
- [Okoye u. a. 2020] OKOYE, Patrick U. ; LONGORIA, Adriana ; SEBASTIAN, P.J. ; WANG, Song ; LI, Sanxi ; HAMEED, B.H.: A review on recent trends in reactor systems and azeotrope separation strategies for catalytic conversion of biodiesel-derived glycerol. In: *Science of The Total Environment* 719 (2020), S. 134595. – ISSN 0048-9697
- [Okoye u. a. 2019] OKOYE, Patrick U. ; WANG, Song ; XU, Lanlan ; LI, Sanxi ; WANG, Jianye ; ZHANG, Linnan: Promotional effect of calcination temperature on structural evolution, basicity, and activity of oil palm empty fruit bunch derived catalyst for glycerol carbonate synthesis. In: *Energy Conversion and Management* 179 (2019), S. 192–200. – ISSN 0196-8904
- [Olatundun u. a. 2020] OLATUNDUN, Esther A. ; BOROKINI, Omowumi O. ; BETIKU, Eriola: Cocoa pod husk-plantain peel blend as a novel green heterogeneous catalyst for renewable and sustainable honne oil biodiesel synthesis: A case of biowastes-to-wealth. In: *Renewable Energy* 166 (2020), S. 163–175. – ISSN 0960-1481
- [Oliveira u. a. 2013] OLIVEIRA, D.A. ; BENELLI, P. ; AMANTE, E.R.: A literature review on adding value to solid residues: egg shells. In: *Journal of Cleaner Production* 46 (2013), S. 42–47. – Key Elements (Stages and Tools) for a Sustainable World. – ISSN 0959-6526
- [Oyeyinka und Oyeyinka 2018] OYEYINKA, Adewumi T. ; OYEYINKA, Samson A.: Moringa oleifera as a food fortificant: Recent trends and prospects. In: *Journal of*

*the Saudi Society of Agricultural Sciences* 17 (2018), Nr. 2, S. 127–136. – ISSN 1658-077X

- [Palitsakun u. a. 2021] PALITSAKUN, Supaphorn ; KOONKUER, Kitsirirat ; TOPOOL, Boossayamas ; SEUBSAI, Anusorn ; SUDSAKORN, Kandis: Transesterification of Jatropha oil to biodiesel using SrO catalysts modified with CaO from waste eggshell. In: *Catalysis Communications* 149 (2021), S. 106233. – ISSN 1566-7367
- [Pandit und Fulekar 2017] PANDIT, Priti R. ; FULEKAR, M.H.: Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology. In: *Journal of Environmental Management* 198 (2017), S. 319–329. – ISSN 0301-4797
- [Quina u. a. 2017] QUINA, Margarida J. ; SOARES, Micaela A. ; QUINTA-FERREIRA, Rosa: Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. In: *Resources, Conservation and Recycling* 123 (2017), S. 176–186. – ISSN 0921-3449
- [Quintana u. a. 2007] QUINTANA, J.R. ; CALA, V. ; MORENO, A.M. ; PARRA, J.G.: Effect of heating on mineral components of the soil organic horizon from a Spanish juniper (*Juniperus thurifera* L.) woodland. In: *Journal of Arid Environments* 71 (2007), Nr. 1, S. 45–56. – ISSN 0140-1963
- [Rabiah Nizah u. a. 2014] RABIAH NIZAH, M.F. ; TAUFIQ-YAP, Y.H. ; RASHID, Umer ; TEO, Siow H. ; SHAJARATUN NUR, Z.A. ; ISLAM, Aminul: Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. In: *Energy Conversion and Management* 88 (2014), S. 1257–1262. – ISSN 0196-8904
- [Rabie u. a. 2019] RABIE, Abdelrahman M. ; SHABAN, Mohamed ; ABUKHADRA, Mostafa R. ; HOSNY, Rania ; AHMED, Sayed A. ; NEGM, Nabel A.: Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. In: *Journal of Molecular Liquids* 279 (2019), S. 224–231. – ISSN 0167-7322

- [Rahman u. a. 2019] RAHMAN, Wasi U. ; FATIMA, Anam ; ANWER, Abdul H. ; ATHAR, Moina ; KHAN, Mohammad Z. ; KHAN, Naseem A. ; HALDER, Gopinath: Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst. In: *Process Safety and Environmental Protection* 122 (2019), S. 313–319. – ISSN 0957-5820
- [Ramarao u. a. 2022] RAMARAO, Kivaandra Dayaa R. ; SOMASUNDRAM, Chandran ; RAZALI, Zuliana ; KUNASEKARAN, Wijenthiran ; LI JIN, Tan: The antioxidant properties and microbial load of Moringa oleifera leaves dried using a prototype convective air-dryer. In: *Saudi Journal of Biological Sciences* 29 (2022), Nr. 6, S. 103290. – ISSN 1319-562X
- [Ramírez Verduzco 2013] RAMÍREZ VERDUZCO, Luis F.: Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 19 (2013), S. 652–665. – ISSN 1364-0321
- [Rezayan und Taghizadeh 2018] REZAYAN, Armin ; TAGHIZADEH, Majid: Synthesis of magnetic mesoporous nanocrystalline KOH/ZSM-5-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for biodiesel production: Process optimization and kinetics study. In: *Process Safety and Environmental Protection* 117 (2018), S. 711–721. – ISSN 0957-5820
- [Risso u. a. 2018] RISSO, Rúbia ; FERRAZ, Pedro ; MEIRELES, Sara ; FONSECA, Isabel ; VITAL, Joaquim: Highly active Cao catalysts from waste shells of egg, oyster and clam for biodiesel production. In: *Applied Catalysis A: General* 567 (2018), S. 56–64. – ISSN 0926-860X
- [Roschat u. a. 2018] ROSCHAT, Wuttichai ; PHEWPHONG, Sunti ; THANGTHONG, Amonrat ; MOONSIN, Preecha ; YOOSUK, Boonyawan ; KAEWPUANG, Teadkai ; PROMARAK, Vinich: Catalytic performance enhancement of CaO by hydration-dehydration process for biodiesel production at room temperature. In: *Energy Conversion and Management* 165 (2018), S. 1–7. – ISSN 0196-8904
- [Roschat u. a. 2016] ROSCHAT, Wuttichai ; SIRITANON, Theeranun ; KAEWPUANG, Teadkai ; YOOSUK, Boonyawan ; PROMARAK, Vinich: Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst

- and co-solvent method. In: *Bioresource Technology* 209 (2016), S. 343–350. – ISSN 0960-8524
- [Roy u. a. 2020] ROY, Tania ; SAHANI, Shalini ; CHANDRA SHARMA, Yogesh: Study on kinetics-thermodynamics and environmental parameter of biodiesel production from waste cooking oil and castor oil using potassium modified ceria oxide catalyst. In: *Journal of Cleaner Production* 247 (2020), S. 119166. – ISSN 0959-6526
- [Sakti La Ore u. a. 2020] SAKTI LA ORE, M. ; WIJAYA, Karna ; TRISUNARYANTI, Wega ; SAPUTRI, Wahyu D. ; HERALDY, Eddy ; YUWANA, Nasih W. ; HARIANI, Poedji L. ; BUDIMAN, Arief ; SUDIONO, Sri: The synthesis of  $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$  and  $\text{Zr}/\text{CaO}$  catalysts via hydrothermal treatment and their application for conversion of low-grade coconut oil into biodiesel. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2020), Nr. 5, S. 104205. – ISSN 2213-3437
- [Santiago-Torres u. a. 2014] SANTIAGO-TORRES, Nicolás ; ROMERO-IBARRA, Isis C. ; PFEIFFER, Heriberto: Sodium zirconate ( $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ) as a catalyst in a soybean oil transesterification reaction for biodiesel production. In: *Fuel Processing Technology* 120 (2014), S. 34–39. – ISSN 0378-3820
- [Shah u. a. 2018] SHAH, Syed H. ; RAJA, Iftikhar A. ; RIZWAN, Muhammad ; RASHID, Naim ; MAHMOOD, Qaisar ; SHAH, Fayyaz A. ; PERVEZ, Arshid: Potential of microalgal biodiesel production and its sustainability perspectives in Pakistan. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018), S. 76–92. – ISSN 1364-0321
- [Shaheen u. a. 2018] SHAHEEN, Anjuman ; SULTANA, Shazia ; LU, Houfang ; AHMAD, Mushtaq ; ASMA, Maliha ; MAHMOOD, Tariq: Assessing the potential of different nano-composite ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  and  $\text{TiO}_2$ ) for efficient conversion of *Silybum eburneum* seed oil to liquid biodiesel. In: *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018), S. 511–521. – ISSN 0167-7322
- [Shankar und Jambulingam 2017] SHANKAR, Vijayalakshmi ; JAMBULINGAM, Ranjitha: Waste crab shell derived  $\text{CaO}$  impregnated  $\text{Na-ZSM-5}$  as a solid ba-

- se catalyst for the transesterification of neem oil into biodiesel. In: *Sustainable Environment Research* 27 (2017), Nr. 6, S. 273–278. – ISSN 2468-2039
- [Sharygin u. a. 2011] SHARYGIN, V.V. ; ZHITOVA, L.M. ; NIGMATULINA, E.N.: Fairchildite  $K_2Ca(CO_3)_2$  in phoscorites from Phalaborwa, South Africa: the first occurrence in alkaline carbonatite complexes. In: *Russian Geology and Geophysics* 52 (2011), Nr. 2, S. 208–219. – ISSN 1068-7971
- [Sheinbaum-Pardo u. a. 2013] SHEINBAUM-PARDO, Claudia ; CALDERÓN-IRAZOQUE, Andrea ; RAMÍREZ-SUÁREZ, Mariana: Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. In: *Biomass and Bioenergy* 56 (2013), S. 230–238. – ISSN 0961-9534
- [ShenavaeiZare u. a. 2021] SHENAVAEIZARE, Toktam ; KHOSHSIMA, Ali ; ZARE-NEZHAD, Bahman: Production of biodiesel through nanocatalytic transesterification of extracted oils from halophytic safflower and salicornia plants in the presence of deep eutectic solvents. In: *Fuel* 302 (2021), S. 121171. – ISSN 0016-2361
- [Sia u. a. 2020] SIA, Chee B. ; KANSEDO, Jibrail ; TAN, Yie H. ; LEE, Keat T.: Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. In: *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 24 (2020), S. 101514. – ISSN 1878-8181
- [Simanjuntak u. a. 2011] SIMANJUNTAK, Fidelis Stefanus H. ; KIM, Tae K. ; LEE, Sang D. ; AHN, Byoung S. ; KIM, Hoon S. ; LEE, Hyunjoo: CaO-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate: Isolation and characterization of an active Ca species. In: *Applied Catalysis A: General* 401 (2011), Nr. 1, S. 220–225. – ISSN 0926-860X
- [Singh u. a. 2020] SINGH, Digambar ; SHARMA, Dilip ; SONI, S.L. ; SHARMA, Sumit ; KUMAR SHARMA, Pushpendra ; JHALANI, Amit: A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. In: *Fuel* 262 (2020), S. 116553. – ISSN 0016-2361

- [Sirisomboonchai u. a. 2015] SIRISOMBOONCHAI, Suchada ; ABUDUWAYITI, Maidinamu ; GUAN, Guoqing ; SAMART, Chanatip ; ABLIZ, Shawket ; HAO, Xiaogang ; KUSAKABE, Katsuki ; ABUDULA, Abuliti: Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. In: *Energy Conversion and Management* 95 (2015), S. 242–247. – ISSN 0196-8904
- [Sronsri u. a. 2021] SRONSRI, Chuchai ; SITTIPOL, Wanpasuk ; U-YEN, Kongpop: Performance of CaO catalyst prepared from magnetic-derived CaCO<sub>3</sub> for biodiesel production. In: *Fuel* 304 (2021), S. 121419. – ISSN 0016-2361
- [Syazwani u. a. 2017] SYAZWANI, O.N. ; TEO, Siow H. ; ISLAM, Aminul ; TAUFIQ-YAP, Yun H.: Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (Tapes belcheri S.) material for enhancement of biodiesel production. In: *Process Safety and Environmental Protection* 105 (2017), S. 303–315. – ISSN 0957-5820
- [Tan u. a. 2015] TAN, Yie H. ; ABDULLAH, Mohammad O. ; NOLASCO-HIPOLITO, Cirilo ; TAUFIQ-YAP, Yun H.: Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. In: *Applied Energy* 160 (2015), S. 58–70. – ISSN 0306-2619
- [Tshizanga u. a. 2017] TSHIZANGA, Ngoya ; ARANSIOLA, Elizabeth F. ; OYEKOLA, Oluwaseun: Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. In: *South African Journal of Chemical Engineering* 23 (2017), S. 145–156. – ISSN 1026-9185
- [Ullah u. a. 2016] ULLAH, Faizan ; DONG, Lisha ; BANO, Asghari ; PENG, Qingqing ; HUANG, Jun: Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. In: *Journal of the Energy Institute* 89 (2016), Nr. 2, S. 282–292. – ISSN 1743-9671
- [Vandeginste 2021] VANDEGINSTE, Veerle: Food waste eggshell valorization through development of new composites: A review. In: *Sustainable Materials and Technologies* 29 (2021), S. e00317. – ISSN 2214-9937

- [Wang u. a. 2019] WANG, Yi ; HE, Liwen ; XING, Yaqi ; ZHOU, Wei ; PIAN, Ruiqi ; YANG, Fuyu ; CHEN, Xiaoyang ; ZHANG, Qing: Bacterial diversity and fermentation quality of *Moringa oleifera* leaves silage prepared with lactic acid bacteria inoculants and stored at different temperatures. In: *Bioresource Technology* 284 (2019), S. 349–358. – ISSN 0960-8524
- [Wei u. a. 2009] WEI, Ziku ; XU, Chunli ; LI, Baoxin: Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), Nr. 11, S. 2883–2885. – ISSN 0960-8524
- [Wen u. a. 2010] WEN, Libai ; WANG, Yun ; LU, Donglian ; HU, Shengyang ; HAN, Heyou: Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 9, S. 2267–2271. – ISSN 0016-2361
- [Xie u. a. 2018] XIE, Wenlei ; HAN, Yuxiang ; WANG, Hongyan: Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MCM-41 composite-supported sodium silicate as heterogeneous catalysts for biodiesel production. In: *Renewable Energy* 125 (2018), S. 675–681. – ISSN 0960-1481
- [Xie und Wang 2020] XIE, Wenlei ; WANG, Hao: Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. In: *Renewable Energy* 145 (2020), S. 1709–1719. – ISSN 0960-1481
- [Xie u. a. 2021] XIE, Wenlei ; XIONG, Yunfei ; WANG, Hongyan: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-poly(AGE-DVB-GMA) composites immobilized with guanidine as a magnetically recyclable catalyst for enhanced biodiesel production. In: *Renewable Energy* 174 (2021), S. 758–768. – ISSN 0960-1481
- [Yan u. a. 2016] YAN, Beibei ; ZHANG, Ying ; CHEN, Guanyi ; SHAN, Rui ; MA, Wenchao ; LIU, Changye: The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for biodiesel production. In: *Energy Conversion and Management* 130 (2016), S. 156–164. – ISSN 0196-8904

- [Yaşar 2019] YAŞAR, Fevzi: Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. In: *Fuel* 255 (2019), S. 115828. – ISSN 0016-2361
- [Yusuff und Owolabi 2019] YUSUFF, Adeyinka S. ; OWOLABI, John O.: Synthesis and characterization of alumina supported coconut chaff catalyst for biodiesel production from waste frying oil. In: *South African Journal of Chemical Engineering* 30 (2019), S. 42–49. – ISSN 1026-9185
- [Zhang u. a. 2016] ZHANG, Pingbo ; SHI, Min ; LIU, Yanlei ; FAN, Mingming ; JIANG, Pingping ; DONG, Yuming: Sr doping magnetic CaO parcel ferrite improving catalytic activity on the synthesis of biodiesel by transesterification. In: *Fuel* 186 (2016), S. 787–791. – ISSN 0016-2361
- [Zulfiqar u. a. 2020] ZULFIQAR, Faisal ; CASADESÚS, Andrea ; BROCKMAN, Henry ; MUNNÉ-BOSCH, Sergi: An overview of plant-based natural biostimulants for sustainable horticulture with a particular focus on moringa leaf extracts. In: *Plant Science* 295 (2020), S. 110194. – Food Security under Climate Change. – ISSN 0168-9452
- [Özcan 2020] ÖZCAN, M.M.: Moringa spp: Composition and bioactive properties. In: *South African Journal of Botany* 129 (2020), S. 25–31. – Special Issue on Moringa Research. – ISSN 0254-6299