



# **BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**INSTITUTO DE CIENCIAS  
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**"ESTUDIO DE CATALIZADORES  
SÓLIDOS PARA  
LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL (ÓNIX)"**

**TESIS**

**PRESENTA:**

**M. I. Q. JORGE ALEJANDRO CRUZ MÉRIDA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**DIRECTORA DE TESIS:**

**DRA. GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ**

**PUEBLA, 2023.**

## AGRADECIMIENTOS

### **Dra. Grisel Corro,**

Dra. Corro, gracias por ser mi Tutora y por haberme permitido ser parte de este equipo, sin duda sus enseñanzas y aportaciones que hizo hacía mi formación, estas me ayudarán a ser mejor día a día en mis actividades.

### **Dr. Fortino,**

Gracias por todo ese apoyo que me proporciono para poder lograr cada uno de los objetivos en la parte experimental.

### **A Fernanda y Daniel**

Sin duda, no pude tener la mejor compañía en el laboratorio, cada comida, cada ida por pan o cada momento que pasamos fuera y dentro del “Lab” lo llevo muy presente, porque más que mis amigos son my Friends. Échenle ganas Dr. Fotosíntesis y Mtra. Metano. Los estimo amigos.

### **A Elena y Migue**

Amigos, Ustedes también fueron parte de este camino, nos acompañaron en el mejor momento de nuestra vida cuando Sebastián llegó a nosotros, y siguieron estando presentes, no tengo las palabras para agradecerles su apoyo cuando los necesitamos. ¡¡Son los mejores!!

### **Al Posgrado en Ciencias Químicas**

Por qué desde el principio me dieron la oportunidad de ser un postulante, y principalmente me dieron la dicha de formar parte de este Doctorado generación 2018-2022.

### **A CONACYT**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme brindado la Beca de manutención con número de CVU 633565, ya que gracias a este apoyo logre culminar exitosamente mi Doctorado en Ciencias Químicas.

*“El agradecimiento no solo es la más grande de las virtudes, sino que engendra a todas las demás”*

*Cicerón*

# ÍNDICE

ÍNDICE	
INTRODUCCIÓN .....	1
HIPÓTESIS .....	4
OBJETIVO GENERAL.....	5
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
ANTECEDENTES.....	6
1 CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	6
1.1 Combustibles Fósiles .....	6
1.1.1 Diésel .....	6
1.1.2 Contaminación producida por diésel.....	7
1.2 Agotamiento de los combustibles fósiles .....	8
1.2.1 El petróleo y su apogeo.....	8
1.3 Uso de energías alternativas .....	9
1.3.1 Energías renovables.....	9
1.4 Biodiesel.....	11
1.4.1 Producción de biodiesel .....	12
1.4.2 Producción mundial de biodiesel.....	13
1.4.3 Producción de biodiesel en México .....	13
1.4.4 Emisiones de la combustión del biodiesel y sus mezclas.....	15
1.4.5 Ventajas y desventajas del uso de biodiesel .....	15
1.4.6 Propiedades del biodiesel .....	16
1.4.7 Materia prima utilizada en la producción de biodiesel .....	17
1.5 Avances científicos para la producción de biodiesel.....	19
1.5.1 Procesos no catalíticos .....	20
1.5.2 Procesos catalíticos .....	20
1.6 Óxido de Calcio como catalizador .....	21
1.7 Minería.....	23
1.7.1 Minería en México .....	23
METODOLOGÍA .....	27
2 CAPÍTULO II. METODOLOGÍA .....	27
2.1 Reactores del proceso catalítico para la producción de biodiésel .....	27
2.2 Aceite residual de fritura .....	28
2.3 Catalizadores de Ónix .....	28

2.3.1	Caracterización de los catalizadores .....	29
2.4	Caracterización del aceite .....	32
2.4.1	Número ácido .....	32
2.4.2	Determinación del % de conversión de los ácidos grasos libres AGLs.....	33
2.4.3	Método para determinar el contenido de AGLs en el aceite residual de fritura 33	
2.5	Caracterización del biodiesel.....	34
2.5.1	Densidad .....	34
2.5.2	Viscosidad cinemática .....	35
2.5.3	Naturaleza de los metil-ésteres.....	36
2.5.4	Análisis de mono, di, triglicéridos residuales.....	37
2.5.5	Análisis de trazas de calcio en el biodiésel producido.....	38
2.5.6	Análisis de glicerina libre y total.....	39
	PARTE EXPERIMENTAL .....	40
3	CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL.....	40
3.1	Preparación de catalizadores sólidos básicos heterogéneos a base de Ónix .....	40
3.1.1	Tabla de catalizadores estudiados.....	42
3.2	Proceso para la producción de biodiesel .....	43
3.2.1	Sistema de esterificación de AGLs .....	43
3.2.2	Esquema del sistema termocatalítico .....	43
3.2.3	Proceso de producción de biodiesel .....	43
3.3	Estudio preliminar del comportamiento de quimisorción de catalizadores de Ónix 44	
3.3.1	Estimación del % de quimisorción de AGLs en la superficie del catalizador. 44	
3.3.2	Estimación de la quimisorción de CH <sub>3</sub> OH en la superficie de catalizadores	46
3.4	Primera Etapa: Esterificación de AGLs con metanol catalizada por polvo de desecho de Ónix calcinado .....	46
3.4.1	Estimación del número ácido y % de esterificación de AGLs .....	48
3.5	Segunda etapa: Transesterificación de triglicéridos catalizada por Ónix-900, Ónix- 1000 y Ónix-1100 .....	49
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	51
4	CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	51
4.1	Caracterización de la composición del aceite residual de fritura .....	51
4.2	Caracterización de los catalizadores.....	51
4.2.1	Caracterización de catalizadores a base de Ónix .....	52

4.3	Proceso de producción de biodiesel.....	59
4.3.1	Estudio preliminar del comportamiento de quimisorción de catalizadores de Ónix	59
4.3.2	Primera Etapa: Esterificación de AGLs con metanol catalizada por polvo de desecho de Ónix calcinado.....	62
4.3.3	Segunda etapa: Transesterificación de triglicéridos catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100.....	69
4.3.4	Evaluación del rendimiento de la eficiencia catalítica .....	80
4.4	Caracterización del biodiésel.....	81
	PERSPECTIVAS.....	84
	CONCLUSIONES .....	85
	CAPITULO V. CONCLUSIONES .....	85
	REFERENCIAS .....	86
	CAPÍTULO VI. REFERENCIAS .....	86
	ANEXO .....	97

## **INDICE DE FIGURAS**

Figura 1.1	Principales combustibles fósiles.....	6
Figura 1.2	Composición de gases de escape de motores diésel .....	7
Figura 1.3	Cenit del petróleo, [34] .....	8
Figura 1.4	Energías renovables, [36] .....	10
Figura 1.5	Reacción de transesterificación.....	12
Figura 1.6	Reacción de esterificación de AGLs.....	12
Figura 1.7	Reacción de saponificación de AGLs.....	13
Figura 1.8	Clasificación de los procesos para producir biodiesel .....	19
Figura 2.1	Sistema de reacción termocatalítico para la esterificación de ácidos grasos libres.....	27
Figura 2.2	Reactor de acero inoxidable para la producción de biodiesel .....	28
Figura 2.3	Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR. ...	30
Figura 2.4	Potenciómetro utilizado en la determinación de las densidades específicas de sitios ácidos y básicos de los catalizadores. ....	31
Figura 2.5	Viscosímetro de Ostwald utilizado en la determinación de la viscosidad cinemática del biodiesel. ....	35
Figura 2.6	Cromatógrafo de gases GC 2010 utilizado en la determinación del Análisis de mono, di, triglicéridos residuales.....	37

Figura 2.7 Cromatógrafo de gases GC 2010 utilizado en la determinación del Análisis de mono, di, triglicéridos residuales. ....	38
Figura 3.1 Proceso termocatalítico de esterificación de AGLs .....	43
Figura 3.2 Proceso de producción de biodiésel.....	44
Figura 3.3 Proceso de quimisorción de AGLs del aceite .....	45
Figura 3.4 Proceso de producción de biodiésel.....	46
Figura 3.5 Proceso de esterificación de AGLs catalizada con Ónix-Natural, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700, Ónix-800 y las referencias CaCO <sub>3</sub> - y CaCO <sub>3</sub> -700. ....	47
Figura 3.6 Biodiesel producido por transesterificación. ....	50
Figura 4.1 Difractograma de rayos X de los catalizadores a base de Ónix Natural y calcinados entre 500 y 1100°C.....	54
Figura 4.2 Difractograma de rayos X de los catalizadores (a) Ónix-Natural, (b) Ónix-700 y (c) Ónix-1100 muestras trazadas con escala de intensidad amplificada. ....	56
Figura 4.3 Espectro FTIR de los catalizadores de Ónix, CaCO <sub>3</sub> y CaO.....	58
Figura 4.4 Efecto de la temperatura de reacción en la esterificación de AGLs catalizada con Ónix-Natural, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700, Ónix-800. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 12/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y 4 h de reacción.....	63
Figura 4.5 Efecto de la solubilidad en la conversión de AGLs en la mezcla de reacción de esterificación con Ónix-700 a diferentes temperaturas. ....	65
Figura 4.6 Evolución porcentual estimada de FAME en función del % de conversión de AGLs a diferentes temperaturas de esterificación durante el 1er ciclo de esterificación de AGLs catalizado por Ónix-700.....	67
Figura 4.7 Efecto de la temperatura de reacción en la evolución de FAMES catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO <sub>3</sub> -1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y tiempo de reacción: 4 h.....	70
Figura 4.8 Efecto del tiempo de reacción en la evolución de FAMES catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO <sub>3</sub> -1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y temperatura de reacción: 100 °C.....	71
Figura 4.9 Efecto de la relación aceite/catalizador en la evolución de los FAME catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO <sub>3</sub> -1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h y temperatura de reacción: 100 °C. ....	72
Figura 4.10 Evolución de los FAME a diferentes ciclos de reacción de los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO <sub>3</sub> -1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h y temperatura de reacción: 100 °C. ....	73

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Predicciones del pico Máximo de producción de petróleo de 1956-2005. .....	9
Tabla 1-2 Producción de biodiesel, [43] .....	13
Tabla 1-3 Empresas productoras de biodiesel, SAGARPA 2017 .....	14
Tabla 3-1 Catalizadores estudiados en la esterificación de AGLs.....	42
Tabla 3-2 Parámetros de esterificación de los ácidos grasos libres presentes en los aceites residuales de fritura.....	48
Tabla 4-1 Caracterización de la composición del aceite residual de fritura. ....	51
Tabla 4-2 Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores ....	52
Tabla 4-3 Caracterización del área superficial específica y de la textura de los catalizadores .....	57
Tabla 4-4 Composición elemental estimada por EDS de los catalizadores de Ónix natural y calcinados.....	59
Tabla 4-5 Porcentaje de contenido de AGLs en aceite residual de fritura y % de quimisorción de AGLs (%A <sub>AGLS</sub> ) determinados después de 1 h de contacto con catalizadores de Ónix a 100 °C. Valores finales de pH de CH <sub>3</sub> OH determinados después de 1 h de contacto con catalizadores de Ónix a 100 °C. El contenido inicial de AGLs fue 16.39% y el pH inicial de CH <sub>3</sub> OH fue 5.68.....	60
Tabla 4-6 Contenido de calcio en metanol, después del contacto con el catalizador (1 h, a 100°C) medido por absorción atómica. ....	61
Tabla 4-7 Rendimiento del catalizador Ónix-700 en reacciones de esterificación consecutivas.....	66
Tabla 4-8 Parámetros óptimos de transesterificación con Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 y la referencia CaCO <sub>3</sub> -1100.....	74
Tabla 4-9 Eficiencia catalítica de Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 para la transesterificación de triglicéridos. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h; temperatura de reacción: 100°C. Las líneas discontinuas representan la rotura del catalizador.....	81
Tabla 4-10 Características fisicoquímicas de la calidad del biodiésel .....	83

## **RESUMEN**

Ante los gravísimos problemas de la contaminación ambiental y de la imposibilidad de satisfacer la creciente demanda de energía, para sostener el progreso industrial y de transporte, el mundo está desarrollando estrategias para generar energías de fuentes renovables. La utilización de energías renovables en la industria y en los hogares, puede solucionar el problema del abastecimiento incierto de combustibles fósiles. De esta manera se disminuirá la destrucción del medio ambiente y del calentamiento global. En este aspecto, la utilización de los biocombustibles se considera la mejor alternativa al uso de los combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón mineral. Sin embargo, para satisfacer la demanda mundial de energía, la producción de los biocombustibles debe ser escalada a nivel industrial. Además, los procesos de la producción de biocombustibles deben ser sostenibles y de bajo costo.

Los compuestos de calcio, como el CaO y el Ca(OH)<sub>2</sub>, se consideran catalizadores muy activos y de bajo coste para las reacciones de transesterificación de triglicéridos y por tanto, para la producción de biodiésel. Sin embargo, para utilizarlos en las reacciones de transesterificación se requieren aceites comestibles de alta calidad. Su uso como catalizadores industriales para la producción de biodiésel a partir de aceites de baja calidad se ve dificultado por su baja estabilidad de reacción y la inevitable reacción con los ácidos grasos libres, presentes en estos aceites.

En esta Tesis de Investigación, se demuestra que es posible, la utilización de polvos de Ónix de desecho como fuente única de catalizadores de esterificación y transesterificación en la producción de biodiésel de alta calidad a partir de aceite de fritura de desecho.

El biodiésel se produjo a partir de los aceites residuales de fritura mediante un proceso catalítico de dos pasos. Los ácidos grasos libres presentes en el aceite fueron esterificados primero, con metanol, utilizando polvo de Ónix de desecho calcinado a 700°C (Ónix-700) y la transesterificación de triglicéridos se catalizó con polvo de Ónix de desecho calcinado a 1100°C (Ónix-1100). Ambos catalizadores resultaron muy activos durante 5 ciclos de reacción. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) y de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores revelaron que Ónix-700 está compuesto principalmente

de  $\text{CaCO}_3$  con una traza de  $\text{CaO}$  en el pseudomorfo de calcita, que es una especie activa para acelerar la adsorción de los ácidos grasos libres, en la superficie del catalizador. La alta estabilidad del Ónix-700 impide reacciones no deseadas entre los ácidos grasos libres y el  $\text{CaO}$ , evitando la formación de jabón de carboxilato cálcico. Por otro lado, el Ónix-1100, que es básicamente  $\text{CaO}$ , mejoró el proceso de transesterificación de triglicéridos, los resultados obtenidos en esta Tesis de Investigación abren la posibilidad de utilizar residuos minerales ricos en carbonato cálcico de bajo coste para producir biodiésel de alta calidad a partir de fuentes de aceite de baja calidad como el aceite residual de fritura. Cabe mencionar que los catalizadores Ónix-Natural, Ónix-500 y Ónix 600 no presentaron actividad considerable para ser utilizados en el proceso de esterificación.

## **ABSTRACT**

Faced with the very serious problems of environmental pollution and the impossibility of meeting the growing demand for energy to sustain industrial and transportation progress, the world is developing strategies to generate energy from renewable sources. Utilization of renewable energy for domestic and industrial purposes can make up for the depleted fossil fuel reserve, curbing simultaneously the environmental deterioration due to fossil-fuel burning, such as global warming and climate change. In this regard, the utilization of biofuels is considered a viable alternative to fossil fuels. However, to meet the world's energy demand, the production of biodiesel should be escalated to the industrial level. Moreover, the processes involved in biofuel production must be sustainable and cost-effective.

Calcium compounds such as CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> are considered as highly active, low-cost catalysts for triglyceride transesterification reactions, and hence for the production of biodiesel. However, for utilizing them in transesterification reactions, high-quality edible oils are required. Their use as industrial catalysts for biodiesel production from low-quality oils is hindered by their low reaction stability and unavoidable reaction with free fatty acids present in these oils.

In this Research Thesis, it is demonstrated, the utilization of waste Onyx powders as the unique source of esterification and transesterification catalysts for utilization in producing high-quality biodiesel from waste frying oil.

The biodiesel was produced from waste frying oil through a two-step catalytic process. The free fatty acids present in waste frying oil were first esterified with methanol using waste Onyx powder calcined at 700°C (Onyx-700) and the transesterification of triglycerides was catalyzed by waste Onyx powder calcined at 1100°C (Onyx-1100). Both the catalysts were found to be highly active for 5 reaction runs. X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) analysis of the catalysts revealed that Onyx-700 is composed mainly of CaCO<sub>3</sub> with a trace of CaO in calcite pseudomorph, which is an active species for accelerating the adsorption of free fatty acids at the catalyst surface. High stability of Onyx-700 prevents undesired reactions between free fatty acids and CaO, avoiding the formation of calcium carboxylate soap. On the other hand, the Onyx-1100, which is basically CaO,

enhanced the triglyceride transesterification process, The results obtained in this investigation open the possibility of utilizing low-cost, calcium carbonate-rich mineral wastes for producing high-quality biodiesel from low-grade oil sources such as waste frying oil. It should be mentioned that the Onyx-Natural, Onyx-500 and Onyx 600 catalysts did not show considerable activity to be used in the esterification process.

## INTRODUCCIÓN

El biodiésel, es el biocombustible más prometedor para sustituir a los combustibles fósiles en la generación de energía en vehículos y maquinaria industrial [1]. El biodiésel es biodegradable, seguro, con muy pocas emisiones tóxicas de combustión [2]. Por contener oxígeno en su composición, el biodiésel genera muy pocas emisiones de hidrocarburos no quemados,  $SO_x$ , material particulado y  $CO_2$  de la combustión en motores diésel [3].

El biodiésel es una mezcla de alquil-ésteres de ácidos-grasos, fatty-acids methyl-esters (FAME por sus siglas en inglés) y es producido por la reacción de transesterificación, un proceso que convierte las grasas y los aceites en biodiésel y glicerina. El proceso de transesterificación consiste en reacciones químicas entre los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal y un alcohol (en general metanol o etanol) [4-8]. Para acelerar este proceso, catalizadores homogéneos con propiedades ácidas o básicas son utilizados. Los catalizadores más usados a nivel industrial son NaOH y KOH [9]. Sin embargo, aun cuando la utilización de estos catalizadores permite la obtención de productos en corto tiempo (entre 30 y 60 minutos), existen diversas razones para mejorarlos. Solo es posible usar aceites puros, de alta calidad que no contengan ácidos grasos libres ni trazas de humedad en el proceso, lo cual puede afectar negativamente el consumo humano para alimentación [10]. Adicionalmente, NaOH y KOH no pueden ser usados como catalizadores en la producción de biodiésel usando aceites residuales de fritura o aceites no comestibles como el aceite de *Jatropha-curcas*, ya que estos presentan altos contenidos de ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres generan la saponificación del aceite, disminuyendo la producción de biodiésel. Además, es necesario lavar el biodiésel producido con cantidades considerables de agua para separar al catalizador, lo que incrementa el costo de producción y en consecuencia el precio de venta en el mercado.

Para prevenir el uso de tales cantidades de agua, algunos investigadores han usado el CaO como catalizador heterogéneo para la transesterificación de triglicéridos en aceites vegetales de alta calidad [11-18]. Las fuentes de CaO usados han sido cal y caracoles marinos, los cuales son abundantes y de bajísimo costo [8, 11-13, 15, 17-18].

El uso de CaO obtenido de la cal y los caracoles para la producción de biodiesel debería haber disminuido el costo de producción. Sin embargo, el costo de biodiésel producido de esta manera no tan solo no disminuyó, sino que aumentó. Esto es debido al uso del aceite puro de alto costo, lo cual, difícilmente produciría un biodiésel barato.

El aceite de fritura de desecho (AFD) siendo un desecho y una fuente renovable, podría ser una excelente materia prima para la producción de biodiésel. Sin embargo, este aceite contiene un fuerte número de componentes no deseados como los ácidos grasos libres (AGLs), haciendo el uso de CaO un catalizador inviable para la producción de biodiésel, a menos de retirarlo del aceite antes de llevar a cabo la reacción de transesterificación de triglicéridos.

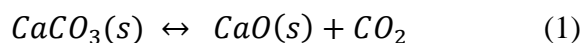
Es bien sabido, que ellos AGLs reaccionan con CaO durante la transesterificación de triglicéridos, generando jabón de calcio el cual es una mezcla sólida de carboxilatos de calcio. La presencia de trazas de jabón de calcio disminuye la calidad del biodiesel de manera importante. Por lo tanto, no es posible el uso de CaO, el cual es abundante y a bajo costo, como un catalizador industrial de producción de biodiésel a partir de aceites de desecho de muy bajo costo. Sin embargo, se han llevado a cabo un sin número de esfuerzos para aplicar CaO como catalizador, debido precisamente a que un catalizador tan abundante y de tan bajo costo, sería la solución a la producción industrial de biodiésel a muy bajo costo. Los esfuerzos han sido infructuosos en la mayoría de los casos. En el conocido proceso de dos-pasos, se eliminan primero los ácidos grasos libres del aceite de fritura de desecho, y en el segundo paso, se lleva a cabo la transesterificación de triglicéridos, en el aceite libre de ácidos grasos libres, usando CaO como catalizador. Sin embargo, en la literatura científica y en los registros de patentes, no se ha reportado el proceso total de producción de biodiésel, usando compuestos de calcio para la esterificación de AGLs, seguido de la transesterificación de triglicéridos.

Ahora bien, estudios preliminares efectuados para los minerales naturales existentes en la región volcánica de Puebla, revelaron que los polvos de Ónix presentan como componente principal al carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), con una densidad de sitios básicos muy alta. Es bien sabido que el  $\text{CaCO}_3$  no es activo en la transesterificación de triglicéridos, pero reacciona con los AGLs, generando compuestos de calcio de naturaleza hidrofóbica en su

superficie [19-22]. Osman y col. reportaron que el  $\text{CaCO}_3$  recubierto con ácido esteárico, produce una monocapa de estereato-bicarbonato de calcio, en el cual, una molécula de ácido está unida a cada ion de  $\text{Ca}^{2+}$  superficial. Estos investigadores también reportaron que el  $\text{CaCO}_3$  puede ser cubierto por una monocapa de ácido oleico, el cual se polimeriza en condiciones moderadas [19]. Así mismo, Frekete y col. sugirieron la formación de  $\text{Ca(OH)(OOCR)}$  durante la reacción de  $\text{CaCO}_3$  con ácido esteárico. También demostraron que, en presencia de exceso de ácido esteárico, una monocapa es adsorbida y varias capas más se forman debido a la fisisorción [23].

Considerando las investigaciones mencionadas, en esta tesis, se investigó la posibilidad de esterificar los AGLs presentes en los aceites residuales de fritura con metanol, usando polvos de pulido de Ónix como catalizador, el cual contiene altas concentraciones de  $\text{CaCO}_3$ . Se investigó el efecto de la temperatura en la actividad catalítica de dicho polvo en la esterificación de AGLs con metanol, estableciendo la relación con su composición y con su densidad de sitios básicos superficiales.

El  $\text{CaCO}_3$  se transforma en  $\text{CaO}$  a  $850^\circ\text{C}$ , de acuerdo con la Reacción 1 [24]:



Por lo tanto, la esterificación de AGLs fue investigada usando polvos de Ónix calcinados a temperaturas  $< 850^\circ\text{C}$ , para evitar la formación de  $\text{CaO}$  y su indeseada reacción con los AGLs que formaría el jabón de calcio durante el proceso. Otras muestras de polvo de Ónix fueron también calcinadas a temperaturas mayores: a  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  y  $1100^\circ\text{C}$ . para llevar a cabo la oxidación completa del  $\text{CaCO}_3$ ; estas muestras se prepararon para ser usadas en la transesterificación de triglicéridos. Las actividades de los catalizadores preparados fueron relacionadas con sus propiedades físicas y fisicoquímicas, determinadas por las espectroscopías de DRX, EDS y FTIR, por sus áreas superficiales específicas y por sus densidades de sitios básicos. En esta tesis, el proceso total investigado para la producción de biodiésel usando aceites residuales de fritura, comprende un primer paso de esterificación de AGLs, catalizado por polvo de Ónix calcinado a temperaturas  $< 850^\circ\text{C}$ , seguido de un segundo paso de transesterificación de triglicéridos, catalizado por polvo de Ónix calcinado a temperaturas  $> 850^\circ\text{C}$ .

## **HIPÓTESIS**

1. Los aceites residuales de fritura, al contener altas concentraciones de ácidos grasos libres (AGLs), no permiten la obtención de biodiesel a partir de la reacción de transesterificación directa de triglicéridos, debido a que generan la reacción de saponificación.
2. La esterificación de AGLs, presentes en el aceite residual de fritura, con metanol se puede llevar a cabo usando un catalizador heterogéneo con propiedades superficiales ácidas o básicas, para acelerar la reacción.
3. Los catalizadores, basados en los desechos del pulido de Ónix, presentan propiedades básicas que aceleran la reacción de esterificación de los AGLs, presentes en el aceite residual de fritura.

En consecuencia, los desechos del pulido de Ónix (previamente acondicionados como catalizadores) activarán los sitios disponibles para la esterificación de AGLs presentes en el aceite residual de fritura y la transesterificación básica de los triglicéridos presentes en el aceite, como consecuencia, se obtendrá un proceso de producción de biodiesel de bajo costo en dos etapas.

## **OBJETIVO GENERAL**

Producir biodiésel a partir de aceite residual de fritura, usando catalizadores a base de los desechos del pulido de Ónix (calcinado entre 500 y 800°C) en la etapa de esterificación de ácidos grasos libres presentes en el aceite, y posteriormente una etapa de transesterificación de triglicéridos con Ónix calcinado de 900°C a 1100°C.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1) Obtener catalizadores sólidos a base de los desechos del pulido de Ónix siguiendo el método de impregnación incipiente y activar sus sitios básicos disponibles por calcinación a diferentes temperaturas (500-1100°C).
- 2) Construir un sistema termo-catalítico para la producción de biodiesel a partir de aceite residual de fritura y metanol.
- 3) Determinar la actividad catalítica de los catalizadores heterogéneos en la esterificación de ácidos grasos libres presentes en el aceite residual de fritura con metanol y la transesterificación de triglicéridos en el proceso de producción de biodiésel.
- 4) Contribuir al mejoramiento del ambiente y del nivel de vida de la población, obteniendo un proceso de producción de un combustible renovable a partir de materiales de desecho: aceites residuales de fritura y polvo de pulido de desecho de Ónix.

# ANTECEDENTES

## 1 CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

### 1.1 Combustibles Fósiles

Los combustibles fósiles se formaron millones de años atrás por la descomposición de materia orgánica proveniente de plantas, animales y microorganismos. Estos combustibles representan aproximadamente el 80% de la demanda actual de energía a nivel mundial, no son renovables, y se clasifica principalmente en tres tipos: el gas natural, el carbón y el petróleo (**Figura 1.1**). Dentro de los principales derivados del petróleo se encuentra la gasolina, el gasóleo o diésel y el combustible para aviones.



Figura 1.1 Principales combustibles fósiles

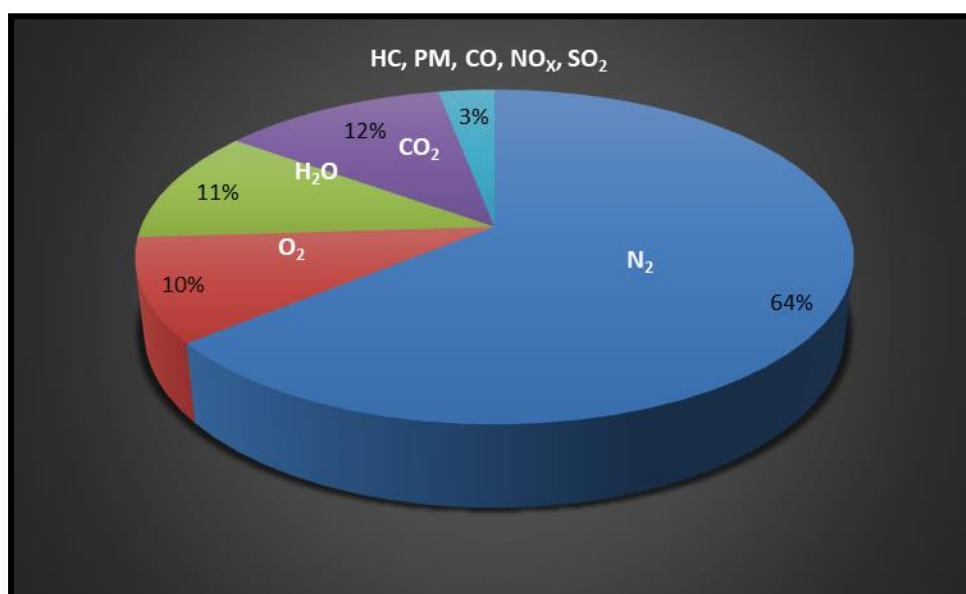
#### 1.1.1 Diésel

El diésel o gasóleo es un subproducto de la destilación fraccionada del petróleo crudo, con cadena de 10 a 22 carbonos, y compuesto principalmente de hidrocarburos alifáticos y aromáticos. El diésel entre sus propiedades tiene una densidad de  $0.832 \text{ g/cm}^3$  y un punto de ebullición en el intervalo de 180 a 360 °C. Este combustible es uno de los más utilizados y que genera emisiones más contaminantes que la gasolina.

## 1.1.2 Contaminación producida por diésel

### 1.1.2.1 Emisiones diésel

Las emisiones diésel (ED) son una mezcla compleja de sustancias orgánicas e inorgánicas en forma de gases como son los  $\text{CO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), hidrocarburos (HC) no quemados, vapor de agua y de finas partículas o material particulado diésel (MPD), el cual está formado por materiales sólidos y líquidos [25-27] como se observa en la **Figura 1.2**.



**Figura 1.2** Composición de gases de escape de motores diésel

Dentro de los  $\text{NO}_x$ , se tiene presencia de óxido nítrico y dióxido de nitrógeno en concentraciones altas, genera el deterioro de la calidad del aire, siendo principalmente la causa de problemas respiratorios ya que afectan el transporte de oxígeno en la sangre [28]. Otro problema causado por las emisiones de la combustión de diésel es la generación de  $\text{SO}_2$  como subproducto, que principalmente provoca la formación de lluvia ácida la cual afecta la atmósfera global [29-30].

En algunas investigaciones se ha comprobado que las emisiones diésel son más contaminantes que las emisiones provenientes de la combustión en motores de gasolina, pero económicamente los motores diésel son más rentables por su durabilidad [31].

## 1.2 Agotamiento de los combustibles fósiles

### 1.2.1 El petróleo y su apogeo

La teoría de Hubbert [32], también conocida como cenit del petróleo, habla de la tasa de agotamiento a plazos largos del petróleo, y de otros combustibles fósiles. Esta teoría predice que la producción mundial de este combustible llegará a un punto máximo y después decrecerá tan rápido como ascendió [33].

Desde 1998, se ha estudiado cual será el pico máximo de producción de petróleo (**Figura 1.3**), siendo varias las propuestas de los periodos en el que este suceda, Hubbert en 1956, después de aplicar su modelo predijo que el punto máximo de producción en Estados Unidos se alcanzaría para el año de 1970, y para el resto del mundo para el año 2000 [34].

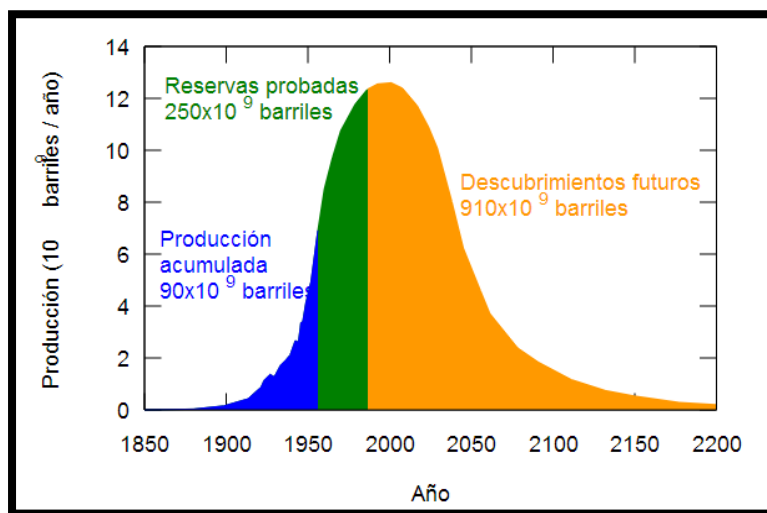


Figura 1.3 Cenit del petróleo, [34]

Por otro lado, Hughes & Rudolph, predijeron un incremento en la producción de petróleo para antes del año 2020. En la **Tabla 1-1**, se muestra las predicciones para la producción mundial de petróleo a partir del año 1956 al 2015 [35].

Sin embargo, no existe una fecha exacta que determine cuando será el pico máximo de producción del petróleo.

Tabla 1-1 Predicciones del pico Máximo de producción de petróleo de 1956-2005.

<b>Autor</b>	<b>Año</b>	<b>Fecha del pico máximo</b>
Hubbert	1956	Sobre el año 2000.
ESSO	1972	Cada vez más escaso en el 2000.
Petro consultantes	1995	Sobre el año 2005.
Edwards	1997	En el año 2020.
Campbell-Uppsala	2003	Pico combinado 2015 (Incluyendo producción de gas).
Bahktiari	2003	Entre 2006–2007.
PFC Energy	2004	2018 (Caso base).
Miller, BP: Modelo propio	2004	2025, todas las producciones posibles de la OPEP usadas.
Deffeyes	2005	2005 (linealización de la predicción de Hubbert).
Maggio & Cacciola	2007	Entre los años 2009-2021 (29.3–32.1 Gb / año.)
Ebrahimi & Cheshme	2015	En el año 2028 (1271.24 Gb.)

### 1.3 Uso de energías alternativas

A partir del año 2000, se han incrementado las investigaciones sobre el uso de energías alternativas que permitan contrarrestar la dependencia del uso de derivados del petróleo y se reduzcan los índices de contaminación por el uso de este, entre ellas están:

- ✚ La energía nuclear
- ✚ Las energías renovables

#### 1.3.1 Energías renovables

Este tipo de energía tiene la capacidad de renovarse con el tiempo y son de fuentes naturales inagotables, sea por la cantidad de energía que poseen o porque pueden regenerarse por medios naturales. La clasificación de las energías renovables, **Figura 1.4**, es:

- ✚ Energía solar térmica
- ✚ Energía eólica
- ✚ Energía geotérmica
- ✚ Energía hidráulica
- ✚ Energía de la biomasa



**Figura 1.4 Energías renovables, [36]**

De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (AIE), actualmente el uso de energías renovables no sobrepasa el 26% en comparación al uso de energías generada por combustibles fósiles (~70%), mientras que el uso de energía nuclear esta por el 5%, esto debido a que tiene una desventaja en frente a los combustibles fósiles al menos en los aspectos de capacidad de producción y su costo [36, 37].

Aquella materia orgánica obtenida natural o artificialmente de restos de plantas, desechos de animales y algunas bacterias y que se encuentren en la biosfera se conoce como biomasa [38]. Dentro de estos desechos se encuentran la madera, desechos de animal que generan gases, los cuales al ser quemados se obtiene energía. También son aprovechados los desechos vegetales que pueden producir biogás o alcoholes, como por ejemplo el etanol, que mezclado con gasolina reduce las emisiones de automóviles y por ende la reducción de consumo de combustibles fósiles [39].

Por esta razón, la biomasa presenta una alternativa renovable clave, para la producción de combustibles líquidos para el transporte, pues utiliza tecnologías simples y disponibles, sin enfrentar restricciones de tipo geográficas. Sin embargo, su principal desventaja es que el uso de la biomasa libera gases de efecto invernadero [40].

## 1.4 Biodiesel

El biodiesel es un combustible alternativo para reducir el consumo del diésel de petróleo, principalmente se produce de aceites vegetales puros, grasas de animal, aceites de cocina usado o aceites no comestibles [41]. De acuerdo con la ASTM (American Society for Testing and Materials por sus siglas en inglés), está definido como “ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, producido a partir de aceites vegetales y grasas animales”. Es un biocombustible biodegradable, no tóxico y renovable, debido a que el aceite es producido mediante el CO<sub>2</sub>, agua y la luz solar, fuentes consideradas como inagotables [42].

La producción de biodiesel a partir de la transesterificación de triglicéridos, presentes en los aceites vegetales, no es un proceso que se haya desarrollado en los últimos años, esta forma de producir biodiesel ha ido evolucionando, desde sus inicios en 1853, cuando los científicos Duffy & Patrick desarrollaron un proceso de transesterificación de aceites vegetales [43]. Mientras que, en 1893, Rudolph Diésel publicó el artículo “La teoría y construcción de un motor térmico racional” [44] y que unos años después dio a conocer el primer motor diésel en la “Exposición Internacional de París” que funcionaba con aceite de maní. Con esto Diésel, demostró que los motores pueden funcionar con aceites vegetales y/o diésel. Finalmente, en 1937, Chavanne reportó la patente con enfoque en el “Procedimiento para la transformación de aceites vegetales a combustibles” que describe la transesterificación de aceites vegetales con metanol o etanol [45].

En la década de los 70's, el interés por la producción de biodiesel se renovó debido a la crisis energética que se desarrolló en esos años y al cambio climático producto de la contaminación atmosférica por el incremento en las emisiones de gases de los vehículos [46]. La producción comercial se dio en 1990 en Europa, y en otras partes del mundo hasta el 2006. Por lo anterior, el Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), en 2010, categorizó las principales características del biodiesel en: deseables y no deseables. Siendo las deseables en impacto ambiental, debido a que es una energía renovable y reduce las emisiones de dióxido de carbono; en el sector económico, ya que su producción promueve empleos en zonas rurales-urbanas, genera subproductos como la glicerina y fertilizantes orgánicos; y es un abastecimiento energético. Mientras que, las no deseables principalmente en las emisiones de compuestos NO<sub>x</sub>, la cristalización del biodiesel a bajas temperaturas y el bajo rendimiento

energético en comparación al diésel, lo que genera una baja velocidad y potencia en el motor, y en la parte económica, algunos autores coinciden que la producción de biodiesel es de mayor costo respecto a la producción del diésel de petróleo a causa de los precios de la materia prima [47].

### 1.4.1 Producción de biodiesel

Debido a ciertas características en los aceites, como la alta viscosidad y baja volatilidad, los aceites vegetales (triglicéridos) son sometidos a reacción con un alcohol de cadena corta (metanol o etanol) en presencia de un catalizador ácido o básico para producir glicerina y metil-esteres, estos últimos también conocido como biodiesel. Esta reacción es conocida como transesterificación (**Figura 1.5**).

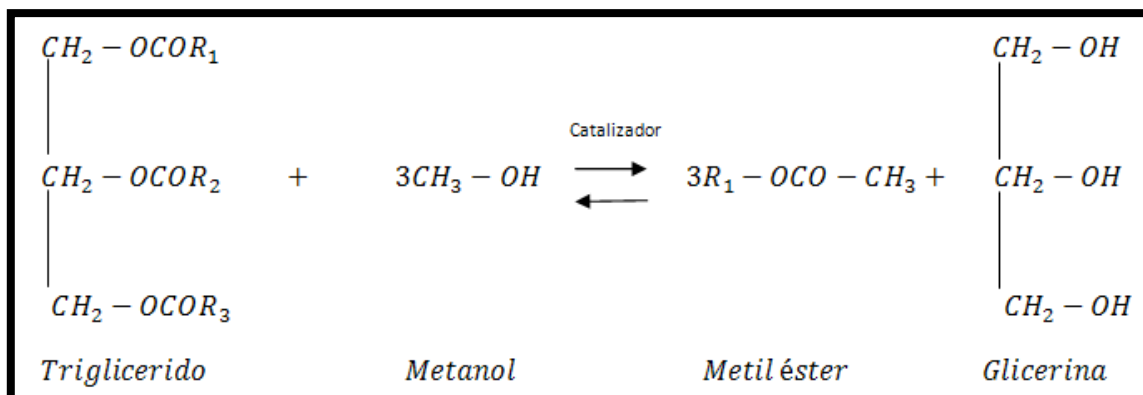


Figura 1.5 Reacción de transesterificación

Sin embargo, cuando la materia prima es un aceite con contenidos de ácidos grasos libres (AGL) mayores al 5%, es necesario realizar una primera etapa de esterificación, para lo cual, se utiliza un catalizador ácido o básico (**Figura 1.6**) y posteriormente una segunda etapa con un catalizador básico (transesterificación) [48].

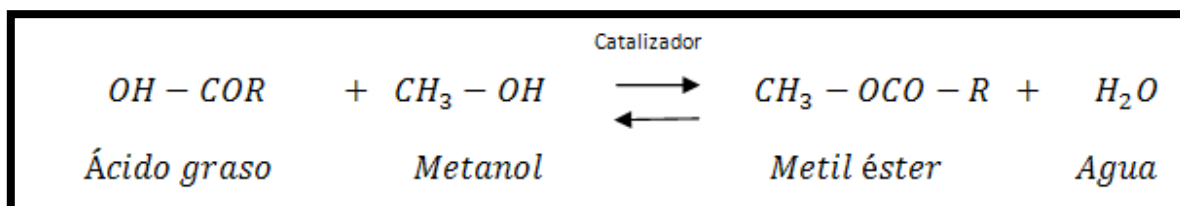
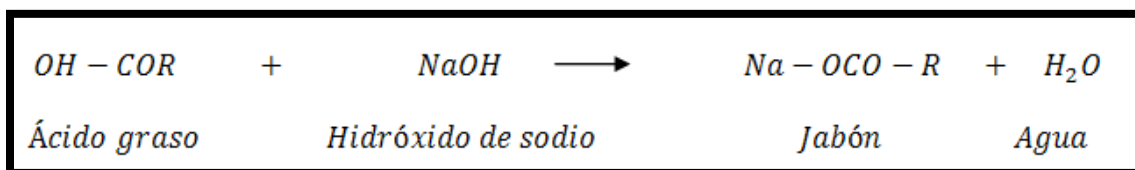


Figura 1.6 Reacción de esterificación de AGLs

El proceso descrito por la **Figura 1.6** es un pretratamiento usado para convertir los ácidos grasos libres contenidos en los aceites en ésteres metílicos, y, por lo tanto, reducir el contenido de AGLs [49]. La formación de jabón es producto de la reacción de AGLs y un catalizador básico como se muestra en la **Figura 1.7**.



**Figura 1.7** Reacción de saponificación de AGLs

### 1.4.2 Producción mundial de biodiesel

La producción de biodiesel se ha incrementado drásticamente, teniendo sus inicios en los años 90's en Europa. Países como Estados Unidos, Brasil, Argentina, México, entre otros se han sumado a la producción de este biocombustible. Los países con más experiencia en la producción y uso de biodiesel se encuentran en Europa y Brasil. La **Tabla 1-2** muestra la producción de biodiesel de algunos países en 2015.

**Tabla 1-2** Producción de biodiesel, [43]

<b>País</b>	<b>Cantidad 10<sup>6</sup> gal/año</b>
Alemania	740
Francia	634
USA	2093
Brasil	1030
Argentina	555
México	3.6
Indonesia	819

### 1.4.3 Producción de biodiesel en México

En México, el uso de biocombustibles se implementó a partir del impulso de energías limpias a través de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (2008) y la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (2013). Por lo tanto, su inexperiencia en este campo es notoria. Fue hasta 2010 cuando se comenzó el cultivo de palma aceitera en Campeche, y con esto la producción de ~49mil litros

de biodiesel [50]. A su vez, se destinó apoyo para la siembra de *Jatropha* por medio del Programa Proárbol de la Comisión Nacional Forestal (CONAFOR) apoyó entre 2007-2011.

Sin embargo, estos objetivos no se han materializado, pero se han considerado como aprendizaje. Las empresas mexicanas que producen biodiesel lo hacen en cantidades pequeñas y el producto lo utilizan como autoconsumo. En este mismo periodo se construyeron 4 plantas piloto de biodiesel y se realizó una prueba piloto con un contenido de 5% de biodiesel como lubricante de diésel ultra bajo en azufre (UBA).

En México es indispensable el establecimiento de normas que garanticen la calidad del biodiesel producido y su comercialización como es el caso de UNE EN 14214, la ASTM D6751, ASTM D7467 y la EN 590 que especifican la calidad y las mezclas con diésel del biodiesel producido a partir de aceites vegetales [51].

En la **Tabla 1-3** se presentan las principales empresas productoras de biodiesel en México [50].

**Tabla 1-3 Empresas productoras de biodiesel, SAGARPA 2017**

<b>Empresa</b>	<b>Año</b>	<b>Capacidad m<sup>3</sup>/año</b>	<b>Insumo</b>	<b>Estado</b>
GRIMA Biodiesel	2010	90	Aceite usado	Puebla
PROBIORAM	2011	950	Grasa animal	Puebla
ENRIMEX	2014	74	Higuerilla	Baja California
Coop. Agr. Luz Michell	2015	1440	Grasa animal	Durango
BIORECEN	2015	628	Grasa animal	México
RICINOMEX	2015	1000	Higuerilla	Oaxaca
Rancho Monte del Toro	2017	1291.7	Higuerilla	Oaxaca
	Total	5473.7		

En México existen empresas que se dedican a la recolección de aceite de cocina usado, para la producción de biodiesel [52-53]:

- ✚ Biofuels de México recolecta aceite residual de fritura y produce biodiesel en Puebla, Toluca, Cuernavaca, Tlaquepaque, Zapopán, Tonalá, Veracruz, Córdoba, Xalapa, Boca del Río, Querétaro, Cancún, Playa del Carmen, Chetumal. Produce 288,000 litros de biodiesel anualmente (288 m<sup>3</sup>/a), la cantidad máxima es de 3 m<sup>3</sup>/día.
- ✚ Reoil México recolecta ARUC (Aceite Residual Usado de Cocina) principalmente en Ciudad de México y Toluca, y produce “Pre TPO” (Pre-aceite técnico de planta), que exporta a la Unión Europea donde se lo procesa para biodiesel. Cuenta con 2 plantas en Europa.
- ✚ MORECO recolecta aceite residual de fritura y lo transforma en biodiesel. Trabaja en Michoacán, Guanajuato y Querétaro. Tiene 3 plantas instaladas, una en cada estado. Procesa de 100 a 200 m<sup>3</sup>/año.

#### **1.4.4 Emisiones de la combustión del biodiesel y sus mezclas**

Uno de los principales problemas en el mundo es la contaminación atmosférica debida principalmente a la combustión de combustibles fósiles. Sin embargo, el biodiesel es un combustible eco amigable de energía alternativa limpia, que genera menos contaminantes que los producidos por el diésel del petróleo [54]. El biodiesel y sus mezclas (B5, B20, etc.) ayudan a reducir las emisiones reguladas como son: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarburos no quemados (HC), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y el material particulado, pero con un efecto negativo ante las emisiones de los compuestos nitrogenados (NO<sub>x</sub>) [55].

#### **1.4.5 Ventajas y desventajas del uso de biodiesel**

##### **1.4.5.1 Ventajas del uso de biodiesel**

- Es renovable, no tóxico, ecológicamente amistoso, sustentable y libre de sulfuros.
- Puede ser usado en motores diésel sin modificar estos.
- Su contenido en oxígeno permite su fácil combustión.
- Las propiedades de lubricación son mejores que las del diésel.
- Reduce el efecto ambiental, ya que su materia prima principal es resultado de desechos.
- No hay necesidad de perforación, transporte o refinación, como el diésel de petróleo.

#### 1.4.5.2 Desventajas del uso de biodiesel con respecto al diésel de petróleo

- El biodiesel tiene menor energía, por lo que la potencia del motor se ve afectada e incrementa el consumo de combustible.
- Por su alto contenido en oxígeno, el biodiesel incrementa considerablemente las emisiones NO<sub>x</sub>.
- Aunque el biodiesel presenta una tecnología factible de producción, su costo es 1.5 veces mayor.
- Su vida útil es corta, ya que se degrada a los 21 días de producción.
- Se incrementa el uso de agua en un 30%.

#### 1.4.6 Propiedades del biodiesel

La calidad del biodiesel está dada por Normas y Estándares mundiales, cabe mencionar que en México existen normas sobre el uso y producción de dicho combustible, por lo que las especificaciones existentes para el biodiesel son las de la American Society for testing and Materials (ASTM), el European Committee for Standardization (ECS, CEN). Principalmente, la ASTM D6751 y la EN14214 especifican la calidad del biodiesel puro mientras que la ASTM D7467 y EN 590 especifican las mezclas de biodiesel. Las propiedades que se indican en estas especificaciones incluyen el poder calorífico, número de cetano, densidad, viscosidad, contenido de ceniza, corrosión al cobre, contenido de agua, azufre, glicerina, entre otras [52-53].

Los parámetros que deben optimizarse para que no afecten el proceso de transesterificación y así poder lograr que un biodiesel cumpla las especificaciones de calidad de las normas y estándares mencionados anteriormente son [53]:

- ✚ Contenido en ácidos grasos libres (AGLs)
- ✚ Contenido de agua.
- ✚ Razón molar empleada del tipo de alcohol empleado.
- ✚ Catalizador (ácido o básico) y su relación molar.
- ✚ Temperatura de reacción
- ✚ Tiempo de reacción.
- ✚ Lavado y secado del producto final
- ✚ Densidad y viscosidad.

## **1.4.7 Materia prima utilizada en la producción de biodiesel**

Los principales insumos para la producción de biodiesel por esterificación-transesterificación son los aceites comestibles, no comestibles, el aceite residual de fritura y un alcohol de cadena corta (metanol, etanol, propanol o butanol), siendo el metanol el más empleado [56].

### **1.4.7.1 Aceites comestibles**

Los aceites comestibles como el de soya, girasol, coco y cacahuete se consideran insumos de primera generación por ser los primeros cultivos empleados en la producción de biodiesel [57]. Los aceites comestibles tienen la ventaja que son de composición pura, y reduce los costos de pretratamiento, están disponibles y pueden ser importados [58]. Dentro de sus desventajas incluyen la deforestación, la competencia con la producción de alimentos y los cambios de uso en el suelo.

En general, el porcentaje de aceite y el rendimiento por hectárea son parámetros importantes al considerar algún insumo como fuente de biodiesel. Asimismo, lo es la extracción del aceite contenido en las semillas que se puede realizar de manera mecánica, con solvente o enzimática [53, 56].

### **1.4.7.2 Aceites no comestibles**

Una solución para disminuir el uso de aceites comestibles en la producción de biodiesel es el empleo de aceites no comestibles. Los cuales son considerados insumos sostenibles siempre y cuando sean cultivados en zonas no aptas para cultivos alimenticios, reduzcan la deforestación, sean amigables con el ambiente y principalmente sean económicos [59]. Existe una gran variedad de cultivos de aceites no comestibles para ser usados como insumo para la producción de biodiesel [48], la *Jatropha curcas* (jatropha) y la *ricinus communis* (higuerilla) de los aceites más destacados [60-61].

La jatropha es una planta perenne que se puede cosechar casi continuamente (30-50 años), resiste a sequías, crece rápido y se adapta a varias condiciones climática, mientras que la higuerilla es una planta tropical que tolera suelos variables y reduce la erosión de este [53].

### **1.4.7.3 Aceite residual de fritura**

Una estrategia para evitar el empleo de aceites comestibles o aceites no comestibles en la producción de biodiesel es el uso de insumos de segunda generación, como es el aceite residual de fritura o aceite residual. Estos aceites usados presentan una alternativa como materia prima ya que son baratos, benefician al cuidado del medio ambiente y elimina la necesidad de la disposición como residuos [52,62].

Particularmente, estos aceites son 2-3 veces más baratos que los aceites puros, son generados en cantidades altas en las cocinas de todo el mundo y su pretratamiento es económico ya que sólo es necesario filtrar y secar, por lo que es un insumo ideal para la producción de biodiesel [63]. No obstante, su empleo representa problemas técnicos y de logística como son su recolección, control y seguimiento por la naturaleza de éste. Asimismo, este insumo requiere otros procesos para su acondicionamiento cuando su contenido en AGLs y agua son altos. Por lo que, la producción de biodiesel a partir de aceites residuales eleva sus costos [64].

### **1.4.7.4 Alcohol de cadena corta**

Un insumo para la producción de biodiesel es el alcohol. Y dentro de los alcoholes más usados son los de cadena corta como son: el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol o isobutanol, ya que estos alcoholes propician que el rendimiento sea mayor en la producción de alquiles esterés [57, 58, 64-66].

Por su bajo costo, el metanol es el alcohol más usado para producir biodiesel, así como por sus ventajas químicas y físicas. Cuando éste se emplea en su producción, usualmente al producto también se le denomina éster metílico de ácidos grasos en vez de biodiésel (FAME, por sus siglas en inglés) [65].

El uso de otros alcoholes como el etanol e *iso*-propanol es posible, pudiéndose obtener biodiésel con mejores propiedades combustibles, pero su uso está limitado cuando se buscan cumplir varios estándares existentes [53].

## 1.5 Avances científicos para la producción de biodiesel

El proceso de producción de biodiesel dependerá del insumo empleado. Por lo tanto, considerando lo anterior se puede clasificar como: proceso catalítico (homogéneo y heterogéneo) y proceso no catalítico. En el **Figura 1.8** se ilustra la clasificación a los procesos mencionados.

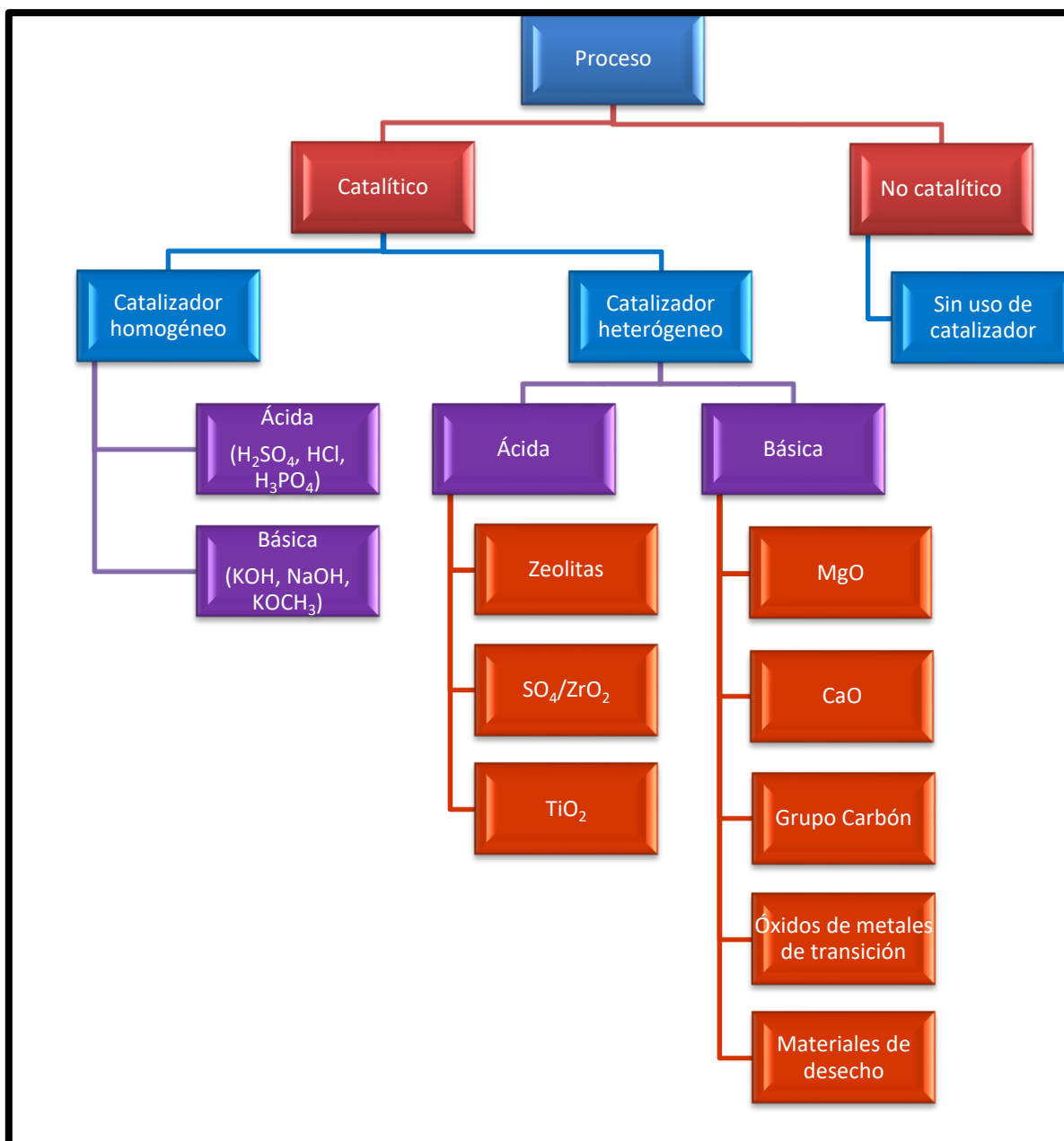


Figura 1.8 Clasificación de los procesos para producir biodiesel

### **1.5.1 Procesos no catalíticos**

Estos procesos no involucran un catalizador sólido o líquido, para lo cual el aceite vegetal es reaccionado con metanol en condiciones supercríticas, ya que se aprovecha la relación entre la temperatura y presión en las propiedades termo físicas del alcohol que provoca que esté sea reactivo y a su vez funcione como catalizador homogéneo ácido en la reacción [67-68]. Estos procesos catalíticos tienen las siguientes ventajas: purificación más simple de los productos, tiempo de reacción corto, ambientalmente amigable y menor uso energético [53].

### **1.5.2 Procesos catalíticos**

Por otro lado, los procesos en los que interviene un catalizador sólido o líquido son conocidos como procesos catalíticos. Y estos se clasifican por el uso de catalizadores homogéneos o catalizadores heterogéneos.

#### **1.5.2.1 Catalizadores homogéneos**

Los catalizadores usados comúnmente en la producción de biodiesel son los catalizadores homogéneos básicos y ácidos en estado líquido [69]. De los catalizadores básicos más usados se encuentran el hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), metóxido de potasio (KOCH<sub>3</sub>), metóxido de sodio (NaOCH<sub>3</sub>) y carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), de los cuales son más usados el NaOH y KOH por su bajo costo, rapidez y por lograr la calidad del producto final. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo a niveles bajos de ácidos grasos libres (0.5%-4%) con rendimientos altos.

Mientras que los catalizadores ácidos más usados son el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), sulfato férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y ácido clorhídrico (HCl), aunque estos últimos presentan una reacción más lenta en la transesterificación comparada con la reacción alcalina, presentando rendimientos muy altos y tolerando mayor nivel de ácidos grasos libres y agua [70-71].

#### **1.5.2.2 Catalizadores heterogéneos**

Los catalizadores heterogéneos son una alternativa viable para la producción de biodiesel, en el cual el catalizador es un sólido con una gran cantidad de sitios básicos o ácidos, en su

superficie que benefician la reacción de esterificación superando las desventajas que se presentan en el uso de catalizadores líquidos, principalmente en su separación [71-73].

Algunos catalizadores se han depositado en soportes como alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). El proceso de producción de biodiesel es parecido al proceso catalítico homogéneo, con la diferencia de que la producción de metil-ésteres y glicerina, está exento de trazas de catalizador, facilitando la etapa de separación y purificación de los productos finales.

## 1.6 Óxido de Calcio como catalizador

El óxido de calcio es un catalizador heterogéneo que puede utilizarse en la producción de biodiesel ya que proporciona sitios básicos disponibles en su superficie que aceleran la reacción de transesterificación de triglicéridos. Este óxido se puede obtener a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y/o  $\text{CaCO}_3$  al someterse a calcinación arriba de los  $850^\circ\text{C}$ . Sin embargo, también se puede obtener de forma natural a partir de la cascara de huevo, ostras, hueso de pollo, cascara de camarón o también de piedras como el alabastro, calcita y Ónix, entre otros [74].

Estudios recientes han demostrado la factibilidad de producir biodiesel a partir del  $\text{CaO}$ . Este es el caso de Rabie, et al., en 2019 [75], estudiaron la producción de biodiesel a partir de un catalizador heterogéneo de diatomita soportada con nanocompuestos de  $\text{CaO}/\text{MgO}$  y aceite residual de cocina, obteniendo un 96.47% de rendimiento en la producción de biodiesel en un tiempo de 2 horas a  $90^\circ\text{C}$ , utilizando una carga del 6% de catalizador, relación aceite/metanol 1/15 y con una reusabilidad de 7 ciclos, obteniendo un decremento considerable a partir de la cuarto ciclo y un rendimiento de 50.7% en el séptimo ciclo.

Yasar en 2019, estudió un catalizador de bajo costo a partir de la cascara de huevo en comparación con  $\text{CaO}$  y los efectos sobre algunas propiedades críticas del combustible, los experimentos fueron llevados a cabo a 1 hora, 4% de carga de catalizador,  $60^\circ\text{C}$  y una relación molar de 10/1 aceite/metanol. El rendimiento reportado a estas condiciones óptimas fue de 94.34% en comparación con el catalizador de  $\text{CaO}$  con un 95.2% de rendimiento, el trabajo reporta 3 ciclos de uso del catalizador con un decremento en el rendimiento del 2%. Las propiedades estudiadas fueron la densidad y viscosidad cinemática, teniendo como

valores de  $892 \text{ kg/m}^3$  y  $4.96 \text{ mm}^2/\text{s}$  respectivamente para el catalizador a base de cascara de huevo (calcinado a  $950^\circ\text{C}$ ), mientras que para el CaO reportaron una densidad de  $889 \text{ kg/m}^3$  y una viscosidad cinemática de  $4.95 \text{ mm}^2/\text{s}$ . Los valores obtenidos de densidad y de viscosidad están dentro de los límites aceptados internacionalmente [76].

Por otro lado, Kesserwan *et al.*, en 2020, desarrollaron un catalizador aerogel de CaO soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por método sol-gel en la producción de biodiesel a partir de aceite residual de cocina. El rendimiento que obtuvieron fue de 89.9% con una calidad del biodiésel del 98% en condiciones óptimas de 1% en peso del catalizador 3:1 de CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado a  $700^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$  de reacción, relación molar aceite/metanol: 11/1 y 4 h de reacción. El estudio presentado no describe la reusabilidad del catalizador [77].

En 2021, Murguía-Ortíz *et al.*, estudiaron un catalizador de dolomita de Na-CaO/MgO ( $900^\circ\text{C}$ ) en la reacción de transesterificación de aceite de canola para producir biodiésel. Para esta investigación encontraron que las condiciones óptimas de reacción fueron 6% de catalizador, relación molar aceite/metanol: 12/1, 7 h de reacción para obtener una conversión de 97.46 de FAMEs, el estudio no reporta la reusabilidad del catalizador en la producción de biodiésel [78].

Recientemente, Oliveira *et al.*, [79] en 2022 llevaron a cabo la evaluación de catalizadores heterogéneos a base de cascara de huevo y diatomita en la producción de biodiesel, para lo cual, calcinaron el cascaron de huevo para formar CaO y posteriormente impregnaron la diatomita y finalmente calcinaron a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas. El rendimiento obtenido fue del 99% en condiciones óptimas de reacción de relación molar de aceite/metanol: 6/1, 2% de carga de catalizador y 2 horas de reacción. El estudio no reporta la reusabilidad del catalizador.

Es importante notar que, en ninguno de los trabajos realizados de la producción de biodiésel, reportados en la literatura científica y en los registros de patentes, hasta la fecha, en los que se han usado catalizadores conteniendo Ca, CaO,  $\text{CaCO}_3$  y otros catalizadores (obtenidos tanto natural como artificialmente), se usaron aceites vegetales reciclados o no comestibles.

## **1.7 Minería**

La minería es uno de los sectores productivos, junto con la industria petrolera, que más impactan en la contaminación en el mundo [80]. Los métodos de extracción, así como, las consecuencias a corto, mediano y largo plazo afectan negativamente los recursos hídricos, aire y suelo. Aunado a esto, atacan la vida animal y especies naturales que habitan en las zonas, donde se insertan estos proyectos mineros [81].

### **1.7.1 Minería en México**

En México, una de las actividades con mayor presencia en el desarrollo del País es la minería. Sin embargo, la superficie que ocupan las minas en producción (instalaciones, tajos, plantas) es menor al 0.10% del territorio nacional y cumplen con una amplia normatividad [82]. En los últimos años, esta actividad económica ha despertado interés desde el punto de vista ambiental y por los conflictos que se suscitan entre los pobladores cercanos a las concesiones de dicha actividad. Dentro de estos abordajes sobresalen la ecología política y los despojos que se acumulan a lo largo del tiempo.

De acuerdo con el INEGI, los principales metales y minerales que se extraen de esta actividad económica se encuentran el azufre, barita, cobre, coque, fierro, fluorita, oro, pellets de fierro, plata, plomo, zinc y litio. Sin embargo, existe otro tipo de minerales como son el mármol, zeolitas, alabastro y el Ónix.

#### **1.7.1.1 Minería en Puebla**

De acuerdo con la Secretaría de Minería, en 1840 la compañía Requena Bros. De México identificó las primeras zonas mineras en la región de Zautla. Mientras que, para el año de 1892 se instala la mina La Aurora que trabajó sobre el recién descubierto yacimiento de cobre. En 1950, se comenzó la explotación formal de minerales no metálicos, siendo explotados yacimientos como el de perlita, en el Cerro Pinto, sílice en Oriental, pómez en Libres y cal en Tepeyahualco. En 1970, inició la explotación de los yacimientos de travertino en Tepexi de Rodríguez. Los yacimientos de sales de sodio y potasio fueron explotados en baja escala Tololcingo y Vicencio. Puebla se convirtió en un importante productor de

minerales no metálicos a partir de estos años, siendo esporádica la explotación de minerales como el oro, cobre, zinc y plomo en los últimos años [84].

### **1.7.1.2 Minerales no metálicos en Puebla**

Puebla cuenta con 80 plantas registradas de distintas capacidades para el tratamiento de minerales no metálicos; tres de las cuales son para yeso, tres para feldespatos, una de bentonita, tres de cemento, dos de concreto premezclado, tres de caolín, siete de agregados, dos de perlita y destacan 56 plantas para mármol, travertino, carbonato de calcio y Ónix, éste último de gran interés en la economía de muchas regiones del Estado [85].

### **1.7.1.3 La industria del Ónix**

El Ónix es un mineral a base  $\text{CaCO}_3$  en un porcentaje alto y con trazas de otros componentes. Los yacimientos de Ónix se encuentran en la región volcánica de Puebla, principalmente en la zona de Tecali de Herrera, el cual está localizado en la región Angelópolis del centro de Puebla. Es una localidad que cuenta con una población de 5156 habitantes, y su principal giro es la comercialización de mármol y Ónix. La manera de trabajar en estas zonas cambió en el uso de puntas, martillos, escofinas, cinceles, burles, piedra pómez para pulir, piedra de barranca, sierras tipo carpintero llamadas braceras para trozar las piedras más pesadas de hasta 300 kg, etc., y comenzó una época tecnológica, quizás no novedosa pero sí significativa para mejorar los procesos de producción. Sin embargo, se puede apreciar que hasta los años 70's se pudieron conocer cerca de 10 talleres dedicados a este trabajo, por otra parte, fue hasta los años 90's que se comenzaron a comercializar sus productos al extranjero [83].

Para el 96, la demanda de productos de Ónix, mármol y demás piedras comenzó a repuntar y muchos de los que habían emigrado regresaron para reincorporarse a la producción. En Tecali de Herrera, existen aproximadamente 615 Unidades Económicas de acuerdo con datos del Censo Económico de 2019, se pueden atribuir 217 del "Sector de Industrias Manufactureras", y 147 son del subsector referente a "Fabricación de productos a base de minerales no metálicos", estos últimos son los talleres dedicados a la fabricación de artículos a base de las piedras de cantera. La materia prima que se trabaja en la artesanía poblana no solo es de la zona de Puebla sino se cuenta con la importación e otros estados, por ejemplo

el mármol rosa proviene de Atlixco y Tepeaca, el mármol gris de Tepeaca y Mazahua, Oaxaca, el travertino de Tepexi de Rodríguez, el travertino rojo de Teotitlán y Oaxaca, el travertino negro de Orizaba y el blanco de Chiautla de Tapia, Querétaro y Jalisco e Hidalgo también son productores de mármol. El aprovechamiento de un mayor porcentaje de la materia prima está en función de los productores pues hay bloques monolíticos que por las fisuras que tenga pueden servir hasta en un 60% o solo un 10% dependiendo de la habilidad del artesano.

Sin embargo, este comercio tiene una desventaja en la disposición de sus residuos, así como de impacto ambiental en general, existe el desecho en trozos pequeños de piedra generados en el proceso de laminación que no sirven para realizar alguna artesanía. Otro tipo de residuo y el más abundante es el que se genera en el pre-corte y corte primario, que es la etapa donde se fragmentan los bloques para su manufactura en talleres y su transformación en planchas y piezas utilizadas en construcción (acabados, principalmente). Al estar compuesto por calcita en forma de lodos procedentes de la mezcla del agua de refrigeración y de la granalla producida en el corte, no permite la contaminación de los productos, sin embargo, esta mezcla de agua y calcita tiene como destino un depósito que no cumple con las especificaciones apropiadas para albergar desechos [86].

La producción anual de Ónix en la ciudad de Puebla se encuentra aproximadamente entre 190 mil y 200 mil toneladas por año de acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (2019). Dentro de los principales productos que se obtienen de este sector son joyerías, diseños artesanales, diseños en museos, entre otros [83]. Por consiguiente, la generación de desechos que se genera mensualmente por los talleres de Tecali de Herrera no es muy conocida, pero se estima que sea entre 400 y 500 toneladas, lo cual lo hace un contaminante de alto impacto al ambiente y del suelo, en donde son depositados los desechos [86-88]. Por esta razón, es evidente la necesidad de reducir la cantidad de desechos generados, no solo de Ónix, sino de toda la industria artesanal en general para reducir sus efectos negativos, y por ende, buscar una aplicación que aporte valor agregado a este desecho.

Basado en esto, la finalidad principal de esta tesis es reducir todos estos desechos que generan un impacto ambiental en la sociedad, dando un uso específico (como catalizador) y poder

obtener un producto de valor agregado que contribuya con la sustentabilidad del medio ambiente.

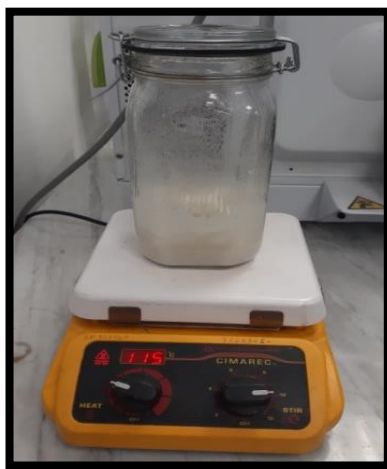
# METODOLOGÍA

## 2 CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

### 2.1 Reactores del proceso catalítico para la producción de biodiésel

Las investigaciones de las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres (AGLs) contenidos en los aceites no comestibles (fritura de desecho, *Jatropha-curcas*, *Pongamia-pinnata*, palma de coco, etc.) y de transesterificación de triglicéridos, se llevaron a cabo en dos sistemas de reacción a nivel laboratorio.

El reactor presentado en la **Figura 2.1**, consiste en un recipiente hermético de vidrio (0.3 cm de espesor) de capacidad de 1 litro. El recipiente está provisto de un agitador magnético accionado eléctricamente para asegurar una agitación vigorosa (800 rpm) de los reactivos contenidos. La temperatura de la mezcla se midió a partir de un termómetro infrarrojo digital.



**Figura 2.1** Sistema de reacción termocatalítico para la esterificación de ácidos grasos libres.

En la **Figura 2.2**, se muestra la imagen del reactor en acero inoxidable de alta temperatura y presión de 1 L de capacidad, el cual permite llevar a cabo las reacciones a temperaturas mayores a la temperatura de ebullición del metanol (64.7°C). Este reactor está provisto de un agitador de turbina accionado por un acoplamiento magnético de alto torque que permite una agitación vigorosa (800 rpm). La temperatura de la mezcla de reacción fue medida con un termopar tipo K colocado dentro del recipiente.

Ambos sistemas fueron calentados a partir de una parrilla eléctrica con agitación magnética Thermo Scientific modelo SP131635 con temperatura máxima de calentamiento de 400 °C y agitación de 1200 rpm.



Figura 2.2 Reactor de acero inoxidable para la producción de biodiesel

## 2.2 Aceite residual de fritura

Los aceites residuales de fritura utilizados fueron recolectados de restaurantes locales de la Ciudad de Puebla. El aceite fue filtrado para separar las partículas dispersas y la humedad se eliminó por calentamiento a 120°C por 2 horas, los aceites secos fueron almacenados en recipientes herméticamente sellados antes de llevar a cabo las reacciones en la producción de biodiesel. La composición química de los AGLs presentes en el aceite residual de fritura se analizó siguiendo el método estándar certificado de la Norma NMX- F-017-SCFI-2005. Este método consiste en la inyección de la muestra de aceite en una columna HP5 de un cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas HP 6890, provisto de un detector 5973 Network Agilent Technology.

## 2.3 Catalizadores de Ónix

Los desechos de Ónix fueron obtenidos de los sitios de tallado de Ónix (principalmente de la empresa Téllez) en la Ciudad de Puebla, debido a que en esta zona el mármol y Ónix abundan por ser una región volcánica. La disponibilidad de estos desechos da oportunidad de generar un producto de valor agregado. Los polvos recogidos de los desechos del pulido de Ónix

fueron lavados con agua de la llave para eliminar cualquier impureza, secados a 120°C por toda la noche y almacenados como Ónix-Natural. Posteriormente, 100g de Ónix-Natural (tamaño de partícula de 0.3-0.5 cm) fueron calcinados bajo flujo de aire (100mL/min) a diferentes temperaturas desde 500°C hasta los 1100°C, por un tiempo de 4 horas. Después de este tiempo fueron enfriados a temperatura ambiente y los catalizadores sólidos resultantes fueron almacenados en condiciones secas y etiquetados como Ónix-500, Ónix-600, etc. Como medio de comparación, se utilizó CaCO<sub>3</sub> comercial (Aldrich, 99%), calcinado a diferentes temperaturas en condiciones similares a las de la preparación de los catalizadores de Ónix, para ser utilizados como referencias y se etiquetaron como CaCO<sub>3</sub>-500, CaCO<sub>3</sub>-600, etc.

### **2.3.1 Caracterización de los catalizadores**

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>), espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) y por densidad específica de sitios ácidos y básicos por método potenciométrico.

#### **2.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Los polvos calcinados de Ónix se caracterizaron mediante espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover con una fuente de radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Los escaneos de difracción se registraron en el rango de 5°-80° 2 $\theta$ , con paso de 0,02° y un tiempo de conteo por punto de 0,6s.

#### **2.3.1.2 Espectroscopia de FTIR**

Los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de los catalizadores se registraron en un espectrómetro Bruker, Vertex 70 (**Figura 2.3**) a temperatura ambiente en el rango espectral de 4000–800 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y un barrido promedio de 100 escaneos. Para este estudio, aproximadamente 1 mg de cada una de las muestras de catalizadores se mezcló homogéneamente con 99 mg de polvo de KBr seco y se comprimió para formar un gránulo de aproximadamente 5,0 mm de diámetro.



Figura 2.3 Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR.

#### 2.3.1.3 Fisisorción de nitrógeno (F-N<sub>2</sub>)

Se utilizó un sorptómetro Quantachrome Nova-1000 para medir las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores de Ónix. Se utilizó el método de análisis BET para estimar el área de superficie específica (Sg) de los catalizadores en función de sus isothermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

#### 2.3.1.4 Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS)

El análisis elemental de las superficies de los catalizadores se llevó a cabo mediante espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), acoplado a un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7800F conectado con el accesorio analítico Oxford X-Max.

#### 2.3.1.5 Determinación de la densidad específica de sitios ácidos y básicos

La determinación de la **densidad específica de sitios ácidos** de los catalizadores sólidos (número de sitios ácidos/ g de catalizador) se efectuó por método potenciométrico (**Figura 2.4**).



**Figura 2.4 Potenciómetro utilizado en la determinación de las densidades específicas de sitios ácidos y básicos de los catalizadores.**

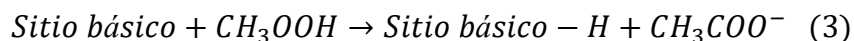
Para lo cual, 10 mL de una solución básica de NaOH 0.005M se colocó en un vaso de precipitados y se midió su pH hasta equilibrio. Posteriormente, se agregó 1g de catalizador y se monitoreo la variación del pH con respecto al tiempo hasta el equilibrio de acuerdo con la Reacción (2):



La diferencia de los valores de pH nos permite calcular el número de  $\text{OH}^-$  reaccionantes. Este valor conduce al cálculo directo del número de sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador. La densidad de sitios ácidos se determinó mediante la siguiente Ecuación (1):

$$\text{Densidad específica de sitios ácidos} = \text{Número de } \text{OH}^- \text{ reaccionantes} / \text{g cat} \quad (1)$$

La determinación de la **densidad específica de sitios básicos** de los catalizadores sólidos (número de sitios básicos/ g de catalizador) se efectuó por el método potenciométrico, para lo cual, 10 mL de una solución ácida de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (5%v/v) se colocó en un vaso de precipitados y se midió su pH hasta equilibrio. Posteriormente, se agregó 1g de catalizador y se monitoreo la variación del pH con respecto al tiempo hasta alcanzar el equilibrio de acuerdo con la Reacción (3):



La diferencia de los valores de pH nos permite calcular el número de  $\text{H}^+$  reaccionantes. Este valor conduce al cálculo directo del número de sitios básicos presentes en la superficie del catalizador. La densidad específica de sitios básicos se determinó mediante la siguiente Ecuación (2):

$$\text{Densidad específica de sitios básicos} = \text{Número de } \text{H}^+ \text{ reaccionantes} / \text{g cat} \quad (2)$$

Donde la **densidad específica de sitios ácidos y básicos** fue determinada por diferencia de pH de la mezcla inicial y el valor de pH después de 2 horas de contacto directo con el catalizador.

## 2.4 Caracterización del aceite

El aceite residual de fritura fue caracterizado por su número ácido, con este procedimiento se pudo conocer la cantidad de mg de KOH necesarios para neutralizar los AGLs contenidos en 1 gr de aceite, referenciado al método EN 14104 y por cromatografía de gases para conocer la composición de los AGLs presentes.

### 2.4.1 Número ácido

Para determinar la concentración de ácidos grasos libres en los aceites usados para la producción de biodiesel, así como en los biodiesel producidos, se ha usado el concepto de Número Ácido, definido como la masa de KOH requerida para neutralizar un gramo de muestra. El número ácido es una medida de los grupos de ácidos carboxílicos en un compuesto químico (como los ácidos grasos libres presentes en los aceites). El método permite cuantificar el Número Ácido en un rango de 0.1 mg KOH a 1 mg KOH por gramo de muestra, siendo este la cantidad necesaria para neutralizar a la muestra de combustible. Si el índice de número ácido es alto, corresponde a una gran cantidad de AGLs presentes en la muestra. Para esta determinación se utilizó las Normas ASTM D664 y EN14104, las cuales presentan un método potenciométrico con KOH/etanol, diluyendo la muestra en una mezcla de disolventes orgánicos en una relación volumen/volumen 1/1 con fenolftaleína como indicador y que permiten identificar este índice, reportando como límite máximo permisible

de 0.5 mg de KOH/g en un biodiésel. La Ecuación (3) utilizada para calcular el índice del número ácido es:

$$N_{\text{ácido}} = PM_{\text{KOH}} * M * \left( \frac{V - V_a}{m} \right) \quad (3)$$

Donde M es la concentración de la solución de KOH etanólica, V es el volumen (mL) de KOH utilizados para neutralizar la mezcla,  $V_a$  es el volumen (mL) de KOH utilizados para neutralizar el blanco y m es la masa (g) de la muestra de biodiésel

Ahora bien, este método proporciona datos imprecisos que varían en función de las apreciaciones visuales del investigador. El cambio de color en el punto neutro alcanzado por el equilibrio ácido-base, no es una medida 100% confiable, sin embargo, ha sido utilizado hasta la fecha, el único método que, pudiéndose llevar a cabo en cualquier laboratorio de producción de biodiesel, fue adoptado como Norma Estandarizada Internacional.

#### **2.4.2 Determinación del % de conversión de los ácidos grasos libres AGLs**

La conversión de los AGLs está definida como la fracción de AGLs que reaccionó durante la esterificación con metanol. La conversión de AGLs (% $C_{\text{AGLs}}$ ) fue determinada a partir de la relación del número ácido usando la siguiente Ecuación (4):

$$\%C_{\text{AGL}} = \frac{N_{\text{ácidoi}} - N_{\text{ácidof}}}{N_{\text{ácidoi}}} * 100 \quad (4)$$

#### **2.4.3 Método para determinar el contenido de AGLs en el aceite residual de fritura**

La caracterización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite residual de fritura inicial se realizó de acuerdo con la norma ISO 15304, donde fueron cuantificados por cromatografía gaseosa con detector FID en columna capilar.

Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

- Temperatura del detector: 250°C
- Temperatura del inyector: 250°C

- Programa de temperatura del horno: 120°C por 5 min, aumentar la temperatura a razón de 10°C/min hasta 180°C, manteniendo esta temperatura por 30 min. Aumentar nuevamente a razón de 10°C/min hasta 210°C y mantener por 21 min (total 65 min).

- Flujo gas acarreador: 15 psi; Split: 1:100; Volumen de inyección: 1µL.

La fracción de masa relativa de cada ácido graso se calcula determinando el área corregida del pico correspondiente dividiéndola por la suma de las áreas de todos los picos.

## 2.5 Caracterización del biodiesel

Los biodiesel producidos fueron caracterizados por sus propiedades físicas y químicas tales como:

- Densidad
- Viscosidad
- Número ácido
- Contenido en Ca+Na
- Naturaleza de los metil-ésteres
- Análisis de mono, di, triglicéridos y glicerina

### 2.5.1 Densidad

La densidad es el peso por unidad de volumen. La densidad de un combustible es importante debido a que esta propiedad da una indicación del retraso entre la inyección y la combustión del combustible en el motor diésel (calidad de ignición) y la energía por unidad de masa (energía específica). La densidad es medida de acuerdo con el ASTM D1298 y EN ISO 3675/12185. Siguiendo estos estándares, la densidad debe de ser medida a la temperatura de referencia de 15°C, Ecuación (5).

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5)$$

Donde:  $m$  es la masa (g) del biodiesel,  $v$  es el volumen (mL) del biodiesel

La densidad relativa es la densidad de los componentes comparado con la densidad del agua. La densidad determinada se utilizará para la medida de la viscosidad cinemática.

## 2.5.2 Viscosidad cinemática

Es una medida de la resistencia interna de un fluido a fluir bajo fuerzas gravitacionales y se determina mediante la medición del tiempo necesario para que una determinada cantidad de aceite pase a través de un orificio de un tamaño y longitud específicos. La viscosidad cinemática es la propiedad más importante de cualquier combustible, ya que afecta la operación de los equipos de inyección de combustible, particularmente a bajas temperaturas cuando un aumento en la viscosidad afecta a la fluidez del combustible. En la **Figura 2.5**, se puede observar el viscosímetro utilizado para determinar esta propiedad física Ecuación (6).

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

Donde:  $v$  es la viscosidad cinemática  $\text{mm}^2/\text{s}$ ,  $\rho$  es la densidad ( $\text{g/mL}$ ),  $\eta$  es la viscosidad dinámica ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).



Figura 2.5 Viscosímetro de Ostwald utilizado en la determinación de la viscosidad cinemática del biodiesel.

Los límites máximos y mínimos aceptables de acuerdo con la ASTM D445 son  $1.9\text{-}6.0 \text{ mm}^2/\text{s}$  y en la EN ISO 3104 son de  $3.5\text{-}5.0 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

### 2.5.3 Naturaleza de los metil-ésteres

En la norma EN 14214 se restringen algunos metil-ésteres en el biodiesel, debido a que pueden afectar sus propiedades finales, por ejemplo, la estabilidad a la oxidación. Algunos de los metil-ésteres penalizados son:

➤ Metil-éster de ácido linolénico

Este compuesto está restringido debido a que tiene la propiedad de oxidarse fácilmente durante su almacenamiento, el límite permitido es de 12%.

➤ Metil-éster con más de 4 dobles ligaduras.

Esta restricción está dada para evitar el uso de aceite de pescado (que contiene alto número de dobles ligaduras) para la producción de biodiesel, además de que su oxidación ocurre más rápidamente que el metil-éster de ácido linolénico.

Para el análisis de la naturaleza del biodiesel se utilizó un cromatógrafo de gases GC-2014 Shimadzu, provisto de una columna RTX-Biodiesel, con 10 m de longitud y 0.32 mm de diámetro.

Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

- Temperatura del detector: 250°C
- Temperatura del inyector: 250°C
- Programa de temperatura del horno: 130°C por 5 min, aumentar la temperatura a razón de 5 °C/min hasta 230°C, mantener por 10 min. (Total 30 min).
- Flujo de aire acarreador: 25.3 kPa. Volumen de inyección: 1µL.

Los resultados se manipularon con el programa GCSolution.

#### 2.5.4 Análisis de mono, di, triglicéridos residuales

En la norma EN 14103, los valores máximos permitidos para monoglicérido, diglicérido y triglicérido en el biodiesel son: 0.8%, 0.2% y 0.2% respectivamente. Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases GC 2010 (**Figura 2.6**), con un detector de ionización de flama FID, marca Shimadzu, y una columna RTX-Biodiesel, de 10m de longitud y 0.32mm de diámetro. Los análisis de los resultados se realizaron con un programa denominado EZStart, de donde se obtiene la cantidad de monoglicérido, diglicérido y triglicérido contenidos en el biodiesel producido.



**Figura 2.6** Cromatógrafo de gases GC 2010 utilizado en la determinación del Análisis de mono, di, triglicéridos residuales.

La prueba EN 14105 fue realizada para cuantificar los metil-ésteres en el biodiesel obtenido. Esta prueba se describe a continuación. Una solución de heptanodecanoato de metilo fue agregada a la muestra de biodiesel antes del análisis de GC. El contenido de biodiesel fue estimado usando la Ecuación (7):

$$\%Biodiesel = \frac{\sum A_i - A_s}{A_s} * \frac{C_s V_s}{m} * 100 \quad (7)$$

Donde  $\sum A_i$  es el área máxima total de los ésteres metílicos de ácidos grasos,  $A_s$  es el área del patrón interno,  $C_s$  es la concentración (mg/mL) del patrón interno,  $V_s$  es el volumen (mL) del patrón interno y  $m$  es el peso de la muestra.

### 2.5.5 Análisis de trazas de calcio en el biodiésel producido

Las cantidades de especies de calcio en el biodiésel producido se evaluaron de acuerdo con el procedimiento de prueba UOP 391-09, utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-7000 (**Figura 2.7**). Las mediciones se realizaron utilizando una lámpara de cátodo hueco de Ca, un corrector de fondo de deuterio y una flama de aire-acetileno. Las evaluaciones se realizaron en el modo de absorbancia integrada a 422,7 nm. La muestra de biodiésel se disolvió en una solución de ácido nítrico antes del análisis.



Figura 2.7 Cromatógrafo de gases GC 2010 utilizado en la determinación del Análisis de mono, di, triglicéridos residuales.

### 2.5.6 Análisis de glicerina libre y total

La glicerina es un producto derivado de la reacción de transesterificación y es un líquido viscoso que puede separarse del B100 o mezclarse para formar depósitos en el fondo de los tanques de almacenaje de combustible y puede tapar el filtro de combustible.

Los altos niveles de glicerina también pueden ocasionar la formación de depósitos en el inyector de combustible. Para evitar estos problemas operativos, la norma EN 14105, EN 1406 y ASTM D 6584 indican que la cantidad de glicerina libre permitida es de 0.02%, y la cantidad de glicerina total es de <0.25% en el biodiesel de buena calidad.

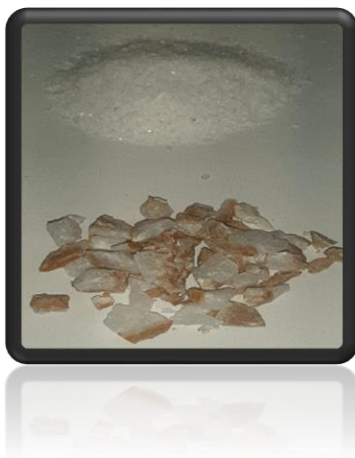
Para este análisis se utilizó un cromatógrafo de gases GC 2010 (**Figura 2.6**), con un detector de ionización de flama FID, marca Shimadzu Co, y una columna RTX-Biodiesel, de 10 m de longitud y 0.32 mm de diámetro. Los análisis de los resultados se realizaron con un programa denominado EZStart, de donde se obtiene la cantidad de glicerina libre y glicerina total.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3 CAPÍTULO III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Preparación de catalizadores sólidos básicos heterogéneos a base de Ónix

El catalizador sólido heterogéneo de Ónix fue preparado de una forma distinta siguiendo un procedimiento parecido al método de impregnación incipiente, el cual consistió como se describe a continuación.



1. 100 gramos del polvo de Ónix fueron impregnados con agua destilada en una relación 1:1 en volumen.



2. Evaporación del agua hasta obtener un polvo seco (120°C)



3. Calcinación del polvo seco en un flujo de aire (100ml/min) de 500 a 1100°C durante 4 horas.



4. Los sólidos obtenidos se almacenaron en frascos herméticos y se rotularon de acuerdo con cada temperatura de calcinación.



### 3.1.1 Tabla de catalizadores estudiados

En la **Tabla 3-1** se presenta el resumen de los catalizadores obtenidos a partir de la calcinación del Ónix natural y  $\text{CaCO}_3$  como referencia.

**Tabla 3-1 Catalizadores estudiados en la esterificación de AGLs**

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Catalizador de referencia	Temperatura de calcinación (°C)
Ónix	500	$\text{CaCO}_3$	500
	600		600
	700		700
	800		800
	900		900
	1000		1000
	1100		1100

## 3.2 Proceso para la producción de biodiesel

### 3.2.1 Sistema de esterificación de AGLs

El sistema de esterificación de AGLs utilizado en este trabajo fue el termocatalítico (**Figura 8**), donde el calentamiento se obtuvo por calentamiento eléctrico. En el sistema reaccionante descrito anteriormente.

### 3.2.2 Esquema del sistema termocatalítico

El esquema del proceso termocatalítico de la esterificación de AGLs usando el aceite residual de fritura y Ónix Natural y calcinados entre 500 y 800 a 100°C, se muestra a en el **Figura 3.1**.

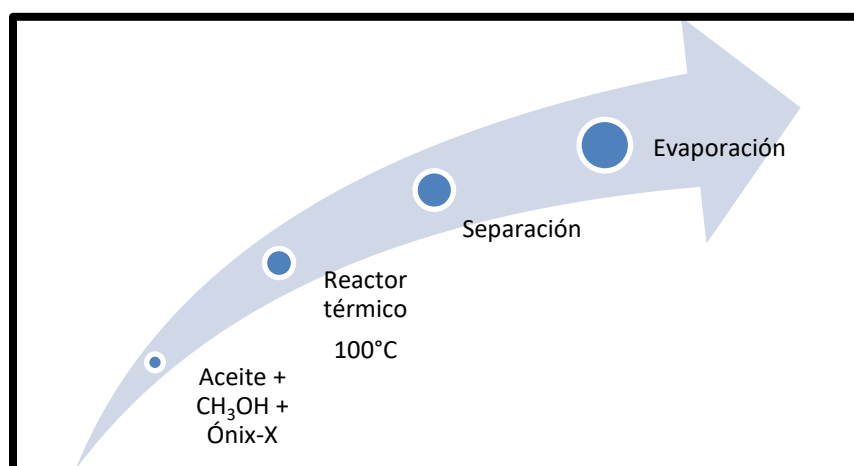


Figura 3.1 Proceso termocatalítico de esterificación de AGLs

### 3.2.3 Proceso de producción de biodiesel

El proceso para la producción de biodiesel se adaptó en dos pasos siguiendo el procedimiento que a continuación se describe. Para el inicio de la reacción, el aceite residual de fritura, el metanol y el catalizador se cargaron en el recipiente de reacción descrito anteriormente en la **Sección 2.1** y se mezclaron a temperatura ambiente durante 10 min. La velocidad de agitación se fijó en 800 rpm. El primer paso, es decir, el proceso de esterificación de los AGLs se llevó a cabo mediante el tratamiento térmico de la mezcla de CH<sub>3</sub>OH y aceite residual de fritura (en una proporción de 12/1 molar), en presencia de Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700, Ónix-800 o referencia CaCO<sub>3</sub>-700 (0-12 % en peso del aceite residual de fritura

usado). El segundo paso, es decir, la transesterificación de los triglicéridos se realizó a temperatura constante (40-100 °C), utilizando el aceite esterificado recuperado del paso de esterificación de los AGLs, metanol y Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 o CaCO<sub>3</sub>-1100 de referencia. Las reacciones químicas que ocurren durante estos dos pasos se presentan en la **Figura 3.2**.

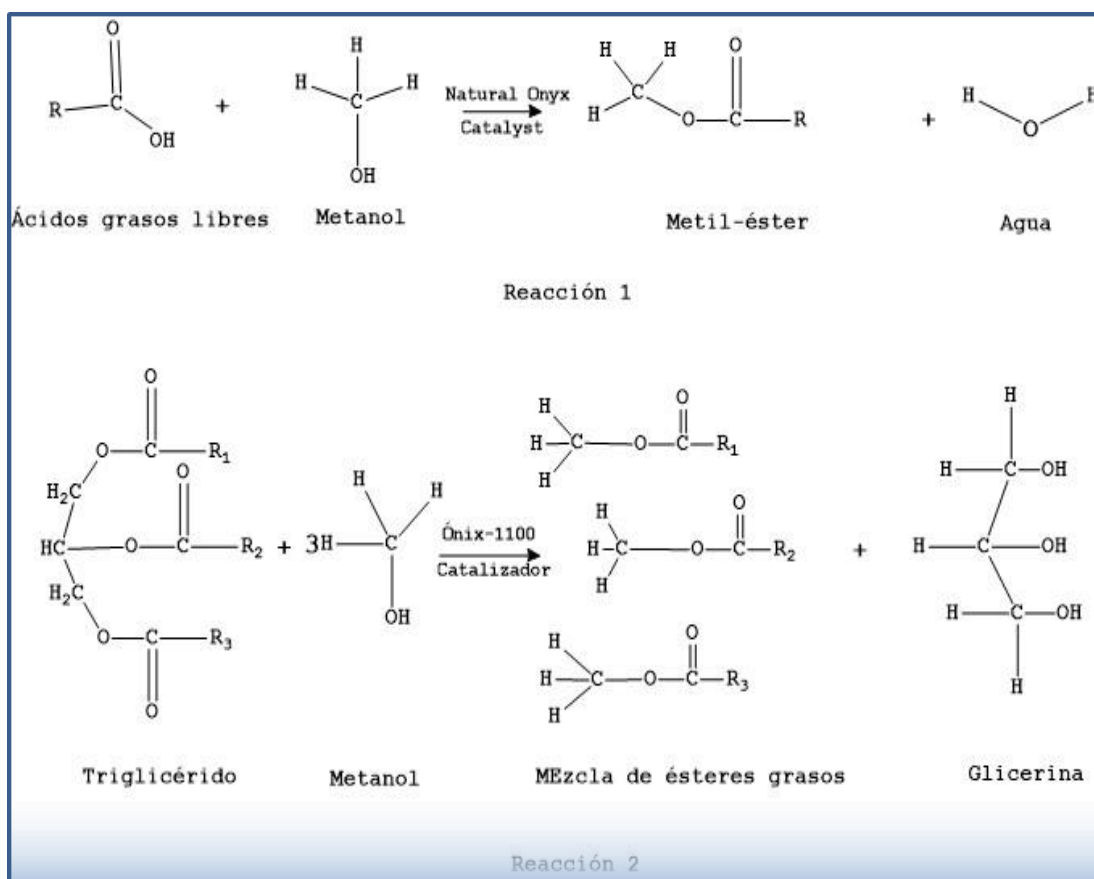


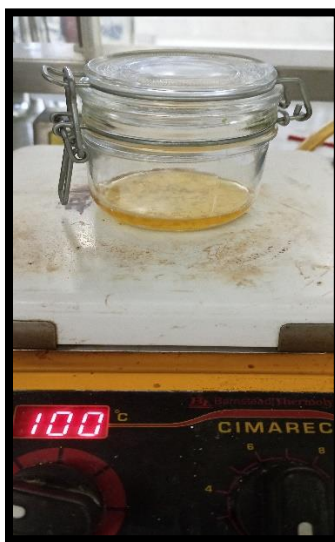
Figura 3.2 Proceso de producción de biodiésel

### 3.3 Estudio preliminar del comportamiento de quimisorción de catalizadores de Ónix

#### 3.3.1 Estimación del % de quimisorción de AGLs en la superficie del catalizador.

Estudios previos han revelado que los polvos de Ónix son ricos en carbonato de calcio y que los ácidos grasos libres (ácido esteárico, ácido oleico) pueden ser quimisorbidos en la superficie de CaCO<sub>3</sub> [19-23]. Con base en esta información, se midió la capacidad de todos los catalizadores preparados para quimisorber los ácidos grasos libres presentes en el aceite residual de fritura. El estudio también se realizó en muestras calcinadas de CaCO<sub>3</sub> de

referencia. Para ello, se colocaron en el reactor alrededor de 10 g de catalizador en polvo de Ónix-Natural o calcinado y 100 mL de AGLs y se calentó con agitación a 100°C (**Figura 3.3**). La mezcla se mantuvo en estas condiciones durante 1 h, tras lo cual se enfrió a 25 °C. Después de filtrar la mezcla, se estimaron las cantidades de AGLs quimisorbidas sobre los catalizadores, determinando el número ácido del aceite de fritura residual fresco ( $N_{\text{ácido}}$  inicial) y después de su proceso de quimisorción de AGLs en la superficie del catalizador ( $N_{\text{ácido}}$  final).



**Figura 3.3** Proceso de quimisorción de AGLs del aceite

$N_{\text{ácido}}$  se determinó de acuerdo con el método estándar internacional ASTM D 664. El método nos permitió determinar potenciométricamente el número de mg de KOH necesarios para neutralizar los gramos desconocidos de AGLs presentes en el aceite residual de fritura y después de su quimisorción de AGLs en la superficie del catalizador. Los números de  $N_{\text{ácido}}$  se calcularon utilizando la Ecuación (3):

$$N_{\text{ácido}} = PM_{\text{KOH}} * M * \left( \frac{V - V_a}{m} \right) \quad (3)$$

Donde M es la concentración en mol/L de la solución de KOH etanólica, V es el volumen en L de KOH utilizados para neutralizar la mezcla,  $V_a$  es el volumen en mL de KOH utilizados para neutralizar el blanco y m es la masa en g de la muestra.

El % de quimisorción de AGLs (%  $Q_{AGLs}$ ) se calculó a partir de los valores de  $N_{acid}$  (determinados en la Ecuación (3)), de acuerdo con la Ecuación (8):

$$\%Q_{AGLs} = \frac{N_{acido\ inicial} - N_{acido\ después\ de\ quimisorción}}{N_{acido\ inicial}} * 100 \quad (8)$$

donde  $N_{acid}$  inicial y  $N_{acid}$  después de la quimisorción son los números ácidos medidos antes y después del proceso de quimisorción de los AGLs, respectivamente.

### 3.3.2 Estimación de la quimisorción de $CH_3OH$ en la superficie de catalizadores

Se midió el comportamiento de quimisorción de  $CH_3OH$  de catalizadores en polvo de Ónix-Natural y Ónix-Calcinados, con metanol. Para ello se mezclaron 10 g de catalizador y 50 mL de  $CH_3OH$  y se calentaron bajo agitación a  $100^\circ C$  (**Figura 3.4**). Después de 1 h, la mezcla se enfrió a  $25^\circ C$ . Después de filtrar la mezcla, se determinó el pH del metanol con un pHmetro incorporado a un electrodo de vidrio.

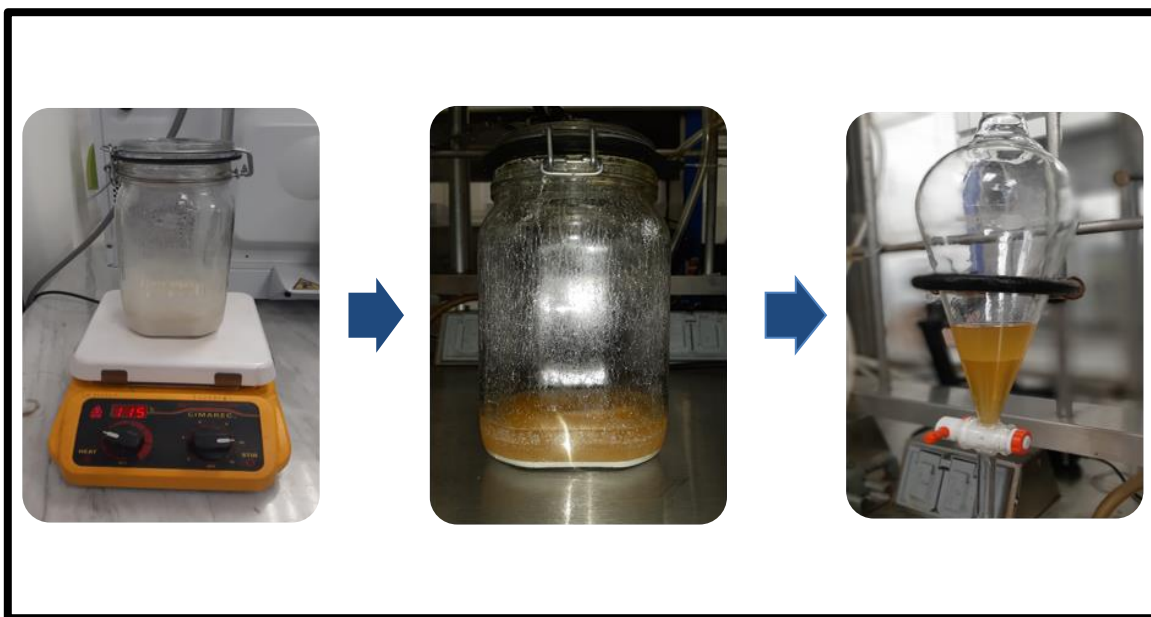


Figura 3.4 Proceso de producción de biodiésel

### 3.4 Primera Etapa: Esterificación de AGLs con metanol catalizada por polvo de desecho de Ónix calcinado

La esterificación de los AGLs contenidos en el aceite residual de fritura se realizó con metanol (Aldrich, 99 %) catalizada por las muestras de Natural- Ónix, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700 u Ónix-800. La relación molar metanol/aceite se mantuvo en 12/1, lo que resultó

ser óptimo en nuestros estudios previos [41,52]. La concentración de catalizador en la mezcla de reacción fue del 10% en peso del aceite residual de fritura usado (100 mL). Los experimentos se realizaron a una temperatura constante en el rango de 40 a 100 °C. La reacción se dejó proceder durante 4 h a una velocidad de agitación constante de 800 rpm. Transcurrido el tiempo de reacción deseado, la mezcla se enfrió a 25 °C y se dejó separar en dos capas; la capa superior consistía en metanol sin reaccionar y el agua producida durante el proceso de esterificación, y la capa inferior consistía en ésteres metílicos generados durante la esterificación de AGLs, triglicéridos sin reaccionar y el catalizador de Ónix (**Figura 3.2**, reacción 1) **Figura 3.5**. La capa inferior se filtró para separar el catalizador y se calentó a 100 °C para evaporar las trazas de metanol y agua producidas durante el proceso de esterificación.



**Figura 3.5** Proceso de esterificación de AGLs catalizada con Ónix-Natural, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700, Ónix-800 y las referencias CaCO<sub>3</sub>- y CaCO<sub>3</sub>-700.

El catalizador de Ónix se recuperó para su uso en posteriores operaciones de esterificación. El estudio también se realizó en la muestra de referencia CaCO<sub>3</sub>-700. Se estudió la estabilidad y la resistencia al desmoronamiento del catalizador más activo usándolo como catalizador durante otros ensayos consecutivos sin ningún tratamiento. Las reacciones que ocurren en esta primera etapa se presentan esquemáticamente en la **Sección 4.3.2.2**. Los parámetros de reacción se agrupan en la **Tabla 3-2**.

Tabla 3-2 Parámetros de esterificación de los ácidos grasos libres presentes en los aceites residuales de fritura.

Parámetro	Valor
Temperatura de reacción	40 - 100°C
Volumen de aceite	100 mL
Volumen CH <sub>3</sub> OH	50 mL
Relación aceite/catalizador	10/1 (g/g)
Velocidad de agitación	800 rpm

### 3.4.1 Estimación del número ácido y % de esterificación de AGLs

El  $N_{acid}$  del aceite residual de fritura fresco y después de su proceso de esterificación de AGLs se estimó de acuerdo con el método estándar internacional ASTM D 664 (Ecuación (3)), como se describe para la estimación del % de quimisorción de AGLs en la superficie del catalizador. El % de conversión de AGLs ( $\% C_{AGLs}$ ) se calculó a partir de los valores de  $N_{acid}$  determinados en la Ecuación (3), de acuerdo con la siguiente Ecuación (9):

$$\%C_{AGL} = \frac{N_{acido\ inicial} - N_{acido\ después\ de\ la\ esterificación}}{N_{acido\ inicial}} * 100 \quad (9)$$

Donde  $N_{acid}$  inicial y  $N_{acid}$  después de la esterificación son los números ácidos medidos antes y después del proceso de esterificación de los AGLs, respectivamente.

Para verificar que la disminución de los AGLs medidos por el método potenciométrico se debe a la reacción de esterificación de los AGLs, generando ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) (**Figura 3.2**, Reacción 1), y no a la adsorción de los AGLs en las superficies de los catalizadores, se procedió a medir las cantidades de FAME que se hayan podido generar, según el método de ensayo EN 14103, descrito en la **Sección 2.5.4**.

### 3.5 Segunda etapa: Transesterificación de triglicéridos catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

Después de la esterificación de los AGLs presentes en el aceite residual de fritura por el proceso termocatalítico anteriormente descrito, el aceite obtenido secó, se procedió a transesterificar la mezcla compuesta por AGLs esterificados y los triglicéridos sin reaccionar. El resultado de la primera etapa se transfirió al reactor de acero inoxidable. Una cantidad deseada (0–12 % en peso de la masa aceite de fritura residual inicial) de Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 o  $\text{CaCO}_3$ -1100, se incorporó junto con seis veces la cantidad estequiométrica de metanol, necesaria para la conversión total de los triglicéridos en la mezcla. La cantidad de metanol requerida estuvo de acuerdo con nuestros resultados de optimización anteriores [41, 52]. Las reacciones que ocurren en esta segunda etapa se presentan esquemáticamente en la **Sección 4.3.3.5**.

Los experimentos de transesterificación de triglicéridos se realizaron a temperaturas constantes en el rango de 40-100 °C. La concentración de catalizador se varió de 0 a 12% en peso del aceite residual de fritura inicial. La reacción se dejó correr durante 1 a 5 h. La velocidad de agitación se fijó en 800 rpm. Después del tiempo de reacción deseado, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se dejó reposar durante la noche para separarla en dos fases **Figura 3.6**.

La fase superior era una mezcla de los diferentes ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, biodiesel). La capa inferior era una mezcla de metanol, glicerol y el catalizador precipitado que se recuperó para el siguiente ciclo de transesterificación como se muestra en la **Figura 3.6**. El biodiesel obtenido se lavó 3 veces con agua caliente (80 °C) y se secó con agitación suave a 120 °C durante 2 h para eliminar las microgotas de agua en suspensión y se almacenó en frascos herméticos para posteriormente analizar sus propiedades fisicoquímicas.



**Figura 3.6 Biodiesel producido por transesterificación.**

Para determinar la estabilidad y la resistencia a la disgregación de los catalizadores de Ónix, las muestras recuperadas se utilizaron nuevamente para otros ciclos de transesterificación de triglicéridos. El estudio de estabilidad se realizó en las condiciones óptimas de transesterificación determinadas en la presente investigación. El catalizador separado de la reacción anterior se usó para la siguiente ejecución sin ningún tratamiento o procesamiento.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4 CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.1 Caracterización de la composición del aceite residual de fritura**

La estimación cuantitativa de los AGLs presentes en el aceite residual de fritura utilizado, se realizó mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y los resultados se presentan en la **Tabla 4-1**. Como se puede ver esta tabla, el contenido total de AGLs en el aceite residual de fritura fue de aproximadamente 16.39% en peso. El aceite residual de fritura usado en este proceso tiene un número ácido de 30 mg de KOH/ g de aceite. Con estos valores altos obtenidos no se puede hacer uso de este aceite para su transformación directa a biodiésel, ya que generaría bajo rendimiento del producto y una alta probabilidad de la reacción de saponificación.

**Tabla 4-1 Caracterización de la composición del aceite residual de fritura.**

<b>Ácido graso libre</b>	<b>% en peso</b>
Ácido oleico	10.04
Ácido linoleico	3.58
Ácido n-hexadecanoico	2.05
Ácido tetradecanoico	0.72
Contenido total de AGLs	16.39

#### **4.2 Caracterización de los catalizadores**

Los resultados de las caracterizaciones de los catalizadores obtenidos por espectroscopia de difracción de rayos-X (DRX), por densidad específica de sitios ácidos y básicos por método potenciométrico, fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de rayos-X de dispersión de energía (EDS) y se evaluó la actividad en la reacción de esterificación de ácidos grasos libres (AGLs). Los resultados se describen cada uno a continuación.

## 4.2.1 Caracterización de catalizadores a base de Ónix

### 4.2.1.1 Caracterización por densidad específica de sitios ácidos y básicos

En la **Tabla 4-2**, se presentan los valores de la densidad específica de sitios ácidos y básicos del Ónix a diferentes temperaturas de calcinación. Se puede observar que, incluyendo al Ónix-Natural, los catalizadores calcinados no presentan sitios ácidos, por lo que, se puede concluir que son catalizadores con superficie básica. Los resultados muestran que el Ónix-Natural, al ser calcinado a 500°C y 600°C (Ónix-500 y Ónix-600) no presenta un incremento en la densidad específica de sitios básicos, respecto a su precursor y se puede comparar de acuerdo con la muestra de referencia de CaCO<sub>3</sub> con un valor de densidad específica de los sitios básicos (~10<sup>13</sup>).

**Tabla 4-2 Densidad específica de sitios ácidos y básicos de los catalizadores**

<b>Catalizador</b>	<b>Sitios ácidos</b>	<b>Sitios básicos</b>
Ónix-Natural	0	1.30x10 <sup>13</sup>
Ónix-500	0	2.51x10 <sup>13</sup>
Ónix-600	0	5.01x10 <sup>13</sup>
Ónix-700	0	1.21x10 <sup>20</sup>
Ónix-800	0	3.72x10 <sup>20</sup>
Ónix-900	0	4.37x10 <sup>20</sup>
Ónix-1000	0	5.79x10 <sup>20</sup>
Ónix-1100	0	5.90x10 <sup>20</sup>
CaCO <sub>3</sub>	0	9.70x10 <sup>13</sup>
CaCO <sub>3</sub> -700	0	1.94x10 <sup>20</sup>
CaCO <sub>3</sub> -1100	0	4.30x10 <sup>20</sup>
CaO	0	3.71x10 <sup>20</sup>

La densidad específica de sitios básicos de los catalizadores se vio aumentada notoriamente una vez que se aumentó la temperatura de calcinación del Ónix. Los catalizadores calcinados entre 700°C y 1100°C (Ónix-700, Ónix-800, Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100) presentaron

un incremento considerablemente alto en los sitios básicos ( $\sim 10^{20}$ ), comparables a la densidad específica de sitios básicos del CaO ( $\sim 10^{20}$ ).

Se pudo observar también, que, al aumentar la temperatura de calcinación, el catalizador aumentó su resistencia mecánica. A partir de estos dos resultados, pudimos concluir que el Ónix calcinado entre 700 y 1100°C tiene características de resistencia mecánica y de fuerte densidad de sitios básicos en su superficie, que permiten llevar a cabo la reacción de esterificación de AGLs (Ónix-700) y la transesterificación de triglicéridos (Ónix-800, Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100).

#### 4.2.1.2 Caracterización por espectroscopia de difracción de rayos-X (DRX)

Los difractogramas de rayos-X del Ónix-Natural y de los catalizadores de desecho de Ónix, calcinados a diferentes temperaturas, se muestran en la **Figura 4.1**. Se pudo observar que el difractograma DRX del Ónix-Natural muestra picos de difracción bien definidos en los ángulos de 27.31, 29.6, 38.49, 41.24, 42.76, 50.29, 52.48, 59.35, 66.02 y 69.07° correspondientes los planos reticulares (112), (104), (211), (213), (008), (118), (222), (401), (0012) y (410) de CaCO<sub>3</sub> en fase hexagonal (JCPDS no. 00-033-0268). Mientras que los picos de difracción que se encuentran en los ángulos 31.17, 36.25, 43.04, 48.44, 50.29, 56.36, 60.33, 63.33 y 76.81° corresponden a los planos reticulares (006), (110), (202), (116), (118), (12-1), (214), (125) y (220) de CaCO<sub>3</sub> romboédrico (JCPDS no. 01-085-1108). Por último, se pudieron apreciar los picos de difracción en los ángulos de 26.30, 33.20, 37.37, 37.95, 45.92 y 53.08° correspondientes a los planos reticulares (020), (023), (-311), (-222), (025) y (-315) de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> monoclinico (JCPDS no. 00-027-0087). Sin embargo, los picos de difracción de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> no se detectaron en ninguna de las muestras calcinadas, probablemente debido a la descomposición térmica del nitrato de calcio a temperaturas  $\geq 500^\circ\text{C}$ .

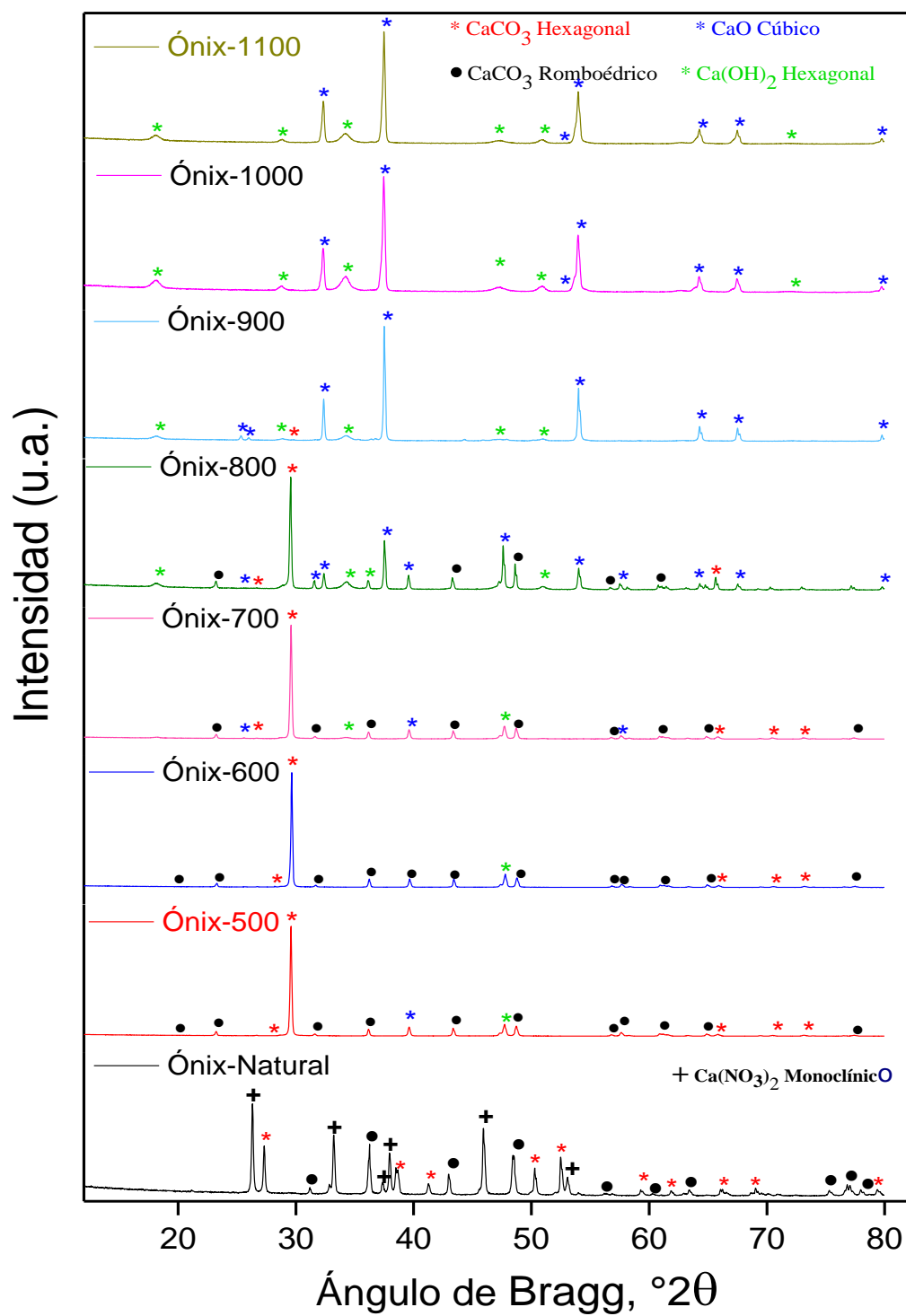


Figura 4.1 Difractograma de rayos X de los catalizadores a base de Ónix Natural y calcinados entre 500 y 1100°C

Los espectros DRX de las muestras Ónix-500 y Ónix-600 muestran los picos de difracción correspondientes, característicos del  $\text{CaCO}_3$  hexagonal y  $\text{CaCO}_3$  romboédrico, lo que sugiere que durante la calcinación a 500 o 600 °C, este compuesto de calcio permaneció igual que el Ónix-Natural. Se pudo notar que en estos catalizadores no se presentan los picos de difracción a  $2\theta$  correspondientes a  $\text{CaO}$  o  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Por otra parte, se identificaron en los espectros DRX de las muestras de Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 (**Figura 4.1**) que su principal composición era de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaO}$ . En estos catalizadores se observaron picos de difracción en  $2\theta$  a 18.08, 28.81, 34.19, 47.12 y 50.77° correspondientes a los planos de red (001), (100), (101), (102), (110) de la fase cubica del  $\text{Ca(OH)}_2$  (JCPDS no. 00-044-1481) junto con picos de difracción  $2\theta$  alrededor de 32.39, 37.52, 53.99, 64.25, 67.45 y 79.78° correspondientes a planos de red de  $\text{CaO}$  en fase cúbica (111), (200), (220), (311), (222), (400) (JCPDS no. 00-037-1497). En ninguno de los catalizadores calcinados arriba de 900°C, presento algún pico correspondiente al  $\text{CaCO}_3$ .

Por otro lado, en el espectro DRX del catalizador de Ónix-700 se pudieron observar picos de difracción del  $\text{CaCO}_3$ , la presencia de pequeños picos de difracción que representan cantidades bajas de formación de  $\text{Ca(OH)}_2$  y  $\text{CaO}$ , debido a cambios térmicos en la calcinación. Rodríguez-Navarro *et al.*, [89], observaron la formación de nanocristales pseudomórficos de  $\text{CaO}$  en la calcinación de calcita a 700-750 °C. Finalmente, el espectro DRX del catalizador Ónix-800 es muy similar al del catalizador Ónix-700; sin embargo, con mayor intensidad de las señales de los pico de difracción correspondientes a  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta característica pseudomórfica en los catalizadores, pudo propiciar que la densidad específica de los sitios básicos aumentara en los catalizadores (**Tabla 4-2**) debido a la formación del  $\text{CaO}$  y  $\text{Ca(OH)}_2$  en la superficie de las partículas de  $\text{CaCO}_3$ . Estos resultados indican que una mayor temperatura de calcinación induce un mayor grado de conversión de  $\text{CaCO}_3$ , el componente principal del polvo de desecho de Ónix. Para comparar y visualizar mejor el cambio en la intensidad de los principales picos de difracción, los patrones DRX de las muestras Ónix-Natural, Ónix-700 y Ónix-1100 se trazan en la **Figura 4.2** con una escala de intensidad amplificada. Cabe destacar la presencia de  $\text{Ca(OH)}_2$  en los catalizadores calcinados a altas temperaturas (> 800 °C), lo que indica que el  $\text{CaO}$  formado se encuentra parcialmente hidratado. Este resultado puede explicarse considerando que los catalizadores

fueron caracterizados por DRX, dos semanas después de su preparación, por lo que la hidratación pudo haber ocurrido durante este tiempo de contacto con el aire del ambiente, como se ha reportado en investigaciones previas [90, 91].

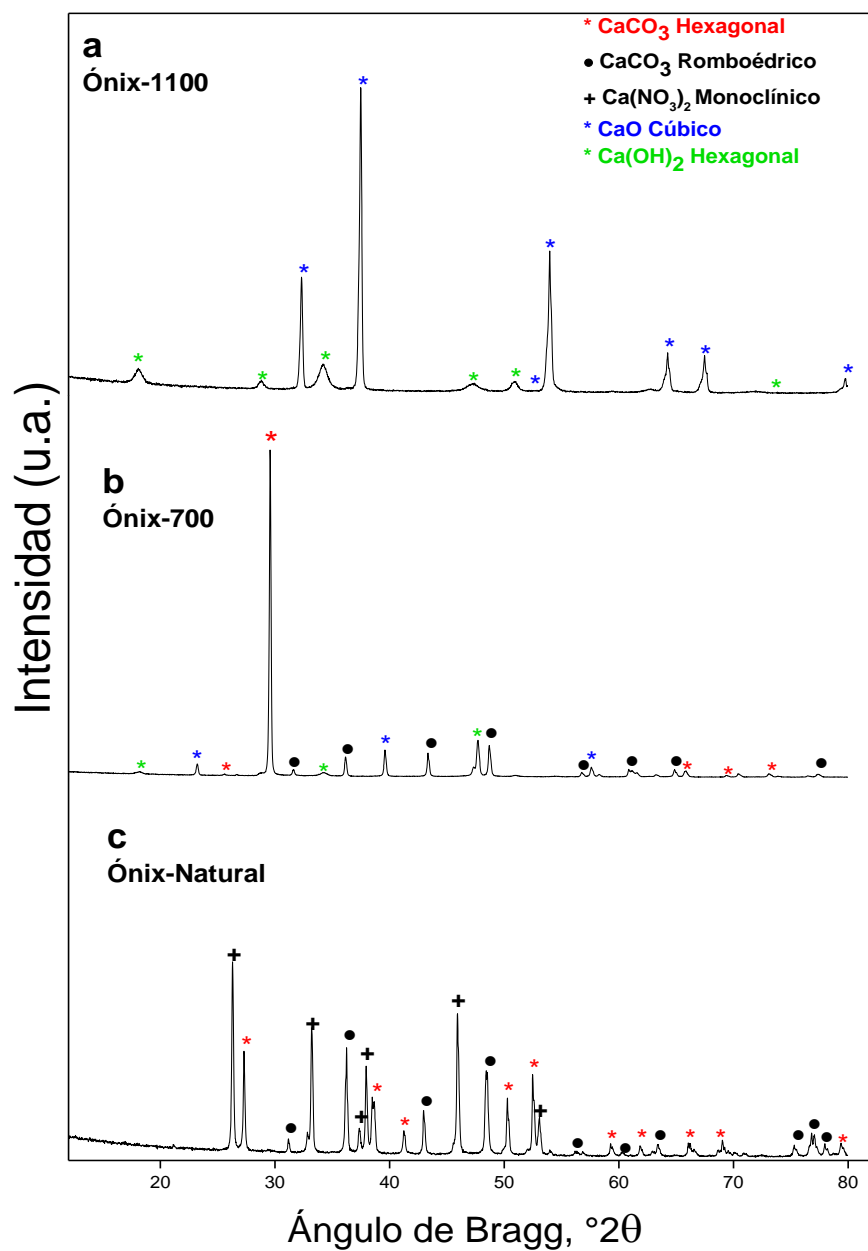


Figura 4.2 Difractograma de rayos X de los catalizadores (a) Ónix-Natural, (b) Ónix-700 y (c) Ónix-1100 muestras trazadas con escala de intensidad amplificada.

#### 4.2.1.3 Caracterización por fisisorción de nitrógeno (F-N<sub>2</sub>)

El área superficial específica y las características de los poros de los catalizadores se resumen en la **Tabla 4-3**. Como puede observarse, tanto el área superficial específica como el tamaño medio de los poros en los catalizadores de Ónix aumentan con el aumento de la temperatura de calcinación.

**Tabla 4-3** Caracterización del área superficial específica y de la textura de los catalizadores

Catalizador	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro estimado BET (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro BJH (nm)
Ónix-Natural	0.0019	0.0011	2.10
Ónix-600	0.11	0.0018	3.52
Ónix-700	0.55	0.0058	12.39
Ónix-800	0.66	0.0072	12.39
Ónix-900	2.57	0.0223	1.86
Ónix-1000	2.95	0.0238	1.76
Ónix-1100	2.44	0.0207	1.86

BJH= Barret, Joyner y Halenda; BET= Brunauer, Emmett and Teller

#### 4.2.1.4 Caracterización por espectroscopia de FTIR

Los espectros FTIR de los catalizadores registrados a temperatura ambiente se presentan en la **Figura 4.3**. Los espectros indicaron la presencia de CaCO<sub>3</sub> en Ónix-Natural, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700 y Ónix-800. Las bandas de absorción características ubicadas alrededor de 712 cm<sup>-1</sup>, 881 cm<sup>-1</sup>, y la banda ancha de IR apareció entre 1330 y 1540 cm<sup>-1</sup> con su pico máximo alrededor de 1408 cm<sup>-1</sup> corresponden a la flexión en el plano (ν<sub>4</sub>), modos de flexión fuera del plano (ν<sub>4</sub>) y estiramiento asimétrico (ν<sub>4</sub>) de las bandas IR de C–O en el grupo de calcita CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, respectivamente [92]. La intensidad de estas bandas disminuye a medida que aumenta la temperatura de calcinación del Ónix. Sin embargo, los espectros correspondientes a las muestras Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 no presentaron estas bandas de absorción IR, lo que indica la ausencia del grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> en su estructura. Sin embargo, los espectros FTIR de estas muestras revelaron un pico de absorción pronunciado alrededor de 3640 cm<sup>-1</sup>,

correspondiente al modo de vibración de estiramiento  $\text{OH}^-$ , lo que sugiere la presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

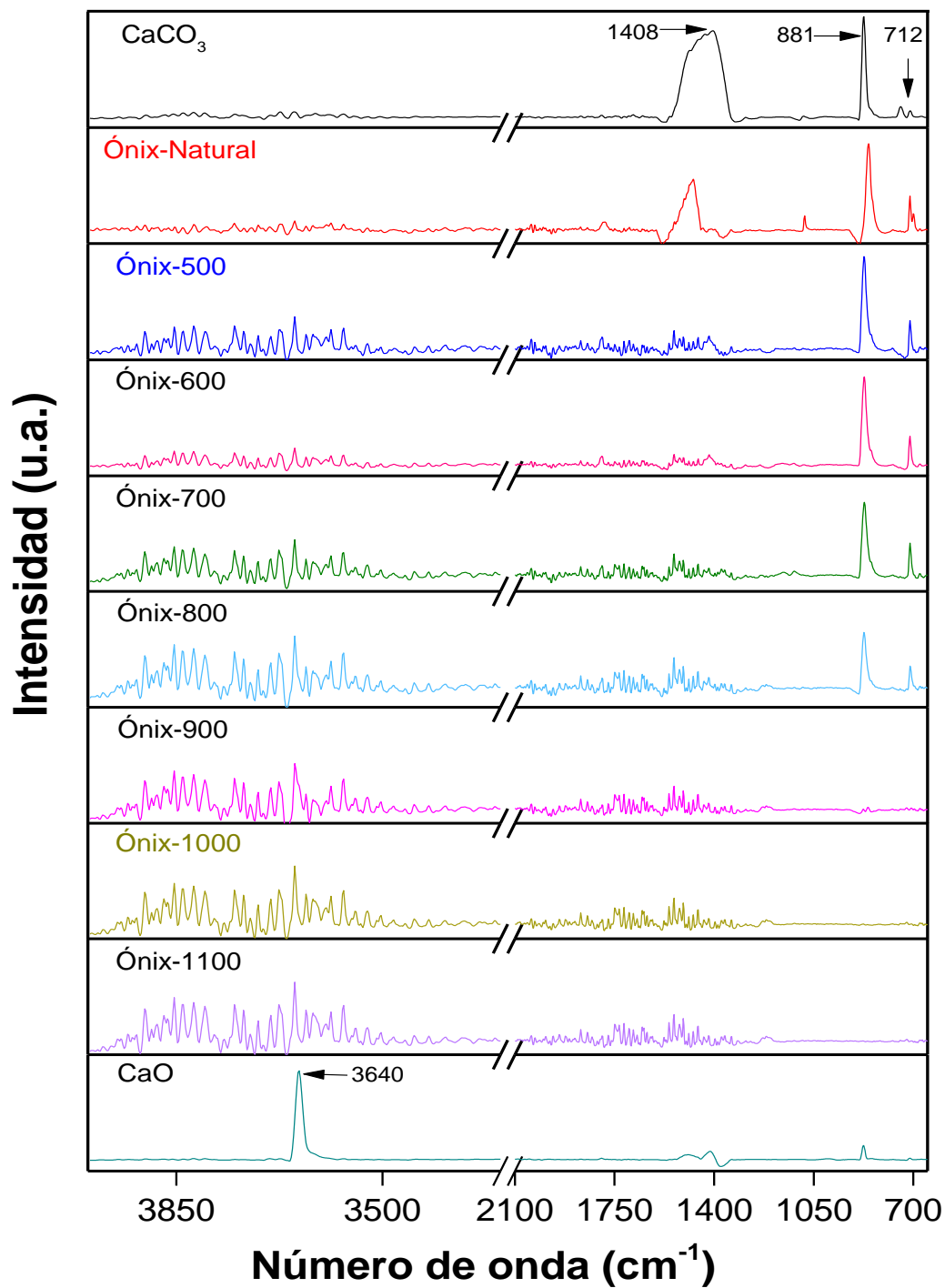


Figura 4.3 Espectro FTIR de los catalizadores de Ónix,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaO}$ .

#### 4.2.1.5 Caracterización espectroscopia de rayos-X de dispersión de energía (EDS)

La composición de la superficie elemental de los catalizadores estimada por el análisis de espectroscopia EDS se muestra en la **Tabla 4-4**. El análisis EDS reveló que las superficies de los catalizadores de Ónix están compuestas principalmente de calcio, carbono y oxígeno, como se esperaba. Tanto el catalizador de Ónix-Natural y los catalizadores resultantes después de la calcinación, presentaron trazas de Na y Sr debido a su origen natural. Como puede verse en la **Tabla 4-4**, los catalizadores contienen muy poca cantidad de Na y Sr, y no presentan ninguna otra impureza.

**Tabla 4-4** Composición elemental estimada por EDS de los catalizadores de Ónix natural y calcinados

Catalizador	Elemento (% at.)				
	Ca	C	O	Na	Sr
Ónix-Natural	17.21	19.54	62.91	0.24	0.35
Ónix-700	18.45	15.4	65.57	0.29	0.29
Ónix-1100	21.12	11.31	66.21	0.74	0.62

### 4.3 Proceso de producción de biodiesel

#### 4.3.1 Estudio preliminar del comportamiento de quimisorción de catalizadores de Ónix

Los contenidos estimados de AGLs en el aceite residual de fritura, al inicio y después de 1 h de contacto con los catalizadores de Ónix (sin CH<sub>3</sub>OH) a 100 °C se proporcionan en la **Tabla 4-5**. Estos valores indican que mezclando Ónix-Natural, Ónix-500 u Ónix-600 con el aceite residual de fritura dio como resultado una reducción del % de contenido de AGLs en la fase líquida. La reducción observada probablemente se deba a la quimisorción de moléculas de AGLs en la superficie del catalizador [19-23]. Los valores de % de quimisorción de AGLs (%A<sub>AGLs</sub>) reportados, muestran cantidades bajas de AGLs quimisorbidos en la superficie de estos catalizadores. Debemos recordar que estos catalizadores contienen únicamente CaCO<sub>3</sub>. Por lo tanto, los valores observados son bastante razonables, ya que contienen densidades específicas de sitios básicos superficiales relativamente bajas (alrededor de 10<sup>13</sup> sitios básicos/g de catalizador, **Tabla 4-2**).

La mezcla de aceite residual de fritura con catalizadores de Ónix calcinados a temperaturas altas (700 - 1100 °C), que presentan grandes densidades específicas de sitios básicos (alrededor de  $10^{20}$  sitios básicos/g de catalizador, **Tabla 4-2**), resultó en un mayor % de reducción del contenido de AGLs en el aceite residual de fritura. Sin embargo, los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 generaron grandes cantidades de jabón de calcio. El resultado era el esperado ya que estos catalizadores están compuestos principalmente de CaO (ver los resultados de DRX y FTIR presentados en las **Figura 4.1 y 4.2**). Los catalizadores Ónix-700 y Ónix-800 no generaron jabón de calcio en estas condiciones de adsorción, a pesar de sus altas densidades específicas de sitios básicos, como se discutirá más adelante.

**Tabla 4-5 Porcentaje de contenido de AGLs en aceite residual de fritura y % de quimisorción de AGLs (%A<sub>AGLs</sub>) determinados después de 1 h de contacto con catalizadores de Ónix a 100 °C. Valores finales de pH de CH<sub>3</sub>OH determinados después de 1 h de contacto con catalizadores de Ónix a 100 °C. El contenido inicial de AGLs fue 16.39% y el pH inicial de CH<sub>3</sub>OH fue 5.68.**

<b>Catalizador</b>	<b>% Final de contenido de AGLs</b>	<b>% A<sub>AGLs</sub></b>	<b>Valor de pH final en presencia de CH<sub>3</sub>OH</b>
Ónix-Natural	15.96	2.62	7.26
Ónix-500	15.23	7.07	7.54
Ónix-600	15.12	7.74	7.67
Ónix-700	9.42	42.52	9.97
Ónix-800	9.55	41.73	10.12
Ónix-900	8.19	50.03	11.12
Ónix-1000	8.15	50.27	11.15
Ónix-1100	8.11	50.51	11.26
CaCO <sub>3</sub>	15.52	5.30	7.39
CaCO <sub>3</sub> -700	9.32	43.13	10.33
CaCO <sub>3</sub> -1100	7.98	51.31	11.30
CaO	8.43	48.56	11.00

Por otro parte, de acuerdo con los resultados que se muestran en la **Tabla 4-5**, al mezclar Ónix-Natural, Ónix-500 u Ónix-600 con solo CH<sub>3</sub>OH, resultó en un aumento de su valor de

pH. El aumento del valor de pH del metanol fue mucho mayor para las mezclas de CH<sub>3</sub>OH con Ónix-700, Ónix-800, Ónix-1000 y Ónix-1100 debido a su mayor densidad específica de sitios básico-superficiales. El aumento en el valor del pH puede explicarse considerando una disminución en las moléculas de metanol en la fase líquida debido a la quimisorción disociativa de metanol en los sitios básicos del catalizador. El aumento en el valor del pH podría deberse alternativamente a una fracción disuelta del catalizador en metanol, generando especies de calcio disueltas en la fase líquida después del contacto.

Para poder discutir el aumento del valor del pH, se determinó el contenido de especies de Ca en el metanol, después del experimento (1 h de contacto del catalizador con el metanol a 100 °C). El contenido de Ca se midió usando espectroscopía de absorción atómica, como se describió en la **Sección 2.5.5**. Los resultados se reportan para las muestras Ónix-Natural, Ónix-700 y Ónix-1100 en la **Tabla 4-6**. No se detectaron especies de Ca en metanol después de 1 h de contacto con Ónix-Natural u Ónix-700. El resultado confirma que el metanol se quimisorbe eficazmente en la superficie de los catalizadores y que los catalizadores no se disolvieron en metanol. Sin embargo, el análisis reveló la presencia de 2 ppm de Ca en metanol, después del contacto con Ónix-1100, lo que indica que se disolvieron trazas de CaO en metanol.

**Tabla 4-6** Contenido de calcio en metanol, después del contacto con el catalizador (1 h, a 100°C) medido por absorción atómica.

Mezcla	Contenido de calcio (ppm)
Ónix-Natural/metanol	0.0
Ónix-700/metanol	0.0
Ónix-1100/metanol	2.0

La **Tabla 4-5** resume los resultados del comportamiento de quimisorción del CaCO<sub>3</sub> de referencia. Se puede observar que el CaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>-700 y CaCO<sub>3</sub>-1100 presentaron un comportamiento de quimisorción similar a sus homólogos de los catalizadores de Ónix, que presentan impurezas naturales (Sr, Na) según lo revelado por EDS. Los resultados sugieren que el comportamiento de quimisorción de CH<sub>3</sub>OH y AGLs de otros materiales que contienen

CaCO<sub>3</sub> (piedra caliza, cáscaras de huevo, cascara de camarón, mármol, etc.) podría ser similar al de los catalizadores de Ónix, a pesar de la presencia o ausencia de impurezas.

#### **4.3.2 Primera Etapa: Esterificación de AGLs con metanol catalizada por polvo de desecho de Ónix calcinado**

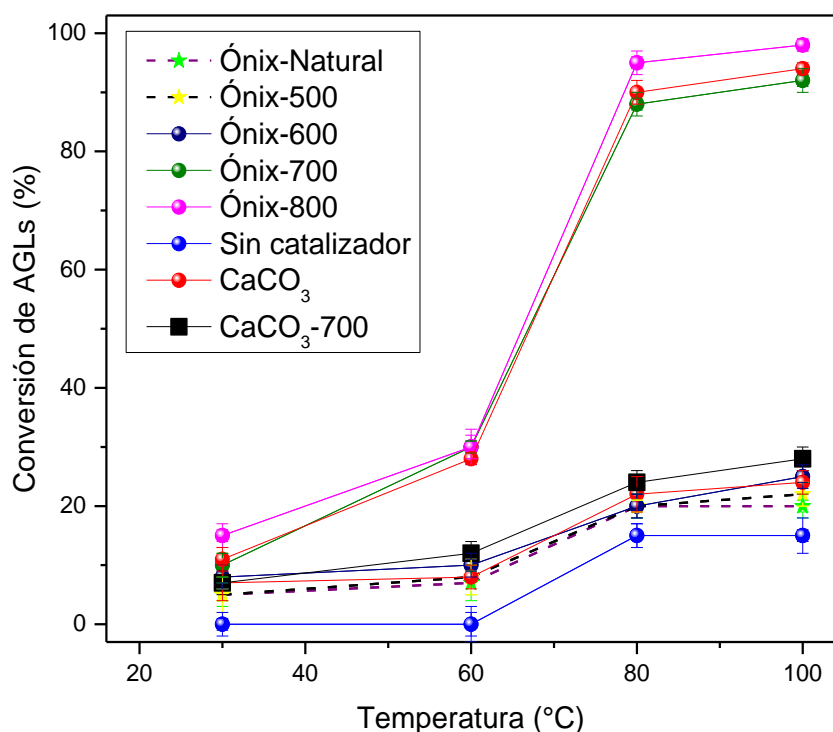
Una vez realizados los estudios preliminares con metanol y aceite residual de fritura en la etapa de quimisorción, se procedió a investigar la posible reacción de esterificación de AGLs con metanol en presencia de ambos reactivos (CH<sub>3</sub>OH y aceite residual de fritura) en la reacción, para esto se consideró que ambos pudieron ser adsorbidos simultáneamente en la superficie del catalizador de Ónix, por esta razón se hizo un control sin Ónix a las condiciones de reacción preliminar, para lo cual se obtuvo una conversión del 13%, este dato es muy importante para analizar la eficiencia del catalizador en las etapas de esterificación y transesterificación.

Basado en los resultados de las caracterizaciones de DRX y FTIR, en los cuales se comprobó que los catalizadores Ónix-Natural, así como los calcinados entre 500 y 800 °C, contienen CaCO<sub>3</sub>, el cual es una especie activa capaz de quimisorber a los AGLs presentes en el aceite residual de fritura. Para este punto, se comenzó a determinar el % de conversión de AGLs en función de la temperatura de reacción, para lo cual, se estableció una relación molar 12/1 de metanol/aceite, una carga de aceite/catalizador: 10/1 de acuerdo con el peso del aceite y 4 h de reacción. Estas condiciones óptimas fueron seleccionadas, basados en trabajos realizados con anterioridad en nuestro equipo de trabajo [41, 52, 93].

En la **Figura 4.4**, podemos observar que los porcentajes de conversión de AGLs de los catalizadores de Ónix-Natural, Ónix-500 y Ónix-600 son muy bajos con respecto a la variación de la temperatura de reacción. Asimismo, se puede apreciar que la reacción sin catalizador presenta una baja evolución con respecto al cambio de temperatura, lo que corresponde a una reacción de esterificación no catalizada, que es inferior a los resultados obtenidos con los catalizadores de Ónix. Podemos atribuir que un bajo porcentaje de conversión de AGLs con estos catalizadores, es debido a que contienen una baja densidad específica de sitios básicos (**Tabla 4-2**), lo que significa un bajo número de sitios activos disponibles para quimisorber simultáneamente a los AGLs y al CH<sub>3</sub>OH (**Tabla 4-5**).

Simultáneamente podemos observar en la **Figura 4.4**, que el  $\text{CaCO}_3$  presenta porcentajes de conversión igual de bajos que los catalizadores de Ónix-Natural, Ónix-500 y Ónix-600.

Sin embargo, se puede apreciar que el catalizador Ónix-700 presentó una alta actividad catalítica en la conversión de AGLs en la reacción de esterificación con metanol, alcanzando un 90% de conversión de AGLs a  $100^\circ\text{C}$ , esta alta actividad catalítica fue debida a su alta densidad específica de sitios básicos. Cabe mencionar que no se detectó formación de jabón al llevar a cabo la reacción con el catalizador Ónix-700.



**Figura 4.4** Efecto de la temperatura de reacción en la esterificación de AGLs catalizada con Ónix-Natural, Ónix-500, Ónix-600, Ónix-700, Ónix-800. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 12/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y 4 h de reacción.

De acuerdo con los resultados del DRX y FTIR del Ónix-700, hay una baja concentración de  $\text{CaO}$  en el catalizador, la cual se esperaba que reaccionara con los AGLs presentes en el aceite residual de fritura y se formaran carboxilatos de calcio (jabón) en bajas cantidades. Sin embargo, este subproducto no fue generado, y podemos atribuirlo a que los nanocristales de  $\text{CaO}$  pseudomórficos pudieron formarse en la superficie del  $\text{CaCO}_3$  después de calcinarse a  $700^\circ\text{C}$  [89]. Mientras que, el catalizador Ónix-800 presentó una conversión del 98% de los

AGLs a 100°C (**Figura 4.4**), pero en esta reacción si hubo formación de jabón. Esto se debió a que este catalizador presenta altas concentraciones de CaO en su estructura, lo que propicia la formación de jabón de calcio a partir de los 60°C de reacción. Simultáneamente, se pudo observar que los el CaCO<sub>3</sub> natural y el CaCO<sub>3</sub>-700 presentaron similares porcentajes de conversión de AGLs que sus homólogos de Ónix.

Para evaluar la posible solubilización del catalizador Ónix-700 en el medio de reacción, que podría haber generado una contribución a la esterificación de los AGLs catalizados homogéneamente, se realizó la siguiente prueba de solubilidad del catalizador. Utilizando las mismas condiciones de esterificación de AGLs, se determinó la evolución del % de conversión de AGLs a 60 °C. A esta temperatura de reacción, se alcanzó una conversión de AGLs del 30 %. A continuación, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente para separar por filtración el catalizador de la mezcla de reacción líquida y se reiniciaron las condiciones de reacción con el medio líquido solamente. A continuación, se midió el % de conversión de AGLs a 80 y 100°C. Como se puede ver en la **Figura 4.5**, el % de conversión de AGLs solo aumentó del 30 % de conversión de AGLs a 60 °C a aproximadamente el 45 % a 100 °C.

Este ligero aumento podría deberse a la conversión de AGLs no catalizada (sin catalizador), que evoluciona con la temperatura, como se muestra en la **Figura 4.5**. La esterificación de los AGLs catalizados se detuvo cuando se eliminó Ónix-700 del medio de reacción, lo que indica que el catalizador no se disolvió en la fase líquida de la mezcla de reactivos. Por lo tanto, no hubo contribución de esterificación de AGLs catalizados homogéneamente.

Finalmente, de acuerdo con los resultados obtenidos de la esterificación de AGLs con metanol, utilizando el catalizador Ónix-800 y las pruebas preliminares de todos los catalizadores realizados anteriormente, sugieren que los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 no son efectivos para el proceso de esterificación de AGLs ya que contienen una alta concentración de CaO, que reacciona con los AGLs para producir carboxilatos de calcio. Por esta razón, esos catalizadores no se utilizaron para el proceso de esterificación de los AGLs. En su lugar, utilizamos el catalizador Ónix-700, que no produce jabón de calcio que reaccione con los AGLs en el aceite residual de fritura.

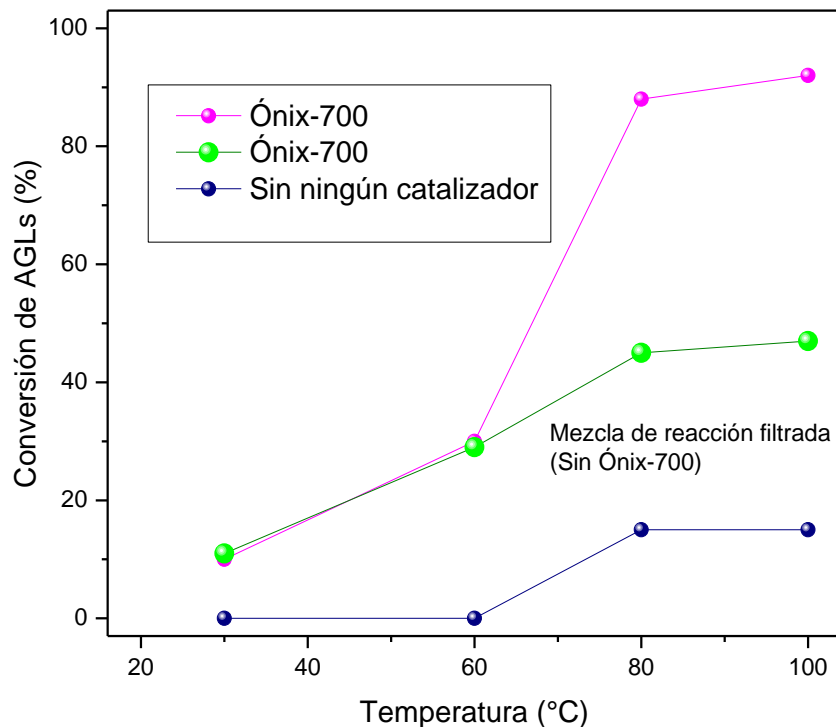


Figura 4.5 Efecto de la solubilidad en la conversión de AGLs en la mezcla de reacción de esterificación con Ónix-700 a diferentes temperaturas.

#### 4.3.2.1 Prueba de estabilidad del catalizador Ónix-700

Para conocer la estabilidad del catalizador Ónix-700 en las reacciones de esterificación de AGLs, la reacción se repitió 7 veces consecutivas utilizando el mismo catalizador recuperado sin ningún proceso de lavado, en las condiciones de reacción optimizadas determinadas en esta investigación, es decir, relación metanol/aceite: 12/1, relación aceite/catalizador: 10/1, temperatura de reacción: 100 °C y tiempo de reacción: 4 h. Como se puede observar en la **Tabla 4-7**, durante las primeras 5 reacciones, la actividad de esterificación de los AGLs del catalizador disminuyó ligeramente. Sin embargo, después de la quinta reacción, la disminución del % de conversión de AGLs fue mayor.

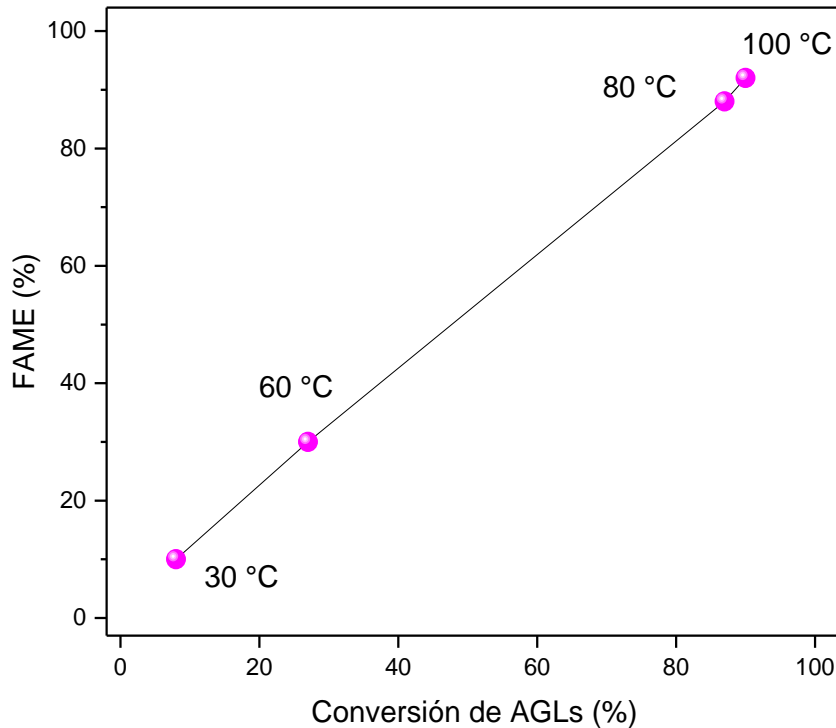
Para conocer la causa de la disminución en el rendimiento de esterificación de AGLs del Ónix-700 con reacciones sucesivas, después de la séptima corrida, el catalizador se recuperó

por filtración y se caracterizó por su densidad específica de sitios básicos (como se describe en la **Sección 2.3.1.5**) sin ningún tratamiento.

**Tabla 4-7 Rendimiento del catalizador Ónix-700 en reacciones de esterificación consecutivas.**

<b>Reacciones</b>	<b>% conversión de AGLs</b>
1	90
2	88
3	88
4	86
5	86
6	75
7	60
8	No pudo ser medida

La **Figura 4.6** muestra la evolución del porcentaje de FAME medido como una función del % de conversión de AGLs a diferentes temperaturas de esterificación. Se puede observar una dependencia lineal de los FAME generados con el % de conversión de los AGLs durante la reacción. Este resultado muestra que la esterificación de AGLs catalizada por Ónix-700 se lleva a cabo de manera efectiva.



**Figura 4.6** Evolución porcentual estimada de FAME en función del % de conversión de AGLs a diferentes temperaturas de esterificación durante el 1er ciclo de esterificación de AGLs catalizado por Ónix-700.

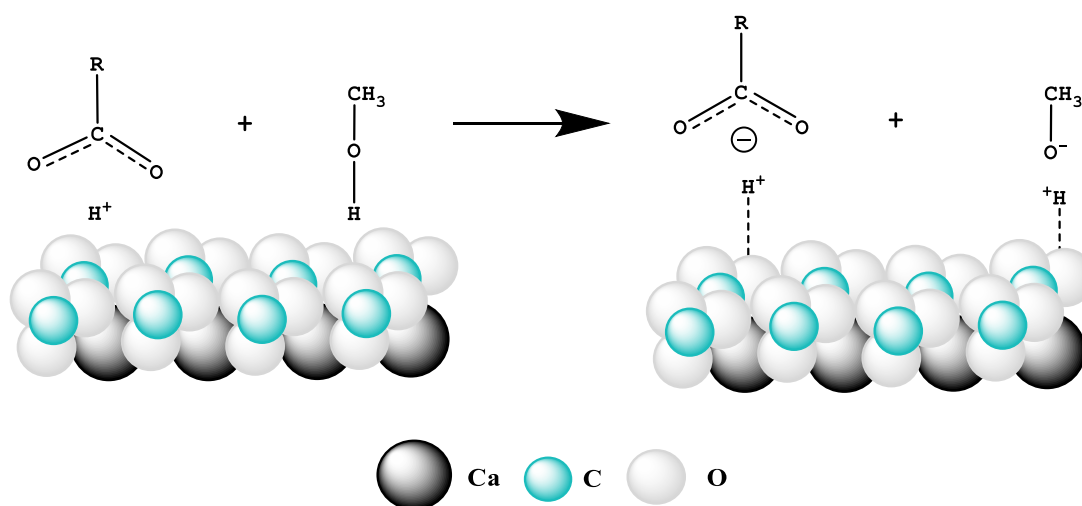
El valor obtenido para la densidad específica de sitios básicos final del Ónix-700 usado fue de  $1.07 \times 10^{20}$ , que es ligeramente más bajo que el del Ónix-700 fresco ( $1.21 \times 10^{20}$ ), como se muestra en la **Tabla 4-2**. La densidad específica de sitios básicos se mantuvo casi igual, lo que sugiere que la disminución de la actividad de esterificación de los AGLs del Ónix-700 no puede deberse a un cambio en las propiedades básicas del catalizador, sino a la pérdida de masa del catalizador entre cada reacción.

#### **4.3.2.2 Mecanismo de reacción propuesto para la esterificación de ácidos grasos libres catalizada por Ónix-700**

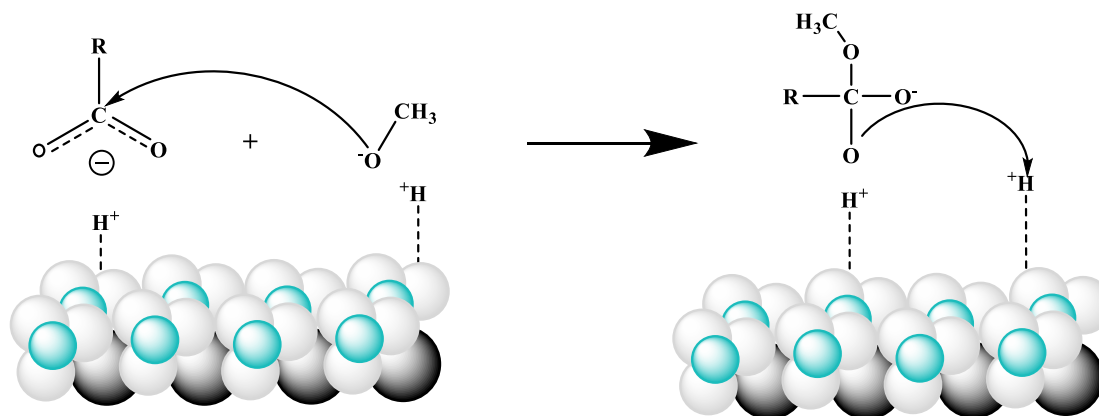
De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se pudo observar que el contenido de ácidos grasos libres contenidos en el aceite residual de fritura fueron convertidos en un porcentaje alto con el catalizador Ónix-700, como se describió anteriormente, al estar compuesto principalmente de  $\text{CaCO}_3$ , permite la quimisorción de los AGLs y del  $\text{CH}_3\text{OH}$  en su superficie, lo que hace que este catalizador sea eficiente y económico en la esterificación de AGLs.

A partir de la caracterización del catalizador, se presenta el siguiente mecanismo de reacción basado en el modelo de Langmuir-Hinshelwood para la esterificación de los AGLs con metanol, catalizado con el Ónix-700. Las reacciones propuestas son las siguientes:

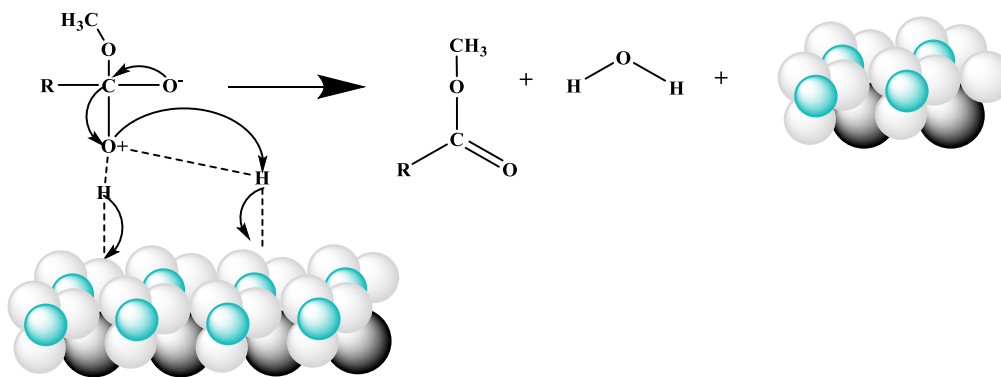
1. Las moléculas de ácido graso libre y metanol golpean la superficie del Ónix-700 y ocurre la adsorción simultánea del ácido graso libre y el metanol en los centros básicos de la superficie del catalizador.



2. El anión metóxido interactúa con la molécula de ácido graso libre adsorbida y forma intermediarios en la superficie.



3. El intermediario se descompone en la superficie en éster metílico y agua y posteriormente, se desorben el éster metílico y agua producidos.



### 4.3.3 Segunda etapa: Transesterificación de triglicéridos catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

Una vez que los AGLs presentes en el aceite residual de fritura se convirtieron en ésteres metílicos de ácidos grasos, se procedió a realizar la reacción de transesterificación de triglicéridos para producir los ésteres metílicos de ácidos grasos (**Figura 3.2**, Reacción 2), usando los catalizadores de Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 y que de acuerdo con el DRX y FTIR son ricos en CaO. Para esta etapa, el aceite residual de fritura seco y recuperado de la reacción de esterificación de AGLs catalizada por Ónix-700, se transfirió al reactor de acero inoxidable con alguno de los catalizadores calcinados a alta temperatura o el catalizador referencia CaCO<sub>3</sub>-1100. Las condiciones de la reacción de esterificación se optimizaron como se describe a continuación.

#### 4.3.3.1 Efecto de la temperatura en la reacción de transesterificación catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

El estudio se comenzó, examinando la evolución de los FAME (en % en peso) en función de la temperatura de reacción estimada usando la Ecuación (9). Para el estudio se utilizó una relación molar fija de metanol/aceite: de 6/1 y una relación aceite/catalizador: 10/1 y tiempo de reacción: 4h. Estas condiciones de reacción fueron seleccionadas considerando los valores óptimos establecidos en nuestras investigaciones previas [41, 52]. En la **Figura 4.7**, se muestra la evolución del % de FAME como función de la temperatura de reacción para los diferentes catalizadores. Podemos observar que, los tres catalizadores presentar una gran actividad catalítica por encima de los 70°C, mientras que la referencia CaCO<sub>3</sub>-1100 tiene una

actividad catalítica ligeramente superior en la transesterificación de los triglicéridos que los catalizadores de desecho de Ónix calcinados por arriba de los 900°C.

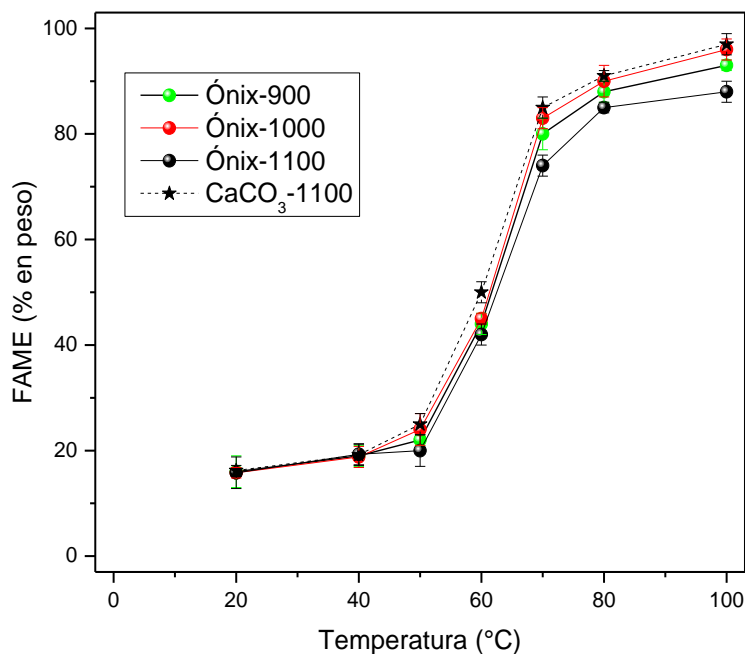


Figura 4.7 Efecto de la temperatura de reacción en la evolución de FAMEs catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO<sub>3</sub>-1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y tiempo de reacción: 4 h.

#### 4.3.3.2 Efecto del tiempo de reacción en la transesterificación catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

En la **Figura 4.8** se presenta la evaluación de la evolución de los FAME (% en peso) con respecto al tiempo de reacción catalizadas por el catalizador Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 ó CaCO<sub>3</sub>-1100 de referencia, podemos observar que se ve fuertemente afectada la tasa de evolución de la producción de biodiésel. Un tiempo de reacción más largo aumenta la probabilidad de que las moléculas de triglicéridos alcancen los sitios activos en la superficie del catalizador. Se puede observar que en las condiciones de reacción utilizadas (temperatura de reacción: 100 °C, relación molar metanol/aceite: 6/1 y relación aceite/catalizador: 10/1), la evolución en la producción de biodiésel aumenta con el tiempo de reacción hasta 4 h, alcanzando alrededor del 96% de conversión. Después de 5 h de reacción, solo se midió un ligero aumento en el % de conversión de triglicéridos.

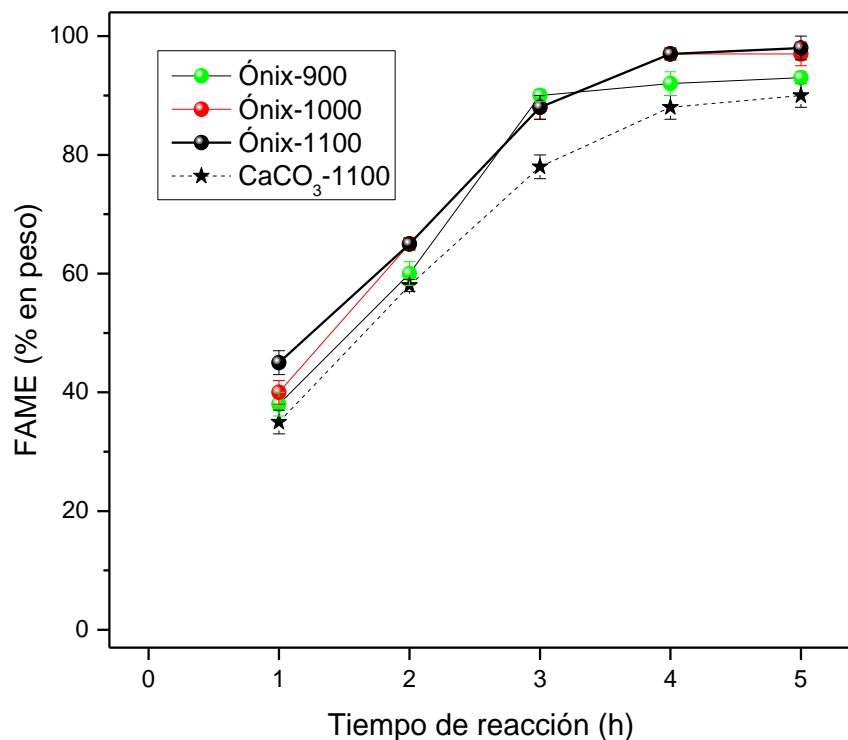


Figura 4.8 Efecto del tiempo de reacción en la evolución de FAMEs catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO<sub>3</sub>-1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1 y temperatura de reacción: 100 °C.

#### 4.3.3.3 Efecto de la carga de catalizador en la transesterificación catalizada por Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

Los efectos del contenido de catalizador sobre la evolución de los FAME (% en peso) se muestran en la **Figura 4.9**. La relación de masa de catalizador/aceite se varió de 4 a 12%. Todos los catalizadores presentaron un comportamiento similar bajo las condiciones de reacción (fijas) utilizadas (temperatura de reacción: 100 °C, relación molar metanol/aceite: 6/1 y tiempo de reacción: 4 h). La tasa de evolución de los FAME aumentó con el aumento de la carga de catalizador. La evolución del % de FAME alcanzó su máximo con aproximadamente el 10% en peso de la carga del catalizador, que permaneció casi constante para un mayor aumento de la masa del catalizador.

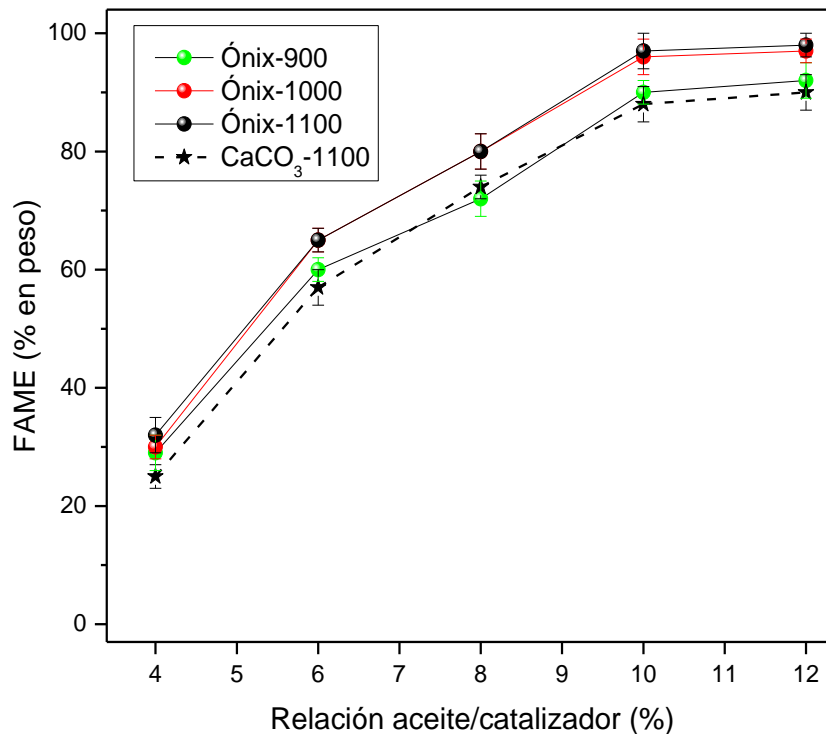


Figura 4.9 Efecto de la relación aceite/catalizador en la evolución de los FAME catalizada con Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO<sub>3</sub>-1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h y temperatura de reacción: 100 °C.

#### 4.3.3.4 Estabilidad de los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100

En la **Figura 4.10**, se muestra el estudio para determinar la reutilización y la estabilidad operativa de los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 preparados, estos se recuperaron, separando las fases y filtrando las mezclas de reacción después de completar la primera transesterificación. En consecuencia, los catalizadores recuperados se utilizaron en los siguientes ciclos de transesterificación en las mismas condiciones de reacción que en el primer ciclo. La **Figura 4.10** muestra el rendimiento de la evolución de % de FAME de los catalizadores en las operaciones de transesterificación consecutivas. Se pudo observar que ninguno de estos catalizadores se desactivó significativamente hasta la quinta reacción. Sin embargo, los catalizadores Ónix-900 y Ónix-1000 se disgregaron fuertemente después de la quinta y sexta reacción, respectivamente. Mientras que, el catalizador Ónix-1100 permaneció altamente activo para la reacción hasta la séptima corrida y se separó fácilmente de la mezcla de reacción líquida. La referencia CaCO<sub>3</sub>-1100 se desactivó durante la primera ejecución y se disgregó fuertemente durante la segunda reacción.

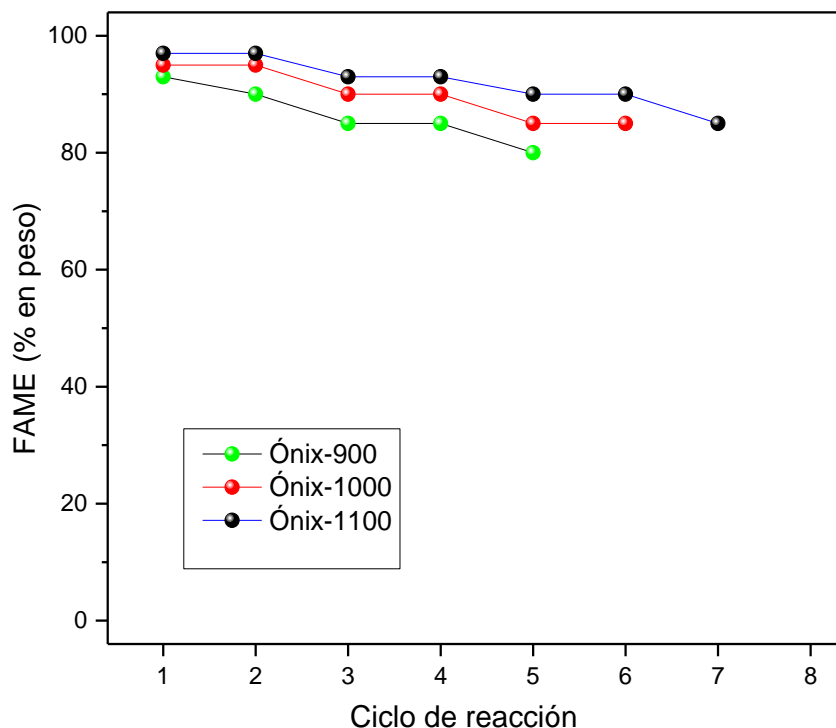


Figura 4.10 Evolución de los FAME a diferentes ciclos de reacción de los catalizadores Ónix-900, Ónix-1000, Ónix-1100 y la referencia CaCO<sub>3</sub>-1100. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h y temperatura de reacción: 100 °C.

Para conocer las causas de la disminución en el rendimiento de transesterificación de triglicéridos con Ónix-1100 en reacciones consecutivas, se realizó el siguiente procedimiento. Al término de la séptima corrida, se recuperó por filtración al catalizador y se procedió a medir su densidad específica de sitios básicos (como se describe en la **Sección 2.3.1.5**) sin realizarle ningún tratamiento adicional. El valor obtenido para la densidad específica de sitios básicos final del Ónix-1100 usado fue ligeramente menor ( $4.20 \times 10^{20}$ ) que el del Ónix-1100 fresco ( $5.90 \times 10^{20}$ , **Tabla 4-2**). Por ende, esta ligera desactivación gradual del catalizador no puede deberse a la pequeña disminución en la densidad específica de sitios básicos. La disminución de la actividad del catalizador podría ser en parte, a la pérdida gradual de masa del catalizador durante la etapa de recuperación y las sucesivas corridas de transesterificación de triglicéridos. Mientras que, la pérdida de masa del catalizador podría deberse, por un lado, a la lixiviación de CaO durante la reacción debido a la fuerte agitación magnética, en la que los micro cristalitos del catalizador se dispersarían en el medio líquido de reacción. Por otro lado, durante la reacción de transesterificación de triglicéridos, se

genera glicerol como subproducto (**Figura 3.2**, Reacción 2). Algunos autores han reportado que el glicerol puede reaccionar con CaO generando digliceróxido de calcio, que es soluble en metanol [94]. Por lo tanto, al formarse el digliceróxido de calcio el catalizador es fuertemente afectado, reduciendo su masa inicial y por lo tanto, disminuyendo el rendimiento de la reacción de transesterificación de los triglicéridos para producir biodiésel.

Se puede concluir que los catalizadores comerciales  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3\text{-700}$  y  $\text{CaCO}_3\text{-1100}$ , que son materiales de alta pureza, presentaron comportamientos catalíticos de esterificación de AGLs y transesterificación de triglicéridos similares a los de sus homólogos de Ónix Natural y los calcinados entre 500 y 1100°C, los cuales contienen impurezas como son el Na y Sr. Los resultados indican que otros materiales de desecho abundantes y económicos, como desechos de conchas marinas, cascara de huevo, alabastro y mármol, que están compuestos principalmente por  $\text{CaCO}_3$ , pueden tratarse térmicamente para generar catalizadores útiles, capaces de producir biodiesel a partir de aceite residual de fritura, aunque probablemente presenten algunas impurezas por su naturaleza.

Finalmente, en la **Tabla 4-8**, se muestran los valores óptimos para obtener el 96% de conversión en la reacción de transesterificación de triglicéridos con Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 de los parámetros estudiados.

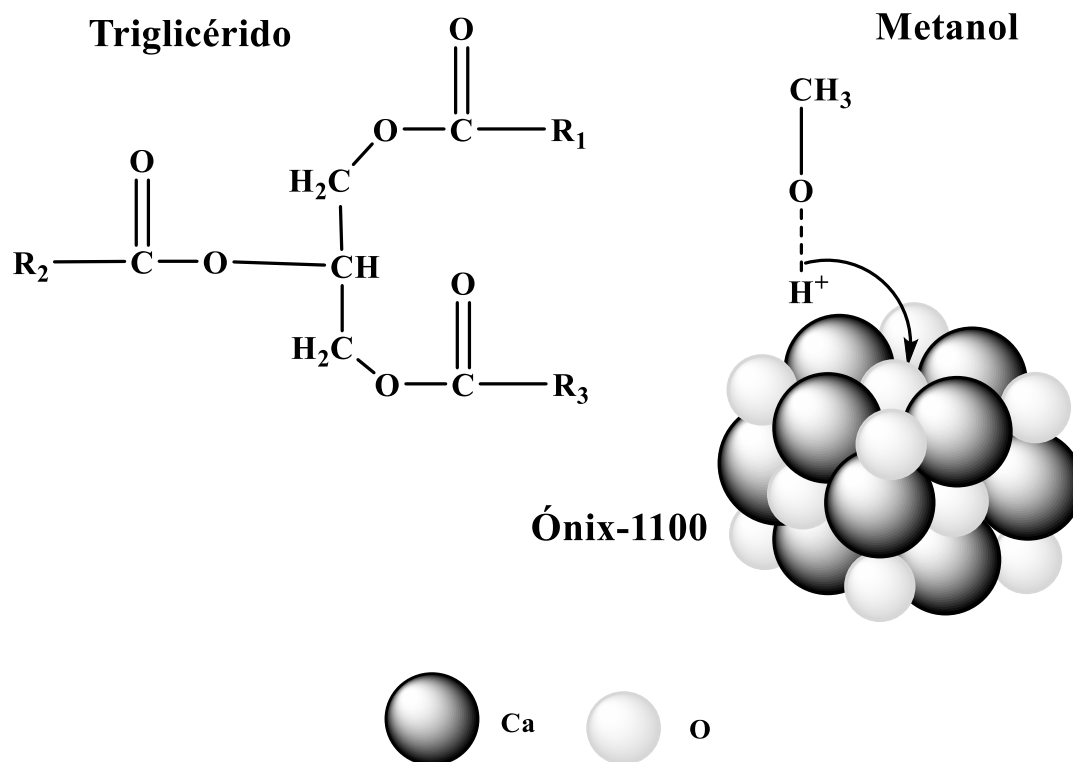
**Tabla 4-8** Parámetros óptimos de transesterificación con Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 y la referencia  $\text{CaCO}_3\text{-1100}$

<b>Parámetro óptimo</b>	<b>Valor</b>
Tiempo de reacción (h)	4
Relación aceite/catalizador	10/1
Relación molar metanol/aceite	6/1
Temperatura (°C)	100

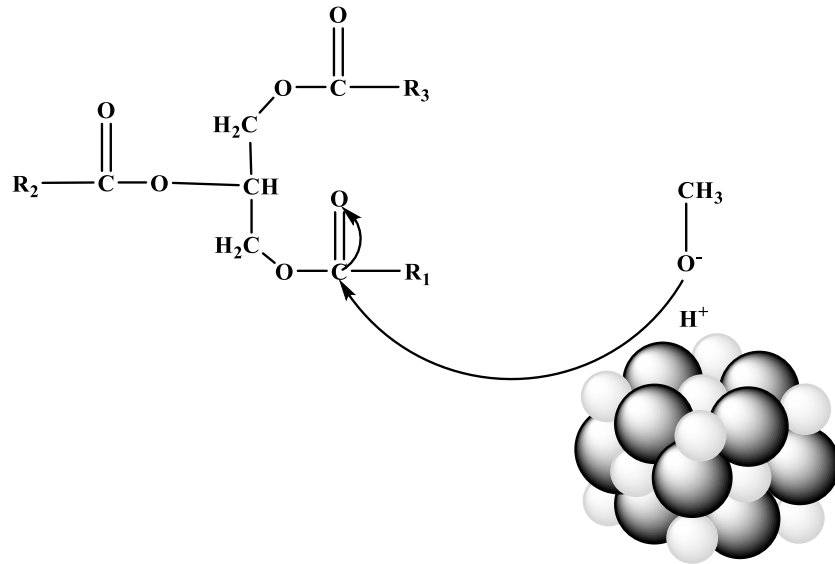
#### **4.3.3.5 Mecanismo de reacción propuesto para la transesterificación de triglicéridos catalizada por Ónix-1100**

Posteriormente, con los resultados obtenidos en la caracterización del catalizador Ónix-1100 en la transesterificación de triglicéridos, se propuso un mecanismo de Eley-Rideal en la segunda etapa del proceso, basándonos en las siguientes reacciones:

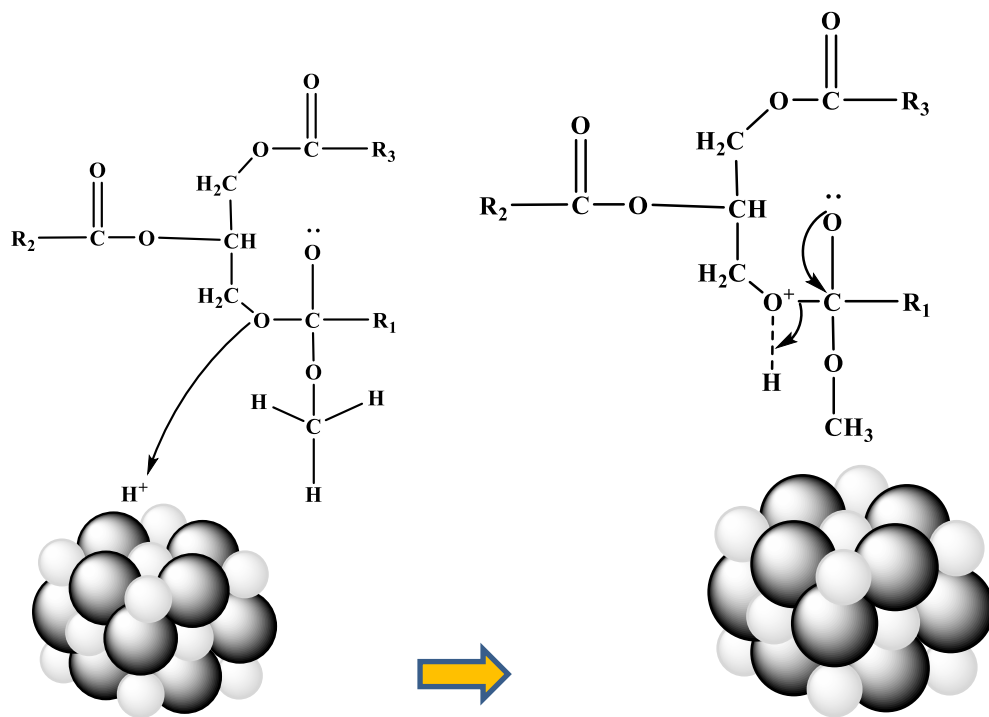
1. Substracción de protones de la molécula de metanol por el sitio básico de Ónix-1100 y formación de metóxido.



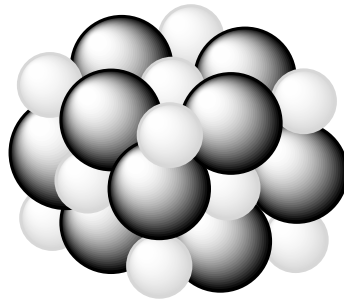
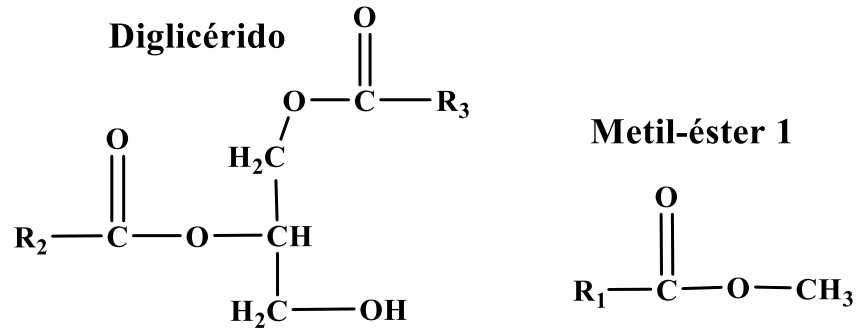
2. Ataque nucleofílico del metóxido en el carbono del grupo carbonilo en la molécula del triglicérido.



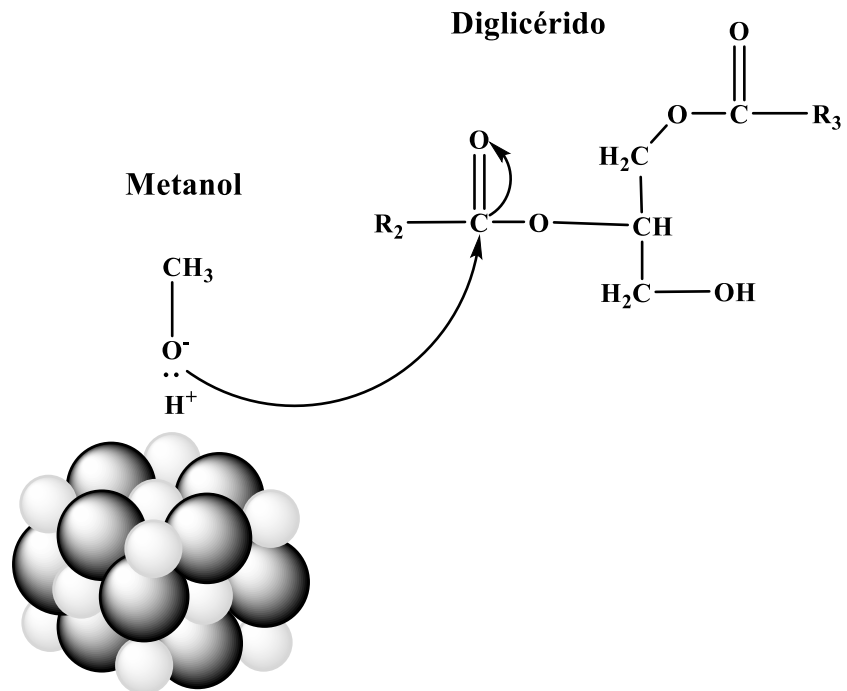
3. Formación del intermediario [alcoxicarbonilo] en la superficie y desorción del catalizador.



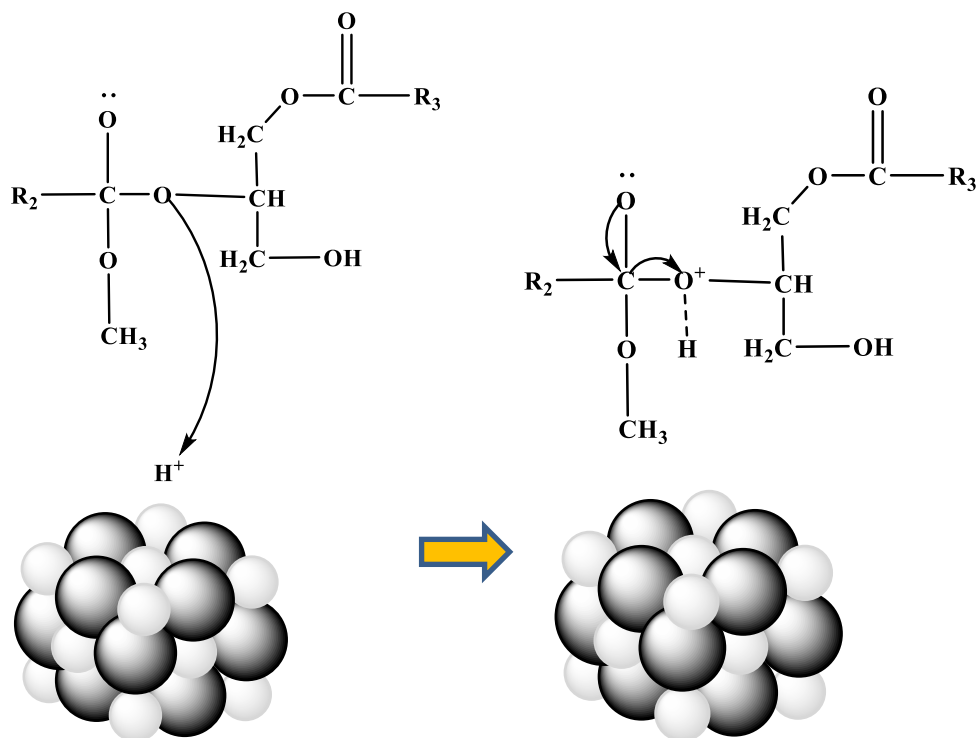
4. Descomposición del intermediario en metil-ester-1 y diglicérido.



5. Posteriormente, un metóxido realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono del grupo carbonilo en la molécula de diglicérido.



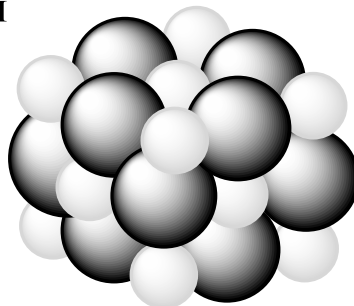
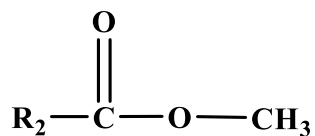
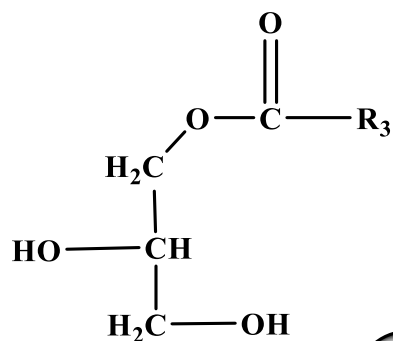
6. Se forma un intermediario [alcoxicarbonilo].



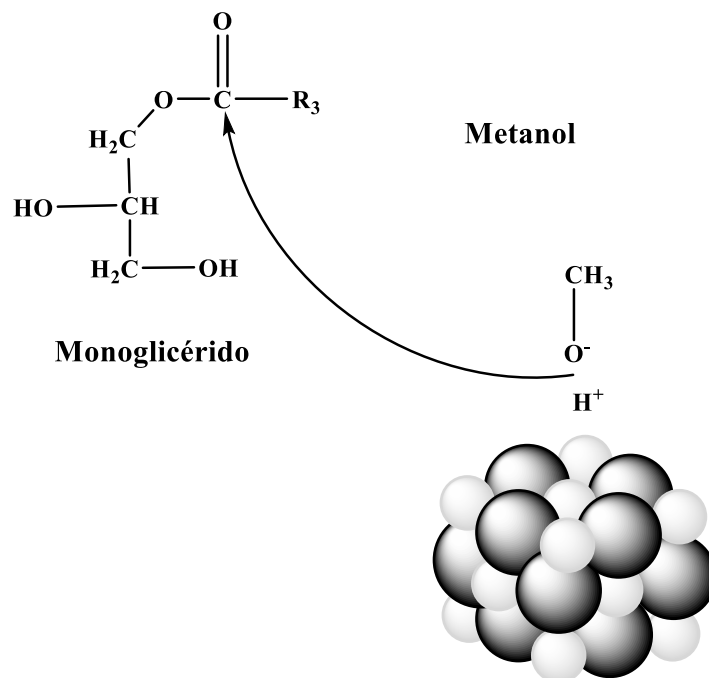
7. Se descompone el intermediario en metil-éster-2 y una molécula de monoglicérido.

**Monoglicérido**

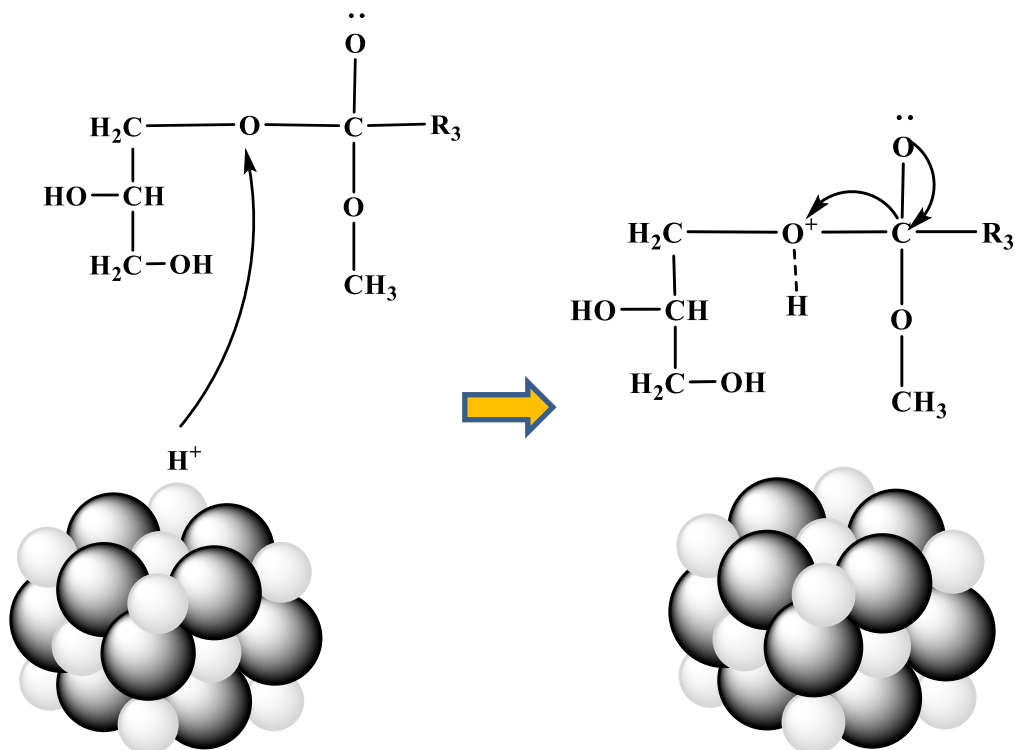
**Metil-éster 2**



8. Finalmente, un metóxido realiza un ataque nucleofílico a sobre el carbono del grupo carbonilo en la molécula de monoglicérido.



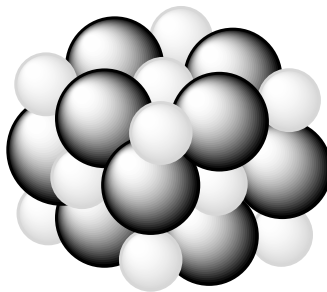
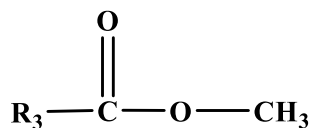
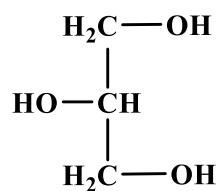
9. Se forma un intermediario [alcoxicarbonilo].



10. Descomposición del intermediario en Metil-ester-3 y glicerol.

### Metil-éster 3

#### Glicerol



#### 4.3.4 Evaluación del rendimiento de la eficiencia catalítica

En las condiciones optimizadas de la reacción de evolución de % de FAME, solo se produjo una conversión de biodiésel de alrededor del 14% en peso en la reacción realizada sin ningún catalizador. Este valor se consideró como la referencia de conversión (%C<sub>Ref</sub>) para estimar la eficiencia catalítica de los catalizadores de Ónix para la reacción de transesterificación. La eficiencia catalítica de los catalizadores se calculó utilizando la siguiente Ecuación (10):

$$\text{Eficiencia del catalizador} = \frac{\%C_{cat} - \%C_{ref}}{100 - \%C_{ref}} * 100 \quad (10)$$

Donde %C<sub>Cat</sub> es el % de conversión de triglicéridos medido para cada catalizador. Los valores calculados de eficiencia para los tres catalizadores se presentan en la **Tabla 4-9**. Estos resultados indican que mientras que Ónix-900 y Ónix-1000 resistieron solo 5 y 6 ciclos de reacción, respectivamente, debido a la disgregación, el Ónix-1100 resistió 7 ciclos de reacción, presentando así una alta eficiencia para la reacción.

Tabla 4-9 Eficiencia catalítica de Ónix-900, Ónix-1000 y Ónix-1100 para la transesterificación de triglicéridos. Condiciones de reacción: relación molar metanol/aceite: 6/1, relación aceite/catalizador: 10/1, tiempo de reacción: 4 h; temperatura de reacción: 100°C. Las líneas discontinuas representan la rotura del catalizador.

Catalizador	Eficiencia catalítica en la transesterificación						
	Reacción						
	1	2	3	4	5	6	7
Ónix-900	0.91	0.88	0.82	0.82	0.76	---	---
Ónix-1000	0.94	0.94	0.88	0.88	0.82	0.82	---
Ónix-1100	0.96	0.96	0.91	0.91	0.88	0.88	0.85

#### 4.4 Caracterización del biodiésel

Las características del biodiésel obtenido y su composición para la 1ª y 7ª corridas se presentan en la **Tabla 4-10**. Los contenidos de mono, di y triglicéridos, así como la glicerina libre, unida y total en el biodiésel producido determinado por el método de la norma ASTM D 6584 son muy bajos. El contenido de (Ca + Na) en el biodiesel producido es un poco más alto que el rango prescrito, lo que podría dificultar su uso como combustible. Sin embargo, el contenido de (Ca + Na), que es principalmente Ca, obtenido durante las corridas 1 y 7, probablemente se deba a la lixiviación de CaO de los catalizadores de Ónix. El CaO lixiviado en el medio de reacción puede catalizar homogéneamente la reacción de transesterificación de los triglicéridos. Aunque el rango de contenido de Ca detectado en el biodiesel producido está entre 15 y 25 ppm, la contribución de la reacción homogénea catalizada por el CaO lixiviado debería ser muy pequeña. Los resultados están de acuerdo con las investigaciones previas sobre la metanólisis de triglicéridos utilizando CaO. Por lo tanto, los datos reportados en esta investigación mostraron que la contribución homogénea que surge de las especies lixivadas de CaO puede considerarse insignificante [94].

Por otra parte, el glicerol que se produjo en la reacción de transesterificación podría haber reaccionado con la superficie del catalizador (CaO), generando digliceróxido de Ca [94], el cual, es soluble en metanol, pero que no se ha eliminado por completo durante el lavado del biodiésel producido con agua. Para comprobar esta suposición, se realizó una prueba adicional mezclando el biodiesel producido con metanol (relación 2:1 vol/vol) para disolver el posible compuesto restante de digliceróxido de Ca bajo agitación magnética vigorosa

durante 10 min a temperatura ambiente. El biodiesel fue separado de la mezcla, se secó a 120 °C y se analizó por espectroscopía de absorción atómica. Las concentraciones de (Ca + Na) determinadas en el biodiésel lavado con metanol producido en los ciclos 1 y 7 se redujeron a 3 ppm y 5 ppm, respectivamente. Interesantemente, el lavado de biodiésel con metanol al mismo tiempo dio como resultado un aumento en el contenido de éster a 98.3 % en peso y 94.5 % en peso para la primera y séptima corrida, respectivamente, como se puede observar en la **Tabla 4-10**.

Por lo tanto, el biodiésel obtenido mediante el proceso propuesto en este trabajo tiene todas las características dentro de los límites prescritos por las normas internacionales para su uso y comercialización. El aceite residual de fritura utilizado como materia prima es un desecho renovable, por consiguiente, su uso para la producción de biodiesel evita las emisiones de CO<sub>2</sub> adicionales del inevitable cultivo de semillas oleaginosas [95].

El residuo de Ónix puede ser económico y abundante en esta zona de Puebla, cuyo proceso térmico para la preparación de catalizadores podría aumentar las emisiones de CO<sub>2</sub> y la huella de carbono de los biocombustibles, si la electricidad utilizada para llevar a cabo las reacciones térmicas, no se obtiene mediante generadores de energía renovable, como los paneles fotovoltaicos y/o los concentradores de calor solar. Las características de este proceso de producción de biodiesel sugieren que puede ser aplicado a nivel industrial, a bajo costo y alta eficiencia de conversión, que son los principales obstáculos que impiden la producción industrial de biodiesel [96].

Tabla 4-10 Características fisicoquímicas de la calidad del biodiésel

Característica/propiedad	Valores estimados		Valores permitidos
	1ra reacción	7ma reacción	
Densidad a 15°C	880 kg/m <sup>3</sup>	885 kg/m <sup>3</sup>	(860-900) kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad cinemática a 40°C	4.1 mm <sup>2</sup> /s	4.8 mm <sup>2</sup> /s	(3.5-5) mm <sup>2</sup> /s
Número ácido	0.34 mg KOH/g	0.34 mg KOH/g	(0 - 0.5) mg KOH/g
Contenido de esteres	96.2 % en peso	85 % en peso	(96.5 - 100) % en peso
Esteres con dobles enlaces >4	0 % en peso	0 % en peso	(0 - 1) % en peso
Contenido de esteres después del lavado con metanol	98.3 % en peso	94.5 % en peso	(96.5 - 100) % en peso
Esteres de ácido linoleico	0.01 % en peso	0.95 % en peso	(0 - 12) % en peso
Monoglicérido	0.40 % en peso	0.74 % en peso	(0 - 0.8) % en peso
Diglicérido	0.25 % en peso	0.25 % en peso	(0 - 0.2) % en peso
Triglicérido	0 % en peso	0.25 % en peso	(0 - 0.2) % en peso
Glicerina libre	0.01 % en peso	0.01 % en peso	(0 - 0.02) % en peso
Glicerina unida	0.20 % en peso	0.20 % en peso	(0 - 0.23) % en peso
Glicerina total	0.21 % en peso	0.21 % en peso	(0 - 25) % en peso
Contenido de Ca	15 mg/kg	25 mg/kg	(0 - 5) mg/kg
Contenido de Ca después de lavado con metanol	3 mg/kg	5 mg/kg	(0 - 5) mg/ kg

## **PERSPECTIVAS**

A pesar de que se logró completar con los objetivos establecidos en un inicio, en este proyecto, se podrían considerar algunos estudios extras que por razones de pandemia no se pudieron realizar, los cuales se enumeran a continuación:

1.- Para estudiar las emisiones liberadas por el biodiesel producido, se puede considerar un análisis de postcombustión en laboratorio, así como la prueba de este en un motor real.

2.- En los catalizadores, se estudiaron muchas fuentes de materiales que contienen  $\text{CaCO}_3$  en la preparación de los catalizadores y que fueron probados en las etapas de esterificación y transesterificación. Considero que se podría estudiar algunos factores (como combinación con otros materiales, acidificar la superficie, etc.) para reducir la temperatura de calcinación del catalizador para reducir los costos de preparación.

3.- Para fortalecer el mecanismo de reacción propuesto, se podrán hacer cálculos teóricos computacionales que corroboren las diferentes etapas y los requerimientos energéticos siguiendo estrictamente las leyes de la Termodinámica.

4.- En las etapas donde se pierde masa del catalizador en cada reacción (motivo por el cual baja los rendimientos de conversión) se podría considerar añadir un 10% de la masa inicial entre cada lote para compensar las pérdidas, esto basado en que al final de las 7 corridas que se le hicieron, el catalizador fue lavado, secado y pesado. Con este último dato, se podría considerar un peso para compensar en cada ciclo.

## CONCLUSIONES

### CAPITULO V. CONCLUSIONES

- ✚ Se demostró en esta tesis que es factible la utilización de polvo de Ónix, un material de desecho de obras arquitectónicas y artísticas, como catalizador de esterificación y transesterificación de bajo costo para producir biodiesel a partir de aceite residual de fritura.
- ✚ El proceso en dos etapas adoptado para la producción de biodiesel en este trabajo demostró que es posible utilizar Ónix de desecho u otros materiales de desecho que contengan  $\text{CaCO}_3$  para la producción de biodiesel utilizando aceites no comestibles que contienen un alto contenido de AGLs.
- ✚ Las actividades de esterificación de AGLs y transesterificación de triglicéridos del catalizador de desechos de Ónix se pueden ajustar controlando su temperatura de calcinación del catalizador. Se encontró que el polvo de desecho de Ónix calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  es un catalizador muy activo para la etapa de esterificación de AGLs presentes en el aceite residual de fritura.
- ✚ Por otra parte, el polvo de desecho de Ónix calcinado a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  se comporta como un excelente catalizador para la transesterificación de triglicéridos, y que puede ser reutilizado, sin disminuir considerablemente su actividad incluso después de 6 ciclos de reacción.
- ✚ El proceso de producción de biodiesel presentado en este trabajo puede abrir una posibilidad viable para producir biodiesel de alta calidad a partir de aceite residual de fritura a nivel industrial de manera económica.
- ✚ Las propiedades físicas y químicas de los biodiesel producidos indican que estos cumplen con las demandas internacionales para su uso y comercialización.

## REFERENCIAS

### CAPÍTULO VI. REFERENCIAS

- [1] Owolabi, R. U., Adejumo, A. L., & Aderibigbe, A. F. (2012). Biodiesel: Fuel for the future (a brief review). *International Journal of Energy Engineering*, 2(5), 223-231. DOI: 10.5923/j.ijee.20120205.06
- [2] Liu, Y., Zhang, P., Fan, M., & Jiang, P. (2016). Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ CaO. *Fuel*, 164, 314-321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.008>
- [3] Wen, Z., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., & Dahlquist, E. (2010). Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Applied Energy*, 87(3), 743-748. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.09.013>
- [4] Sharma, Y. C., & Singh, B. (2010). An ideal feedstock, kusum (*Schleichera triguga*) for preparation of biodiesel: Optimization of parameters. *Fuel*, 89(7), 1470-1474. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.013>
- [5] Xue, J., Grift, T. E., & Hansen, A. C. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 15(2), 1098-1116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>
- [6] Narasimharao, K., Brown, D. R., Lee, A. F., Newman, A. D., Siril, P. F., Tavener, S. J., & Wilson, K. (2007). Structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. *Journal of catalysis*, 248(2), 226-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.016>
- [7] Russbuedt, B. M., & Hoelderich, W. F. (2010). New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol. *Journal of Catalysis*, 271(2), 290-304. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.005>
- [8] Granados, M. L., Alba-Rubio, A. C., Vila, F., Alonso, D. M., & Mariscal, R. (2010). Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. *Journal of Catalysis*, 276(2), 229-236. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.016>

- [9] Smith, B., Greenwell, H. C., & Whiting, A. (2009). Catalytic upgrading of triglycerides and fatty acids to transport biofuels. *Energy & Environmental Science*, 2(3), 262-271. <https://doi.org/10.1039/B814123A>
- [10] Foroutan, R., Esmaili, H., Mousavi, S. M., Hashemi, S. A., & Yeganeh, G. (2019). The physical properties of biodiesel-diesel fuel produced via transesterification process from different oil sources. *Physical Chemistry Research*, 7(2), 415-424. DOI: 10.22036/PCR.2019.173224.1600
- [11] Mansir, N., Teo, S. H., Rashid, U., Saiman, M. I., Tan, Y. P., Alsultan, G. A., & Taufiq-Yap, Y. H. (2018). Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3645-3655. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.098>
- [12] Laca, A., Laca, A., & Díaz, M. (2017). Eggshell waste as catalyst: A review. *Journal of environmental management*, 197, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.088>
- [13] Kawashima, A., Matsubara, K., & Honda, K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100(2), 696-700. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>
- [14] Leung, D. Y., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 87(4), 1083-1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
- [15] Degfie, T. A., Mamo, T. T., & Mekonnen, Y. S. (2019). Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) nano-catalyst. *Scientific reports*, 9(1), 1-8. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55403-4>
- [16] Mamo, T. T., & Mekonnen, Y. S. (2020). Microwave-assisted biodiesel production from microalgae, *scenedesmus* species, using goat bone-made nano-catalyst. *Applied biochemistry and biotechnology*, 190(4), 1147-1162. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03149-0>
- [17] Tshizanga, N., Aransiola, E. F., & Oyekola, O. (2017). Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. *South african journal of chemical engineering*, 23(1), 145-156. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.003>

- [18] Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and sustainable energy reviews*, 62, 1063-1071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>
- [19] Osman, M. A., & Suter, U. W. (2002). Surface treatment of calcite with fatty acids: structure and properties of the organic monolayer. *Chemistry of materials*, 14(10), 4408-4415. <https://doi.org/10.1021/cm021222u>
- [20] Jeon, C. W., Park, S., Bang, J. H., Chae, S., Song, K., & Lee, S. W. (2018). Nonpolar surface modification using fatty acids and its effect on calcite from mineral carbonation of desulfurized gypsum. *Coatings*, 8(1), 43. <https://doi.org/10.3390/coatings8010043>
- [21] Röcker, B., Mäder, G., Monnard, F. W., Jancikova, M., Welker, M., Schoelkopf, J., & Yildirim, S. (2021). Evaluation of the Potential of Modified Calcium Carbonate as a Carrier for Unsaturated Fatty Acids in Oxygen Scavenging Applications. *Materials*, 14(17), 5000. <https://doi.org/10.3390/ma14175000>
- [22] Kim, J., Bea, S. K., Kim, Y. H., Kim, D. W., Lee, K. Y., & Lee, C. M. (2015). Improved suspension stability of calcium carbonate nanoparticles by surface modification with oleic acid and phospholipid. *Biotechnology and bioprocess engineering*, 20(4), 794-799. <https://doi.org/10.1007/s12257-014-0898-3>
- [23] Fekete, E., Pukánszky, B., Tóth, A., & Bertóti, I. (1990). Surface modification and characterization of particulate mineral fillers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135(1), 200-208. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90300-D](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90300-D)
- [24] Nikulshina, V., Gebald, C., & Steinfeld, A. (2009). CO<sub>2</sub> capture from atmospheric air via consecutive CaO-carbonation and CaCO<sub>3</sub>-calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 244-248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.005>
- [25] Yuvarajan, D., Dinesh Babu, M., BeemKumar, N., & Amith Kishore, P. (2018). Experimental investigation on the influence of titanium dioxide nanofluid on emission pattern of biodiesel in a diesel engine. *Atmospheric Pollution Research*, 9(1), 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.06.003>
- [26] Chen, X., Wang, Z., Pan, S., & Pan, H. (2019). Improvement of engine performance and emissions by biomass oil filter in diesel engine. *Fuel*, 235(August 2018), 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.038>

- [27] Karavalakis, G., Gysel, N., Schmitz, D. A., Cho, A. K., Sioutas, C., Schauer, J. J., ... Durbin, T. D. (2017). Impact of biodiesel on regulated and unregulated emissions, and redox and proinflammatory properties of PM emitted from heavy-duty vehicles. *Science of The Total Environment*, 584–585, 1230–1238. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.187>
- [28] Torregrosa, A. J., Broatch, A., Novella, R., Gomez-Soriano, J., & Mónico, L. F. (2017). Impact of gasoline and Diesel blends on combustion noise and pollutant emissions in Premixed Charge Compression Ignition engines. *Energy*, 137, 58–68. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.010>
- [29] Tilton, J. E. (2018). The Hubbert peak model and assessing the threat of mineral depletion. *Resources, Conservation and Recycling*, 139, 280–286. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.026>
- [30] Bardi, U. (2019). Peak oil, 20 years later: Failed prediction or useful insight? *Energy Research and Social Science*, 48(September 2018), 257–261. <https://doi.org/10.1016/j.erss.2018.09.022>
- [31] Hubbert, M. K. (1979). Hubbert estimates from 1956 to 1974 of us oil and gas. In m. B. T.-m. And m. For a. E. R. Grenon (ed.) (pp. 370–383). Pergamon. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-024443-3.50038-8>
- [32] Hughes, L., & Rudolph, J. (2011). Future world oil production: Growth, plateau, or peak? *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 3(4), 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2011.05.001>
- [33] Schilling, M. A., & Esmundo, M. (2009). Technology S-curves in renewable energy alternatives: Analysis and implications for industry and government. *Energy Policy*, 37(5), 1767–1781. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.01.004>
- [34] Chen, C., Pinar, M., & Stengos, T. (2020). Renewable energy consumption and economic growth nexus: Evidence from a threshold model. *Energy Policy*, 139(December 2019), 111295. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111295>
- [35] Chen, C., Pinar, M., & Stengos, T. (2020). Renewable energy consumption and economic growth nexus: Evidence from a threshold model. *Energy Policy*, 139(December 2019), 111295. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111295>
- [36] Lombana, J. C., Vega, J. J., Britton, E. A., & Herrera, S. V. (2015). Análisis del sector biodiésel en Colombia y su cadena de suministro. Universidad del Norte: Editorial.

- [37] Naresh, V., Phabhakar, S., Annamalai, K., & Chandra, S. N. (2017). A Renewable Diesel from Algae: Synthesis and Characterization of Biodiesel in Situ Transesterification of Chloro Phycophyta (Green Algae) using Dodecane as a Solvent, 4(8), 1061–1069.
- [38] Mahmudul, H. M., Hagos, F. Y., Mamat, R., Adam, A. A., Ishak, W. F. W., & Alenezi, R. (2017). Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72(April 2016), 497–509. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.001>
- [39] Shishlov, I., Morel, R., & Bellassen, V. (2016). Compliance of the Parties to the Kyoto Protocol in the first commitment period. *Climate Policy*, 16(6), 768-782.
- [40] Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Khanali, M., & Demirbas, A. (2018). A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. *Energy Conversion and Management*, 174(August), 579–614. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.050>
- [41] Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>
- [42] Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097–1107. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.005>
- [43] CIATEJ. (2019). ANEXO E5\_LI-6-3\_ANEXO\_01: Reporte del Sondeo del Mercado de Biodiésel, 1–20.
- [44] IMP. (2017). Reporte de inteligencia tecnológica. Reporte de Inteligencia, 1–100.
- [45] Riegelhaupt, E., Odenthal, J., & Janeiro, L. (2016). Diagnóstico de la situación actual del biodiésel en México y escenarios para su aprovechamiento. Informe Final (CONFIDENCIAL red Mexicana de Bioenergía. Ecofys 2016 por orden de: Banco Interamericano de Desarrollo para SENER).
- [46] SENER (2017). Mapa de Ruta Tecnológica Biodiésel. SENER, México. Visto el 25.02.2019 en:  
[https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/313545/Mapa\\_Ruta\\_Tecnologica\\_BIODIESEL\\_200318-RED1.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/313545/Mapa_Ruta_Tecnologica_BIODIESEL_200318-RED1.pdf)
- [47] Placencia, F., Fadic, X., Yáñez, K., & Cereceda-Balic, F. (2019). Tradescantia as a biomonitor for genotoxicity evaluation of diesel and biodiesel exhaust emissions.

Science of the Total Environment, 651, 2597–2605.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.009>

- [48] Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Khanali, M., & Demirbas, A. (2018). A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. *Energy Conversion and Management*, 174(August), 579–614. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.050>
- [49] Nongbe, M. C., Ekou, T., Ekou, L., Yao, K. B., Le Grogne, E., & Felpin, F. X. (2017). Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. *Renewable Energy*, 106, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.024>
- [50] Lamba, N., Adhikari, S., Modak, J. M., & Madras, G. (2018). Catalytic synthesis of fatty acid methyl esters from *Madhuca indica* oil in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 173(August), 412–425. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.067>
- [51] Hashmi, S., Gohar, S., Mahmood, T., Nawaz, U., & Farooqi, H. (2016). Biodiesel Production by using CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Catalyst. *International Journal of Engineering Research & Science*, 2(3), 2395–6992. Retrieved from <https://pdfs.semanticscholar.org/0695/119726ef54d7f35415c12edeb0be82673db2.pdf>
- [52] Corro, G., Pal, U., & Tellez, N. (2013). Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO<sub>2</sub> photocatalyst for free fatty acids esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 39–47. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.09.004>
- [53] Elango, R. K., Sathiasivan, K., Muthukumar, C., Thangavelu, V., Rajesh, M., & Tamilarasan, K. (2019). Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization. *Microchemical Journal*, 145(October 2018), 1162–1168. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.039>
- [54] Fonseca, J. M., Teleken, J. G., de Cinque Almeida, V., & da Silva, C. (2019). Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, 184, 205–218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.061>
- [55] Alarcón, R., Malagón-Romero, D., & Ladino, A. (2017). Biodiesel production from waste frying oil and palm oil mixtures. *Chemical Engineering Transactions*, 57, 571–576.

- [56] Fawaz, E. G., & Salam, D. A. (2018). Preliminary economic assessment of the use of waste frying oils for biodiesel production in Beirut, Lebanon. *Science of The Total Environment*, 637–638, 1230–1240. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.421>
- [57] Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(1), 21-31.
- [58] Verma, P., Sharma, M. P., & Dwivedi, G. (2016). Impact of alcohol on biodiesel production and properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 319-333.
- [59] Mansir, N., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Lokman, I. M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 141, 171–182. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.037>
- [60] Janaun, J., & Ellis, N. (2010). Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(4), 1312–1320. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.12.011>
- [61] Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>
- [62] Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Bhatti, H. N., Nouren, S., Nisar, J., & Iqbal, M. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: an efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society*, 41, 220-226.
- [63] da Costa Evangelista, J. P., Gondim, A. D., Di Souza, L., & Araujo, A. S. (2016). Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 887-894.
- [64] Widayat, W., Andhika Putra, D., & Nursafitri, I. (2019). Preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts and Catalytic Testing for Biodiesel Production. *Materials Today: Proceedings*, 13, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.195>
- [65] Verma, P., & Sharma, M. P. (2016). Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. *Fuel*, 180, 164-174. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.035>

- [66] Sanli, H., & Canakci, M. (2008). Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils. *Energy & Fuels*, 22(4), 2713-2719.
- [67] Zhao D, Peidong Y, Qisheng H, Bradley F C y Galen D S. (1998). Topological construction of mesoporous materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 3 (1):111-121. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(98\)80073-9](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80073-9)
- [68] Mohadesi, M., Hojabri, Z., & Moradi, G. (2014). Biodiesel production using alkali earth metal oxides catalysts synthesized by sol-gel method. *Biofuel Research Journal*, 1(1), 30–33. <https://doi.org/10.18331/BRJ2015.1.1.7>
- [69] Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Mofijur, M., Silitonga, A. S., Rahman, S. M., & Ahmad, A. (2020). State of the art of catalysts for biodiesel production. *Frontiers in Energy Research*, 101. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>
- [70] Teo, S. H., Islam, A., Chan, E. S., Thomas Choong, S. Y., Alharthi, N. H., Taufiq-Yap, Y. H., & Awual, M. R. (2019). Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using CaSO<sub>4</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, 208(2019), 816–826. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.107>
- [71] Agarwal, M., Chauhan, G., Chaurasia, S. P., & Singh, K. (2012). Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(1), 89-94. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.06.003>
- [72] Chouhan, A. S., & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378-4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>
- [73] Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Díaz, J. D. M., Polo, M. S., & Utrilla, J. R. (2013). Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. *Energy conversion and management*, 65, 647-653. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.09.016>
- [74] Dutov, V. V., Mamontov, G. V., Zaikovskii, V. I., Liotta, L. F., & Vodyankina, O. V. (2018). Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of OH/Ag ratio. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 598-609. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.051>
- [75] Rabie, A. M., Shaban, M., Abukhadra, M. R., Hosny, R., Ahmed, S. A., & Negm, N. A. (2019). Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst

for biodiesel production from waste cooking oil. *Journal of Molecular Liquids*, 279, 224-231. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.096>

- [76] Yaşar, F. (2019). Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. *Fuel*, 255, 115828. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115828>
- [77] Kesserwan, F., Ahmad, M. N., Khalil, M., & El-Rassy, H. (2020). Hybrid CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123834. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123834>
- [78] Murguía-Ortiz, D., Cordova, I., Manriquez, M. E., Ortiz-Islas, E., Cabrera-Sierra, R., Contreras, J. L., ... & Castro, L. V. (2021). Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. *Materials Letters*, 291, 129587. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129587>
- [79] Oliveira Cordeiro, D., Silva, J. E. D., Santos, J. A. M., Duarte, L. D. J. N., Bezerra Lopes, F. W., Melo, R. P. F., & Barros Neto, E. L. D. (2022). Assessment of heterogeneous catalysts obtained from chicken eggshells and diatomite for biodiesel production. *Biofuels*, 1-11. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2026012>
- [80] Solé, J., Pi-Puig, T., & Ortega-Rivera, A. (2021). A Mineralogical, Geochemical, and Geochronological Study of ‘Valencianite’ from La Valenciana Mine, Guanajuato, Mexico. *Minerals*, 11(7), 741. <https://doi.org/10.1109/CONISOFT52520.2021.00015>
- [81] Camacho-Garza, A., Acevedo-Sandoval, O. A., Otazo-Sánchez, E. M., Roman-Gutiérrez, A. D., & Prieto-García, F. (2022). Human Rights and Socio-Environmental Conflicts of Mining in Mexico: A Systematic Review. *Sustainability*, 14(2), 769. <https://doi.org/10.3390/su14020769>
- [82] Hughes, S., & Márquez-Ramírez, M. (2018). Local-level authoritarianism, democratic normative aspirations, and antipress harassment: Predictors of threats to journalists in Mexico. *The International Journal of Press/Politics*, 23(4), 539-560. <https://doi.org/10.1177/1940161218786041>
- [83] Cruz, C. A. (2018). Caracterización de la cadena productiva del mármol-travertino en el Estado de Puebla, México. Repositorio de la Red Internacional de Investigadores en Competitividad, 12, 990-1011. ISBN 978-607-96203-0-7
- [84] Bastidas Orrego, L. M. (2017). Impactos de la minería a cielo abierto en la Sierra Norte del estado de Puebla.

- [85] Sandoval García, Y. Y., Torres Lima, P. A., & Corte Cruz, P. S. (2018). Minería al aire libre y deterioro de sistemas socio ecológicos rurales. Un estudio de caso en Tetela de Ocampo, Puebla, 2012-2016. <http://ru.iiec.unam.mx/id/eprint/4271>
- [86] Servicio Geológico Mexicano: Secretaría de Economía (2017). Panorama Minero del Estado De Puebla. 1-38. Revisado el 08 de enero de 2023: <http://www.sgm.gob.mx/pdfs/PUEBLA.pdf>
- [87] Portillo Rivera, M. A., & PORTILLO RIVERA, M. A. (2017). Análisis de la comunicación para impactar en los stakeholders digitales utilizando el social media marketing, caso Téllez Ónix Mármol Diseño SA de CV Tecali de Herrera Puebla (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- [88] Morales-Olán, G., Moreno-Zarate, P., Bautista, C. D. R. R., Limón-Galindo, M. D. L., & Pacheco-Marín, A. (2017). Proyectos sustentables desarrollados para la región Mixteca Baja del estado de Puebla, México. *Ingeniería Solidaria*, 13(22).
- [89] Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Luque, A., Rodríguez-Navarro, A. B., & Ortega-Huertas, M. (2009). Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, 94(4), 578-593. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3021>
- [90] Lanas, J., & Alvarez, J. I. (2004). Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions. *Thermochimica Acta*, 423(1-2), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.04.016>
- [91] Granados, M. L., Poves, M. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., ... & Fierro, J. L. G. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), 317-326. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.017>
- [92] Engin, B., Demirtaş, H., & Eken, M. (2006). Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(2), 268-277. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.09.013>
- [93] Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., Cebada, S., & Fierro, J. L. G. (2017). Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO<sub>2</sub> photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr<sup>6+</sup> and Cr<sup>3+</sup> moieties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 43-52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.005>
- [94] Granados, M. L., Alonso, D. M., Sádaba, I., Mariscal, R., & Ocón, P. (2009). Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: the case

of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(1-2), 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.014>

- [95] Brandão, M., Azzi, E., Novaes, R. M., & Cowie, A. (2021). The modelling approach determines the carbon footprint of biofuels: the role of LCA in informing decision makers in government and industry. *Cleaner Environmental Systems*, 2, 100027. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100027>
- [96] Christopher, L. P., Kumar, H., & Zambare, V. P. (2014). Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, 119, 497-520. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>

ANEXO

ARTÍCULO PUBLICADO Y  
SOLICITUD DE  
REGISTRO DE PATENTE



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/catcom](http://www.elsevier.com/locate/catcom)

## Production of biodiesel from waste frying oil using waste calcareous-onyx as unique esterification and transesterification catalytic source

Jorge Cruz-Mérida<sup>a</sup>, Grisel Corro<sup>a,\*</sup>, Fortino Bañuelos<sup>a</sup>, Daniel Montalvo<sup>a</sup>, Umapada Pal<sup>b,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Mexico<sup>b</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570 Puebla, Mexico

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Biodiesel  
Calcareous-onyx powder catalyst  
onyx calcination  
Waste frying oil  
Calcite pseudomorph

### ABSTRACT

Biodiesel was produced from waste frying oil (WFO) using waste calcareous-onyx as catalyst. The free fatty acids (FFAs) present in WFO were first esterified with methanol using calcareous-onyx powder calcined at 700 °C (Onyx-700), and the triglycerides transesterification was catalyzed by waste calcareous-onyx powder calcined at 1100 °C (Onyx-1100). Both catalysts were highly active for 5 consecutive reaction runs. DRX and FTIR analyses revealed that Onyx-700 was composed of CaCO<sub>3</sub>, with traces of CaO in calcite pseudomorph, which accelerates methanol adsorption. Onyx-700 prevents reactions between FFAs and CaO, avoiding calcium soap generation. Onyx-1100, which was basically CaO, enhanced triglyceride transesterification process.

### 1. Introduction

To sustain current socio-economic growth, the world has turned towards the generation of energy from renewable sources, not only to reduce environmental pollution but also to make it accessible at affordable cost. Utilization of renewable energy for domestic and industrial purposes can contribute to the depleted fossil fuel reserves, curbing simultaneously the environmental deterioration due to fossil-fuel burning, such as global warming and climate change [1–3]. In this regard, the utilization of biofuels is considered to be a viable alternative to fossil fuels. However, to meet the world's energy demand, the production of biodiesel should be escalated to the industrial level. Moreover, the processes involved in biofuel production must be sustainable and cost-effective.

Biodiesel is a mixture of fatty acid alkyl esters (FAME) and one of the most promising biofuels suitable for substituting fossil fuels in the generation of energy for vehicles and machinery [4]. Biodiesel is a biodegradable, safe-operating biofuel with a low toxic emission profile [5] and is more oxygenated than the conventional diesel. Furthermore, its combustion produces lower emissions of hydrocarbons, SO<sub>x</sub>, particulate matter and fossil carbon dioxide compared with diesel engine exhausts [6].

Biodiesel is produced through the transesterification reaction, a process that converts fats and oils into biodiesel and glycerin (a coproduct). The transesterification process consists of chemical

reactions between triglycerides contained in vegetable oils and alcohol (usually methanol or ethanol) to produce fatty acid alkyl esters and glycerol [7–11]. To accelerate this process, homogeneous catalysts of basic nature, such as NaOH or KOH are preferred [12]. Nevertheless, despite the high yield of biodiesel and short reaction time (30 to 60 min), utilization of these basic catalysts has some serious drawbacks [13,14]. Only the vegetable oils with low free fatty acids and moisture content can be used for the process. While the high-quality edible oils meet this demand, utilizing them in biodiesel production might affect their human consumption adversely [15]. On the other hand, NaOH and KOH cannot be used as catalysts for biodiesel production from waste frying oil or from other non-edible acid oils (e.g., jatropha-curcas oil, pongamia-pinnata oil, etc.), as they present high content of free fatty acids that may lead to oil saponification, thus lowering the yield of the produced biodiesel. Additionally, it is necessary to wash the produced biodiesel with a considerable amount of water to separate the dissolved catalyst, which leads to an increase in the production cost, and consequently an increase in its market price.

To prevent the use of such a large amount of water for removing those homogeneous catalysts from the produced biodiesel, several research groups have utilized CaO as a heterogeneous catalyst for transesterification of triglycerides in edible-grade vegetable oils [16–23]. The sources of CaO utilized for this purpose were limestone and waste seashells, which are abundant and inexpensive materials [11,16–18,20,22,23]. In fact, the utilization of CaO recovered from

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [griselda.corro@correo.buap.mx](mailto:griselda.corro@correo.buap.mx) (G. Corro), [upal@ifuap.buap.mx](mailto:upal@ifuap.buap.mx) (U. Pal).

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106534>

Received 12 July 2022; Received in revised form 10 October 2022; Accepted 14 October 2022

Available online 17 October 2022

1566-7367/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

limestone and waste seashells for this purpose was expected to bring down the biodiesel production cost. However, this has not been the case, due to the use of expensive edible-grade vegetable oils to perform the process, which hardly produces biodiesel at an affordable cost. On the other hand, waste frying oil (WFO), being a waste and renewable product, is an excellent source for biodiesel production. However, this oil contains a significant number of undesired components such as free fatty acids (FFAs), making the CaO-catalyzed biodiesel production process unviable, unless the FFAs are removed before performing the triglyceride transesterification process.

It is well-known that FFAs react with CaO during triglycerides transesterification process, generating calcium soap, which is a solid mixture of calcium carboxylates. The presence of calcium soap traces brings down the quality of the produced biodiesel. Therefore, utilization of CaO, which is abundant and inexpensive, as an industrial catalyst for biodiesel production from low-quality vegetable oils is hindered by its high reactivity with FFAs present in vegetable oils. Notwithstanding, several efforts have been made to apply CaO as a catalyst for biodiesel production from WFO. In the two-step process utilized for biodiesel production from WFO, the FFAs esterification process was catalyzed by an esterification catalyst such as cation-exchange resins [24]. After this first step, the triglycerides contained in the oil were transesterified using CaO generated from limestone or from other CaO-containing materials [24]. However, as far as our knowledge is concerned, esterification of FFAs has never been performed using Ca compounds such as CaCO<sub>3</sub>.

A preliminary study of the basic properties of natural minerals available in the volcanic region of Puebla city, Mexico, revealed that calcareous-onyx powders are rich in calcium carbonate, with a high density of surface basic sites. On the other hand, it has been shown that while calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) is not active in the transesterification of triglycerides, it reacts with fatty acids, generating calcium compounds of hydrophobic nature at its surface [25–28]. For example, Osman et al. [25] reported that coating CaCO<sub>3</sub> with stearic acid produces a monolayer of calcium stearate bicarbonate, in which one acid molecule is attached to every surface Ca<sup>2+</sup> ion. The authors also reported that CaCO<sub>3</sub> can be coated with a monolayer of oleic acid which can be polymerized under moderate conditions. On the other hand, through XPS analysis, Frekete et al. [29] suggested the formation of Ca(OH)-(OOCR) during the reaction of CaCO<sub>3</sub> with stearic acid. They also demonstrated that in presence of excess stearic acid, a monolayer is chemisorbed, while other layers are physisorbed in a tail-to-tail arrangement.

Considering these interesting observations, we studied the possibility of esterifying the free fatty acids in WFO with methanol using calcareous-onyx as a catalyst, which is rich in calcium carbonate. The effect of calcination temperature on the performance of calcareous-onyx powder in FFAs esterification with methanol was investigated and correlated with its composition and specific surface basic-sites density.

It is well known that CaCO<sub>3</sub> is transformed into CaO at 850 °C according to reaction 1 [30]:



Therefore, the esterification of FFAs present in WFO was studied using calcareous-onyx powders calcined at temperatures lower than 850 °C to avoid the formation of CaO and its reaction with FFAs, generating calcium soap during the esterification process. Natural calcareous-onyx powder samples were also calcined at higher temperatures (900–1100 °C) for complete oxidation of calcium carbonate to CaO; however, only for their utilization in the transesterification process. The activities of the catalysts were correlated with their physical and physicochemical characteristics determined by XRD, EDS and FTIR spectroscopies, by their specific surface areas and their basic-sites specific densities. The biodiesel process reported in this investigation comprises a first FFAs esterification step, catalyzed by waste onyx powder calcined at  $T < 850$  °C, followed by a triglycerides transesterification second step which is catalyzed by waste calcareous-onyx powder calcined at  $T > 850$  °C.

## 2. Experimental

### 2.1. Waste frying oil (WFO)

WFO was collected from local restaurants of Puebla City, Mexico. The food debris contained in the WFO were removed by filtration, and moisture was eliminated by heating the oil at 120 °C for 2 h. The processed oil was then stored in hermetically sealed PVC cans before its utilization in biodiesel production. The chemical composition of the FFAs present in the processed WFO was analyzed following the certified standard method, NMX-F-017-SCFI-2005. The method consisted in the injection of the sample in the HP5 column of a chromatograph-mass spectrometer HP 6890, provided with a 5973 Network Agilent Technology detector.

### 2.2. Catalytic materials

#### 2.2.1. Preparation

Waste calcareous-onyx powders were collected from the carving sites around Puebla City, Mexico. The collected powders were washed thoroughly with tap-water, dried at 120 °C overnight, and labeled the product as Natural-Onyx. About 100 g of the Natural-Onyx (particle size ranging 0.3–0.5 cm) was calcined under air flow (100 mL/min) at different temperatures from 500 °C to 1100 °C, for 4 h. After cooling down to room temperature, the catalysts were labeled as Onyx-500, Onyx-600, etc., and stored in dry conditions. For comparison, commercial CaCO<sub>3</sub> (Aldrich 99.0%), annealed at different temperatures in similar conditions as that of onyx catalysts for utilizing as references, which were labeled as CaCO<sub>3</sub>-500, CaCO<sub>3</sub>-600, and so on.

#### 2.2.2. Characterization

The calcined calcareous-onyx powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy using a Bruker D8 Discover diffractometer with a CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406$  Å) source. The diffraction scans were recorded in the 5° - 80° 2 $\theta$  range, with 0.02° per step and a counting time of 0.6 s per point. Fourier-transform infrared (FTIR) spectra of the catalysts were recorded in a Bruker Vertex 70 spectrometer at room temperature in the 4000–800 cm<sup>-1</sup> spectral range with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. For this study, about 1 mg of each of the catalysts sample was mixed homogeneously with 99 mg of dry KBr powder and compressed to make a pellet of about 5.0 mm diameter.

A Quantachrome Nova-1000 sorptometer was used to measure the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the onyx catalysts. The BET analysis method was used to estimate the specific surface area (S<sub>g</sub>) of the catalysts based on their N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms at 77 K. The elemental analysis of the catalysts surfaces was carried out using energy dispersive X-Ray spectroscopy (EDS) technique in a JEOL JSM-7800F field-emission microscope attached with Oxford X-Max analytical attachment.

The surface acid-sites and basic-sites specific densities (number of surface acid or basic sites/g catalyst) of the catalysts were determined according to the process developed and described in a recent work [31]. The described process determines the specific basic- and acid-site densities, by using a pH electrode. In this process, the basic-sites specific density of the samples was estimated by measuring the pOH value of an acetic-acid solution before and after the addition of 1 g of catalyst. The number of basic sites present at the surface of the catalyst was determined by calculating the [OH<sup>-</sup>] from the pOH equilibrium value. Similarly, the acid-site specific density of the samples was determined by measuring the pH value of a NaOH standard solution before and after the addition of 1 g of catalyst. The number of acid sites at the catalyst surface was estimated by calculating the [H<sup>+</sup>] from the pH equilibrium value.

### 2.3. Process for biodiesel production from WFO

The two-step process adapted for biodiesel production was accomplished in a high-pressure, high-temperature reactor of 1 L capacity, which consisted of a stainless-steel reaction vessel provided with a turbine stirrer driven by a high-torque magnetic coupling. The temperature of the reaction mixture was measured with a K-type thermocouple placed inside the vessel. The tightness of the reactor allowed the reactions to be carried out at higher temperatures (60–100 °C) than the boiling point of methanol (64.7 °C). For reaction startup, the WFO, methanol, and the catalyst were loaded into the reaction vessel and mixed at room temperature for 10 min. The stirring speed was fixed at 800 rpm. The first step, i.e. the FFAs esterification process, was conducted by thermal treatment of CH<sub>3</sub>OH and WFO mixture (in 12/1 M ratio), in the presence of Onyx-500, Onyx-600, Onyx-700, Onyx-800, or reference CaCO<sub>3</sub>-700 (0–12 wt% of the used WFO). The second step, i.e. the transesterification of triglycerides, was performed at constant temperature (40–100 °C), utilizing the WFO recovered from the FFAs esterification step and Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100, or reference CaCO<sub>3</sub>. The chemical reactions occurring during these two steps are presented in Fig. 1.

#### 2.3.1. Preliminary study of the onyx catalysts chemisorption behavior

**2.3.1.1. Estimation of the % FFAs chemisorption on the catalysts surface.** Previous studies have revealed that calcareous-onyx powders are rich in calcium carbonate and free fatty acids (stearic acid, oleic acid) can be chemisorbed on CaCO<sub>3</sub> surface [25–29]. Based on this information, we measured the ability of all the prepared catalysts to chemisorb the free fatty acids present in the WFO. The study was also performed on reference CaCO<sub>3</sub> calcined samples. For that, about 10 g of natural or calcined calcareous-onyx powder catalyst and 100 mL WFO were placed in the reactor and heated under stirring at 100 °C. The mixture was kept under these conditions for 1 h, after which it was cooled to 25 °C. After filtrating the mixture, the amounts of FFAs chemisorbed over the

catalysts were estimated, determining the acid number of the fresh WFO (initial  $N_{acid}$ ) and after its FFAs chemisorption on the catalyst surface process (final  $N_{acid}$ ).

$N_{acid}$  was determined according to the ASTM D 664 international standard method. The method allowed us to potentiometrically determine the number of mols of KOH required to neutralize the unknown mols of FFAs present in the WFO and after its FFAs chemisorption on the catalysts surface. The  $N_{acid}$  numbers were calculated using Eq. (2):

$$N_{acid} = 56.1 \times C \frac{V}{W} \quad (2)$$

where C is the concentration (mols <sup>-1</sup>) of the standard volumetric KOH solution used; V is the volume (mL) of the standard volumetric KOH solution used, W is the mass (g) of the sample; 56.1 is the molecular mass of KOH. The % chemisorption of FFAs (%  $A_{FFAs}$ ) was calculated from the  $N_{acid}$  values (determined in Eq. (2)), according to Eq. (3):

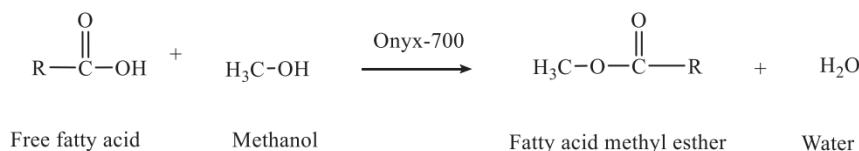
$$A_{FFAs} = \frac{Initial\ N_{acid} - N_{acid\ after\ chemisorption}}{Initial\ N_{acid}} \times 100 \quad (3)$$

where initial  $N_{acid}$  and  $N_{acid}$  after chemisorption are the acid numbers measured before and after the FFAs chemisorption process, respectively.

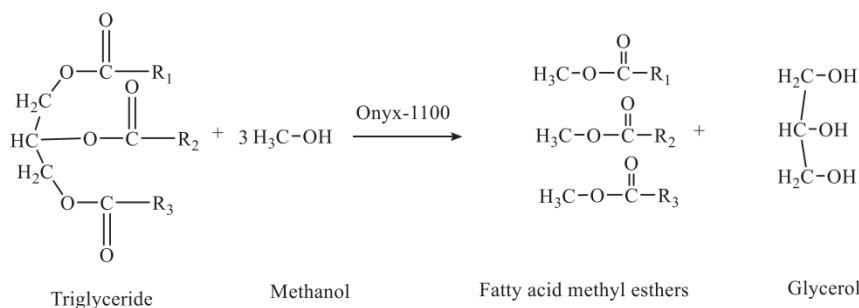
**2.3.1.2. Estimation of CH<sub>3</sub>OH chemisorption on the catalysts surface.** The CH<sub>3</sub>OH chemisorption behavior of natural and calcined calcareous-onyx powder catalysts with methanol was measured. For this purpose, about 10 g of catalyst and 50 mL CH<sub>3</sub>OH were mixed and heated under stirring at 100 °C. After 1 h, the mixture was cooled down to 25 °C. After filtrating the mixture, the pH of the methanol was determined with a glass pH meter.

#### 2.3.2. FFAs esterification with methanol catalyzed by calcined waste onyx powder

Esterification of the FFAs contained in the WFO was performed with methanol (Aldrich, 99%) catalyzed by Natural-Onyx, Onyx-500, Onyx-600, Onyx-700, or Onyx-800 samples. The methanol/WFO molar ratio



Reaction 1: Free fatty acid esterification



Reaction 2: Triglyceride transesterification

Fig. 1. Chemical reactions occurring in the esterification and transesterification steps of biodiesel production.

was maintained at 12/1, which was found to be optimum in our previous studies [31,32]. The catalyst concentration in the reaction mixture was 10 wt% of the used (100 g) WFO. The experiments were performed at a constant temperature in the 40–100 °C range. The reaction was left to proceed for 4 h at a constant stirring speed of 800 rpm. After the desired reaction time, the mixture was cooled to 25 °C and left to separate into two layers; the upper layer consisted of unreacted methanol and the water produced during the esterification process, and the lower layer consisted of methyl esters generated during esterification of FFAs, unreacted triglycerides, and the onyx catalyst (Fig. 1, reaction 1). The lower layer was filtrated to separate the catalyst, and heated at 100 °C to evaporate traces of methanol and water produced during the esterification process. The onyx catalyst was recovered for use in further esterification runs. The study was also performed on the reference CaCO<sub>3</sub>-700 sample. The reactions occurring in this first step are schematically presented in Fig. S-1 (Supplementary Material). The stability and resistance to shattering of the most active catalyst was studied by using it as a catalyst during further consecutive runs without any treatment. The study was performed at the optimal FFAs esterification conditions.

**2.3.2.1. Estimation of acid number and % FFAs esterification.** The acid number  $N_{acid}$  of the fresh WFO and after its FFAs esterification process were estimated according to the ASTM D 664 international standard method (Eq. (2)), as described for the estimation of the % FFAs chemisorption on the catalysts surface. The % conversion of FFAs ( $\%C_{FFAs}$ ) was calculated from the  $N_{acid}$  values determined in Eq. (2), according to the following Eq. (4):

$$\%C_{FFAs} = \frac{Initial\ N_{acid} - N_{acid\ after\ esterification}}{Initial\ N_{acid}} \times 100 \quad (4)$$

where (initial  $N_{acid}$ ) and ( $N_{acid}$  after esterification) are the acid numbers measured before and after the FFAs esterification process respectively.

To verify that the decrease of FFAs measured by the potentiometric method is due to FFAs esterification reaction, generating fatty-acids methyl-esters (FAME) (Fig. 1, reaction 1), and not to FFAs adsorption on the catalysts' surfaces, we proceeded to measure the amounts of FAME which may have been generated, according to the EN 14103 test method, described in the following Section 2.3.5.

### 2.3.3. Transesterification of triglycerides with methanol, catalyzed by calcined onyx powder

After drying under stirring conditions, the mixture composed of esterified FFAs and the unreacted triglycerides was transferred to the stainless-steel reactor. A desired amount (0–12 wt% of initial WFO mass) of Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or CaCO<sub>3</sub>-1100, along with six times the stoichiometric amount of methanol, required for the total conversion of the triglycerides in the mixture, were also incorporated. The amount of required methanol was in accordance with our previous optimization results [31–33]. The reactions occurring in this second step are schematically presented in Fig. S-2 (Supplementary Material).

The triglycerides transesterification experiments were performed at constant temperatures in the 40–100 °C range. The catalyst concentration was varied from 0 to 12 wt% of the initial WFO mass. The reaction was left to run for 1 to 6 h. The stirring speed was fixed at 800 rpm. After the desired time of reaction, the reaction mixture was cooled to room temperature and left to settle overnight to separate into two layers. The upper layer was a mixture of the different fatty acid methyl-esters (FAME, biodiesel). The lower layer was a mixture of methanol, glycerol, and the precipitated catalyst that was recovered for the next transesterification cycle. The obtained biodiesel was washed 3 times with hot water (80 °C) and dried under mild stirring at 120 °C for 2 h to eliminate suspended water microdroplets.

To determine the stability and the disaggregation resistance of the onyx catalysts, the recovered samples were used again for further

triglycerides transesterification cycles. The stability study was conducted at the optimal transesterification conditions determined in the present investigation. The catalyst separated from the previous reaction was used for the next run without any treatment or processing.

### 2.3.4. Analysis of produced biodiesel quality

All the tests were performed in triplicate. The content of the produced FAME (biodiesel) was determined through gas chromatography analysis according to the EN 14103 test method. The FAME content (in wt%) was estimated using Eq. (5):

$$FAME\ (wt\%) = \frac{(\sum A_i - A_S) \cdot C_S \cdot V_S}{A_S \cdot m} \times 100 \quad (5)$$

where  $\sum A_i$  is the total peak area of fatty acid methyl esters,  $A_S$  is the area of the internal standard,  $C_S$  is the concentration of the internal standard,  $V_S$  is the volume of the internal standard, and  $m$  is the weight of the sample. The contents of mono-, di-, and triglycerides, and free, bound, and total glycerin in the produced biodiesel were estimated according to the ASTM D 6584 test method using the EZStart chromatography software provided by Shimadzu Co.

### 2.3.5. Analysis of calcium content

The amounts of calcium content in the reaction media and produced biodiesel were evaluated according to the UOP 391-09 test procedure, using a Shimadzu AA-7000 atomic absorption spectrophotometer. The measurements were performed using a hollow Ca cathode lamp, a deuterium background corrector, and an air-acetylene flame. The quantitative evaluations were performed in the integrated absorbance mode at 422.7 nm. The samples were dissolved in a solution of nitric acid before the analysis.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Composition analysis of WFO

Quantitative estimation of FFAs present in the used WFO was performed through gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) and results are presented in Table S1. As can be seen in Table S1, the total content of the FFAs in the WFO was about 16.39 wt%.

### 3.2. Catalysts characterization

The specific surface area and pore characteristics of the catalysts are summarized in Table 1. As can be seen, both the specific surface area and average pore size in the onyx catalysts increase with the increase of calcination temperature. Estimated specific densities of acid and basic sites in the onyx catalysts are listed in Table 2. As can be noticed, including the Natural-Onyx powder, all the calcined samples present only basic sites. It can also be seen that the Natural-Onyx, Onyx-500, and Onyx-600 samples present similar values of basic-site specific densities. It is worth noting that CaCO<sub>3</sub> reference sample revealed a comparable basic-site specific density value to those of Natural-Onyx, and of the samples calcined at 500 °C and 600 °C ( $\sim 10^{13}$ ). A further increase in the

**Table 1**  
Catalysts specific surface area and texture characterization.

Catalyst	BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	BET estimated pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	BJH pore radius (nm)
Natural-Onyx	0.0019	0.0011	2.10
Onyx-600	0.11	0.0018	3.52
Onyx-700	0.55	0.0058	12.39
Onyx-800	0.66	0.0072	12.39
Onyx-900	2.57	0.0223	1.86
Onyx-1000	2.95	0.0238	1.76
Onyx-1100	2.44	0.0207	1.86

**Table 2**  
Estimated basic-site specific density of catalysts.

Catalyst	Acid site-specific density (sites/g catalyst)	Basic-site specific density (sites/g catalyst)
Natural-Onyx	0	$1.30 \times 10^{13}$
Onyx-500	0	$2.51 \times 10^{13}$
Onyx-600	0	$5.01 \times 10^{13}$
Onyx-700	0	$1.21 \times 10^{20}$
Onyx-800	0	$3.72 \times 10^{20}$
Onyx-900	0	$4.37 \times 10^{20}$
Onyx-1000	0	$5.79 \times 10^{20}$
Onyx-1100	0	$5.90 \times 10^{20}$
CaCO <sub>3</sub>	0	$9.79 \times 10^{13}$
CaCO <sub>3</sub> -700	0	$1.94 \times 10^{20}$
CaCO <sub>3</sub> -1100	0	$4.30 \times 10^{20}$
CaO	0	$3.71 \times 10^{20}$

catalyst calcination temperature increases the basic-site specific density remarkably. The samples calcined at 700–1100 °C presented very high values of the basic-site specific density ( $\sim 10^{20}$ ), comparable to that of CaO.

FTIR spectra of the catalysts recorded at room temperature are presented in Fig. 2. The spectra indicated the presence of CaCO<sub>3</sub> in Natural-Onyx, Onyx-500, Onyx-600, Onyx-700, and Onyx-800. The characteristic absorption IR bands located around 712 cm<sup>-1</sup>, 881 cm<sup>-1</sup>, and the broad IR band appeared in-between 1330 and 1540 cm<sup>-1</sup> with its peak maximum at around 1408 cm<sup>-1</sup> correspond to in-plane bending ( $\nu_4$ ), out-of-plane bending ( $\nu_4$ ), and asymmetric stretching ( $\nu_4$ ) modes of C–O IR bands in the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group of calcite, respectively [34]. The intensity of these bands decreases as the onyx calcination temperature increases. However, the spectra corresponding to the Onyx-900, Onyx-1000, and Onyx-1100 samples did not reveal those absorption IR bands, indicating the absence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> group in their structure. However, the FTIR spectra

of these two samples revealed a sharp absorption peak at around 3640 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the OH<sup>-</sup> stretching vibration mode, suggesting the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>.

Fig. 3 presents the powder XRD patterns of Natural-Onyx and the waste onyx powders calcined at different temperatures. The XRD pattern of Natural-Onyx revealed well-defined diffraction peaks at 27.31, 29.6, 38.49, 41.24, 42.76, 50.29, 52.48, 59.35, 66.02, and 69.07° Bragg angles, which correspond to the (112), (104), (211), (213), (008), (118), (222), (401), (0012), and (410) lattice planes of CaCO<sub>3</sub> in rhombohedral phase (JCPDS no. 01–085-1108). The diffraction peaks appeared around 31.17, 36.25, 43.04, 48.44, 50.29, 56.36, 60.33, 63.33, and 76.81° correspond to the (006), (110), (202), (116), (118), (12–1), (214), (125), and (220) lattice planes of rhombohedral CaCO<sub>3</sub> (JCPDS no. 01–085-1108). Finally, the diffraction peaks appeared around 26.30, 33.20, 37.37, 37.95, 45.92, and 53.08° correspond to the (020), (023), (–311), (–222), (025), and (–315) lattice planes of monoclinic Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (JCPDS no. 00–027-0087). However, the diffraction peaks of Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were not detected in any of the calcined samples, probably due to the thermal decomposition of calcium nitrate at temperatures  $\geq 500$  °C.

The XRD patterns of the Onyx-500 and Onyx-600 samples revealed the diffraction peaks corresponding to hexagonal CaCO<sub>3</sub> and rhombohedral CaCO<sub>3</sub>, suggesting that during calcination at 500 or 600 °C, this calcium compound remained the same as in Natural-Onyx. It can be noted that the diffraction peaks at 2 $\theta$  corresponding to CaO or Ca(OH)<sub>2</sub> were not detected in these catalysts.

On the other hand, the XRD patterns of Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-1100 samples (Fig. 3) revealed that the solids were composed of Ca(OH)<sub>2</sub> and CaO. Both the samples revealed diffraction peaks at 18.08, 28.81, 34.19, 47.12, and 50.77° corresponding to the (001), (100), (101), (102), (110) lattice planes of Ca(OH)<sub>2</sub> (JCPDS no. 00–044-1481) along with diffraction peaks around 32.39, 37.52, 53.99, 64.25, 67.45, and 79.78° corresponding to the (111), (200), (220), (311), (222), (400)

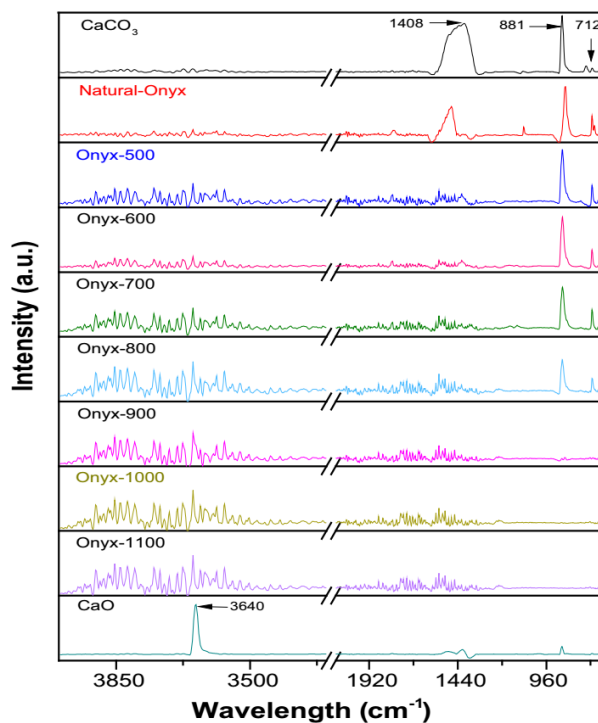


Fig. 2. FTIR spectra of waste onyx samples calcined at different temperatures (600–1100 °C).

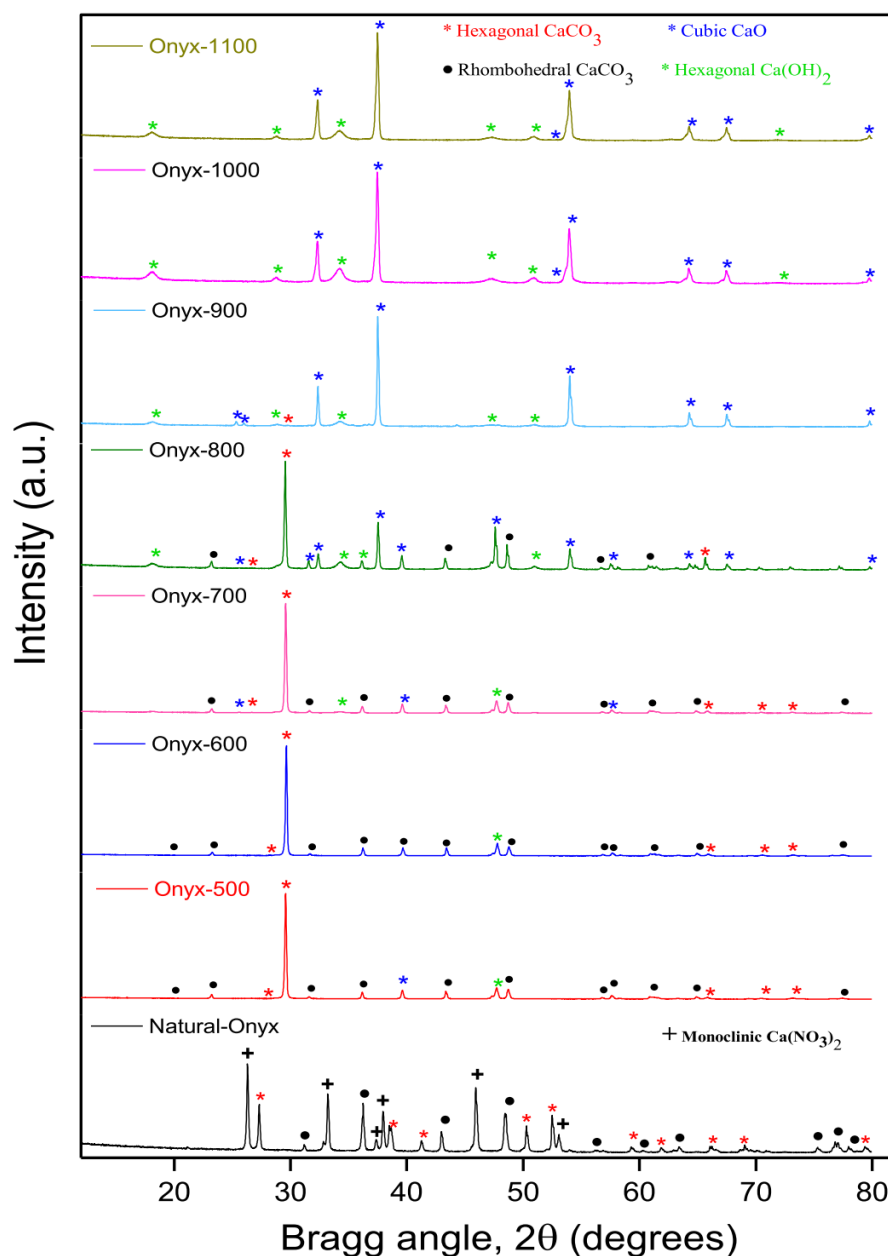


Fig. 3. XRD pattern of onyx powder catalysts annealed at different temperatures.

lattice planes of CaO in cubic phase (JCPDS no. 00-037-1497). None of these catalysts contained CaCO<sub>3</sub>.

As can be seen in Fig. 3, the XRD pattern of the Onyx-700 sample revealed diffraction peaks mainly of CaCO<sub>3</sub>, with some weak peaks of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub>, indicating the formation of these compounds in low quantities due to thermal decomposition of calcite. The formation of CaO pseudomorph nanocrystals on the calcination of calcite at 700–750 °C has been observed by Rodríguez-Navarro et al. [35]. In fact, the high specific basic-site density measured for the catalyst (Table 2) is probably due to the formation of CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> at the surface of

CaCO<sub>3</sub> particles. Finally, the XRD pattern of Onyx-800 catalyst is very similar to that of Onyx-700 catalyst; however, with a higher intensity of the peak signals corresponding to CaO and Ca(OH)<sub>2</sub>. The results indicate that a higher calcination temperature induces a higher degree of conversion of CaCO<sub>3</sub>, the principal component of the waste calcareous-onyx powder. To compare and better visualize the change in intensity of the principal diffraction peaks, XRD patterns of the Natural-Onyx, Onyx-700 and Onyx 1100 samples are plotted in Fig. S-3 with an amplified intensity scale. It is worth noting the presence of Ca(OH)<sub>2</sub> in the catalysts annealed at high temperatures (> 800 °C), which indicates that the

formed CaO is partially hydrated. This result can be explained considering that the catalysts were characterized by XRD 2 weeks after their preparation, thus, hydration may have taken place during this time of contact with the ambient air, as has been reported in previous investigations [36,37].

The elemental surface composition of the catalysts estimated by EDS analysis is reported in Table 3.

The EDS analysis revealed that onyx catalysts' surfaces are composed mainly of calcium, carbon and oxygen, as expected. All the calcareous-onyx catalysts presented traces of Na and Sr due to their natural origin. As can be seen in Table 3, the catalysts contain only a very little quantity of Na and Sr, without any other impurity.

### 3.3. Biodiesel production process

#### 3.3.1. Preliminary study of the onyx catalysts chemisorption behavior

The estimated FFAs contents in WFO at the beginning and after 1 h of contact with the calcareous-onyx catalysts (without CH<sub>3</sub>OH) at 100 °C are provided in Table 4. These values indicate that mixing Natural-Onyx, Onyx-500 or Onyx-600 with WFO resulted in a reduction of % FFA content in the liquid phase. The observed reduction is probably due to FFA molecules chemisorption at the catalyst surface [25–29]. The % chemisorption of FFAs values (%A<sub>FFAs</sub>) reported show low amounts of FFAs chemisorbed at the surface of these catalysts. We must recall that these catalysts contain only CaCO<sub>3</sub>. Therefore, the observed values are quite reasonable, as they contain relatively low surface basic-site specific densities (about 10<sup>13</sup> basic-sites/g cat, Table 2).

Mixing WFO with onyx catalysts calcined at higher temperatures (700–1100 °C), which present higher basic-sites specific densities (about 10<sup>20</sup> basic-sites/g cat, Table 2), resulted in a higher % of reduction of FFAs in the WFO. However, the Onyx-900, Onyx-1000, and Onyx-1100 catalysts generated high quantities of calcium soap. The result was expected as these catalysts are composed mainly of CaO (see the XRD and FTIR results presented in Fig. 2 and Fig. S-3). The Onyx-700 and Onyx-800 catalysts did not generate calcium soap in these adsorption conditions, despite their high basic-site specific densities, as will be discussed later.

On the other hand, as shown in Table 4, mixing Natural-Onyx, Onyx-500 or Onyx-600 with only CH<sub>3</sub>OH resulted in an increase of its pH value. The increase of the pH value of methanol was much higher for the mixtures of CH<sub>3</sub>OH with Onyx-700, Onyx-800, Onyx-1000 and Onyx-1100 due to their higher surface basic-site specific density. The increase in pH value can be explained by considering a decrease in methanol molecules in the liquid phase due to the methanol dissociative chemisorption at the basic sites of the catalyst. The increase in pH value could alternatively be due to a dissolved fraction of the catalyst in methanol, generating dissolved calcium species in the liquid phase after contact.

In order to unveil the real reason for the increase in pH value, we determined the Ca species content in methanol, after the experiment (1 h of contact of the catalyst with methanol at 100 °C). Ca content was measured using atomic absorption spectroscopy, as described in Section 2.3.6. The results are reported for Natural-Onyx, Onyx-700 and Onyx-1100 samples in Table S-2 (Supplementary Material). No Ca species were detected in methanol after 1 h of contact with Natural-Onyx or Onyx-700. The result confirms that methanol is effectively chemisorbed

**Table 3**  
EDS estimated elemental composition of the pristine and air-annealed calcareous-onyx catalysts.

Catalyst	Element (at.%)				
	Ca	C	O	Na	Sr
Natural-Onyx	17.21	19.54	62.91	0.24	0.35
Onyx-700	18.45	15.40	65.57	0.29	0.29
Onyx-1100	21.12	11.31	66.21	0.74	0.62

**Table 4**

% FFAs content in WFO and % chemisorption of FFAs (%A<sub>FFAs</sub>) determined after 1 h contact with onyx catalysts at 100 °C. Final pH values of CH<sub>3</sub>OH determined after 1 h contact with onyx catalysts at 100 °C. Initial FFAs content was 16.39% and initial pH of CH<sub>3</sub>OH was 5.68.

Catalyst	Final % FFAs content	%A <sub>FFAs</sub>	Final pH value of CH <sub>3</sub> OH
Natural-Onyx	15.96	2.62	7.26
Onyx-500	15.23	7.07	7.54
Onyx-600	15.12	7.74	7.67
Onyx-700	9.42	42.52	9.97
Onyx-800	9.55	41.73	10.12
Onyx-900	8.19	50.03	11.12
Onyx-1000	8.15	50.27	11.15
Onyx-1100	8.11	50.51	11.26
CaCO <sub>3</sub>	15.52	5.30	7.39
CaCO <sub>3</sub> -700	9.32	43.13	10.33
CaCO <sub>3</sub> -1100	7.98	51.31	11.30
CaO	8.43	48.56	11.00

at the surface of the catalysts, and the catalysts were not dissolved in methanol. However, the analysis revealed the presence of 2.0 ppm of Ca in methanol, after contact with Onyx-1100, indicating that traces of CaO were dissolved in methanol.

Table 4 summarizes the results of chemisorption behavior of the reference CaCO<sub>3</sub>. It can be observed that natural CaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>-700 and CaCO<sub>3</sub>-1100 presented similar chemisorption behavior to their onyx-catalysts counterparts, which present natural impurities (Sr, Na) as revealed by EDS. The results suggest that the CH<sub>3</sub>OH and FFAs chemisorption behavior of other CaCO<sub>3</sub>-containing materials (limestone, eggshells, marble, etc.) could be like that of calcareous-onyx catalysts, despite the presence or absence of impurities.

#### 3.3.2. First step - FFAs esterification

As the preliminary studies conducted on the natural and calcined onyx catalysts (Table 4) indicated that FFAs or CH<sub>3</sub>OH can be chemisorbed at the basic sites on the surface of the catalysts, we proceeded to investigate the reaction probability of FFAs esterification with methanol, in the presence of both the FFAs and CH<sub>3</sub>OH in the reaction mixture, considering that both can be adsorbed simultaneously, on the surface of the catalysts.

The results of XRD and FTIR characterization of the catalysts revealed that along with the Natural-Onyx, Onyx-500, Onyx-600, Onyx-700 and Onyx-800 catalysts, these are mainly composed of CaCO<sub>3</sub>, which is an active species, capable of chemisorbing FFAs. Therefore, we determined the %-conversion of FFAs evolution as a function of reaction temperature using only these catalysts. For this study, a fixed methanol/WFO mass ratio (12/1 w/w) and a catalyst/WFO mass ratio (1/10 w/w) were used. These reaction conditions were selected on the basis of the optimal values established in our previous investigations [31,32].

Fig. 4 shows that the FFAs conversion percentages are quite low for the Natural-Onyx, Onyx-500 and Onyx-600 catalysts, as well as for reference CaCO<sub>3</sub> in the studied temperature range. It can also be observed that the blank reaction performed without any catalyst led to a low %FFAs esterification evolution with temperature, corresponding to the non-catalyzed FFAs esterification, which is slightly lower compared with that of these catalysts. The low %-conversion of FFAs can be explained by considering the low basic-site specific densities of the catalysts (Table 2) that might have resulted in the low number of available surface sites for the FFAs and CH<sub>3</sub>OH simultaneous chemisorption (Table 4).

In Fig. 4, it can also be seen that CaCO<sub>3</sub> which presented similar basic-site specific density than Natural-Onyx, Onyx-500 and Onyx-600, revealed a %-conversion of FFAs comparable with these calcareous-onyx catalysts. The Onyx-700 catalyst presented a very high activity for the esterification of FFAs with methanol, attaining 90% FFAs conversion at 100 °C. The high activity presented by this catalyst is due to its high basic-site specific density. It is worth indicating that no calcium soap

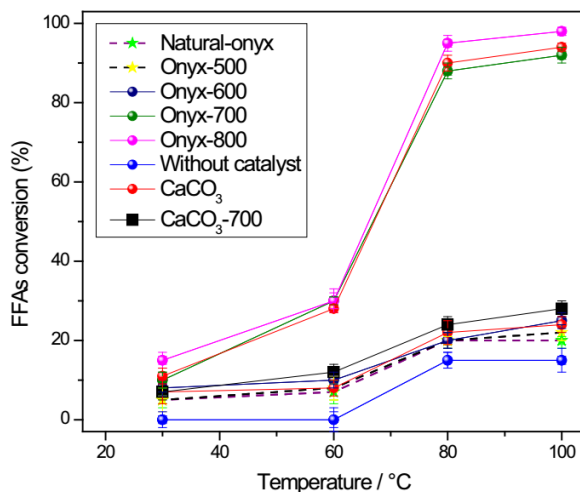


Fig. 4. Effect of temperature on FFAs esterification, catalyzed by Natural-Onyx, Onyx-500, Onyx-600, Onyx 700, and, Onyx 800. Reaction conditions: methanol/WFO molar ratio: 12/1 w/w, 4 h.

formation was detected after the reaction. Powder XRD and FTIR analysis of Onyx-700 revealed the presence of low amounts of CaO, which should have reacted with FFAs, generating low amounts of calcium carboxylates (soap). However, this was not the case. The results could be explained by considering that CaO nanocrystals of calcite pseudomorph might have been formed at the surface of CaCO<sub>3</sub> after calcined at 700 °C [35]. However, as these nanocrystals are embedded in CaCO<sub>3</sub> crystallites, only a very few reaction sites (which are principally located at the edges and corners of CaO nanocrystals) are exposed to react with FFAs. Moreover, a fraction of the available reaction sites on the CaO nanocrystal surface is occupied by methanol adsorbed molecules, which reduces the probability of adsorption of FFAs molecules. While using the Onyx-800 catalyst a FFAs conversion of 98% was attained at 100 °C (Fig. 4), but calcium soap was formed during the reaction. In fact, the formation of calcium soap started even at 60 °C for this catalyst. The formation of calcium soap even at such low reaction temperature is ascribed to the presence of CaO in the catalyst in high concentrations [11,24]. It can be observed (Fig. 4) that natural CaCO<sub>3</sub> and CaCO<sub>3</sub>-700 presented similar FFAs esterification to their onyx-catalysts counterparts.

To evaluate the possible solubilization of the Onyx-700 catalyst in the reaction medium, which might have generated a homogeneously catalyzed FFAs esterification contribution, we performed the following catalyst solubility test. Using the same FFAs esterification conditions, we determined the FFAs %-conversion evolution at 60 °C. At this reaction temperature, a 30% conversion of FFAs was attained. The reactor was then cooled to room temperature, to separate by filtration the catalyst from the liquid reaction mixture, and restarted the reaction conditions with the liquid medium only. The FFAs %-conversion was then measured at 80 and 100 °C. As can be seen in Fig. S-4 (Supplementary Material), the FFAs %-conversion only increased from 30% FFAs conversion at 60 °C to about 45% at 100 °C. This slight increase might be due to the non-catalyzed (without catalyst) FFAs conversion, which evolves with temperature as shown in Fig. S-4. The catalyzed FFAs esterification stopped when Onyx-700 was removed from the reaction medium, indicating that the catalyst was not dissolved in the liquid phase of the reactant mixture. Therefore, there was no homogeneously catalyzed FFAs esterification contribution.

The results obtained from the FFAs esterification with methanol using Onyx-800 catalyst and the preliminary tests of all the catalysts performed earlier, suggest that the Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-

1100 catalysts are not effective for FFAs esterification process as they contain CaO in a high concentration, which reacts with FFAs to produce calcium carboxylates. For this reason, those catalysts were not utilized for the FFAs esterification process. Instead, we utilized the Onyx-700 catalyst which does not produce calcium soap reacting with FFAs in the WFO.

### 3.3.3. Stability tests for the Onyx-700 catalyst

To test the stability of the Onyx-700 catalyst in FFAs esterification process, the reaction was repeated for 7 consecutive times using the as-recovered catalyst without any washing process, under the optimized reaction conditions determined in this investigation e.g. methanol/WFO mass ratio (12/1 w/w), catalyst/WFO mass ratio (1/10 w/w), reaction temperature (100 °C), and reaction time of 4 h. As can be noticed in Table S-3 (Supplementary Material), for the first 5 reaction runs, the FFAs esterification activity of the catalyst decreased slightly. Nevertheless, after the 5th reaction run, the FFAs %-conversion decrease was higher.

To unveil the cause of the decrease in FFAs esterification performance of Onyx-700 with successive reaction runs, after the 7th run the catalyst was recovered by filtration and characterized by its basic-site specific density (as described in Section 2.2) without any treatment. The value measured for the final basic-site specific density of the used Onyx-700 was  $1.07 \times 10^{20}$ , which is slightly lower than that of the fresh Onyx-700 ( $1.21 \times 10^{20}$ ), as shown in Table 2. The basic-site specific density remained almost same, suggesting that the decrease in FFAs esterification activity of Onyx-700 cannot be due to a change in the basic properties of the catalyst.

In Table S-3, it can be observed that after the first run, the 90% FFAs conversion was attained. The 10% FFAs molecules might have remained on CaCO<sub>3</sub> surface sites, and could have been polymerized under these conditions, as was reported by Osman et al. [25] in a study of coating CaCO<sub>3</sub> with stearic acid. The number of occupied CaCO<sub>3</sub> surface sites may have increased during the following reaction runs, thus the polymerized FFAs may also have increased, masking the catalytic surface sites and preventing further adsorption of reactants, while keeping unaltered the basic-site specific density.

To demonstrate that the FFAs conversion values determined using Eq. (4) do not correspond to FFAs chemisorption on the catalyst surface, but to the FFA esterification reaction, which produces fatty-acids methyl-ester, the amounts of fatty-acids methyl-esters generated

during the reaction were measured (Fig. 1, reaction 1). Fig. S-5 (Supplementary Material) shows the FAME percentage evolution measured as a function of the FFAs %-conversion at different esterification temperatures. It can be observed a linear dependence of generated FAME with FFAs %-conversion during the reaction. This result shows that the FFA esterification catalyzed by Onyx-700 takes place effectively.

### 3.3.4. Second step: transesterification of triglycerides catalyzed by Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-1100

Once the FFAs of the WFO are converted to fatty acid methyl-esters, the triglycerides transesterification reaction was performed to produce corresponding fatty acid methyl-esters (Fig. 1, reaction 2) using CaO-rich calcinated waste onyx catalysts. For this purpose, the dried WFO recovered after FFAs esterification catalyzed by Onyx-700 was transferred to the stainless-steel reactor with either Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or reference  $\text{CaCO}_3$ -1100 catalyst. The transesterification reaction conditions were optimized as described below.

First, we examined the evolution of FAME (in wt%) as a function of reaction temperature estimated using Eq. (4). For the study, a fixed methanol/WFO molar ratio of 6/1 and a catalyst/WFO mass ratio (1/10 w/w) were used. These reaction conditions were selected considering the optimal values established in our previous investigations [31,32].

Fig. 5 shows the evolution of FAME (wt%) as a function of reaction temperature for different catalysts. As can be seen, the three catalysts present very similar FAME evolution. The activity of all the three catalysts is high at  $T \geq 70$  °C. It can be observed that reference  $\text{CaCO}_3$ -1100 presented a slightly lower triglycerides transesterification activity behavior than those of Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-1100.

Reaction time affects strongly the FAME evolution rate. A longer reaction time increases the probability that the triglyceride molecules reach the active sites at the catalyst surface. Fig. 6 shows the effect of reaction time on the FAME evolution in the reactions catalyzed by the Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or reference  $\text{CaCO}_3$ -1100 catalyst. It can be seen that under the reaction conditions used (100 °C reaction temperature, methanol/WFO molar ratio 6/1, and catalyst/WFO mass ratio 1/10), the FAME evolution increases with reaction time up to 4 h, reaching to about 96%. After 5 h of reaction, only a slight increase in % FAME was measured.

The effects of catalyst content (wt%) on FAME evolution (wt%) are presented in Fig. 7. The catalyst/WFO mass ratio was varied from 4 to 12%. All the catalysts presented similar behavior under the used (fixed)

reaction conditions (reaction temperature: 100 °C, methanol/WFO molar ratio: 6/1, and reaction time: 4 h). The rate of FAME evolution increased with the increase of catalyst loading. The FAME evolution reached its maximum for about 10 wt% of catalyst loading, which remained almost constant for further increase of the catalyst mass.

The results presented in Figs. 5-7 indicate that Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-1100 present high FAME production yield, and can be used in biodiesel production from WFO after its FFAs esterification catalyzed by Onyx-700.

### 3.3.5. Stability of Onyx-900, Onyx-1000, and Onyx-1100 catalysts

To examine the reusability and operational stability of the prepared Onyx-900, Onyx-1000 and Onyx-1100 catalysts, these were recovered by filtrating the reaction mixtures after the completion of the first transesterification run. Consequently, the recovered catalysts were utilized in the next transesterification runs under the same reaction conditions as of the first run. Fig. 8 shows the FAME evolution performance of the catalysts in the consecutive transesterification runs. As can be noticed, none of these catalysts deactivated significantly until the 5th reaction run. Onyx-900 and Onyx-1000 shattered strongly after the 5th and 6th run, respectively. Onyx-1100 remained highly active for the reaction until the 7th run and was easily separated from the liquid reaction mixture. Reference  $\text{CaCO}_3$ -1100 deactivated during the 1st run and shattered strongly during the 2nd run.

The cause of the decrease in triglycerides transesterification performance of Onyx-1100 with successive reaction runs was investigated in the following way. After the 7th run, the catalyst was recovered by filtration and characterized for its basic-site specific density (as described in Section 2.2) without any treatment. The value estimated for the final basic-site specific density of the used Onyx-1100 was slightly lower ( $4.20 \times 10^{20}$ ) than that of the fresh Onyx-1100 ( $5.90 \times 10^{20}$ , Table 2). This gradual catalyst deactivation cannot be explained by its slight decrease in basic-site specific density. A possible explanation of the decrease in activity of the catalyst could be the gradual catalyst mass loss during the successive triglycerides transesterification runs. The catalyst mass loss could be due, on one hand, to CaO leaching during the reaction under vigorous magnetic stirring, in which catalyst micro-crystallites would be dispersed onto the liquid reaction medium. On the other hand, during the triglycerides transesterification reaction, glycerol is generated as a byproduct (Fig. 1, reaction 2). It has been reported that glycerol can react with CaO generating calcium

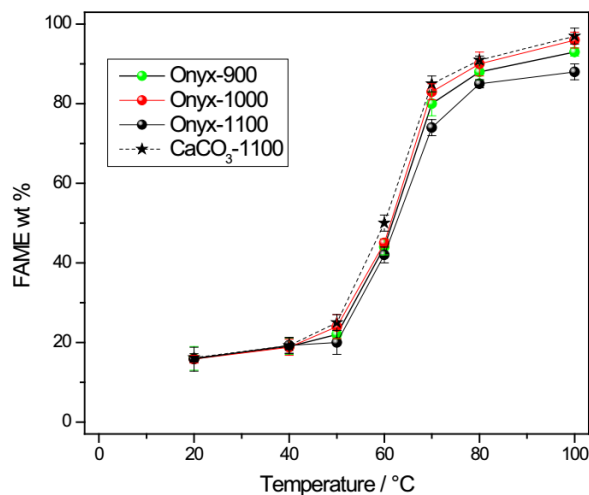
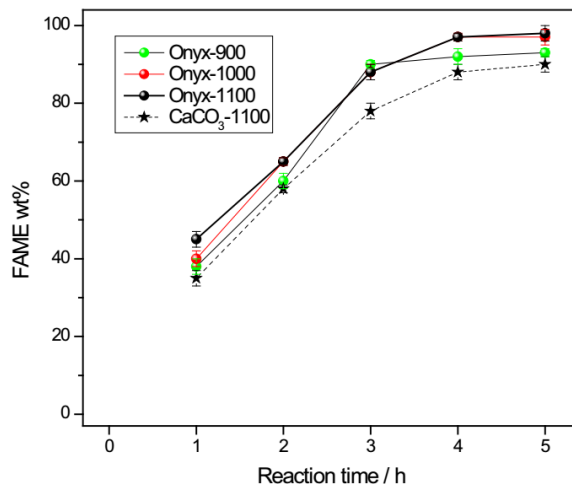
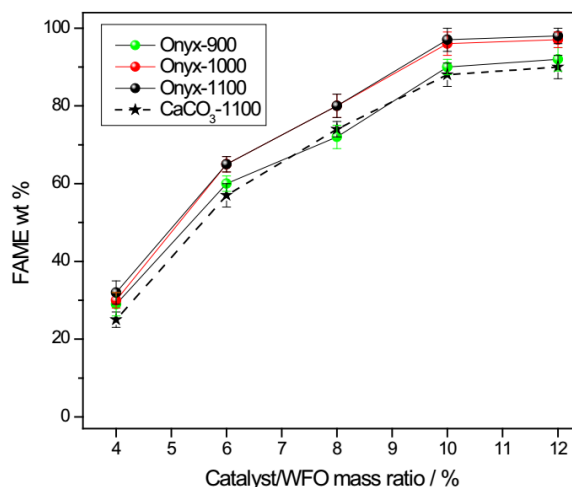


Fig. 5. Effect of temperature on FAME evolution catalyzed by Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or reference  $\text{CaCO}_3$ -1100. Reaction conditions: methanol/WFO molar ratio: 6/1, catalyst/WFO mass ratio: 1/10, reaction time: 4 h.



**Fig. 6.** Effect of reaction time on FAME evolution catalyzed by Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or reference CaCO<sub>3</sub>-1100. Reaction conditions: methanol/WFO molar ratio: 6/1, catalyst/WFO mass ratio: 1/10, reaction temperature: 100 °C.



**Fig. 7.** Effect of catalyst/WFO mass ratio on FAME evolution catalyzed by Onyx-900, Onyx-1000, Onyx-1100 or reference CaCO<sub>3</sub>-1100. Reaction conditions: methanol/WFO molar ratio: 6/1, reaction time: 4 h; reaction temperature: 100 °C.

diglyceride, which is soluble in methanol [38]. Calcium diglyceride would be produced to the detriment of the catalyst, reducing its initial mass, and reducing the triglycerides transesterification reaction to produce FAME.

On the other hand, based on Tables 2 and 4, and Figs. 4-7, it can be concluded that the commercial CaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>-700 and CaCO<sub>3</sub>-1100 catalysts, which are reasonably high purity materials, presented similar FFAs esterification and triglycerides transesterification catalytic behaviors to that of their calcareous-onyx counterparts, which contain impurities such as Na and Sr. The results indicate that other abundant and inexpensive waste materials such as waste seashells and marble, which are mainly composed of CaCO<sub>3</sub>, can be thermally treated to generate useful catalysts, capable of producing biodiesel from WFO, although they probably contain impurities.

### 3.3.6. Efficiency performance

In the optimized conditions of FAME evolution reaction, only about 14 wt% FAME conversion occurred in the reaction performed without any catalyst. This value was considered as the conversion reference (% C<sub>Ref</sub>) to estimate the catalytic efficiency of the onyx catalysts for the transesterification reaction. The catalytic efficiency of the catalysts was calculated using the following Eq. (6):

$$\text{Catalyst efficiency} = \frac{\%C_{\text{Cat}} - \%C_{\text{Ref}}}{100 - \%C_{\text{Ref}}} \quad (6)$$

where %C<sub>Cat</sub> is the triglycerides %-conversion measured for each catalyst. The calculated values of efficiency for the three catalysts are presented in Table S-4 (Supplementary Material). These results indicate that while Onyx-900 and Onyx-1000 resisted only 5 and 6 reaction runs, respectively, due to shattering, Onyx-1100 resisted 7 reaction runs thus presenting a high efficiency for the reaction.

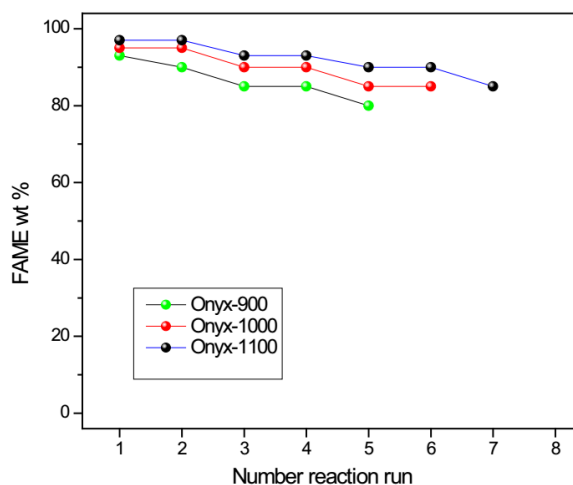


Fig. 8. Evolution of FAME at different runs for the Onyx-900, Onyx-1000 or Onyx-1100 catalysts. Reaction conditions: methanol/WFO molar ratio: 6/1, catalyst/WFO mass ratio: 1/10, reaction time: 4 h; reaction temperature: 100 °C.

### 3.3.7. Biodiesel characterization

The characteristics of the obtained biodiesel and its composition for the 1st and 7th runs are provided in Table 5. The contents of mono, di, and triglycerides, as well as free, bound and total glycerin in the produced biodiesel determined by the ASTM D 6584 test are very low. The (Ca + Na) content in the produced biodiesel is a bit higher than the prescribed range, which might hinder its use as a fuel. However, the (Ca + Na) content, which is mainly Ca, obtained during the 1st and 7th runs, is probably due to CaO leaching from onyx-catalysts. The CaO leached in the reaction medium may homogeneously catalyze the transesterification reaction of triglycerides. Although the Ca content range detected in the produced biodiesel is in-between 15 and 25 ppm, the contribution of homogeneous reaction catalyzed by the leached CaO should indeed be very small. The results are in good agreement with the previous investigations on triglyceride methanolysis using CaO. The

results reported in this investigation showed that the homogeneous contribution arising from CaO leached species can be considered negligible [38].

On the other hand, as discussed in Section 3.3.5, glycerol produced in the transesterification process might have reacted with the catalyst (CaO) surface, producing Ca-diglyceroxide [38], which is soluble in methanol but has not been removed fully during the water-washing process of the produced biodiesel. To verify this assumption, we performed an additional test by mixing the produced biodiesel with methanol (in 2:1 vol/vol) to dissolve the possible remaining Ca-diglyceroxide compound under vigorous magnetic stirring for 10 min at room temperature. The separated biodiesel from the mixture was dried at 120 °C and analyzed by atomic absorption spectroscopy. The (Ca + Na) concentrations determined in the methanol-washed biodiesel produced in the 1st and 7th cycles were reduced to 3 ppm and 5 ppm, respectively. Interestingly, washing of biodiesel with methanol at the same time, resulted in an increase in the ester content to 98.3 wt% and 94.5 wt% for the 1st and 7th run, respectively, as can be observed in Table 5. Therefore, the biodiesel obtained through the process proposed in this work has all the characteristics within the prescribed limits of international standards.

Table 5

Characteristics of the biodiesel obtained from WFO using Onyx-700 for catalyzing FFAs esterification and Onyx-1100 for catalyzing triglyceride transesterification.

Characteristics/properties	Estimated values		Allowed values
	1st run	7th run	
Density at 15 °C	880 kg •m <sup>-3</sup>	885 kg •m <sup>-3</sup>	(860–900) kg •m <sup>-3</sup>
Kinematic viscosity at 40 °C	4.1 mm <sup>2</sup> •s <sup>-1</sup>	4.8 mm <sup>2</sup> •s <sup>-1</sup>	(3.5–5.0) mm <sup>2</sup> •s <sup>-1</sup>
Acid number	0.34 mg KOH•g <sup>-1</sup>	0.34 mg KOH•g <sup>-1</sup>	(0.0–0.5) mg•g <sup>-1</sup>
Ester content	96.2 wt%	85.0 wt%	(96.5–100) wt %
Esters with >4 double bonds	0.0% wt%	0.0% wt%	(0.0–1.0) wt%
Ester content after methanol washing	98.3 wt%	94.5 wt%	(96.5–100) wt %
Esters from linolenic acid	0.01 wt%	0.95 wt%	(0.0–12.0) wt%
Monoglyceride	0.40 wt%	0.74 wt%	(0.0–0.8) wt%
Diglyceride	0.25 wt%	0.25 wt%	(0.0–0.2) wt%
Triglyceride	0.00 wt%	0.25 wt%	(0.0–0.2) wt%
Free glycerin	0.01 wt%	0.01 wt%	(0.0–0.02) wt%
Bound glycerin	0.20 wt%	0.20 wt%	(0.0–0.23) wt%
Total glycerin	0.21 wt%	0.21 wt%	(0.0–0.25) wt%
Ca + Na content	15 mg•kg <sup>-1</sup>	25 mg•kg <sup>-1</sup>	(0.0–5.0) mg•kg <sup>-1</sup>
Ca + Na content after methanol washing	3.0 mg•kg <sup>-1</sup>	5.0 mg•kg <sup>-1</sup>	(0.0–5.0) mg•kg <sup>-1</sup>

The biodiesel obtained by the process proposed in this study meets the demands of the international requirements for its use and commercialization. WFO used as feedstock is a renewable waste, therefore, its use for biodiesel production prevents the additional fossil CO<sub>2</sub> emissions from unavoidable oil seeds cultivation [39]. Calcareous-onyx is an inexpensive and abundant waste, whose thermic process for catalyst preparation could increase the CO<sub>2</sub> emissions and the biofuel carbon footprint, if the electricity used for heating is not obtained by renewable energy generators, such as solar heat concentrators. The characteristics of this biodiesel production process suggest that it can be applied at the industrial level, at low cost and high conversion efficiency, which are the major obstacles that impede industrial production of enzymatic biodiesel [40].

## 4. Conclusions

We have demonstrated the utilization of calcareous-onyx powder, a waste material of architectural and artistic works, as low-cost esterification and transesterification catalyst for producing biodiesel from WFO. The two-steps process adopted for biodiesel production in this

work demonstrated that it is possible to use waste onyx, or other waste materials containing  $\text{CaCO}_3$  for biodiesel production using non-edible oils containing high contents of FFAs. The FFAs esterification and triglycerides transesterification activities of the waste calcareous-onyx catalyst can be tuned by controlling its calcination temperature. The waste calcareous-onyx powder calcined at  $700^\circ\text{C}$  was found to be a very active catalyst for esterification of FFAs in WFO. On the other hand, the waste calcareous-onyx powder calcined at  $1100^\circ\text{C}$  performed as an excellent catalyst for transesterification of triglycerides. The biodiesel production process presented in this work can open up a viable possibility for producing high quality biodiesel from WFO at industrial level in economic way.

### Declaration of Competing Interest

We declare no competing interests.

### Data availability

No data was used for the research described in the article.

### Acknowledgements

The authors acknowledge the Vicerrectoria de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP), BUAP (Project Grant # 2022), Secretaría de Energía (SENER) and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Mexico (Project Grants # 250014 & CB-A1-S-26720) for their financial supports.

### Appendix A. Supplementary data



Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106534>.

### References

- I.B. Banković-Ilić, M.R. Miladinović, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, Application of nano  $\text{CaO}$ -based catalysts in biodiesel synthesis, *R. Sustain. Energy Rev.* 72 (2017) 746–760, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.076>.
- X.X. Yang, Y.T. Wang, Y.T. Yang, E.Z. Feng, J. Luo, F. Zhang, W.J. Yang, G.R. Bao, Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases, *E. Convers. Manage.* 164 (2018) 112–121, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.085>.
- A.I. Osman, M. Hefny, M.I.A. Abdel Maksoud, A.M. Elgarahy, D.W. Rooney, Recent advances in carbon capture storage and utilization technologies: a review, *E. Chem. Lett.* 19 (2021) 797–849, <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01133-3>.
- R.U. Owolabi, A.L. Adejumo, A.F. Aderibigbe, Biodiesel: fuel for the future (a brief review), *Int. J. Energy Eng.* 2 (2012) 223–231, <https://doi.org/10.5923/j.ijee.20120205.06>.
- Y. Liu, P. Zhang, M. Fan, P. Jiang, Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle  $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CaO}$ , *Fuel*. 164 (2016) 314–321, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.008>.
- Z. Wen, X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, E. Dahlquist, Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by li-doped magnesium oxide catalysts, *Appl. Energy* 87 (2010) 743–748, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.09.013>.
- Y.C. Sharma, B. Singh, An ideal feedstock, kusun (Schleichera triguca) for preparation of biodiesel: optimization of parameters, *Fuel*. 89 (2010) 1470–1474, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.013>.
- J. Xue, T.E. Grift, A.C. Hansen, Effect of biodiesel on engine performances and emissions, *R. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1098–1116, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>.
- K. Narasimharao, D.R. Brown, A.F. Lee, A.D. Newman, P.F. Siril, S.J. Tavener, K., Wilson structure–activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production, *J. Catal.* 248 (2007) 226–234, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.02.016>.
- B.M.E. Russbeldt, W.F. Hoelderich, New rare earth oxide catalysts for the transesterification of triglycerides with methanol resulting in biodiesel and pure glycerol, *J. Catal.* 271 (2010) 290–304, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.005>.
- M. López-Granados, A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D.M. Alonso, R. Mariscal, Surface chemical promotion of ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *J. Catal.* 276 (2010) 229–236, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.09.016>.
- B. Smith, H.C. Greenwell, A. Whiting, Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 262–271, <https://doi.org/10.1039/B814123A>.
- A.P. Vyas, J.L. Verma, N. Subrahmanyam, A review on FAME production processes, *Fuel*. 89 (2010) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.014>.
- M.P. Dorado, E. Ballesteros, F.J. López, M. Mittelbach, Optimization of alkali-catalyzed transesterification of brassica Carinata oil for biodiesel production, *Energy Fuel* 18 (2004) 77–83, <https://doi.org/10.1021/ef0340110>.
- R. Foroutan, H. Esmaeili, S.M. Mousavi, S.A. Hashemi, G. Yeganeh, The physical properties of biodiesel-diesel fuel produced via transesterification process from different oil sources, *Quant. Struct. Activity Relation.* 6 (2019) 415–424, <https://doi.org/10.22036/PCR.2019.173224.1600>.
- N. Mansir, S.H. Teo, U. Rashid, M.I. Saiman, Y.P. Tan, G.A. Alsultan, Y.M. Taufiq-Yap, Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review, *R. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 3645–3655, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.098>.
- A. Laca, M. Díaz, Eggshell waste as catalyst: a review, *J. Environ. Manag.* 197 (2017) 351–359, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.088>.
- A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 696–700, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>.
- D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy* 87 (2010) 1083–1095, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- T.A. Degfie, T.T. Mamo, Y.S. Mekonnen, Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) Nano-catalyst, *Sci. Report.* 9 (2019) 18982, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55403-4>.
- T.T. Mamo, Y.S. Mekonnen, Microwave-assisted biodiesel production from microalgae, *scenedesmus* species, using goat bone-made nano-catalyst, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 190 (2020) 1147–1162, <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03149-0>.
- N. Tshizanga, E.F. Aransiola, O. Oyekola, Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash, *S. Afr. J. Chem. Eng.* 23 (2017) 145–156, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.003>.
- P. Verma, M.P. Sharma, Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks, *R. Sustain. Energy Rev.* 62 (2016) 1063–1071, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.
- M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*. 87 (2008) 2798–2806, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>.
- M.A. Osman, U.W. Suter, Surface treatment of calcite with fatty acids; structure and properties of the organic monolayer, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4408–4415, <https://doi.org/10.1021/cm021222u>.
- A.W. Jeon, S. Park, J.H. Bang, S. Chae, K. Song, Non polar surface modification using fatty acids and its effect on calcite from mineral carbonation of desulfurized gypsum, *Coatings* 8 (1) (2017) 43, <https://doi.org/10.3390/coatings8010043>.
- B. Röcker, G. Mäder, F.W. Monrard, M. Jancikova, M. Welker, J. Schoelkopf, S. Yildirim, Evaluation of the potential of modified calcium carbonate as a carrier for unsaturated fatty acids in oxygen scavenging applications, *Materials*. 14 (2021) 500, <https://doi.org/10.3390/ma14175000>.
- J. Kim, A.K. Bea, Y.H. Kim, D.W. Kim, K.Y. Lee, C.M. Lee, Improved suspension stability of calcium carbonate nanoparticles by surface modification with oleic acid and phospholipid, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 20 (2015) 794–799, <https://doi.org/10.1007/s12257-014-0898-3>.
- E. Fekete, B. Pukánsky, A. Toth, I. Bertoti, Surface modification and characterization of particulate mineral filters, *J. Colloid Interface Sci.* 135 (1) (1995) 200–208, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(90\)90300-D](https://doi.org/10.1016/0021-9797(90)90300-D).
- N. Nikulshina, C. Gebald, A. Steinfeld,  $\text{CO}_2$  capture from atmospheric air via consecutive  $\text{CaO}$ -carbonation and  $\text{CaCO}_3$ -calcination cycles in a fluidized-bed solar reactor, *Chem. Eng. J.* 146 (2009) 244–248, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.005>.
- G. Corro, N. Sánchez, U. Pal, F. Bañuelos, Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat, *Waste Manag.* 47 (2016) 105–113, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>.
- G. Corro, U. Pal, N. Tellez, Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using  $\text{ZnO/SiO}_2$  photocatalyst for free fatty acids esterification, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 39–47, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.004>.
- Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.* 89 (1) (2003) 1–16, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3).
- B. Engin, H. Demirtas, M. Eken, Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques, *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 268–277, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.09.013>.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Luque, A.B. Rodriguez-Navarro, M. Ortega-Huertas, Thermal decomposition of calcite: mechanisms of formation and textural evolution of  $\text{CaO}$  nanocrystals, *Am. Mineral.* 94 (2009) 578–593, <https://doi.org/10.2138/am.2009.3021>.
- J. Lanas, J.I. Alvarez, Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions, *Thermochim. Acta* 423 (2004) 1, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.04.016>.
- M. López-Granados, M.D. Zafra-Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F. Cabello-Galisto, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B.* 73 (2007) 317–326, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.12.017>.

- [38] M. López Granados, D. Martín Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: the case of triglycerides methanolysis using CaO, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 265–272, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.02.014>.
- [39] M. Brandao, E. Azzi, R.M.L. Novaes, A. Cowie, The modelling approach determines the carbon footprint of biofuels: the role of LCA in informing decision makers in government and industry, *Clean. Environ. Syst.* 2 (2021), 100027, <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100027>.
- [40] L.P. Christopher, H. Kumar, P. Zambare, Enzymatic biodiesel: challenges and opportunities, *Appl. Energy* 119 (2014) 497–520, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>.

# PATENTE

<b>gob mx</b>	
Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial	
Solicitud de Patente de Invención o de Registro de Modelo de Utilidad o de Registro de Diseño Industrial	
<b>Homoclave del formato</b> IMPI-00-009 Fecha de publicación del formato en el DOF 18 / 11 / 20	<b>Folio y Fecha de Recepción</b> <b>INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL</b> Dirección Divisinal de Patentes OFICINA REGIONAL CENTRO Solicitud Expediente: <b>MX/a/2022/015364</b> Fecha: 13/DIC/2022 Hora: 14:09:50 Folio: <b>MX/E/2022/091116</b> 669151 
<b>Datos generales de la solicitud</b> Marcar con una X solo una opción	
<input checked="" type="radio"/> Solicitud de Patente de Invención <input type="radio"/> PCT	
<input type="radio"/> Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad <input type="radio"/> PCT	
<input type="radio"/> Solicitud de Registro de Diseño Industrial, especifique: <input type="radio"/> Modelo Industrial <input type="radio"/> Dibujo Industrial	
<b>Datos generales del o de los solicitante(s)</b>	
<b>Personas físicas</b> CURP: Nombre(s): Primer apellido: Segundo apellido: Nacionalidad: Teléfono (número, extensión): Correo electrónico: <input type="radio"/> El solicitante es el inventor/diseñador <input type="radio"/> Continúa en anexo	<b>Personas morales</b> RFC: UAP370423PP3 Denominación o razón social: BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE PUEBLA Nacionalidad: MEXICANA Teléfono (número, extensión): MEXICANA Correo electrónico: juridicobuap@hotmail.com <input type="radio"/> Continúa en anexo
<b>Domicilio del o de los solicitante(s)</b> Código postal: 72570 Calle: Avenida san Claudio, Torre de Gestión Académica y Servicios Administrativos, Ciudad Universitaria <small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes Sur, Boulevard Avila Camacho, Calles de Condesa, etc.)</small> Número exterior: 1401 Número interior: PISO 15 Colonia: San Manuel <small>(Por ejemplo: Amigables Juárez, Residencial Hidalgo, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small> Municipio o demarcación territorial: Puebla Entidad Federativa: Puebla País: México	
<b>Datos generales del o de los inventor(es) o diseñador(es)</b> CURP: COHR560804MPLRRR05 Nombre(s): María Griselda Primer apellido: Corro Segundo apellido: Hernández Nacionalidad: Mexicana Teléfono (número, extensión): 222295500 ext. 3058 Correo electrónico: griselda.corro@correo.buap.mx <input checked="" type="radio"/> Continúa en anexo	
 Contacto: Arenal # 550, Pueblo Santa María Tepepan, Xochimilco, C.P. 16020, Ciudad de México. Teléfono: 55-53-34-07-00 en la Ciudad de México y área metropolitana, del interior de la República sin costo para el usuario 800-570-59-90, extensiones 10098, 10030 y 10026. Correo electrónico: dpi@impi.gob.mx	
Creatividad para el Bienestar	
Página 1 de 4	

## Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

## Domicilio del o de los inventor(es) o diseñador(es)

Código postal: 72570	
Calle: <small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes S.u., Boulevard Avila Camacho, Calzada, Corredor, etc.)</small> Instituto de Ciencias, Ciudad Universitaria	
Número exterior: s/n	Número interior:
Colonia: <small>(Por ejemplo: Ampliación Juárez, Residencial Hidalgo, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small> San Manuel	
Municipio o demarcación territorial: Puebla	
Entidad Federativa: Puebla	
País: México	

## Datos generales del o de los apoderado(s)

CURP: POGM621207MPLNMR03	Número del Registro General de Poderes: DDAJ-001010/2022
Nombre(s): Miriam Olga	RFC: POGM6212071W1
Primer apellido: Ponce	Teléfono (número, extensión): 2222295500 Ext 3058
Segundo apellido: Gómez	
Correo electrónico: juridicobuap@hotmail.com	<input type="radio"/> Continúa en anexo

## Domicilio para oír y recibir notificaciones

Código postal: 72570	
Calle: <small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes S.u., Boulevard Avila Camacho, Calzada, Corredor, etc.)</small> Av. San Claudio, Torre de Gestión Académica y Servicios Administrativos, Ciudad Universitaria	
Número exterior: 1401	Número interior: Piso 15
Colonia: <small>(Por ejemplo: Ampliación Juárez, Residencial Hidalgo, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small> San Manuel	
Municipio o demarcación territorial: Puebla	
Entidad Federativa: Puebla	
País: México	

## Datos generales de los autorizados para oír y recibir notificaciones

Nombre(s): Jair Eric	Primer apellido: Vázquez	Segundo apellido: Torres	CURP: VATJ791112HPLZRR03	<input type="radio"/> Continúa en anexo
-------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	---

## Datos de la solicitud

Denominación o título de la Invención, Modelo de Utilidad o Diseño Industrial: PROCESO PARA PRODUCIR BIODIESEL UTILIZANDO ACEITES NO COMESTIBLES Y DESECHOS MINEROS DE ONYX		
Fecha de divulgación previa (DD / MM / AAAA):	/	/

## Divisional de la solicitud

No. Expediente en trámite:	Figura jurídica:
Fecha de presentación (DD / MM / AAAA):	/ /

## PCT

No. de solicitud internacional:	
Fecha de presentación internacional (DD / MM / AAAA):	/ /

## Prioridad o prioridades reclamada(s)

País (Oficina) de origen:	Fecha de presentación (DD/MM/AAAA):	Número de serie:	Código DAS (opcional):
	/ /		
<input type="radio"/> Continúa en anexo			

Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.

  
Nombre y firma del solicitante o su apoderado.



**MÉXICO**  
PRESIDENCIA DE LA REPÚBLICA



Contacto:  
Arenal # 550, Pueblo Santa María Tepepán, Xochimilco, C.P. 16020, Ciudad de México.  
Teléfono: 55-53-34-07-00 en la Ciudad de México y área metropolitana, del interior de la República sin costo para el usuario 800-570-59-90, extensiones 10098, 10030 y 10026.  
Correo electrónico: ope@impi.gob.mx

Creatividad para el Bienestar

Página 2 de 4

Documentos anexos (validación)

- Comprobante de pago. Original.
- Documento que acredita la personalidad del mandatario, en su caso. Original o copia certificada.
- Documento que acredita el carácter del causahabiente o la cesión de derechos. Original o copia certificada.
- Documento(s) comprobatorio(s) de divulgación previa, en su caso. Original o copia certificada.
- Documento(s) de prioridad(es), en su caso. Copia certificada.
- Escrito solicitando el descuento del 50%, cuando corresponda. Original.
- Traducción de los documentos presentados en idioma distinto al español, en su caso. Original.
- Legalización o apostilla de los documentos anexos provenientes del extranjero, en su caso. Original.
- Descripción y reivindicación(es). Dos ejemplares.
- Resumen de la descripción de la invención. Dos ejemplares.
- Dibujo(s), en su caso. Dos ejemplares.
- Constancia de depósito de material biológico. Original o copia simple.
- Listado de secuencias. Medio de almacenamiento de datos.
- Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los solicitantes" / "Datos generales del o de los inventores o diseñadores o creadores", en su caso. Original
- Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los apoderados" / "Autorizados para oír y recibir notificaciones", en su caso. Original.
- Hoja adicional complementaria al punto "División de la solicitud", en su caso. Original.
- Hoja adicional complementaria al punto "Prioridad o prioridades reclamadas", en su caso. Original.

Número total de hojas recibidas \_\_\_\_\_

Términos y condiciones

**Información sobre el tratamiento de datos personales.**

Los datos personales que proporcione al presentar la solicitud y con motivo del trámite de la misma, son recabados por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI) a través de la Dirección Divisonal de Patentes (DDP) con la finalidad de dar trámite a la solicitud, determinar el cumplimiento de los requisitos exigidos por la normatividad nacional e internacional aplicable, contactar al solicitante, su representante y autorizados en relación al trámite; notificar actos y resoluciones que así lo requieran, y en su caso, publicar la solicitud y el Título respectivo, en términos de la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial y demás disposiciones aplicables, para facilitar información al público y el ejercicio de derechos. La DDP no realiza tratamiento de datos que requieran la autorización expresa, de tener lugar el mismo, se recabará consentimiento expreso, que podrá ser revocado mediante solicitud ante la Unidad de Transparencia. El aviso de privacidad integral puede ser consultado en <https://www.gob.mx/impi> o en las instalaciones del IMPI. (Fecha de actualización: 10/05/2018).

Los interesados podrán ejercer sus derechos de acceso y corrección ante la Dirección Divisonal de Patentes, con domicilio en Arenal #550, Pueblo Santa María Tepepan, Xochimilco, C.P. 16020, Ciudad de México. Teléfono: 55-53-34-07-00 en la Ciudad de México y Área Metropolitana, del Interior de la República sin costo para el usuario 800-570-59-90, extensiones 10098, 10030 y 10026. Correo electrónico: [dp@impi.gob.mx](mailto:dp@impi.gob.mx)

**Presentación y notificaciones.**

El horario para la recepción de documentos, atención al público y consulta de expedientes en las distintas oficinas del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, durante los días que éste considere como hábiles, será de las 9:00 a las 16:00 horas.

La solicitud y sus anexos deben presentarse en la Coordinación Departamental de Recepción y Control de Documentos de la Dirección Divisonal de Patentes de este Instituto, con domicilio en Arenal #550, Planta Baja, Pueblo Santa María Tepepan, Xochimilco, C.P. 16020, Ciudad de México. También puede ser presentada en las Delegaciones o Subdelegaciones Federales de la Secretaría de Economía.

La solicitud podrá remitirse por cualquiera de los medios previstos en el artículo 5o. BIS del Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.

Las resoluciones, requerimientos y demás actos del Instituto se notificarán, una vez publicada la solicitud a través de la Gaceta de la Propiedad Industrial, previa a esta publicación las notificaciones se realizarán por correo certificado con acuse de recibo al domicilio que hubiesen señalado los solicitantes para tal efecto.

**Información del trámite.**

Trámite al que corresponde la forma: Solicitud de patente nacional; Solicitud de registro de modelo de utilidad nacional; Solicitud de registro de diseño industrial. Número de Registro Federal de Trámites y Servicios: IMPI-03-001 (A o B), IMPI-03-002 (A o B), IMPI-03-003 (A o B).

**Fundamento jurídico-administrativo.**

Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial.  
Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.  
Acuerdo que establece las reglas para la presentación de solicitudes ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.  
Acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.  
Acuerdo por el que se da a conocer la lista de Instituciones reconocidas por el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial para el depósito de material biológico.  
Acuerdo por el que se establecen los plazos de respuesta a diversos trámites ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.  
Acuerdo por el que se establecen Lineamientos en materia de servicios electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

**Tiempo de respuesta.**

El plazo máximo de primer respuesta es de 3 meses. No aplica la positiva ni la negativa ficta.

**Quejas y denuncias.**

Órgano Interno de Control en el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.  
55-56-24-04-12 o 13 (Directo).  
55-56-24-04-00 (Commutador), extensiones 11231 y 11237. Correo electrónico: [quejanet@impi.gob.mx](mailto:quejanet@impi.gob.mx)  
Centro de Atención de Denuncias Ciudadanas.  
En la Ciudad de México y área metropolitana: 55-2000-2000.  
Del Interior de la República (sin costo): 800-1128-700.  
Sistema Integral de Denuncias Ciudadanas: <https://sidec.funcionpublica.gob.mx>

**Contacto:**

Arenal # 550, Pueblo Santa María Tepepan, Xochimilco, C.P. 16020, Ciudad de México.  
Teléfono: 55-53-34-07-00 en la Ciudad de México y área metropolitana, del Interior de la República sin costo para el usuario 800-570-59-90, extensiones 10098, 10030 y 10026.  
Correo electrónico: [dp@impi.gob.mx](mailto:dp@impi.gob.mx)

Instrucciones de llenado

Esta forma oficial es de distribución gratuita, se autoriza su libre reproducción, siempre que se ajusten al formato oficial y a sus características de impresión.

La solicitud debe llenarse en idioma español, por cualquier medio legible, manteniendo el mismo medio de llenado de inicio a fin, sin tachaduras ni enmendaduras.

La solicitud debe ser presentada por duplicado, impresa a doble cara (anverso y reverso) en una hoja de papel blanco, tamaño oficio, conforme al número de páginas que la integran y firmada autógrafamente en ambos ejemplares.

**Folio y Fecha de recepción.** Para uso exclusivo del IMPI.

**Datos generales de la solicitud.** En el formato de solicitud señale en el círculo correspondiente el tipo de solicitud que desea presentar: solicitud de Patente de Invención, de Registro de Modelo de Utilidad o de Registro de Diseño Industrial (deberá señalar si se trata de un Modelo Industrial o un Dibujo Industrial).

**Datos generales de la solicitud.** En el rubro PCT deberá indicar cuando corresponda.

**Datos generales del o de los solicitante(s).** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos de la(s) persona(s) física(s) o moral(es) que será(n) solicitante(s) de la Patente de Invención, Registro de Modelo de Utilidad o Registro de Diseño Industrial.

En el rubro **Correo Electrónico**, Anote en este recuadro una dirección de correo electrónico.

En el campo **CURP** (Clave Única de Registro de Población), puede requisitarla únicamente si se trata de una persona física nacional.

En caso de que los solicitantes sean 2 o más personas físicas o morales, marque el recuadro Continúa en anexo y requísite la Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los solicitantes" / "Datos generales del o de los inventores o diseñadores o creadores", tantas veces sea necesario.

En el rubro **Personas morales, el RFC** (Registro Federal de Contribuyentes) puede requisitarlo únicamente si se trata de una persona moral nacional.

**Domicilio del o de los solicitante(s).** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del domicilio del solicitante.

**Datos generales del o de los inventor(es) o diseñador(es).** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del o los inventor(es) o diseñador(es) (estos siempre deberán ser personas físicas).

En caso de que los inventores o diseñadores sean 2 o más personas físicas, marque el recuadro Continúa en anexo y requísite la Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los inventores o diseñadores o creadores", tantas veces sea necesario. Tratándose de solicitudes de Registro de Diseño Industrial se deberá hacer referencia a diseñadores.

**Domicilio del o de los inventor(es) o diseñador(es).** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del domicilio del o de los inventor(es) o diseñador(es).

**Datos generales del o de los apoderado(s).** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del o de los apoderado(s).

En caso de que los apoderados sean 2 o más personas físicas, marque el recuadro Continúa en anexo y requísite la Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los apoderados" / "Autorizados para oír y recibir notificaciones", tantas veces sea necesario. El correo electrónico que señale será al que se enviarán los avisos de las notificaciones efectuadas en la Gaceta de la Propiedad Industrial respecto del presente trámite, en caso de no requisitar la casilla el aviso se enviará al señalado en los "datos generales del o de los solicitantes(s)".

**Domicilio para oír y recibir notificaciones.** Este domicilio debe ubicarse dentro del territorio nacional. Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del domicilio para oír y recibir notificaciones, conforme a las instrucciones para el domicilio contenidas en esta forma.

**Datos generales de los autorizados para oír y recibir notificaciones.** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos de los autorizados.

**Datos de la solicitud:** Proporcione la información necesaria.

**Denominación o título de la invención, Modelo de Utilidad o Diseño Industrial.** La denominación o título debe describir claramente la invención o diseño.

**Fecha de divulgación previa.** Si la invención fue divulgada dentro de los doce meses previos a la fecha de presentación de la solicitud, indique la fecha de divulgación y anexe la información comprobatoria que marca el Reglamento de la Ley de la Propiedad Industrial.

**Divisional de la solicitud.** En una solicitud que sea divisional de una solicitud previamente presentada, deberá proporcionar el número de expediente, la figura jurídica y la fecha de presentación de dicha solicitud. En caso de que la solicitud divisional sean 2 o más deberá señalar los datos del punto "Divisional de la solicitud" en escrito libre anexo.

**Prioridad reclamada.** El derecho de reclamar la prioridad sólo tiene lugar si la presente solicitud ha sido previamente presentada en algún país miembro del Convenio de París para la Protección de la Propiedad Industrial, en su caso, deberá proporcionar los siguientes datos:

-País donde se presentó por primera vez la solicitud, fecha y número asignado a la solicitud en dicho país. En caso de que se reclamen 2 o más prioridades, deberá señalar los datos del punto "Prioridad o Prioridades reclamada(s)" en escrito libre anexo.

**El Servicio de Acceso Digital (DAS)** de la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual es un sistema electrónico que permite el intercambio seguro de documentos de prioridad y otros documentos similares entre las oficinas de propiedad intelectual (PI) participantes.

**Nombre y Firma del solicitante o su apoderado.** Anote el nombre completo de la persona que firma la solicitud, en caso de que se trate de una persona moral, indique el nombre de la persona física que está actuando en su representación y firme la solicitud. Si el poder debe ejercerse de forma conjunta por varios apoderados, indique los nombres de todos ellos e incluya su firma.



Hoja adicional complementaria "Datos generales del o de los solicitantes"/  
 "Datos generales del o de los inventores o diseñadores o creadores"  
 (Use esta hoja en caso de que la solicitud sea presentada por dos o más personas físicas o morales)

## Datos generales del solicitante o inventor o diseñador o creador

Datos generales del solicitante  Datos generales del inventor o diseñador o creador

Personas físicas	Personas morales
CURP:	RFC:
Nombre(s): Umapada	Denominación o razón social:
Primer apellido: Pal	
Segundo apellido:	
Nacionalidad: Hindú	Nacionalidad:
Teléfono (número, extensión): 222 2295500 Ext. 3058	Teléfono (número, extensión):

## Domicilio del solicitante o inventor o diseñador o creador

Código postal: 72570	
Calle: Instituto de Física, Ciudad Universitaria <small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes Sur, Boulevard Avila Camacho, Calzada, Corredor, etc.)</small>	
Número exterior: s/n	Número interior:
Colonia: San Manuel <small>(Por ejemplo: Ampliación Juárez, Residencial Hidalgo, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small>	
Municipio o demarcación territorial: Puebla	
Entidad Federativa: Puebla	
País: México	

## Datos generales del solicitante o inventor o diseñador o creador

Datos generales del solicitante  Datos generales del inventor o diseñador o creador

Personas físicas	Personas morales
CURP: CUMJ880708HCSR005	RFC:
Nombre(s): Jorge Alejandro	Denominación o razón social:
Primer apellido: Cruz	
Segundo apellido: Mérida	
Nacionalidad: Mexicana	Nacionalidad:
Teléfono (número, extensión): 222 2295500 Ext. 3058	Teléfono (número, extensión):

## Domicilio del solicitante o inventor o diseñador o creador

Código postal: 72570	
Calle: Instituto de Ciencias, Ciudad Universitaria <small>(Por ejemplo: Avenida Insurgentes Sur, Boulevard Avila Camacho, Calzada, Corredor, etc.)</small>	
Número exterior: s/n	Número interior:
Colonia: San Manuel <small>(Por ejemplo: Ampliación Juárez, Residencial Hidalgo, Fraccionamiento, Sección, etc.)</small>	
Municipio o demarcación territorial: Puebla	
Entidad Federativa: Puebla	
País: México	



Instrucciones de llenado

Esta forma oficial es de distribución gratuita, se autoriza su libre reproducción, siempre que se ajusten al formato oficial y a sus características de impresión.

La información debe llenarse en idioma español, por cualquier medio legible manteniendo el mismo medio de llenado de inicio a fin, sin tachaduras ni enmendaduras.

La hoja adicional complementaria debe ser presentada por duplicado, impresa a doble cara (anverso y reverso) en una hoja de papel blanco, tamaño oficio.

**Datos generales del solicitante o inventor o diseñador o creador.** En la hoja adicional señale en el círculo correspondiente el tipo de datos generales que desea presentar: datos generales del solicitante o datos generales del inventor o diseñador o creador.

**Datos generales del solicitante.** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos de la persona física o moral que será solicitante de la Patente de invención, Registro de Modelo de Utilidad, Registro de Diseño Industrial o Registro de Esquema de Trazado de Circuito Integrado.

En el campo **CURP** (Clave Única de Registro de Población), puede requisitarla únicamente si se trata de una persona física nacional.

En el rubro Personas morales, el **RFC** (Registro Federal de Contribuyentes) puede requisitarlo únicamente si se trata de una persona moral nacional.

**Domicilio del solicitante.** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del domicilio del solicitante.

**Datos generales del inventor o diseñador o creador.** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del inventor o diseñador o creador (este siempre deberá ser persona física).

**Domicilio del inventor o diseñador o creador.** Anote en el recuadro correspondiente los datos completos del domicilio del inventor o diseñador o creador. Podrá requisitar la hoja adicional complementaria tantas veces sea necesaria.

