



**TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO**



Instituto **Tecnológico**[®]
de Aguascalientes

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES

***“SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS A PARTIR DEL OLOTE DE MAÍZ
APLICADOS PARA PRODUCIR BIODIESEL”***

***TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA***

PRESENTA:

I.Q. SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

FELIPE DE JESÚS VILLALOBOS DELGADO

AGUASCALIENTES, AGS., FEBRERO 2025



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE AGUASCALIENTES



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags, 20/febrero/2025
Oficio No. DEPI 099/2025
Asunto: Autorización impresión tesis

C. SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO
PRESENTE

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado para Examen de Grado de Maestría, hacemos **constar** que, habiendo revisado el Trabajo de Tesis desarrollado por Usted, bajo el título: **"Síntesis de catalizadores heterogéneos a partir de olote de maíz aplicados para producir biodiesel"**, hemos dictaminado que éste es de aceptarse, por lo que se autoriza su impresión.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia®



DRA. HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA
PRESIDENTE



DR. FELIPE DE JESÚS VILLALOBOS DELGADO
SECRETARIO



DRA. DIDILIA ILEANA MENDOZA CASTILLO
VOCAL



ccp. Archivo
JFLH/yevo



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. Adolfo López Mateos #1801, Fracc. Bona Gens
C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 910 5002 ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx
tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx





Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Aguascalientes, Ags., **20/febrero/2025**
Asunto: Autorización de uso de derechos

Sebastián Alberto Domínguez Rico, mayor de edad, con domicilio ubicado en Aguascalientes, Ags., en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada "Síntesis de catalizadores heterogéneos a partir de olote de maíz aplicados para producir biodiesel" quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes el cual se registrá por las clausulas siguientes:

PRIMERA – AUTORIZACIÓN: EL AUTOR Y/O TITULAR, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, de la tesis denominada "Síntesis de catalizadores heterogéneos a partir de olote de maíz aplicados para producir biodiesel", a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (www.repositorionacionalcti.mx/).

SEGUNDA – OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** autoriza al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes, a través del Repositorio Institucional del TecNM y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA – TERRITORIO: Los derechos aquí autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA – ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA – EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Por lo tanto, **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.





Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Aguascalientes
División de Estudios de Posgrado e Investigación

SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de EL AUTOR Y/O TITULAR, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.

SÉPTIMA - AUTORÍA: EL AUTOR Y/O TITULAR, declara y ratifica que el material objeto de la presente fue realizada por él o por ella sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

ATENTAMENTE

*Excelencia en Educación Tecnológica.
Ingenio, Cultura y Saber, que conducen a la Excelencia*

Sebastián Alberto Domínguez Rico
AUTOR DE LA TESIS

Vo.Bo.

Hilda Elizabeth Reynel Ávila
DIRECTOR DE LA TESIS

ccp. Archivo



Av. Adolfo López Mateos #1801 Fracc. Bona Gens C.P. 20256 Aguascalientes, Ags. Tel. 449 9105002 Ext. 127
e-mail: jefatura.depi@aguascalientes.tecnm.mx tecnm.mx | www.aguascalientes.tecnm.mx



2024
Felipe Carrillo
PUERTO
GOBIERNO DEL ESTADO DE AGUASCALIENTES

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Aguascalientes, el que suscribe SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de HILDA ELIZABETH REYNEL ÁVILA y cede los derechos del trabajo “SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS A PARTIR DE OLOTE DE MAÍZ APLICADOS PARA PRODUCIR BIODIESEL”, al Tecnológico Nacional de México – Instituto Tecnológico de Aguascalientes para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD Y DE NO PLAGIO

En la Ciudad de Aguascalientes, el que suscribe SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO estudiante de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, adscrito al Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Aguascalientes, manifiesta que se responsabiliza de la autenticidad y originalidad del presente trabajo “SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS A PARTIR DE OLOTE DE MAÍZ APLICADOS PARA PRODUCIR BIODIESEL”, el cual ha sido presentado para la obtención del grado correspondiente.



SEBASTIÁN ALBERTO DOMÍNGUEZ RICO

Resumen

En este estudio se prepararon catalizadores heterogéneos a partir de olote de maíz mediante carbonización hidrotermal (HTC) y modificación química con KOH con el objetivo de evaluar su desempeño en la transesterificación del aceite de cártamo para la producción de FAME (biodiésel). Se empleó un diseño experimental factorial completo 2^3 para analizar los efectos de las condiciones de preparación (tiempo de tratamiento hidrotermal, concentración de KOH y tiempo de impregnación). Los resultados experimentales mostraron que, aunque no hubo efectos significativos estadísticamente, el tiempo de tratamiento hidrotermal y la concentración de KOH influyeron en la conversión de FAME. Los mejores resultados se obtuvieron con un tiempo de tratamiento hidrotermal de 18 h y una concentración de KOH 1 M con un tiempo de impregnación de 6 h, alcanzando una conversión máxima de FAME de 96.31%. La cinética de la reacción de transesterificación siguió un modelo de pseudo-segundo orden con coeficientes de determinación (R^2) de 0.96, constantes de velocidad en el rango de 0.0069-0.0243 L mol⁻¹ min⁻¹ y una energía de activación de 112.14 kJ mol⁻¹, lo que indica que la reacción está controlada químicamente. Se observó que la reacción alcanzó su mayor eficiencia a 60 °C, mostrando un proceso endotérmico, con una disminución de la velocidad de reacción a temperaturas inferiores. La regeneración del catalizador mediante lavado con metanol permitió extender su vida útil, aunque con una pérdida de eficiencia tras cada ciclo de reutilización, pasando de 96.31% de conversión a 40.82% en el cuarto ciclo. Las técnicas de caracterización estructural (FTIR y DRX) confirmaron la presencia de grupos funcionales oxigenados y estructuras cristalinas que favorecen la actividad catalítica del material. Este estudio demuestra la viabilidad de utilizar residuos agrícolas, como el olote de maíz, para desarrollar catalizadores sólidos sostenibles para la producción de biodiésel, con implicaciones positivas tanto en términos de impacto ambiental como económico.

Por: Sebastián Alberto Domínguez Rico.

Dirigido por: Dra. Hilda Elizabeth Reynel Ávila y Dr. Felipe de Jesús Villalobos Delgado.

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción	11
1.1. Antecedentes	11
1.2. Objetivos	14
1.3. Justificación	15
Capítulo 2. Marco teórico	17
2.1. Biodiésel.	17
2.2. Materias Primas para la producción de biodiésel.	18
2.3. Procesos de producción de biodiésel.	19
2.4. Efecto de diferentes parámetros en la reacción de transesterificación que afectan el rendimiento del biodiésel.	25
2.4.1. Efecto de la relación molar alcohol – aceite.	25
2.4.2. Efecto de la temperatura.	26
2.4.3. Efecto del contenido de agua y ácidos grasos libres.	26
2.4.4. Efecto del tiempo.	27
2.4.5. Efecto de la agitación.	27
2.4.6. Efecto del tipo de catalizador.	27
2.5. Tipos de catalizadores usados en la reacción de transesterificación.	28
2.5.1. Catalizadores Homogéneos.	28
2.5.1.1. Catalizadores Básicos Homogéneos.	28
2.5.1.2. Catalizadores Ácidos Homogéneos.	28
2.5.2. Catalizadores Heterogéneos.	29
2.5.2.1. Catalizadores Básicos Heterogéneos.	29
2.5.2.2. Catalizadores Ácidos Heterogéneos.	29
2.5.3. Catalizadores Enzimáticos.	29
2.6. Preparación de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel.	30
Capítulo 3. Metodología	34

3.1. Preparación de carbonizado a partir de olote de maíz mediante carbonización hidrotermal.	34
3.2. Transesterificación de aceite de cártamo empleando los catalizadores heterogéneos derivados del olote de maíz	35
3.3 Análisis estadístico del diseño experimental factorial completo e identificación de las mejores condiciones de preparación de los catalizadores heterogéneos.....	36
3.4 Estudios cinéticos de la transesterificación para la producción de biodiesel.	40
3.5 Regeneración y reutilización de los catalizadores heterogéneos sintetizados a partir del olote de maíz.	41
3.6 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores heterogéneos en cada etapa de la ruta de preparación.	41
Capítulo 4. Resultados	43
4.1. Síntesis de catalizadores heterogéneos y su evaluación en la producción de biodiesel. 43	
4.2. Estudio de la cinética de la reacción de transesterificación empleando el mejor catalizador del diseño experimental.	45
4.3. Estudio de reúso y regeneración empleando el mejor catalizador del diseño experimental.	49
4.4. Caracterización fisicoquímica y análisis estructural de los catalizadores heterogéneos en cada etapa de preparación y utilización.	51
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....	57
5.1. Conclusiones	57
5.2 Recomendaciones.....	58
Capítulo 6. Referencias.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Propiedades del biodiesel según ASTM 6751 y EN 14214 (Abdelrahman & Abo El-Khair, 2025).</i>	18
<i>Tabla 2. Cuadro comparativo de las materias primas de las distintas generaciones de biodiésel (Amdi et al., 2024).</i>	20
<i>Tabla 3. Métodos para la producción de biodiésel: ventajas y desventajas.</i>	22
<i>Tabla 4. Diseño experimental factorial completo 2³ para la preparación de catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel.</i>	34
<i>Tabla 5. Porcentajes de conversión de FAME empleando los catalizadores heterogéneos preparados por carbonización hidrotermal y modificados con KOH.</i>	43
<i>Tabla 6. Análisis estadístico y de varianza del diseño de experimentos para la síntesis de catalizadores heterogéneos usados en la producción de biolubricantes.</i>	44
<i>Tabla 7. Análisis comparativo de la producción de FAME mediante transesterificación con distintos catalizadores obtenidos de biomasa lignocelulósica por HTC.</i>	47
<i>Tabla 8. Valores de constantes de velocidad k_1, k_2 y R^2.</i>	48

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Transesterificación de triglicéridos (Miyuranga et al., 2023)</i>	24
<i>Figura 2. Cinéticas de transesterificación para la formación de FAME y su modelación: (a) 60 °C, (b) 50 °C.</i>	46
<i>Figura 3. Histograma FAME vs. número de ciclos de reuso del mejor catalizador.</i>	50
<i>Figura 4. FTIR de (a) olote, (b) hidrochar, (c) mejor catalizador, (d) peor catalizador y (e) ciclo 0 y (f) ciclo 4.</i>	52
<i>Figura 5. DRX de (a) olote, (b) mejor catalizador, (c) peor catalizador, (d) ciclo 0 y (ciclo4).</i>	

Capítulo 1. Introducción

1.1. Antecedentes

Durante más de dos siglos, los combustibles fósiles han sido la principal fuente para satisfacer las necesidades energéticas a nivel global. Sin embargo, estos recursos son finitos y su agotamiento es una posibilidad cada vez más inminente. Ante esta perspectiva, la búsqueda de fuentes de energía alternativas se ha convertido en una prioridad. Una de estas alternativas es el uso de aceites vegetales, cuya aplicación se remonta a varios siglos atrás (Dhar et al., 2020).

No obstante, los aceites vegetales presentan propiedades intrínsecas que limitan su empleo directo como combustible, tales como su baja volatilidad, alta viscosidad y la reactividad de sus cadenas hidrocarbonadas (Demirbas, 2003). Para superar estas limitaciones, es necesario transformar dichos aceites en biodiésel. El biodiésel se distingue por ser no tóxico, biodegradable y respetuoso con el ambiente, además de generar emisiones más limpias, con menores concentraciones de azufre, monóxido de carbono y material particulado. Estas características lo convierten en una alternativa energética prometedora para sustituir los combustibles convencionales de origen fósil como el diésel (Meka & Asere, 2022).

El biodiésel se produce principalmente mediante reacciones de esterificación o transesterificación, utilizando como materias primas aceites vegetales comestibles y no comestibles, grasas animales y microalgas, logrando la obtención de ésteres alquílicos de ácidos grasos (Demirbas, 2011; Maleki et al., 2013; Yan et al., 2014). Estas reacciones se llevan a cabo en presencia de un catalizador ácido o alcalino y de un alcohol, como el metanol (Liu et al., 2022).

En la producción tradicional de biodiésel, los catalizadores homogéneos como KOH, NaOH, K_2CO_3 , H_3PO_4 y H_2SO_4 son los más utilizados debido a su eficiencia. Sin embargo, presentan importantes desventajas, como su limitada reutilización, la generación de grandes volúmenes de aguas residuales y el riesgo de corrosión en motores (Malekghasemi et al., 2021; Aleman-Ramirez et al., 2022). Estas limitaciones han impulsado el desarrollo de catalizadores heterogéneos, que ofrecen ventajas económicas y ambientales significativas frente a los homogéneos (Vlnieska et al., 2022). En particular, los catalizadores basados en carbono sólido han captado el interés por su efectividad en la transesterificación de aceites vegetales (Aliyu et al., 2024).

La preparación de estos catalizadores a partir de materiales de bajo costo, como residuos industriales y municipales, ha sido objeto de creciente investigación (Awogbemi & Kallon, 2023). La biomasa lignocelulósica destaca entre estos materiales debido a su bajo contenido de cenizas y elevado porcentaje de carbono, lo que facilita su transformación en catalizadores de carbono empleando modificaciones químicas (Tang et al., 2018). Diversos estudios han demostrado el potencial de la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de catalizadores sólidos eficientes, utilizando recursos como bagazo de caña de azúcar (Chin et al., 2012), almidón (Lokman et al., 2016), cáscara de palmiste (Farabi et al., 2019), residuos de mazorcas de maíz (Ibrahim et al., 2020), racimos de frutos (Sisuthog et al., 2022), y macroalgas marinas (Yameen et al., 2023).

A pesar de los avances en las técnicas de preparación de catalizadores, la implementación de métodos sostenibles y escalables sigue representando un desafío significativo. La pirólisis de biomasa, el método predominante, requiere temperaturas entre 350 y 800 °C y un considerable aporte energético, lo que incrementa los costos operativos y de producción (Abdullah et al., 2022; W. Shen et al., 2024). En este contexto, el desarrollo de procesos más sostenibles y eficientes para la obtención de catalizadores sólidos a partir de biomasa representa una oportunidad para avanzar hacia una producción de biodiésel económicamente viable y ambientalmente responsable.

Como alternativa a la pirólisis, la carbonización hidrotermal (HTC por sus siglas en inglés) se presenta como un proceso termoquímico más sostenible para la generación de catalizadores basados en carbono (Liu & Liu, 2020). Este método utiliza agua en condiciones subcríticas, lo que permite operar a temperaturas relativamente bajas (170–240 °C) y presiones moderadas (2–10 MPa) (Luo et al., 2020). Durante el proceso de HTC, tienen lugar diversas reacciones químicas, como deshidratación, condensación, descarboxilación y aromatización, que dan lugar a un sólido conocido como hidrocarbonizado (HC) (Zhang et al., 2022a; Zhang et al., 2022b).

El hidrocarbonizado obtenido a partir de biomasa presenta una estructura carbonosa con una alta proporción de grupos funcionales oxigenados en su superficie, lo que lo distingue del pirocarbonizado derivado de la pirólisis (Naeem et al., 2023). Estas características únicas hacen del hidrocarbonizado un material de gran versatilidad, con aplicaciones potenciales en diversos campos. Entre ellas destacan la captura de dióxido de carbono (CO₂) en actividades agrícolas (Wang et al., 2021), el almacenamiento de energía (Li et al., 2022), la remediación ambiental

mediante la adsorción de metales pesados (Dhaouadi et al., 2021) y su uso como fuente de combustible alternativo en las industrias del cemento y el acero (Zhang et al., 2022a; Zhang et al., 2022b). Además, las propiedades superficiales del HC facilitan la incorporación de especies catalíticas, ampliando aún más su potencial en aplicaciones industriales.

La activación química desempeña un papel fundamental en la intensificación de los sitios activos y el desarrollo de la porosidad del HC, lo que mejora sus propiedades catalíticas. Este proceso consiste en el tratamiento del material carbonoso con agentes químicos, ya sean ácidos (como H_2SO_4 , H_3PO_4 y HClSO_3) o básicos (como KOH , NaOH , CH_3KO , CH_3NaO , y cationes metálicos como Mg^{2+} , Ca^{2+} y Zn^{2+}), los cuales favorecen la funcionalización del carbono y aumentan su actividad catalítica (Zhong & Sels, 2018; Fonseca et al., 2022).

Por lo anterior, en el presente estudio se analizó el efecto de las condiciones del proceso HTC en la preparación de un catalizador derivado de biomasa lignocelulósica con el fin de mejorar sus propiedades para la producción de biodiésel. Como materia prima, se utilizó el olote de maíz, el cual fue transformado en soporte carbonoso mediante HTC. Este soporte se funcionalizó posteriormente con hidróxido de potasio (KOH), reconocido como un agente eficiente para conferir propiedades catalíticas a materiales carbonosos, principalmente en aquellos preparados mediante pirólisis o activación física (Dhawane et al., 2015; Narowska et al., 2019).

Finalmente, los catalizadores obtenidos se emplearon en la transesterificación del aceite de cártamo, evaluando su eficiencia y características en el proceso de obtención de biodiésel. Este enfoque no solo busca mejorar la sostenibilidad del proceso de producción de biodiésel, sino también aportar nuevas alternativas en el desarrollo de catalizadores sólidos derivados de residuos agrícolas.

1.2. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es sintetizar catalizadores heterogéneos a partir del olote del maíz para que se empleen en la producción de biodiésel derivado de aceite de cártamo.

Los objetivos particulares de este estudio son los siguientes:

1. Emplear distintas rutas de síntesis para la obtención de catalizadores heterogéneos a partir del olote del maíz.
2. Evaluar el impacto de las condiciones de síntesis (tratamiento térmico y modificaciones químicas) en el desempeño de los catalizadores y seleccionar por medio de un análisis estadístico la ruta de síntesis más eficiente para la producción de catalizadores, con el fin de determinar el catalizador con la mayor capacidad de conversión en la síntesis de biodiésel.
3. Realizar cinéticas de reacción a diferentes temperaturas y modelar los datos experimentales para obtener parámetros cinéticos y termodinámicos, para identificar los procesos involucrados.
4. Caracterizar mediante diversas técnicas instrumentales y analíticas la biomasa residual precursora, los catalizadores, el biodiésel y el aceite.
5. Evaluar la viabilidad y durabilidad de los catalizadores mediante métodos de regeneración y reutilización.

1.3. Justificación

El biodiésel se presenta como una alternativa viable y sostenible a los combustibles fósiles convencionales, especialmente en el contexto actual de creciente demanda energética y preocupación ambiental. A diferencia del diésel derivado del petróleo, el biodiésel se produce a partir de fuentes renovables como aceites vegetales, grasas animales y biomasa, lo que contribuye a reducir la dependencia de recursos no renovables y a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, su carácter biodegradable y no tóxico lo convierte en una opción menos perjudicial para el medio ambiente. Sin embargo, la producción de biodiésel enfrenta desafíos significativos, particularmente relacionados con el desarrollo de procesos eficientes, económicos y sostenibles.

Aunque se han logrado avances en la utilización de catalizadores homogéneos y heterogéneos para la transesterificación de aceites, los primeros presentan limitaciones críticas, como su difícil reutilización, la generación de residuos líquidos y el riesgo de corrosión. Por su parte, los catalizadores heterogéneos han mostrado potencial para superar estas barreras, pero su desarrollo sigue siendo costoso, y muchas propuestas dependen de materiales de partida no sostenibles o de procesos que requieren altas temperaturas y consumo energético intensivo. Además, aunque se han explorado diversas fuentes de biomasa para la producción de catalizadores, todavía existe una carencia de estudios enfocados en la utilización de residuos agrícolas de bajo costo y alta disponibilidad.

En este contexto, el presente estudio busca contribuir al desarrollo de un proceso sostenible para la producción de biodiésel mediante el diseño y aplicación de catalizadores sólidos derivados de biomasa lignocelulósica, específicamente del olote de maíz. Este enfoque tiene como objetivo aprovechar un residuo agrícola ampliamente disponible para preparar un material catalítico funcionalizado con KOH que sea efectivo en la transesterificación de aceite de cártamo y con menor impacto ambiental.

En este sentido, la incorporación de carbonización hidrotermal (HTC) como método de preparación representa una innovación al operar a temperaturas y presiones moderadas, reduciendo el consumo energético en comparación con la pirólisis convencional.

La principal aportación de este estudio radica en demostrar la viabilidad de un proceso que integra la reutilización de residuos agrícolas con tecnologías más sostenibles para la producción de biodiésel. Los resultados obtenidos contribuirán a cerrar brechas en el conocimiento actual sobre el diseño de catalizadores sólidos más accesibles y ambientalmente responsables. Se espera que este enfoque sienta las bases para investigaciones futuras que optimicen el proceso y amplíen sus aplicaciones, avanzando hacia un modelo energético más sostenible y respetuoso con el medio ambiente.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Biodiésel.

El biodiésel es un biocombustible que se emplea como una alternativa al diésel convencional de origen petroquímico. Se obtiene a partir de fuentes renovables, como aceites vegetales, aceites microbianos, grasas animales, aceites de algas y aceites residuales (Demirbas, 2009; Mittal & Ghosh, 2023). Gracias a su origen biológico, el biodiésel representa una solución sostenible que contribuye a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y las emisiones contaminantes.

Entre sus ventajas, el biodiésel produce emisiones más limpias, reduciendo significativamente los niveles de azufre, monóxido de carbono y material particulado en comparación con el diésel convencional (Meka & Asere, 2022).

Desde el punto de vista químico, el biodiésel está compuesto principalmente por ésteres de ácidos grasos de cadenas lineales (C_{12} - C_{22}), mientras que el diésel fósil es una mezcla de hidrocarburos (C_{12} - C_{25}), incluyendo parafinas, naftenos y compuestos aromáticos, junto con trazas de azufre y nitrógeno. A pesar de sus similitudes, el uso del biodiésel presenta desafíos relacionados con su estabilidad oxidativa, costos de producción y compatibilidad con algunos materiales, lo que requiere una evaluación cuidadosa antes de su implementación (Abbaszaadeh et al., 2012).

El biodiésel puede utilizarse puro (B100) o en mezclas con diésel convencional en diferentes proporciones. Las mezclas se identifican mediante la nomenclatura BXX, donde “XX” indica el porcentaje de biodiésel en la mezcla. Por ejemplo, B5 contiene un 5% de biodiésel y un 95% de diésel fósil, mientras que B20 tiene un 20% de biodiésel. A nivel comercial, las mezclas B5 y B20 son las más comunes, ya que los motores de encendido por compresión no requieren modificaciones significativas para su uso. Además, el biodiésel es miscible con el diésel fósil, lo que facilita su adopción en infraestructuras existentes (Escobar et al., 2009; Yusuf et al., 2011).

Para garantizar su calidad, el biodiésel debe cumplir con los estándares internacionales establecidos por las normativas ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) y EN 14214 (European Standards). Estas regulaciones especifican parámetros críticos como la viscosidad, el contenido de glicerol, la estabilidad oxidativa y la pureza del producto. La Tabla 1 resume las principales especificaciones necesarias para asegurar el cumplimiento de dichas

normativas. Según ASTM, el biodiésel se define como los ésteres alquilados de ácidos grasos de cadena larga derivados de fuentes renovables, como aceites vegetales y residuos grasos.

Tabla 1. Propiedades del biodiesel según ASTM 6751 y EN 14214 (Abdelrahman & Abo El-Khair, 2025).

<i>Propiedades</i>	<i>ASTM 6751</i>		<i>EN 14214</i>	
	<i>Método de prueba</i>	<i>Límites</i>	<i>Método de prueba</i>	<i>Límites</i>
Densidad a 15.5 °C (kg/m ³)	ASTM D-1298	-	EN 12185	860-900
Viscosidad a 40°C (mm ² /s)	ASTM D-445	1.9-6.0	EN 3104	3.5-5.0
Punto de inflamación (°C)	ASTM D-93	≥ 130	EN 3679	≥ 101
Azufre (mg/kg)	ASTM D-5453	<15	EN 20884	<10
Contenido de humedad (mg/kg)	ASTM D-2709	500 máx..	EN 12937	500 máx..
Punto de fluidez (°C)	ASTM D-97	-15-16	-	-
Valor de acidez (mg KOH/g)	ASTM D-664	≤0.50	EN 14104	≤0.50
Valor de cetano	ASTM D-613	≥ 47	EN 5165	≥ 51.0
Punto de nube (°C)	ASTM D-2500	-3 - 12	-	-
Valor calorífico (MJ/kg)	ASTM D-240	35-40	-	-
Estabilidad oxidativa (h a 110 °C)	-	-	EN 14112	> 6 h

2.2. Materias Primas para la producción de biodiésel.

El biodiésel se produce a partir de materiales de origen vegetal y animal que contienen altos niveles de aceites y grasas (Orege et al., 2022). La selección de la materia prima ideal para la producción de este biocombustible representa un desafío significativo, ya que debe equilibrar factores económicos, ambientales y técnicos. Entre los aspectos clave que determinan su viabilidad se encuentran la disponibilidad de tierras cultivables, el consumo energético, la calidad y disponibilidad del agua, y la posible competencia con otros sectores, como el alimentario y el farmacéutico (Rezende et al., 2021). Además, es esencial considerar la calidad de las materias primas, por ejemplo la cantidad de ácidos grasos libres (free fatty acids, FFA), ya que un contenido elevado puede ocasionar problemas durante el proceso de transesterificación, como la formación de jabón, lo que disminuye la eficiencia del proceso (Amdi et al., 2024).

El Consejo Asesor Científico de las Academias Europeas (European Academies Science Advisory Council, EASAC) clasifica el desarrollo del biodiésel en cuatro generaciones, basadas

en el tipo de materia prima utilizada. Este enfoque refleja la evolución del sector hacia una mayor sostenibilidad y menor impacto ambiental. Los principales factores que impulsan esta evolución incluyen la capacidad de producción agrícola, la transición hacia una economía neutra en carbono, el impacto en el suministro de alimentos, el rendimiento energético del biodiésel, la accesibilidad a los insumos y su factibilidad económica (Singh et al., 2020). La Tabla 2 resume las ventajas y desventajas asociadas a cada generación de biodiésel, proporcionando una visión comparativa de su impacto técnico, ambiental y económico.

2.3. Procesos de producción de biodiésel.

La producción de biodiésel involucra una variedad de tecnologías y métodos desarrollados para reducir la viscosidad de los aceites vegetales y grasas animales, asegurando así que el producto final tenga propiedades adecuadas para su uso en motores diésel. Estos métodos han sido evaluados en función de su eficiencia, viabilidad económica y sostenibilidad, con el objetivo de optimizar la calidad del biodiésel.

Entre los procesos más relevantes se encuentran:

- **Uso directo y mezclado.**

Este método consiste en emplear aceites vegetales sin procesar o mezclados con diésel convencional. Aunque es sencillo y de bajo costo, presenta problemas asociados con la alta viscosidad, baja volatilidad y riesgos de solidificación a bajas temperaturas, lo que puede ocasionar depósitos en los motores y desgaste acelerado del combustible (Demirbas, 2009; Abbaszaadeh et al., 2012).

- **Microemulsiones.**

Las microemulsiones combinan aceites vegetales con alcoholes ligeros y tensoactivos, formando mezclas homogéneas que mejoran el flujo y reducen la viscosidad. Sin embargo, tienen limitaciones como estabilidad reducida bajo ciertas condiciones y combustión incompleta, lo que genera residuos y afecta la eficiencia del motor (Malik et al., 2012; Tabatabaei et al., 2019a).

Tabla 2. Cuadro comparativo de las materias primas de las distintas generaciones de biodiésel (Amdi et al., 2024).

<i>Generación</i>	<i>Fuente de lípidos</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Primera	Materiales que se pueden comer, como el aceite vegetal de colza, soya, coco, maíz, palma, oliva, etc.	Hecho de abundantes recursos vegetales	Compite con regiones agrícolas y biodiversas, causa pérdida de hábitat de especies nativas, relacionado con las emisiones de gases de efecto invernadero, aumenta el precio de los alimentos, puede causar escasez de suministro de alimentos, tiene alto costo de producción.
Segunda	Materias primas no comestibles, como aceites de neem, jatrofa, etc.	Respetuoso con el ambiente, hecho de recursos vegetales baratos, costos de producción más bajos, elimina la desigualdad alimentaria, requiere menos área para el cultivo	Disminución en la cantidad de producto útil generado por especies vegetales que no se utilizan para alimentación, compite con hábitats cruciales para la conservación de la biodiversidad, conduce a pérdida de agua del suelo en regiones áridas, libera al aire cantidades significativas de contaminantes, exige cantidades adicionales de alcohol debido a mayor cantidad de FFA.
Tercera	Aceites residuales, microalgas y grasa animal	Menos efecto ambiental, más crecimiento y productividad para la materia prima de microalgas, adaptación a las limitaciones ambientales y viabilidad económica	Para el biodiésel de microalgas: Inversión sustancial, necesidad de sol, problema de producción a mayor escala, la extracción del aceite es un proceso difícil debido las características físicas y químicas de las microalgas. Para aceites usados y grasas animales: Disponibilidad limitada.
Cuarta	Utiliza ingeniería metabólica para mejorar la calidad y la producción de biodiésel a partir de varias sustancias primas	Contenido altamente energético, ilimitado, fácilmente disponible y con costo más bajo, los recursos son accesibles, abundantes y económicos, alto potencial para la producción en masa	Todavía en las primeras etapas de la investigación.

- **Pirólisis (Craqueo térmico).**

Este proceso descompone térmicamente aceites vegetales en ausencia de oxígeno, produciendo biocombustibles con propiedades similares al diésel convencional. Aunque este método reduce

las emisiones y genera combustibles con buen rendimiento, su alto costo y consumo energético representan obstáculos importantes (Maher & Bressler, 2007; Pourkarimi et al., 2019).

- **Esterificación/Transesterificación.**

Considerada el estándar industrial, la esterificación/transesterificación convierte glicéridos de aceites o grasas en ésteres alquílicos (biodiésel) mediante su reacción con alcoholes en presencia de catalizadores. Es un método eficiente y ampliamente utilizado debido a su capacidad para producir biodiésel de alta calidad con menores emisiones (Demirbas, 2009).

- **Métodos avanzados de transesterificación.**

- Asistida por microondas: Este enfoque acelera las reacciones químicas, reduce el consumo energético y aumenta la pureza del biodiésel, aunque su implementación a escala industrial sigue siendo limitada por cuestiones de seguridad y costos (Lin & Chen, 2017).
- Asistida por ultrasonido: Mejora el mezclado de aceite y alcohol, aumentando la eficiencia de la reacción y reduciendo el tiempo necesario para producir biodiésel. Sin embargo, genera aguas residuales que incrementan los costos de purificación (Korkut & Bayramoglu, 2018).
- In situ: Elimina la necesidad de extraer aceite previamente, pero no es rentable para producción a gran escala (Taherkhani & Sadrameli, 2018).

- **Otras tecnologías emergentes.**

- Condiciones supercríticas: Permite producir biodiésel de alta pureza sin catalizadores, pero requiere condiciones extremas de temperatura y presión, lo que aumenta los costos (Aboelazayem et al., 2018).
- Destilación reactiva: Adecuada para materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres, reduce los costos operativos y el consumo de metanol, pero depende de catalizadores específicos (Prasertsit et al., 2013).
- Tecnología de membranas: Facilita la separación del biodiésel y genera menos residuos, aunque el ensuciamiento y el costo de las membranas son desafíos importantes (Bello Yaya et al., 2023).

La Tabla 3 presenta un resumen comparativo de estos métodos, destacando sus ventajas, desventajas y aplicaciones específicas. Esta información permite evaluar la viabilidad de cada tecnología en función de las necesidades de la industria y las condiciones de producción.

Tabla 3. Métodos para la producción de biodiésel: ventajas y desventajas.

<i>Métodos</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Referencias</i>
Uso directo o mezclado	- Sencillo de implementar. - Costos bajos de inversión y producción. - Contenido calórico similar al diésel (80%).	- Alta viscosidad y baja volatilidad. - Riesgo de solidificación a bajas temperaturas. - Formación de depósitos en motores y desgaste acelerado.	Demirbas (2009), Abbaszaadeh et al. (2012), Abdelrahman & El-Khair (2025).
Microemulsiones	- Baja viscosidad, mejora el flujo. - No produce subproductos. - Fluidez ideal en temperaturas bajas.	- Combustión incompleta. - Menor contenido energético. - Depósitos de carbono en inyectores y afectación por condiciones ambientales.	Malik et al. (2012), Tabatabaei et al. (2019).
Pirólisis (Craqueo térmico)	- Propiedades similares al diésel convencional. - Menores emisiones. - Ideal para climas fríos.	- Altos costos de operación y equipamiento. - Menor índice de cetano. - Complejidad en la separación de productos.	Maher & Bressler (2007), Pourkarimi et al. (2019).
Transesterificación	- Alta eficiencia. - Menores emisiones. - Ampliamente utilizada a nivel industrial.	- Procesos de purificación pueden generar costos adicionales.	Selim et al. (2003), Demirbas (2009), Aghbashlo et al. (2018), (Tabatabaei et al., 2019).
Transesterificación asistida por microondas	- Tiempo de reacción corto. - Alto rendimiento y pureza. - Menor consumo energético.	- Limitada a pequeñas escalas. - Requiere catalizadores específicos. - Alto costo inicial y riesgos de seguridad.	Lin & Chen (2017), Singh et al. (2024).
Transesterificación asistida por ultrasonido	- Menor tiempo de reacción. - Mejor conversión. - Simplificación en la purificación.	- Gran cantidad de catalizador requerido. - Generación de aguas residuales. - Aumento en costos de purificación.	Korkut & Bayramoglu (2018), Singh et al. (2024).
Transesterificación in situ	- Elimina el proceso de extracción de aceite el cual es muy costoso. - Se puede usar para cualquier tipo de semillas oleaginosas.	- No es rentable a escala industrial. - Se necesita una gran cantidad de alcohol.	Taherkhani & Sadrameli (2018).

Tabla 3 (continuación). Métodos para la producción de biodiésel: ventajas y desventajas.

<i>Métodos</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>	<i>Referencias</i>
Condiciones supercríticas	- No requiere catalizador. - Producción continua y gran escala. - Alta calidad del biodiésel. - Adecuada para materias primas con alto contenido de ácidos grasos libres. - Reducción de costos operativos.	- Elevados costos energéticos y de equipamiento. - Operación bajo condiciones extremas de presión y temperatura.	Aboelazayem et al. (2018), Singh et al. (2024).
Destilación reactiva	- Dependencia de catalizadores. - Aplicable solo en materias primas con diferencias en puntos de ebullición o presión de vapor.		Prasertsit et al. (2013), Singh et al. (2024).20/02/2025 22:58:00
Tecnología de membranas	- Separación eficiente del biodiésel. - Menores residuos. - Respetuosa con el medio ambiente.	- Problemas de ensuciamiento. - Elevados costos iniciales de las membranas. - Posible contaminación afecta el rendimiento.	Bello et al. (2023), Singh et al. (2024).

La transesterificación se considera una de las técnicas más eficaces debido a su simplicidad y su favorable relación costo-beneficio en comparación con otros métodos. Este procedimiento permite la producción eficiente de biodiésel al reducir la viscosidad del aceite y aumentar el número de cetano, lo que resulta en una mayor eficiencia de combustión y una producción más sostenible y respetuosa con el ambiente (Leung et al., 2010; Fazal et al., 2011). Durante el proceso, los glicéridos presentes en las grasas animales y vegetales se transforman en ésteres alquílicos de ácidos grasos (FAAE, por sus siglas en inglés) al reaccionar con un alcohol, generalmente en presencia de un catalizador ácido o básico (Hossain, 2019). Un mol de triglicérido reacciona con tres moles de alcohol, generando tres moles de FAAE (biodiésel) y un mol de glicerol como subproducto (Barnwal & Sharma, 2005), ver Figura 1.

Este proceso se lleva a cabo en tres etapas: en primer lugar, los triglicéridos se convierten en diglicéridos; luego, éstos se transforman en monoglicéridos; y finalmente, se producen glicerol y biodiésel, con la formación de una molécula de éster metílico en cada paso (Miyuranga et al., 2023). El biodiésel obtenido se separa en la parte superior del medio de reacción, mientras que el

glicerol se acumula en el fondo, donde se puede aprovechar como subproducto en sectores como la industria cosmética o para la generación de energía térmica (Leung et al., 2010).

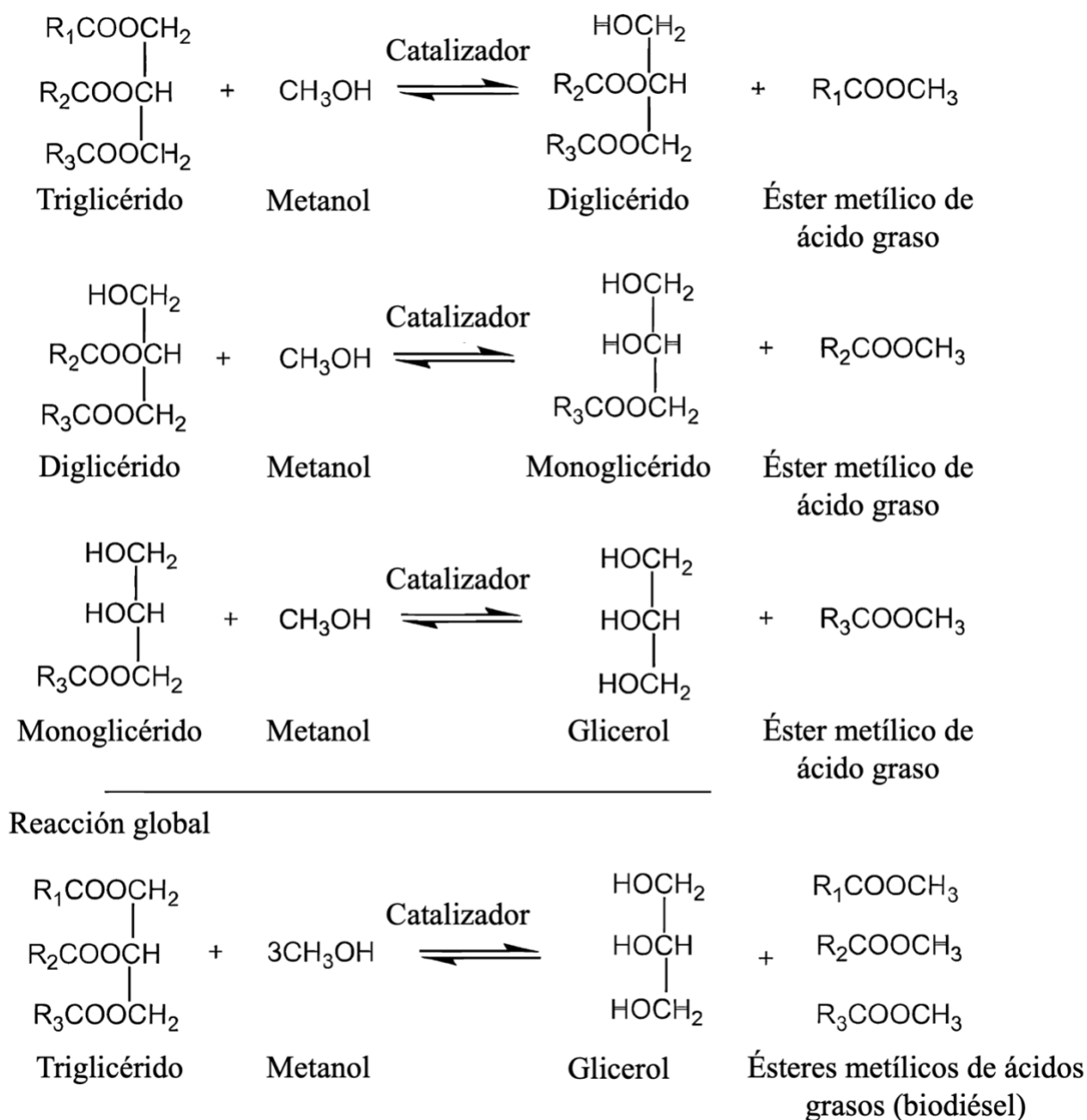


Figura 1. Transesterificación de triglicéridos (Miyuranga et al., 2023)

Para favorecer la formación de los ésteres alquílicos, se emplea un exceso de alcohol, lo que desplaza el equilibrio hacia los productos (Marchetti et al., 2007; Demirbas, 2009; Zabeti et al., 2009). Aunque se pueden utilizar diversos alcoholes, como metanol, etanol, propanol y butanol, los más comunes son el metanol y el etanol, debido a su accesibilidad económica y sus propiedades químicas favorables (Balat & Balat, 2010; Shahid & Jamal, 2011).

El metanol es especialmente preferido debido a su alta polaridad y cadena corta, mientras que el etanol, además de ser menos tóxico, mejora el número de cetano del biodiésel producido. Dependiendo del alcohol utilizado, los procesos se denominan metanólisis y etanólisis, resultando en productos conocidos como FAME (éster metílico de ácidos grasos) y FAEE (éster etílico de ácidos grasos), respectivamente (Altamirano et al., 2016; Verma & Sharma, 2016).

2.4. Efecto de diferentes parámetros en la reacción de transesterificación que afectan el rendimiento del biodiésel.

La reacción de transesterificación está influenciada por diversos parámetros operativos fundamentales, como la relación molar entre alcohol y aceite, el tipo y concentración del catalizador, la temperatura de reacción, el contenido de agua y ácidos grasos libres, el tiempo de reacción y la intensidad de agitación (Mata et al., 2010; Verma & Sharma, 2016). Para lograr un rendimiento óptimo de biodiésel, es crucial optimizar estos factores. En este contexto, la optimización hace referencia al ajuste experimental de estos parámetros, en lugar de un proceso de optimización matemática. Esto implica probar sistemáticamente diferentes condiciones para identificar la combinación más efectiva que maximice la producción de biodiésel. La reacción de transesterificación es profundamente afectada por las variables descritas a continuación, y comprender su impacto mediante experimentación es esencial para mejorar el rendimiento y la eficiencia (Balat & Balat, 2010; Singh et al., 2024; Abdelrahman & El-Khair, 2025).

2.4.1. Efecto de la relación molar alcohol – aceite.

La proporción molar entre alcohol y aceite es una de las variables más críticas que afecta la conversión a ésteres metílicos de ácidos grasos. Aunque la relación estequiométrica de metanol a triglicérido para la transesterificación es 3:1, frecuentemente se emplean relaciones molares más altas para mejorar la solubilidad y aumentar la interacción entre el triglicérido y el alcohol (Maneerung et al., 2016). Un aumento en la relación molar acelera la reacción, permitiendo alcanzar una mayor conversión en menor tiempo (Nautiyal et al., 2014). Generalmente, relaciones

de 6:1 o superiores resultan en rendimientos máximos (más del 90% en peso) (Jain & Sharma, 2010). Sin embargo, relaciones menores requieren tiempos de reacción más largos, mientras que relaciones excesivas dificultan la separación del glicerol, afectando la recuperación del biodiésel. Además, la relación molar óptima depende del tipo y calidad de la materia lipídica utilizada (Singh et al., 2024).

Por otro lado, el rendimiento máximo solo se alcanza con una cantidad específica de alcohol. Además, el tipo de catalizador empleado influye en la proporción molar óptima (Mathew et al., 2021). Como se mencionó, aunque existen varios tipos de alcoholes viables, como etanol, butanol o propanol, el metanol es el más utilizado debido a su menor costo y facilidad de reciclaje, ya que no forma azeótropos con el agua (Maneerung et al., 2016; Rehan et al., 2018).

2.4.2. Efecto de la temperatura.

La temperatura es un parámetro determinante en la producción de biodiésel, ya que afecta la velocidad y la eficiencia de la reacción. Un aumento moderado en la temperatura disminuye la viscosidad del aceite y mejora la miscibilidad del alcohol con la fase oleosa, acelerando el proceso (Abdelrahman & El-Khair, 2025). Sin embargo, temperaturas superiores al rango óptimo (generalmente entre 50 y 60 °C) pueden causar problemas como la saponificación de triglicéridos y la evaporación del metanol, lo que reduce el rendimiento (Singh et al., 2024; Abdelrahman & El-Khair, 2025).

El rango de temperatura ideal varía según el tipo de catalizador: los catalizadores básicos y ácidos funcionan mejor entre 50 y 60 °C, mientras que las enzimas requieren temperaturas más bajas, de 30 a 50 °C (Salam et al., 2016). Mantener la temperatura por debajo del punto de ebullición del metanol (65 °C) es esencial para evitar pérdidas por evaporación y garantizar la máxima conversión (Niu et al., 2020).

2.4.3. Efecto del contenido de agua y ácidos grasos libres.

El contenido de agua y los ácidos grasos libres (FFA) tienen un impacto significativo en la transesterificación. Es fundamental que los materiales y aceites utilizados tengan un contenido de agua bajo y un valor de FFA inferior al 1% (Demirbas, 2009). La presencia de agua y FFA elevados puede generar la formación de jabones y espumas, dificultando la reacción y complicando la

separación del glicerol y la purificación del biodiésel (Ghadge & Raheman, 2005). Por lo tanto, controlar estos parámetros es clave para un proceso eficiente.

2.4.4. Efecto del tiempo.

El tiempo de reacción influye directamente en la conversión de triglicéridos a ésteres. Inicialmente, la reacción avanza lentamente debido al inicio del mezclado de alcohol y aceite, pero se acelera conforme éste progresa. El tiempo óptimo para alcanzar la máxima conversión varía en función de otras condiciones de operación. Sin embargo, extender el tiempo más allá de este punto óptimo puede reducir el rendimiento debido a la reversibilidad de la reacción y la formación de subproductos como jabones (Abdelrahman & El-Khair, 2025). Cabe mencionar que, los catalizadores básicos alcanzan tasas de reacción mucho más rápidas que los ácidos, lo que los hace preferidos en aplicaciones industriales (Salam et al., 2016).

2.4.5. Efecto de la agitación.

La agitación es crucial para asegurar un contacto adecuado entre los reactivos y acelerar la reacción. Una agitación óptima asegura una mezcla homogénea, maximizando el rendimiento del biodiésel. Sin embargo, velocidades de agitación excesivas pueden generar jabones, dificultando la separación del biodiésel, mientras que velocidades bajas resultan en una menor eficiencia (Badday et al., 2012). Optimizar este parámetro es esencial para obtener un equilibrio entre el rendimiento y la calidad del producto final (Mathew et al., 2021).

2.4.6. Efecto del tipo de catalizador.

La transesterificación puede llevarse a cabo con o sin catalizador, sin embargo, la incompatibilidad entre triglicéridos y alcohol limita su mezcla y ralentiza la reacción debido a un contacto superficial insuficiente. La introducción de catalizadores permite reducir la energía de activación incrementando la velocidad de reacción y el rendimiento de biodiésel (Dwivedi et al., 2019; Rawat et al., 2019). En ausencia de catalizadores, la reacción es demasiado lenta para producir rendimientos significativos (Abdelrahman & El-Khair, 2025).

Los catalizadores se dividen en homogéneos, heterogéneos, y enzimáticos, cuyas propiedades fisicoquímicas son clave para optimizar el costo y el desempeño del proceso (Shan et al., 2018; Akubude et al., 2019). Específicamente, los catalizadores homogéneos y heterogéneos pueden clasificarse en ácidos y básicos (Borges et al., 2014; Moazeni et al., 2019).

El tipo de catalizador influye en la eficiencia del proceso. En los sistemas homogéneos, el catalizador está en la misma fase que los reactivos, mientras que en los heterogéneos, el catalizador está en una fase distinta, como sólido o líquido inmiscible (Helwani et al., 2009; Zabeti et al., 2009). Los catalizadores deben ser económicos, estables, reutilizables y activos a bajas temperaturas para facilitar la producción a gran escala, además de ser capaces de catalizar reacciones de esterificación y transesterificación en el caso de aceites residuales (Tan et al., 2009; Changmai et al., 2020). Su selección depende de factores como el tipo de aceite, el contenido de ácidos grasos libres (FFA), las condiciones operativas y la disponibilidad (Tacias-Pascacio et al., 2019).

2.5. Tipos de catalizadores usados en la reacción de transesterificación.

2.5.1. Catalizadores Homogéneos.

Los catalizadores homogéneos, generalmente en forma líquida, son utilizados en la producción convencional de biodiésel. Los ácidos y bases son comúnmente utilizados debido a su eficiencia y costo-efectividad.

2.5.1.1. Catalizadores Básicos Homogéneos.

Los hidróxidos y alcóxidos de metales alcalinos, así como los carbonatos de sodio y potasio, son frecuentemente usados en la transesterificación debido a su efectividad en la rápida conversión de ésteres metílicos, su bajo costo y su capacidad para operar en condiciones moderadas. Estos catalizadores son ampliamente disponibles y cuentan con ventajas significativas sobre los catalizadores ácidos en los procesos de biodiésel (Meher et al., 2006; Xie & Wan, 2018; Sangeetha & Baskar, 2024).

2.5.1.2. Catalizadores Ácidos Homogéneos.

Aunque se usan con menor frecuencia debido a sus tasas de reacción más lentas, los catalizadores ácidos como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido clorhídrico (HCl) son empleados cuando hay ácidos grasos libres. Estos ácidos son menos sensibles al contenido de humedad, pero generan un alto volumen de residuos y representan riesgos de corrosión (Loures et al., 2018; Maleki et al., 2022).

2.5.2. Catalizadores Heterogéneos.

Los catalizadores heterogéneos, han ganado interés en la producción de biodiésel debido a su reutilización, facilidad de separación y mayor pureza. Estos catalizadores no requieren neutralización ni lavado, lo que los hace menos corrosivos y generan menos aguas residuales (Foroutan et al., 2020; Naeem et al., 2021). Los catalizadores sólidos también producen mayores rendimientos de biodiésel y glicerina, superando los problemas de separación de productos y corrosión del reactor (Mardhiah et al., 2017; Tran et al., 2017).

2.5.2.1. Catalizadores Básicos Heterogéneos.

Las bases de Lewis fuertes con alta basicidad, como la hidrotalcita, las sales metálicas y los óxidos alcalinos, son comúnmente utilizadas en la transesterificación catalizada por álcalis. Estos catalizadores ofrecen un mejor rendimiento debido a los sitios activos adicionales, lo que favorece la adsorción y descomposición del metanol, mejorando los rendimientos de biodiésel (Al-Muhtaseb et al., 2022; Li et al., 2022; Porcel et al., 2023). La basicidad de estos catalizadores puede mejorarse aún más mediante la adición de elementos como sodio (Na), calcio (Ca) y magnesio (Mg), o mediante un proceso de calcinación a temperaturas más altas (Amesho et al., 2022; Wang et al., 2022).

2.5.2.2. Catalizadores Ácidos Heterogéneos.

Los catalizadores ácidos sólidos, como la zirconia sulfatada, las zeolitas y el dióxido de titanio (TiO_2), ofrecen una alternativa efectiva a los ácidos líquidos en la transesterificación. Estos catalizadores no son sensibles a los niveles de FFA y permiten que la esterificación y la transesterificación ocurran simultáneamente. Además, facilitan la recuperación del catalizador, reducen los problemas de corrosión y eliminan la necesidad de un proceso extenso de purificación del biodiésel (Jitputti et al., 2006; Patil & Deng, 2009; Mohiddin et al., 2021).

2.5.3. Catalizadores Enzimáticos.

Los catalizadores enzimáticos (biocatalizadores), especialmente las lipasas, se están utilizando cada vez más para la transesterificación, particularmente para materias primas con alto contenido de FFA. Producidas por microorganismos mediante fermentación, las lipasas ofrecen ventajas significativas sobre los catalizadores químicos tradicionales, aunque aún no se han desarrollado a nivel comercial para su uso en gran escala (Semwal et al., 2011; Yan et al., 2014).

2.6. Preparación de catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel.

En la búsqueda de alternativas sostenibles, los catalizadores heterogéneos derivados de biomasa han cobrado relevancia debido a su bajo costo, biodegradabilidad y menor impacto ambiental. Estos “catalizadores verdes” se obtienen principalmente de biomasa y residuos sólidos, y destacan por ser no corrosivos, no tóxicos y por eliminar la generación de aguas residuales (Boro et al., 2011; Konwar et al., 2014). Un tipo destacado de estos catalizadores son los basados en biocarbonizado, un material producido mediante la carbonización incompleta de productos naturales.

Los materiales basados en carbono se consideran soportes ideales debido a su bajo costo, alta área superficial y estabilidad térmica. Además, pueden ser funcionalizados mediante la adición de ácidos y bases, o ser utilizados como soporte para óxidos metálicos de tierras alcalinas, haciendo que su preparación sea flexible y adaptable a diversas aplicaciones (Jayakumar et al., 2023). Su carácter ecológico y biodegradable los convierte en una opción atractiva, especialmente porque pueden obtenerse directamente de biomasa residual, lo que reduce aún más el impacto ambiental del proceso de producción de biodiésel (Hara, 2009; Konwar et al., 2014; Liu et al., 2015; Shan et al., 2018; Tang et al., 2018).

Dentro de los recursos utilizados para la síntesis de estos catalizadores, se han investigado materiales de bajo costo, como ceniza de palma (Chin et al., 2009), arroz (Dai et al., 2016), nuez de karité (Dejean et al., 2017), cáscaras de plátano (Pathak et al., 2018), aserrín de madera (Chellappan et al., 2018), mazorca de maíz (Rocha et al., 2019), hojas de piña (Barros et al., 2020), tallos de *Carica papaya* (Gohain et al., 2020), troncos de plátano (Rajkumari & Rokhum, 2020), corcho reciclado (Bhatia et al., 2020), cáscaras de mango (Laskar et al., 2020), hojas de moringa (Aleman-Ramirez et al., 2021), cáscaras de coco (Quevedo-Amador et al., 2022), entre otros residuos lignocelulósicos.

En particular, los catalizadores basados en carbono, producidos a partir de biomasa con bajo contenido de cenizas y alto contenido de carbono, han demostrado ser efectivos. Estos catalizadores poseen regiones hidrofóbicas en su superficie, lo que les permite adsorber moléculas orgánicas no polares, como los triglicéridos, mientras limitan la adsorción de agua, previniendo la desactivación catalítica (Liu et al., 2008; Dhawane et al., 2018; Naeem et al., 2023). Asimismo, la

modificación química de estos materiales genera catalizadores sólidos ideales para procesos de esterificación y transesterificación (Tang et al., 2018; Maleki et al., 2023).

Dhawane et al. (2015) emplearon vainas de flamboyán como material precursor para preparar catalizadores heterogéneos, los cuales fueron utilizados en la producción de biodiésel a partir de aceite de semilla de caucho. Las vainas previamente limpias y molidas se pirolizaron a 500 °C durante 1.5 h, bajo un flujo continuo de gas nitrógeno. El carbonizado obtenido fue tratado con vapor sobrecalentado a una presión de 1.5–2.0 kg/cm² para modificar su superficie. Posteriormente, el material carbonoso se impregnó con una solución de KOH a 30 °C durante 24 h. El catalizador alcanzó una conversión máxima de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) del 89.3%. Tras la reacción, el catalizador fue recuperado por centrifugación y secado con aire caliente para su reutilización. Después de siete ciclos de uso, la conversión de FAME disminuyó entre 5 y 6%, posiblemente debido a la lixiviación de las especies activas del catalizador.

Maneerung et al. (2016) prepararon catalizadores de CaO de bajo costo y alta eficiencia a partir de estiércol de pollo mediante un sencillo proceso de calcinación en mufla. Este material, que contiene compuestos de calcio en cantidades significativas, fue transformado en óxido de calcio activo tras su calcinación a 850 °C durante 4 h. Las pruebas con indicadores de Hammett revelaron una fuerza básica en el rango de $15 < H_- < 18.4$, atribuyendo su basicidad a las propiedades básicas fuertes de los grupos metal–O. Los catalizadores mostraron una alta actividad catalítica en la transesterificación de aceite de cocina usado, alcanzando un rendimiento de FAME de hasta 90% en condiciones óptimas (7.5% en peso de catalizador, relación molar metanol:aceite de 15:1 y 65 °C). Los datos cinéticos experimentales se ajustaron al modelo de pseudo-primer orden, con una energía de activación de 78.8 kJ/mol. Además, las propiedades del biodiésel se evaluaron según la normativa europea, cumpliendo con las especificaciones establecidas.

Farabi et al. (2019) sintetizaron catalizadores sólidos ácidos basados en carbono sulfonado utilizando como precursor biomasa tal como cáscara de nuez de palma y bambú, cuyos diferentes contenidos lignocelulósicos determinaron la estructura base del catalizador. El proceso incluyó la pirólisis lenta a 500 °C durante 5 h, obteniendo pirocarbón. Posteriormente, este material fue activado mediante sulfonación con ácido clorosulfónico (ClSO₃H) en cloroformo, bajo sonicación, y un tratamiento térmico a 70 °C durante 4 h. Los catalizadores obtenidos (PKS-SO₃H y Bamboo-SO₃H) presentaron alta acidez total, de 14.4 mmol g⁻¹ y 8.9 mmol g⁻¹, respectivamente, y fueron

caracterizados mediante técnicas como XRD, SEM-EDX, TGA, FTIR y TPD-NH₃. La actividad catalítica fue evaluada en la conversión de PFAD (destilado de ácidos grasos de palma) a biodiésel bajo condiciones óptimas: 4% de carga de catalizador, relación molar metanol-PFAD de 15:1, 65 °C y 1 h de reacción. El catalizador PKS-SO₃H alcanzó un rendimiento de 95% de FAME y una conversión de 97% de FFA, mientras que el catalizador Bamboo-SO₃H logró un rendimiento ligeramente menor de 94.2% y una conversión de 95.8%. Ambos catalizadores demostraron capacidad de reutilización hasta por 4 ciclos, destacando como alternativas prometedoras para la producción económica de biodiésel mediante la esterificación de materias primas con alto contenido de FFA.

Ibrahim et al. (2020) obtuvieron biodiésel de bajo costo a través de la esterificación del destilado de ácidos grasos de palma con un catalizador sólido ácido derivado de residuos de mazorca de maíz. El material sulfonado se sintetizó en tres pasos: molienda mecánica, carbonización hidrotérmica y activación química. La mazorca de maíz molida se carbonizó a 200 °C durante 10 h, posteriormente se filtró, lavó y secó, obteniendo el polvo HTC, que luego se trató con ácido sulfúrico para obtener el catalizador HTC-S. La esterificación con HTC-S se optimizó alcanzando una conversión de 92% de ácidos grasos libres y un rendimiento de 85% de biodiésel bajo condiciones óptimas. El tratamiento con ácido sulfúrico resultó ser el método más efectivo para regenerar el catalizador, permitiendo convertir destilado de ácidos grasos de palma en biodiésel con una conversión superior al 90% en dos ciclos consecutivos. El biodiésel obtenido cumplió con el estándar ASTM D6751.

Khan et al. (2024) desarrollaron un catalizador basado en carbón activado derivado de cáscara de arroz (RHAC) modificado con cobalto (RHAC-Co) para su uso en la transesterificación de aceite de cocina usado a biodiésel. El carbón activado se obtuvo mediante un proceso hidrotérmico a 200 °C durante 7 h, seguido de activación química por pirólisis con KOH a 700 °C en atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, el RHAC fue impregnado con cobalto y calcinado en mufla a 300 °C por 2 h. El catalizador final fue caracterizado mediante XRD, FTIR, SEM-EDS, TGA y BET, y su actividad catalítica se evaluó optimizando las condiciones del proceso mediante Metodología de Superficie de Respuesta (RSM). En condiciones óptimas (75 °C, relación molar metanol-aceite 9:1, 2% en peso de catalizador, y 52.5 min de reacción), se logró una conversión de 96.3% de aceite residual a biodiésel, cumpliendo los estándares ASTM.

Por otra parte, el maíz es uno de los cultivos más relevantes a nivel global, con una producción estimada en 1.2 billones de toneladas en 2022, siendo Estados Unidos, China y Brasil los principales productores (FAO, 2022). En México, su lugar de origen, este grano es esencial tanto en el ámbito cultural como en el económico. Según el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (2023), ese año la producción de maíz en el país alcanzó aproximadamente 27.5 millones de toneladas. En cuanto al olote, este es un residuo generado tras la extracción del grano, el cual se destina a la elaboración de tortillas, un alimento básico en la dieta mexicana. Se calcula que en 2021 la cantidad de desechos de olote en México ascendió a 25 millones de toneladas (Valadez-Renteria et al., 2024). Además de su abundancia, este subproducto agrícola posee un alto contenido de carbono orgánico y otros compuestos de interés, lo que lo hace valioso para diversas aplicaciones (Ge et al., 2024).

Se estima que aproximadamente el 60-70% del olote no se aprovecha, y es abandonado en los campos o simplemente descompuesto sin un uso específico, siendo comúnmente quemado a cielo abierto o utilizado como forraje para el ganado (Chathiran et al., 2024). Por ello, su valorización ha cobrado relevancia en los últimos años, ya que la industria alimentaria se ha vuelto cada vez más consciente de la necesidad de reducir el desperdicio y mejorar la gestión de residuos (Mirabella et al., 2014).

De acuerdo con Cao et al. (2023), el olote está compuesto por celulosa (34.9%), hemicelulosa (35.3%) y lignina (20.2%). Estos componentes lo convierten en un material con potencial para diversas aplicaciones, como la producción de biocombustibles, materiales compuestos y, recientemente, como adsorbente en procesos de remediación ambiental (Sonu et al., 2020).

No obstante, a pesar de los avances en la preparación de catalizadores sólidos, persisten desafíos significativos, como la implementación de métodos industriales sostenibles para su síntesis, con especial atención al consumo energético involucrado en la obtención de materiales sólidos a base de carbono (González-García, 2018).

Capítulo 3. Metodología

3.1. Preparación de carbonizado a partir de olote de maíz mediante carbonización hidrotermal.

El proceso de síntesis del material carbonizado comenzó con el lavado del olote de maíz con agua desionizada para remover impurezas superficiales. Luego, la biomasa se secó a temperatura ambiente, se trituró para reducir su tamaño y se tamizó con mallas entre los números 18 - 20, obteniendo partículas de 1.00 y 0.85 mm. Las partículas fueron nuevamente lavadas con agua desionizada hasta alcanzar un pH constante en el agua de enjuague y se secaron a 100 °C durante 24 h para eliminar la humedad residual.

El material precursor preparado fue sometido a carbonización hidrotermal en un reactor Hydrion Scientific con capacidad de 300 mL. La preparación de los catalizadores heterogéneos a partir del olote de maíz se llevó a cabo siguiendo un diseño experimental factorial completo 2^3 , como se detalla en la Tabla 4.

Tabla 4. Diseño experimental factorial completo 2^3 para la preparación de catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel.

<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo de tratamiento hidrotermal (h)</i>	<i>Concentración de solución de KOH (M)</i>	<i>Tiempo de impregnación (h)</i>
1	18	1	6
2	24	1	6
3	18	3	6
4	24	3	6
5	18	1	12
6	24	1	12
7	18	3	12
8	24	3	12

Las variables de carbonización hidrotermal utilizadas fueron: a) tiempo de tratamiento (18 y 24 h), b) concentración de la solución de KOH (1 y 3 M), y c) tiempo de impregnación (6 y 12 h). Mientras que las condiciones fijas que se consideraron fueron la relación de biomasa-agua (1:15), temperatura de tratamiento hidrotermal (240 °C), relación de impregnación hidrocarbón-solución de KOH (1:25) y la temperatura de impregnación (40°C).

Por ejemplo, para la preparación del soporte carbonoso 1, se empleó una relación biomasa/agua de 1:15 (masa:volumen), utilizando 15 g de olote de maíz y 225 mL de agua desionizada. Esta mezcla se sometió a tratamiento hidrotermal a 240 °C durante 18 h. El soporte carbonoso obtenido se lavó con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado fue constante, luego se secó en un horno a 100 °C durante 24 h. Posteriormente, fue impregnado con una solución de KOH. Para ello, 2 g de carbonizado se pusieron en contacto con 50 mL de solución de KOH a 1 M, y se mantuvo en agitación constante durante 6 h a 40 °C. Tras la impregnación, el material se separó mediante filtración, se lavó para eliminar el exceso de KOH y se secó a 100 °C durante 24 h. Finalmente, el catalizador seco se molió en un mortero para reducir su tamaño de partícula y eliminar grumos. Así, el resto de los catalizadores fue preparado de acuerdo con las condiciones variables y fijas que se establecieron en el diseño experimental. El desempeño de cada uno de estos catalizadores fue evaluado en la reacción de transesterificación.

3.2. Transesterificación de aceite de cártamo empleando los catalizadores heterogéneos derivados del olote de maíz

Para evaluar el desempeño de los catalizadores preparados según el diseño experimental factorial completo 2³ en la producción de biodiésel, se realizó la transesterificación del aceite de cártamo comercial utilizando un reactor batch. Se empleó una carga de catalizador de 15% p/p respecto al aceite, relación molar metanol/aceite de 15:1 (Ibrahim et al., 2020), manteniendo agitación continua a 60 °C durante 5 h. Una vez terminada la reacción, el catalizador se separó de los productos por centrifugación. La fase líquida se recuperó y enjuagó con metanol. Posteriormente, se calentó a 100 °C para evaporar el metanol residual, obteniendo dos fases: biodiésel (en la parte superior) y glicerina (en la parte inferior).

La cantidad de ésteres metílicos producidos se determinó según la norma europea EN 14103 utilizando cromatografía de gases en un cromatógrafo Thermo Scientific modelo Trace 1300 GC con detector de ionización de llama y columna TG-5 SILMS, compuesta por 5% difenil-95% dimetilarilenesiloxano (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Las condiciones operativas fueron: temperatura de inyección de 250 °C, flujo de columna de 2.5 mL/min de He, temperatura del detector de 300 °C, y programa de temperaturas: 40 °C durante 2.5 min, aumento de 10 °C/min hasta 280 °C, y 280 °C por 10 min. Se utilizó heptadecanoato de metilo como estándar interno

para calcular el porcentaje de formación de FAME. El cálculo del porcentaje de formación de FAME de los diferentes catalizadores preparados se realizó mediante la ecuación:

$$\% FAME = \left(\frac{\Sigma A - A_s}{A_s} \right) * \left(\frac{C_s * V_s}{mb} \right) * 100 \quad (3.1)$$

donde:

ΣA : área total de éster metílicos de ácidos grasos y del estándar.

A_s : área del estándar.

C_s : concentración del estándar (mg/ mL).

V_s : volumen del estándar (mL).

mb : masa de la muestra de FAME (g).

3.3 Análisis estadístico del diseño experimental factorial completo e identificación de las mejores condiciones de preparación de los catalizadores heterogéneos.

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) a los resultados del diseño experimental para evaluar la contribución de cada factor e identificar las mejores condiciones para preparar los soportes carbonosos y modificarlos químicamente. La variable de respuesta fue el porcentaje de formación de FAME obtenidos con los catalizadores sintetizados.

3.3.1 Estimación de los efectos principales y de las interacciones

El efecto promedio de un factor corresponde al promedio de los cuatro efectos para dicho factor, variando los niveles de los otros factores. A continuación, se muestra el cálculo de los efectos principales y de las interacciones.

$$A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc] \quad (3.2)$$

$$B = \frac{1}{4n} [b + ab + bc + abc - (1) - a - c - ac] \quad (3.3)$$

$$C = \frac{1}{4n} [c + ac + bc + abc - (1) - a - b - ab] \quad (3.4)$$

$$AB = \frac{1}{4n} [abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)] \quad (3.5)$$

$$AC = \frac{1}{4n} [(1) - a + b - ab - c + ac - bc + abc] \quad (3.6)$$

$$BC = \frac{1}{4n} [(1) + a - b - ab - c - ac + bc + abc] \quad (3.7)$$

$$ABC = \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)] \quad (3.8)$$

donde:

A, B, C: representan los factores principales del experimento. Cada uno corresponde a una variable independiente o factor que está siendo estudiado.

AB, AC, BC, ABC: representan las interacciones entre los factores.

AB: interacción entre los factores A y B.

AC: interacción entre los factores A y C.

BC: interacción entre B y C.

ABC: interacción de tercer orden entre los factores A, B y C.

(1): representa la respuesta observada (o promedio) cuando todos los factores están en su nivel bajo (A=-1, B=-1, C=-1).

a, b, c, ab, ac, bc, abc: representan las respuestas observadas en diferentes combinaciones de niveles altos y bajos de los factores:

a: nivel alto de A (A=+1), y niveles bajos de B y C.

b: nivel alto de B (B=+1), y niveles bajos de A y C.

c: nivel alto de C (C=+1), y niveles bajos de A y B.

ab: niveles altos de A y B, y nivel bajo de C.

ac: niveles altos de A y C, y nivel bajo de B.

bc: niveles altos de B y C, y nivel bajo de A.

abc: niveles altos de A, B, y C (A=+1, B=+1, C=+1).

$\frac{1}{4n}$: factor de escala utilizado para calcular el promedio.

n : es el número de réplicas realizadas en el experimento.

3.3.2 Estimación del contraste

Lo que se encuentra entre los corchetes en las ecuaciones 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, corresponde al contraste de cada una de las combinaciones, igualmente, la suma de cuadrados para un efecto se calcula fácilmente, ya que cada efecto tiene un contraste con un solo grado de libertad. La suma de cuadrados para cualquier efecto en un diseño 2^3 con n réplicas es:

$$SS_i = \frac{(\text{contraste})^2}{8n} \quad (3.9)$$

donde:

SS_i : es la suma de cuadrados de asociada a un efecto i .

contraste: es el valor que aparece dentro de los corchetes [] en las ecuaciones de efectos.

8: corresponde al número total de combinaciones en un diseño 2^3

n : es el número de réplicas realizadas para cada combinación de tratamientos.

3.3.3 Estimación de la suma de cuadrados totales:

Para calcular la suma de cuadrados totales:

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_C + SS_{AB} + SS_{AC} + SS_{BC} + SS_{ABC} + SS_E \quad (3.10)$$

donde:

SS_T : es la suma de cuadrados totales del diseño experimental.

SS_A, SS_B, SS_C : son los efectos principales de los factores A, B y C.

$SS_{AB}, SS_{AC}, SS_{BC}$: representa las interacciones de segundo orden entre los factores AB, AC y BC.

SS_{ABC} : es la interacción de tercer orden (entre A, B, y C).

SS_E : es el error experimental (variabilidad no explicada por los efectos principales ni las interacciones).

Al desconocer el error experimental (SS_E) la suma de cuadrados totales del diseño experimental (SS_T) se obtiene con la siguiente formula:

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n (y_{ijkl} - \bar{y})^2 \quad (3.11)$$

donde:

$\sum_{i=1}^a, \sum_{j=1}^b, \sum_{k=1}^c, \sum_{l=1}^d$: representan las sumas sobre todas las combinaciones posibles de niveles de los factores A, B, C, y las réplicas (n):

a: número de niveles del factor A.

b: número de niveles del factor B.

c: número de niveles del factor C.

n: número de replicas

y_{ijkl} : La respuesta observada en el experimento para la combinación específica de niveles i, j, k, y réplica l.

$\bar{y}$: el promedio general de todas las respuestas observadas:

$$\bar{y} = \frac{1}{a \cdot b \cdot c \cdot d} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^d y_{ijkl} \quad (3.12)$$

este término representa el centro de los datos y sirve como referencia para medir las desviaciones.

3.3.4 Estimación del promedio de cuadrados:

Para cada término (A, B, C, AB, AC, BC, y ABC) se divide su suma de cuadrados entre sus grados de libertad. Los grados de libertad (df) de un efecto se calculan como $2^k - 1$, donde k es el número de factores involucrados en el efecto (df) = 1.

$$MS_i = \frac{SS_i}{df_i} \quad (3.13)$$

donde:

MS_i : es el promedio cuadrado para cada término i.

SS_i : es la suma de cuadrados de asociada a un efecto i.

df_i : son los grados de libertad para un efecto i.

Para el error residual:

$$MS_{error} = \frac{SS_{error}}{df_{error}} \quad (3.14)$$

3.3.5 Cálculo del valor de F

$$F = \frac{MS_{efecto}}{MS_{error}} \quad (3.15)$$

El valor F calculado se compara con el valor crítico de F de la tabla de distribuciones F para un nivel de significancia (α , típicamente 0.05) y los grados de libertad del efecto y del error. Si:

$$F_{calculado} > F_{crítico}$$

entonces, el efecto se considera estadísticamente significativo.

3.4 Estudios cinéticos de la transesterificación para la producción de biodiesel.

Para evaluar el efecto del tiempo y la temperatura en la reacción de transesterificación del aceite de cártamo se llevó a cabo la metodología descrita en la sección 3.2. Para este análisis se empleó el nuevo catalizador preparado a partir de las mejores condiciones determinadas con el análisis estadístico. El tiempo de reacción se consideró de 0.5 a 5 h y la temperatura de reacción varió de 50 a 60 °C.

Para describir la cinética de la transesterificación heterogénea del aceite de cártamo y obtener las constantes de velocidad de reacción se utilizaron los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, de acuerdo con Andreo-Martínez et al. (2018).

$$-\ln(1 - X_{ME}) = k_1 t \quad (3.16)$$

donde X_{ME} es la fracción en masa de los FAME (conversión de triglicéridos), k_1 es la constante de velocidad de reacción en min^{-1} y t es el tiempo en min.

La expresión de pseudo segundo orden está dada por:

$$\frac{X_{ME}}{1 - X_{ME}} = k_2 C_{TG0} t \quad (3.17)$$

donde C_{TGO} es la concentración inicial de los triglicéridos en mol/ L y k_2 es la constante de velocidad de reacción en L mol⁻¹ min⁻¹.

Además, con las constantes de velocidad k obtenidas a cada temperatura, la energía de activación se determinó utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.18)$$

donde A es el factor de frecuencia, E_a es la energía de activación en kJ mol⁻¹, R es la constante de los gases (8.134 J mol⁻¹ K⁻¹) y T es la temperatura en K. Los parámetros A y E_a se obtuvieron trazando el logaritmo de las constantes de velocidad (k) versus $1/T$ de temperatura absoluta usando la ecuación de Arrhenius como se muestra a continuación:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3.19)$$

3.5 Regeneración y reutilización de los catalizadores heterogéneos sintetizados a partir del olote de maíz.

Se realizó un estudio de regeneración y reutilización del catalizador. Finalizada la transesterificación, el catalizador se recuperó por centrifugación y se lavó con 40 mL de metanol concentrado, en un termoagitador a 30 °C durante 1 h, posteriormente se decantó y se secó en un horno a 100 °C durante 24 h. El catalizador regenerado fue empleado nuevamente en la transesterificación del aceite de cártamo. Este proceso se repitió en 4 ciclos.

3.6 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores heterogéneos en cada etapa de la ruta de preparación.

Se utilizaron las técnicas instrumentales espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX) para caracterizar el olote de maíz, el soporte carbonoso, los catalizadores del diseño experimental y el mejor catalizador antes y después de ser reutilizado en

cada ciclo de reuso, con el fin de observar los grupos funcionales y estructuras cristalinas que presentan los mismos.

Los grupos funcionales se determinaron empleando un espectrofotómetro Infrarrojo Nicolet iS10 de Thermo Scientific. Los espectros fueron recolectados en un rango de número de onda de 4000-400 cm^{-1} realizando 32 barridos. Se prepararon pastillas de muestra-KBr para su lectura.

La estructura cristalina de los catalizadores se determinó mediante un difractómetro Empyrean de Malvern-Panalytical equipado con un detector PIXel 1D. El equipo fue operado a 45 kV y 40 mA, empleando la configuración Bragg-Brentano y radiación de $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las muestras se analizaron a una velocidad de exploración de 147 s con un tamaño de paso de 0.02 $^{\circ}2\theta$ en un rango de 10 a 60 $^{\circ}2\theta$. La identificación de las fases se realizó utilizando el software HighScore Plus y la base de datos PDF2.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Síntesis de catalizadores heterogéneos y su evaluación en la producción de biodiesel.

Se analizaron los resultados de la transesterificación del aceite de cártamo utilizando los catalizadores heterogéneos sintetizados según el diseño experimental factorial completo 2^3 . La Tabla 5 muestra los porcentajes de conversión a ésteres metílicos (FAME).

Tabla 5. Porcentajes de conversión de FAME empleando los catalizadores heterogéneos preparados por carbonización hidrotermal y modificados con KOH.

Catalizador	Tiempo de tratamiento hidrotermal (h)	Concentración de solución de KOH (M)	Tiempo de impregnación (h)	FAME (%)	
				Réplica	Réplica
				1	2
1	18	1	6	96.31	96.13
2	24	1	6	27.91	30.38
3	18	3	6	44.84	40.84
4	24	3	6	28.91	32.48
5	18	1	12	26.95	27.78
6	24	1	12	23.97	21.47
7	18	3	12	42.33	44.47
8	24	3	12	17.32	17.31

A partir de los datos presentados en la Tabla 5, se observan los siguientes resultados: los rendimientos de FAME se encuentran en un rango de 17.31 a 96.31%, dependiendo de las condiciones aplicadas durante la síntesis de los catalizadores. El catalizador 1 mostró el mejor desempeño, alcanzando 96.31% de conversión de FAME bajo condiciones específicas: 18 h de tratamiento hidrotermal, concentración de KOH de 1 M y 6 h de impregnación. En contraste, el catalizador 4 presentó un rendimiento intermedio con 32.48%, reflejando un desempeño menor bajo las condiciones de síntesis utilizadas. Finalmente, el catalizador 8 mostró el menor rendimiento, alcanzando únicamente 17.31%. Este catalizador fue sintetizado con parámetros más extremos: 24 h de tratamiento hidrotermal, concentración de KOH de 3 M y 12 h de impregnación.

Es evidente que la ruta de síntesis empleada para generar los catalizadores heterogéneos para la producción de biodiésel juega un papel fundamental en las propiedades catalíticas que presentará

dicho catalizador en la reacción de transesterificación. Se observa una tendencia clara en cómo el tiempo de tratamiento hidrotermal afecta al porcentaje de FAME, donde los experimentos con 18 h muestran valores mayores, mientras que aquellos con 24 h presentan valores más bajos. Este comportamiento sugiere que tiempos prolongados de tratamiento pueden provocar un mayor reordenamiento del material grafitico, reduciendo la accesibilidad de los sitios activos y afectando negativamente su actividad catalítica (Liu et al., 2025).

Los experimentos con una concentración de KOH de 1M muestran una mayor formación de FAME cuando el tiempo de impregnación es de 6 h. En contraste, con una concentración de 3M, los valores obtenidos son más bajos. No obstante, al aumentar el tiempo de impregnación a 12 h, la formación de FAME disminuye en ambas concentraciones. Este comportamiento podría atribuirse a una sobreimpregnación del material, lo que podría provocar una distribución heterogénea de los sitios activos o incluso la obstrucción parcial de los poros, restringiendo el acceso de los reactivos a la superficie catalítica (Farabi et al., 2019). Por lo tanto, un tiempo de impregnación de 6 h parece ser más favorable para obtener un mejor desempeño catalítico.

Se llevó a cabo un análisis estadístico del diseño de experimentos para encontrar las mejores condiciones en la síntesis del catalizador, específicamente para identificar los mejores niveles para cada parámetro en la ruta de síntesis y evaluar el impacto de cada parámetro en la variable de respuesta. Esto implicó el análisis estadístico (efectos principales y sus interacciones) y de la varianza, cuyos resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis estadístico y de varianza del diseño de experimentos para la síntesis de catalizadores heterogéneos usados en la producción de biolubricantes.

<i>Fuente</i>	<i>GL</i>	<i>SC Ajust.</i>	<i>MC Ajust.</i>	<i>Valor F</i>	<i>Valor p</i>
Tiempo de tratamiento hidrotermal (H)	1	1404.4	1404.38	2.2	0.172
Concentración de solución de KOH (C)	1	1451.6	1451.61	2.27	0.166
Tiempo de impregnación (I)	1	704.9	704.9	1.1	0.321
Interacciones de 2 términos	3	1931.7	643.91	1.01	0.433
H*C	1	0.6	0.57	0	0.977
H*I	1	1742.65	1742.65	2.73	0.133
C*I	1	188.51	188.51	0.3	0.6
Error	9	638.78	638.78		
Total	15				

Ninguna variable o interacción resultó estadísticamente significativa al nivel de significancia del 5%. Los valores p para todas las fuentes de variación son mayores a 0.05 y los valores de F no son mayores de 5.117 que es el F crítico para este diseño de experimentos. Esto sugiere que, según este análisis, no hay evidencia suficiente para afirmar que alguna de las variables estudiadas (tratamiento hidrotermal, concentración de KOH, tiempo de impregnación) o sus interacciones tengan un efecto significativo sobre el porcentaje de FAME, ya que no se encontró una diferencia significativa estadísticamente para los niveles que se plantearon para estas variables independientes. Puede haber otros rangos de estas variables analizadas u otras variables no consideradas en este experimento que estén influyendo en el porcentaje de FAME. Sin embargo la combinación de variables en el experimento 1 fue el más adecuado para lograr una mayor formación de FAME.

4.2. Estudio de la cinética de la reacción de transesterificación empleando el mejor catalizador del diseño experimental.

En este estudio, se sintetizó un nuevo catalizador bajo las condiciones óptimas determinadas previamente mediante el análisis estadístico. Se realizaron estudios cinéticos a 50 y 60 °C, como se muestra en la Figura 2. A 60 °C, la conversión de FAME alcanzó 82.46% en los primeros 120 min, seguido de un incremento gradual hasta 96.22% a los 300 min, lo que representa una formación adicional del 13.76%. A 50 °C, la conversión inicial fue de 47.92% a los 150 min, aumentando lentamente hasta alcanzar 69.42% a los 300 min, lo que sugiere que a esta temperatura se requieren tiempos más prolongados para obtener mayores conversiones de FAME.

El proceso de transesterificación fue endotérmico, ya que un aumento de temperatura de 50 a 60 °C mejoró el rendimiento de FAME en 26.80%. La mayor conversión (96.22%) se logró a 60 °C, mientras que el menor rendimiento (69.42%) se observó a 50 °C, debido a limitaciones de solubilidad de los reactivos y transferencia de masa (Kataria et al., 2019). Además, a 60 °C, la reducción de la viscosidad del sistema favoreció las colisiones entre moléculas de metanol y aceite, acelerando la reacción en los primeros 120 min (Quah et al., 2020). Sin embargo, después de este punto, el incremento en la formación de FAME fue lento y poco significativo, Baroutian et al. (2010), Dhawane et al. (2015) y Kataria et al. (2019) reportaron resultados similares para transesterificaciones utilizando catalizadores heterogéneos.

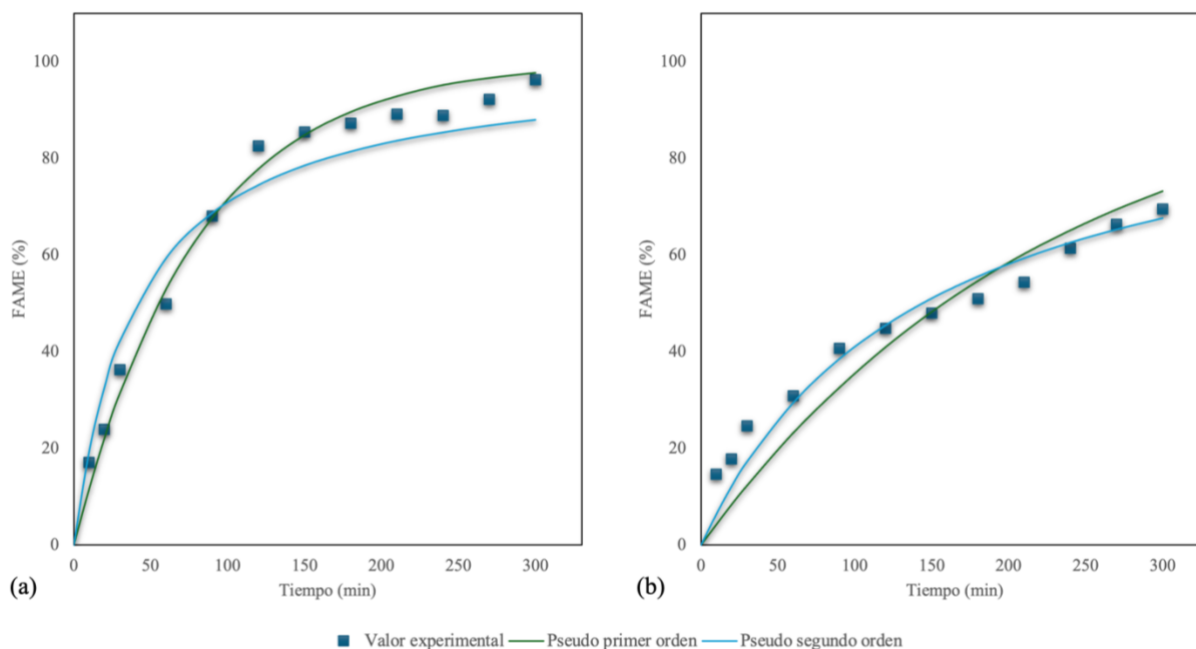


Figura 2. Cinéticas de transesterificación para la formación de FAME y su modelación: (a) 60 °C, (b) 50 °C.

Di Bitonto et al. (2020) estudiaron los efectos de la temperatura y el tiempo de reacción en la transesterificación de aceites utilizando su mejor catalizador de óxidos de calcio nanoestructurados soportados en biocarbón obtenido por pirólisis de semillas de aguacate. Evaluaron la cinética de reacción a 60, 80 y 100 °C, con una relación molar metanol/aceite de 15:1 y una proporción catalizador/aceite del 5% en peso. Los resultados mostraron que el tiempo de reacción tuvo un impacto significativo en la conversión a FAME. Al aumentar el tiempo de reacción a 5 h y 100 °C, el contenido de FAME alcanzó un 91.1%. Sin embargo, la reducción de la temperatura afectó negativamente la velocidad de reacción y la conversión final, obteniendo solo 43.5% y 70% de FAME a 60 °C y 80 °C, respectivamente, tras 5 h de reacción. El modelo de pseudo-segundo orden fue el más adecuado para describir los datos experimentales, en comparación con el modelo de pseudo-primer orden.

Por otro lado, Aleman-Ramirez et al. (2022) analizaron el efecto de la temperatura en la cinética de la transesterificación del aceite de soya, manteniendo constantes una carga catalítica de 4% en peso, una relación molar metanol/aceite de 6:1 y un tiempo de reacción de 1.5 h. Se observó que

el incremento de la temperatura entre 50 °C y 65 °C favoreció la conversión de triglicéridos a FAME, alcanzando un rendimiento máximo de 95.47% a 65 °C. Sin embargo, temperaturas superiores provocaron una disminución del rendimiento hasta un 82.3%, debido a la evaporación del metanol, lo que redujo su interacción con los reactivos. Además, se evaluó el efecto del tiempo de reacción, encontrándose que una duración de 30 min solo permitió alcanzar 60.66% de conversión. Aumentar el tiempo a 120 min, el rendimiento aumentó hasta 95.32%, pero tiempos superiores redujeron la conversión, alcanzando solo 75% a los 180 min. Estos resultados evidencian que la transesterificación es un proceso de equilibrio, donde el control del tiempo y la temperatura es crucial para maximizar la producción de biodiésel. En la Tabla 7 se presenta una comparación de diversos estudios que emplean catalizadores heterogéneos en la producción de FAME. Cabe mencionar que se muestran con fines ilustrativos ya que como se ha mencionado, las condiciones de preparación del catalizador y las condiciones de reacción son fundamentales para alcanzar una conversión de FAME específica.

Tabla 7. Análisis comparativo de la producción de FAME mediante transesterificación con distintos catalizadores obtenidos de biomásas lignocelulosicas por HTC.

Biomasa precursora	Tratamiento térmico	Agente activador	Aceite	Condiciones de reacción*	FAME (%)	Referencia
Hojas de palma	HTC	H ₃ PO ₄	Destilado de ácido graso de palma	M:O: 9:1-21:1, 1-6% catalizador, 1-6 h, 60-110 °C	93.5	Aliyu et al. (2024)
Cáscara de naranja	HTC	K ₂ CO ₃	Aceite de cocina usado	M:O: 6:9, 4-6% catalizador, 1.5- 3 h, 50 °C	89.2	Mawlid et al. (2024)
Casacarilla de arroz	HTC	Co(NH ₃) ₂ ·6H ₂ O	Aceite de cocina usado	M:O: 6-12, 1-3% catalizador, 0.75-1 h, 60-90 °C	96.3	Khan et al. (2024)
Olot de maíz	HTC	H ₃ PO ₄	Destilado de ácidos grasos de palma	M:O: 15-1, 3% catalizador, 2 h, 70°C	85.0	Abdullah et al. (2022)
Endocarpio de coco	HTC	KOH	Aceite de cártamo	M:O: 19:1, 10% catalizador, 0.5-8 h, 50-70 °C	99.0	Quevedo-Amador et al. (2022)

Tabla 7 (continuación). Análisis comparativo de la producción de FAME mediante transesterificación con distintos catalizadores obtenidos de biomasas lignocelulósicas por HTC.

Biomasa precursora	Tratamiento térmico	Agente activador	Aceite	Condiciones de reacción*	FAME (%)	Referencia
Fibra de mesocarpio de palma	HTC	K ₂ CO ₃ y Cu(NO ₃) ₂	Aceite de cocina usado	M:O: 12-1, 5% catalizador, 2h, 70 °C	96.2	Abdullah et al (2021)
Olote de maíz	HTC	KOH	Aceite de cártamo	M:O: 15:1, 15% catalizador, 6 h, 60 °C	96.31	Este estudio

*M:O: relación molar metanol: aceite.

Por otra parte, para analizar la cinética de la transesterificación y estimar las constantes de velocidad, se utilizaron los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden. Los coeficientes de determinación (R^2) y las constantes de velocidad obtenidas para ambos modelos se presentan en la Tabla 7. Los valores de R^2 para el modelo de pseudo primer orden fueron de 0.90 y 0.99 para 50 y 60 °C respectivamente, mientras que para el modelo de pseudo segundo orden fueron de 0.96 para ambas temperaturas, indicando un ajuste adecuado de los modelos a los datos experimentales. Sin embargo, cabe destacar que el modelo de pseudo-primer orden no logró alcanzar un R^2 superior a 0.95, lo que sugiere que este modelo no describe de manera precisa la cinética del sistema evaluado.

Tabla 8. Valores de constantes de velocidad k_1 , k_2 y R^2 .

Temperatura	Pseudo primer orden		Pseudo segundo orden	
	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (l mol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
50 °C	0.0044	0.90	0.0069	0.96
60 °C	0.0126	0.99	0.0243	0.96

En contraste, el modelo de pseudo-segundo orden mostró un mejor desempeño, con valores de R^2 más cercanos al límite superior del rango mencionado. Esto indica una mayor capacidad para

predecir el comportamiento cinético de la reacción, lo que podría atribuirse a que este modelo considera tanto la concentración del reactivo como posibles interacciones entre moléculas durante la reacción (Quevedo-Amador et al., 2022). La falta de ajuste adecuado del modelo de pseudo-primer orden podría estar relacionada con la complejidad del sistema o con la influencia de fenómenos adicionales, como la transferencia de masa o la adsorción en la superficie del catalizador (di Bitonto et al., 2020).

Posteriormente, se calculó la energía de activación (E_a) con la ecuación de Arrhenius usando las constantes de velocidad obtenidas con el modelo de pseudo-segundo orden a las diferentes temperaturas. El valor obtenido fue de $112.14 \text{ kJ mol}^{-1}$, y de acuerdo con Ashok et al. 2021) y Quevedo-Amador et al. (2022) un valor de E_a superior a 25 kJ mol^{-1} indica que la reacción está controlada químicamente y no por transferencia de masa, por lo que dicho parámetro indicaría que la reacción es controlada químicamente.

4.3. Estudio de reúso y regeneración empleando el mejor catalizador del diseño experimental.

Una de las principales ventajas de los catalizadores heterogéneos es su capacidad de reutilización, lo que facilita la separación de los productos y reduce los costos de producción. Para evaluar el desempeño del mejor catalizador del diseño experimental en ciclos consecutivos, se implementó un proceso de regeneración. Este consistió en lavar el catalizador recuperado tras la primera reacción de transesterificación con metanol bajo agitación continua a 30°C durante 1 h. Luego, se centrifugó para separar el metanol, biodiésel y glicerina residual, y se secó a 100°C por 24 h. Este procedimiento se repitió durante cuatro ciclos para analizar la posible desactivación del catalizador, cuyos resultados se presentan en la Figura 3.

La Figura 3 muestra una disminución progresiva en el rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) conforme aumenta el número de ciclos de reutilización del catalizador en el proceso de transesterificación, evidenciando una pérdida de eficiencia con cada uso sucesivo. Esta disminución puede atribuirse a la desactivación del catalizador por el envenenamiento causado por impurezas presentes en el aceite, glicerina o metanol, que podrían adsorberse en su superficie, bloqueando los sitios activos y reduciendo su actividad (Abdullah et al., 2021). Además, durante las etapas de filtración, centrifugación y lavado, el catalizador puede sufrir pérdidas mecánicas, disminuyendo la cantidad de material activo disponible en cada ciclo. La reducción en el rendimiento de FAME con la reutilización del catalizador es un fenómeno común

en procesos catalíticos. Por ello, es esencial implementar estrategias que minimicen su desactivación y maximicen su vida útil para garantizar una producción eficiente de biodiésel.

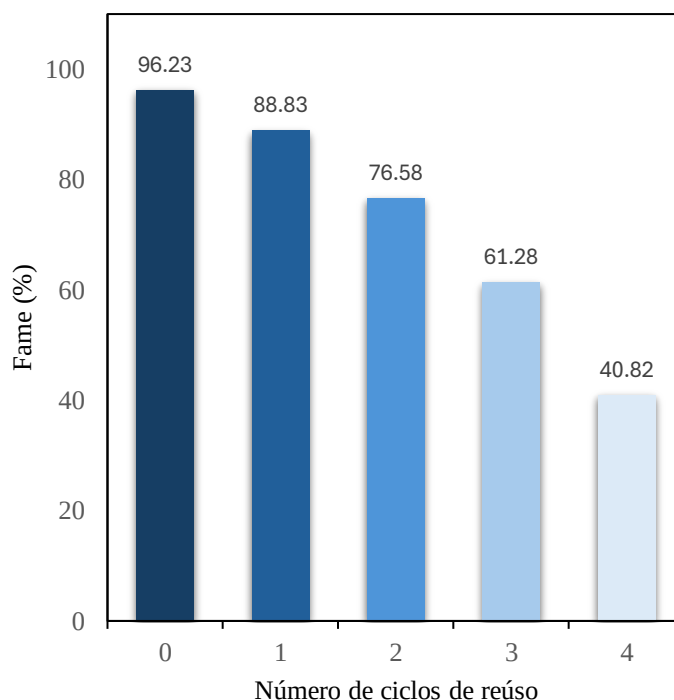


Figura 3. Histograma FAME vs. número de ciclos de reúso del mejor catalizador.

Ibrahim et al. (2020) realizaron estudios sobre la regeneración de catalizadores, destacando que el tratamiento con ácido sulfúrico es el método más efectivo para restaurar los sitios activos de su catalizador gastado, superando a los métodos de lavado con solventes y tratamientos térmicos. En sus experimentos, recuperaron el catalizador mediante lavados con metanol o hexano y secado a 80 °C para eliminar compuestos polares y no polares, seguido de un tratamiento con H_2SO_4 al 5% o 98% durante 3 h a 150 °C, lavado con agua destilada caliente hasta neutralizar el pH, y secado final. El catalizador regenerado demostró ser capaz de convertir el destilado de ácidos grasos de palma en biodiésel con una conversión superior al 90% durante 2 ciclos consecutivos, cumpliendo con el estándar internacional ASTM D6751. Además, evaluaron la estabilidad térmica del material mediante calcinación entre 100 y 300 °C durante 2 h y analizaron cambios en la masa del catalizador tratado con H_2SO_4 por una posible lixiviación de especies de azufre en el biodiésel.

Aleman-Ramirez et al. (2021) evaluaron un catalizador heterogéneo derivado de hojas de moringa, recuperado después de la transesterificación mediante un proceso de doble centrifugación utilizando acetona como disolvente en cada etapa, con el objetivo de eliminar las sustancias orgánicas adheridas a su superficie y los triglicéridos no reaccionantes (aceite de soya). Este proceso se realizó a 2600 rpm durante 30 min. Posteriormente, el catalizador fue lavado varias veces con metanol para asegurar la eliminación de cualquier residuo orgánico y se secó a 100 °C. Este tratamiento se aplicó en cada ciclo de reutilización del catalizador. Se evaluó la reutilización del catalizador en ciclos consecutivos, observándose que mantuvo suficiente heterogeneidad para ser reutilizado durante 3 ciclos, aunque con una disminución gradual en su actividad catalítica, alcanzando un rendimiento de 53.11% al final del tercer ciclo. Durante el primer ciclo, el catalizador presentó un color gris, el cual se oscureció en el segundo ciclo y finalmente se volvió negro en el tercer ciclo, probablemente debido a la acumulación de triglicéridos y glicerol en su superficie, a pesar de los repetidos lavados con acetona. Esta desactivación se atribuyó a la reducción de la densidad de sitios activos causada por los contaminantes superficiales. Para reactivar el catalizador y evaluar su potencial en ciclos adicionales, sugieren un proceso de regeneración a alta temperatura (>500 °C) que permita restaurar su actividad catalítica.

Al-Abbasi et al. (2023) estudiaron un nanocatalizador de BaO y fue evaluado en su reutilización para la producción de FAME bajo condiciones óptimas (relación aceite-metanol 1:20, 4.7 % en peso de catalizador, 70 °C y 4 h). Después de cada ciclo, el catalizador fue separado, lavado varias veces con n-hexano para eliminar residuos y secado a 110 °C durante 12 h antes de ser reutilizado. Tras 5 ciclos consecutivos, el rendimiento de FAME disminuyó de 78.83% en el primer ciclo al 64.2% en el quinto, con una pérdida de actividad catalítica de 6.5% después de las primeras tres corridas y de 14.6% al final del quinto ciclo. Esta reducción en la eficiencia se atribuyó principalmente a la obstrucción de poros por acumulación de reactivos intermedios (diglicéridos, monoglicéridos) y productos (glicerol), así como a la posible lixiviación de sitios activos y aglomeración de partículas, lo que reduce el área superficial disponible para la reacción.

4.4. Caracterización fisicoquímica y análisis estructural de los catalizadores heterogéneos en cada etapa de preparación y utilización.

El análisis FTIR del olote de maíz reveló picos característicos asociados a biomasa lignocelulósica (ver Figura 4). En la región de 3600-3200 cm⁻¹ se identificó un pico a 3420 cm⁻¹,

correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) de fenoles y alcoholes presentes en celulosa, hemicelulosa, lignina, (Yang et al., 2019; Piboonudomkarn et al., 2023). En la región de $3200\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, asociada a las vibraciones de estiramiento C-H de grupos alifáticos, se observaron picos prominentes en 2925 y 2855 cm^{-1} (Kumarasinghe et al., 2019; Zheng et al., 2023).

Los picos localizados en 1735 , 1635 , 1515 y 1425 cm^{-1} se encuentran dentro de la región $1750\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ y se atribuyen a las vibraciones de estiramiento C=O y C-O en cetonas o ácidos carboxílicos, así como a las vibraciones C=C presentes en alquenos y compuestos aromáticos (Lin et al., 2014; Rout et al., 2016). Asimismo, los picos en 1375 , 1285 , 1250 , 1165 y 1040 cm^{-1} , ubicados en la región $1400\text{--}920\text{ cm}^{-1}$, corresponden al estiramiento C-O característico de ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y ésteres (Zhao et al., 2023).

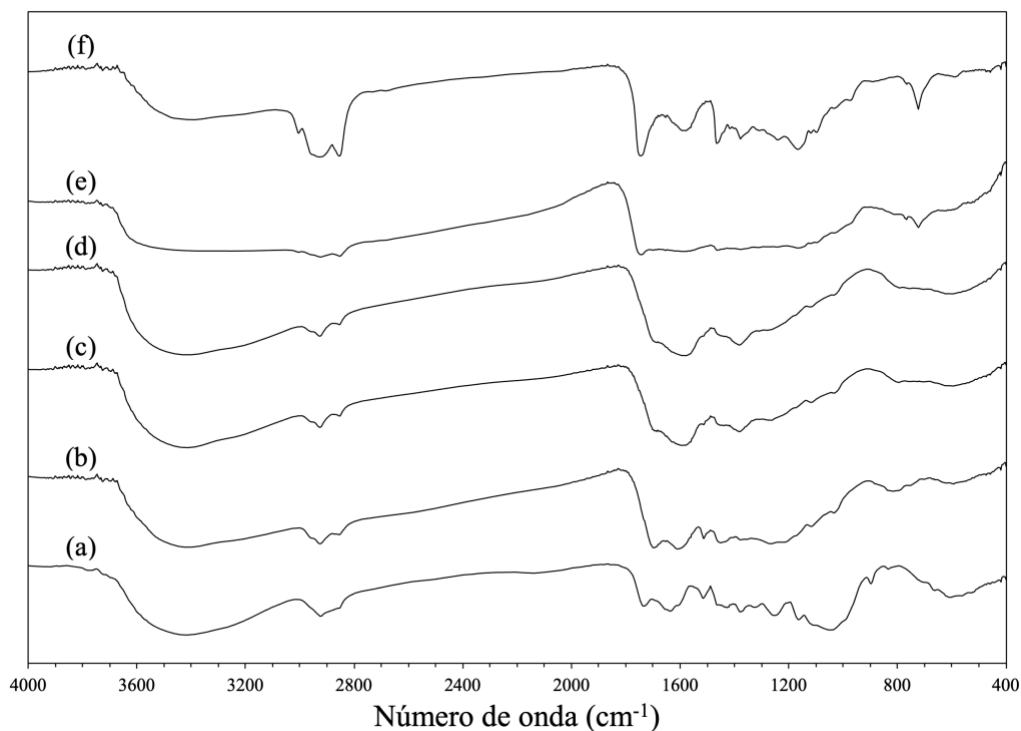


Figura 4. FTIR de (a) olote, (b) hidrochar, (c) mejor catalizador, (d) peor catalizador y (e) ciclo 0 y (f) ciclo 4.

Finalmente, los picos de absorción en 895 y 605 cm^{-1} se relacionan con vibraciones de flexión fuera del plano C-H en compuestos aromáticos con estructuras cíclicas (D. Shen et al., 2017). Estos resultados confirman la presencia de grupos funcionales hidroxilo, carbonilo, éteres y estructuras aromáticas, evidenciando la naturaleza lignocelulósica del olote de maíz, compuesta principalmente por lignina, hemicelulosa y celulosa.

El espectro FTIR del carbonizado evidenció un incremento en las bandas de absorción asociadas a diversos grupos funcionales oxigenados como consecuencia del proceso de carbonización hidrotérmica (Kim et al., 2016). En particular, se observó una intensificación del pico a 3420 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento O-H, lo cual indica un aumento en grupos hidroxilo. Asimismo, el pico a 1635 cm^{-1} , relacionado con el estiramiento C=O presente en cetonas y quinonas conjugadas, también mostró un incremento notable.

De manera similar, el pico ubicado a 1375 cm^{-1} se atribuyó al aumento en los estiramientos simétricos de C-O, característicos de grupos funcionales oxigenados. En el caso de los catalizadores, los espectros FTIR mostraron picos más pronunciados en varias regiones específicas: 3500-3300 cm^{-1} (O-H), 2900-2800 cm^{-1} (C-H), 1700-1500 cm^{-1} (C=O y C=C), 1450-1100 cm^{-1} (C-O) y 900-500 cm^{-1} (C-H fuera del plano), lo que indica una notable incorporación de grupos funcionales oxigenados y aromáticos durante la etapa de modificación alcalina. Este fenómeno puede atribuirse a la interacción química con KOH, un agente modificador que favorece la formación de grupos funcionales oxigenados en la superficie del material debido a sus propiedades de deshidrogenación (Marsh & Reinoso, 2006). La acción de KOH no solo aumenta la cantidad de grupos oxigenados, sino que también mejora la funcionalidad química de los catalizadores, contribuyendo a una mayor reactividad superficial y capacidad de adsorción, aspectos críticos para aplicaciones catalíticas.

Los espectros FTIR del catalizador regenerado y reutilizado, comparando el ciclo inicial (ciclo 0) con el cuarto ciclo (ciclo 4), mostraron una disminución notable en las intensidades de las bandas de absorción en las regiones de 3600-3200 cm^{-1} , 1800-1400 cm^{-1} y 1400-900 cm^{-1} . Esto sugiere una reducción en la cantidad de grupos funcionales como O-H (hidroxilos) y C-O (ésteres y alcoholes) presentes en la superficie del catalizador, posiblemente debido a su desgaste químico y al consumo parcial de estos grupos funcionales durante las reacciones de transesterificación.

En contraste, las bandas ubicadas entre 2950-2800 cm^{-1} (vibraciones C-H alifáticas) y 800-500 cm^{-1} (deformaciones fuera del plano de enlaces C-H) mostraron un incremento en intensidad, lo cual indica una mayor presencia de cadenas hidrocarbonadas en la superficie del catalizador. Estos cambios podrían atribuirse a la adsorción del aceite o glicerina derivados de las reacciones llevadas a cabo durante el proceso de transesterificación (Al-Abbasi et al., 2023).

Farabi et al. (2019) informó que una de las principales razones que conducen a la reducción de la actividad catalítica después de algunos ciclos de reacción es el bloqueo de los sitios activos por especies intermedias o productos, como monoglicéridos, diglicéridos y glicerina. Al mismo tiempo, el catalizador también puede contaminarse con O_2 , H_2O y CO_2 durante el proceso de recuperación. Veitía-de-Armas et al. (2024) también reportan un comportamiento similar, observando un incremento en las bandas de absorción en las regiones de 2920-2850, 980 y 720 cm^{-1} , asociadas a los grupos CH presentes en el aceite, biodiésel o glicerina en su catalizador heterogéneo derivado de Tetra-Pack durante los ciclos de reuso. A partir de los resultados que muestran una baja lixiviación de elementos del catalizador hacia el biodiésel, junto con la identificación de gliceridos y biodiésel en la superficie del catalizador, confirmada mediante análisis de FTIR y XRD, concluyeron que la desactivación del catalizador fue provocada por envenenamiento o taponamiento debido a los reactivos y productos.

Específicamente, las modificaciones observadas en el catalizador reflejan tanto la pérdida de ciertos grupos funcionales oxigenados esenciales para su actividad catalítica como la acumulación de residuos orgánicos, lo que podría explicar una posible disminución en su eficiencia después de múltiples ciclos de uso. Estos resultados destacan la importancia de optimizar los procesos de regeneración para mantener la funcionalidad y estabilidad del catalizador a lo largo de su reutilización.

También se realizó un análisis de difracción de rayos X que se muestra en la Figura 5 donde se presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras del olote de maíz, los materiales con la mejor y peor actividad catalítica, así como al mejor catalizador analizado en el ciclo 0 y el ciclo 4.

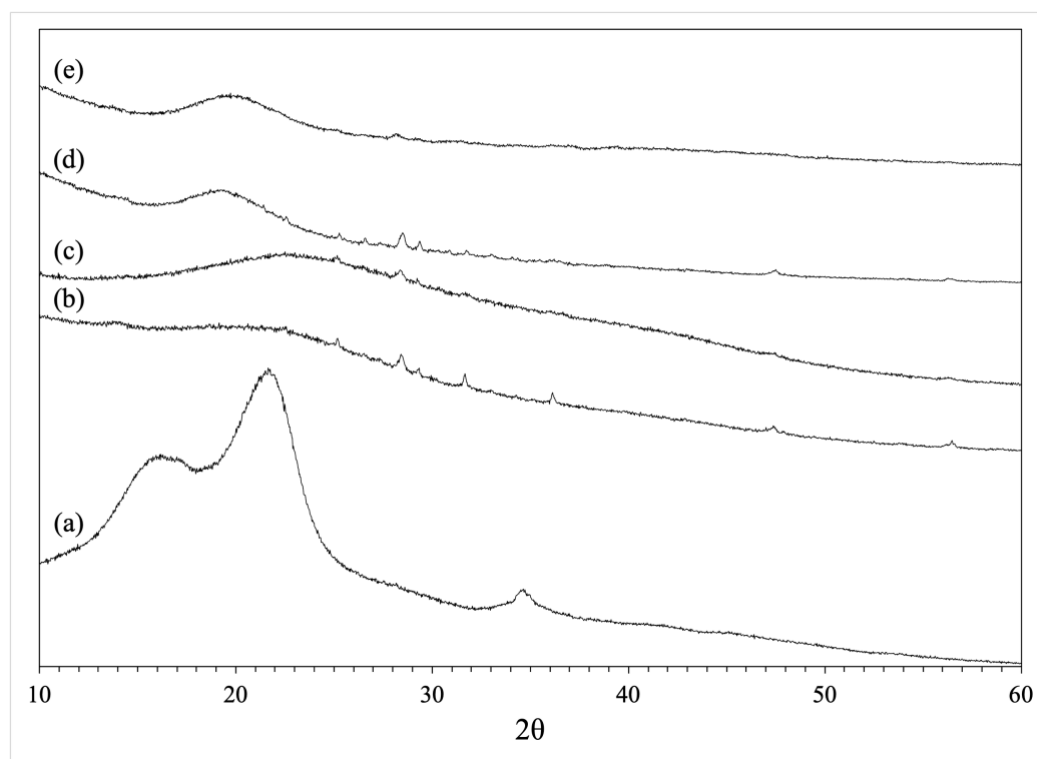


Figura 5. DRX de (a) olote, (b) mejor catalizador, (c) peor catalizador, (d) ciclo 0 y (ciclo4).

El endocarpio de coco exhibió la estructura característica de la biomasa lignocelulósica, con los picos de difracción a $2\theta = 16^\circ$ y 22.5° que se asocian a la estructura microcristalina de la celulosa (Zhang et al., 2015). Es relevante mencionar que la técnica de XRD no pudo identificar las estructuras de la lignina y la hemicelulosa en esta biomasa, ya que estos componentes son materiales amorfos (Brito et al., 2019). En los cuatro difractogramas se observa un pico amplio y definido entre $2\theta = 20^\circ$ y 23° , asociado a la estructura gráfica debido al soporte de base carbonosa derivado de la celulosa presente en la biomasa, como lo señalan Ge et al. (2024).

Por otro parte, Oriola et al. (2023) reportan que el olote de maíz contiene minerales absorbidos durante su desarrollo, lo que explica la presencia de picos posiblemente asociados a elementos inorgánicos, como el dióxido de silicio (SiO_2), óxido de calcio (CaO), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido férrico (Fe_2O_3). Dichos picos fueron prominentes en el difractograma del mejor catalizador, así como en el material correspondiente al ciclo 0. Sin embargo, en el difractograma del catalizador utilizado en el ciclo 4, estos picos desaparecieron, posiblemente debido a la

presencia de impurezas que provocaron la pérdida de la estructura cristalina de este mineral, dando lugar a una estructura amorfa. En contraste, el difractograma del peor catalizador mostró picos correspondientes a estos minerales absorbidos durante su desarrollo con una intensidad mucho menor, lo que también sugiere una estructura predominantemente amorfa.

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

En este estudio se llevó a cabo la síntesis de catalizadores heterogéneos a partir de olote de maíz mediante carbonización hidrotermal, seguido de su modificación química con KOH, con el objetivo de evaluar su desempeño en la transesterificación del aceite de cártamo para la producción de biodiésel. A través de un diseño experimental factorial completo, se analizaron los efectos de las condiciones de síntesis, considerando el tiempo de tratamiento hidrotermal, la concentración de KOH y el tiempo de impregnación como variables, logrando determinar la mejor combinación para la obtención de un catalizador con elevada actividad catalítica.

Los resultados experimentales evidenciaron que la ruta de síntesis del catalizador tiene un impacto en sus propiedades catalíticas y, en consecuencia, en la conversión de triglicéridos a ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME). Aunque estadísticamente no hubo un efecto significativo de las variables de preparación del catalizador sobre la formación de FAME, se observó que el tiempo de tratamiento hidrotermal influye en el rendimiento catalítico, ya que a mayor tiempo de tratamiento hidrotermal (24 h) menores valores de FAME, mientras que los de menor tiempo (18 h) tendieron a presentar valores más altos. Asimismo, la concentración de KOH 1M favoreció la conversión de FAME en comparación con su nivel alto de KOH 3M cuando el tiempo de impregnación fue de 6 h; aunque esta tendencia no se mantuvo al aumentar el tiempo de impregnación a 12 h. De manera similar, un tiempo de impregnación de 6 h mostró una mejora en la conversión en todos los casos. Estos resultados sugieren que las interacciones entre los parámetros de síntesis juegan un papel crucial en la optimización del catalizador y deben evaluarse en conjunto para determinar las mejores condiciones de operación.

El estudio cinético demostró que la reacción de transesterificación sigue un modelo de pseudo-segundo orden, lo que indica que la conversión a biodiésel está limitada tanto por la concentración de triglicéridos como por la interacción con los sitios activos del catalizador. Se observó que la mayor eficiencia se alcanzó a 60 °C, indicando un proceso endotérmico y con una velocidad de reacción que disminuye progresivamente a temperaturas inferiores. Asimismo, la energía de activación calculada sugiere que el proceso catalítico es controlado químicamente, de acuerdo con otros sistemas heterogéneos reportados en la literatura.

El análisis de reutilización y regeneración del catalizador mostró que, tras cuatro ciclos consecutivos de reacción, la conversión a FAME disminuyó gradualmente debido a la adsorción de impurezas y la pérdida de sitios activos en la superficie del material carbonoso. La regeneración mediante lavado con metanol permitió extender la vida útil del catalizador, aunque con una ligera reducción en su eficiencia catalítica tras cada ciclo de reutilización.

Las técnicas de caracterización estructural mediante FTIR y DRX confirmaron la presencia de grupos funcionales oxigenados y estructuras cristalinas que favorecen la actividad catalítica del material. Sin embargo, los análisis post-reacción revelaron cambios en la composición superficial del catalizador, sugiriendo la necesidad de optimizar estrategias de regeneración para mejorar su estabilidad química y mecánica a largo plazo.

Finalmente, este estudio demuestra la viabilidad del uso de residuos agrícolas, como el olote de maíz, para el desarrollo de catalizadores sólidos aplicables en la producción de biodiésel. La combinación de HTC y modificación química con KOH permitió obtener un material con alta actividad catalítica, reduciendo el impacto ambiental y económico asociado al uso de catalizadores homogéneos convencionales. Los hallazgos obtenidos sientan las bases para futuras investigaciones enfocadas en la optimización de procesos de síntesis, regeneración y escalabilidad del sistema catalítico.

5.2 Recomendaciones

Dado el potencial demostrado por los catalizadores derivados de olote de maíz en la producción de biodiésel, se recomienda continuar con estudios enfocados en la optimización de las condiciones de regeneración para extender la vida útil del material y reducir la pérdida de actividad tras múltiples ciclos de reutilización. Específicamente, se sugiere evaluar el efecto de diferentes estrategias de regeneración, como lavados sucesivos con solventes orgánicos, activación térmica controlada o la incorporación de tratamientos químicos que permitan la reactivación de los sitios catalíticos.

Asimismo, sería pertinente ampliar el estudio de las condiciones de síntesis del catalizador, explorando variaciones en la temperatura de carbonización y el tiempo de activación química con KOH. La implementación de estrategias de dopaje con otros metales alcalinos o de transición

podría contribuir a mejorar la estabilidad térmica y mecánica del material, favoreciendo su desempeño en reacciones de transesterificación con aceites de diferente composición y calidad.

Para validar la aplicabilidad del catalizador en un entorno industrial, se recomienda realizar pruebas con aceites residuales de diversas fuentes, como aceites de cocina usados o aceites de baja calidad con alto contenido de ácidos grasos libres. Esto permitirá evaluar la versatilidad del material en condiciones más representativas de la industria de producción de biocombustibles.

Desde un punto de vista técnico-económico, se recomienda realizar análisis de factibilidad económica y de ciclo de vida del proceso, considerando aspectos como el costo de producción del catalizador, su durabilidad y el impacto ambiental asociado a su implementación. Estos estudios proporcionarían información clave para la transición del proceso a una escala industrial, permitiendo su comparación con tecnologías catalíticas existentes.

Finalmente, con base en los resultados obtenidos, se sugiere evaluar la compatibilidad del biodiésel producido con motores de combustión interna, determinando su desempeño en términos de eficiencia energética y emisiones. Además, sería valioso analizar el impacto del catalizador en otras aplicaciones industriales, como la conversión de biomasa en combustibles alternativos o su uso en procesos de remediación ambiental.

En conjunto, estas recomendaciones permitirán consolidar el uso de catalizadores derivados de residuos agrícolas como una alternativa sostenible y eficiente para la producción de biodiésel, contribuyendo al desarrollo de tecnologías más limpias y accesibles en el sector energético.

Capítulo 6. Referencias

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- Abdelrahman, A. A., & Abo El-Khair, M. A. (2025). Advanced Biodiesel Production: Feedstocks, Technologies, Catalysts, Challenges, and Environmental Impacts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), 114966. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114966>
- Abdullah, R. F., Rashid, U., Hazmi, B., Ibrahim, M. L., Tsubota, T., & Alharthi, F. A. (2022). Potential heterogeneous nano-catalyst via integrating hydrothermal carbonization for biodiesel production using waste cooking oil. *Chemosphere*, 286, 131913. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131913>
- Abdullah, R. F., Rashid, U., Ibrahim, M. L., NoliHakim, M. A. H. L., Moser, B. R., & Alharthi, F. A. (2021). Bifunctional biomass-based catalyst for biodiesel production via hydrothermal carbonization (HTC) pretreatment – Synthesis, characterization and optimization. *Process Safety and Environmental Protection*, 156, 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.10.007>
- Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil via supercritical methanol: Optimisation and reactor simulation. *Renewable Energy*, 124, 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.076>
- Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Khalife, E., Roodbar Shojaei, T., & Dadak, A. (2018). Exergoeconomic analysis of a DI diesel engine fueled with diesel/biodiesel (B5) emulsions

- containing aqueous nano cerium oxide. *Energy*, 149, 967–978.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.082>
- Akubude, V. C., Nwaigwe, K. N., & Dintwa, E. (2019). Production of biodiesel from microalgae via nanocatalyzed transesterification process: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.12.006>
- Al-Abbasi, A., Almahdi, F., Almakry, M., Izriq, R., Milad, A., Salim, S., & Najjar, A. (2023). BaO as a heterogeneous nanoparticle catalyst in oil transesterification for the production of FAME fuel. *Inorganic Chemistry Communications*, 158, 111620.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111620>
- Alejos Altamirano, C. A., Yokoyama, L., de Medeiros, J. L., & de Queiroz Fernandes Araújo, O. (2016). Ethylic or methylic route to soybean biodiesel? Tracking environmental answers through life cycle assessment. *Applied Energy*, 184, 1246–1263.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.05.017>
- Aleman-Ramirez, J. L., Moreira, J., Torres-Arellano, S., Longoria, A., Okoye, P. U., & Sebastian, P. J. (2021). Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production. *Fuel*, 284, 118983.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118983>
- Aleman-Ramirez, J. L., Reyes-Vallejo, O., Okoye, P. U., Sanchez-Albores, R., Maldonado-Álvarez, A., & Sebastian, P. J. (2022). *Development of a Reusable CaO/Fe₃O₄ Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production*. Research Square.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2038787/v1>
- Alfredo Quevedo-Amador, R., Elizabeth Reynel-Avila, H., Ileana Mendoza-Castillo, D., Badawi, M., & Bonilla-Petriciolet, A. (2022). Functionalized hydrochar-based catalysts for

- biodiesel production via oil transesterification: Optimum preparation conditions and performance assessment. *Fuel*, 312, 122731. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122731>
- Aliyu, M., Moser, B. R., Alharthi, F. A., & Rashid, U. (2024). Efficient production of biodiesel from palm fatty acid distillate using a novel hydrochar-based solid acid catalyst derived from palm leaf waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 187, 1126–1139. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.040>
- Al-Muhtaseb, A. H., Jamil, F., Osman, A. I., Tay Zar Myint, M., Htet Kyaw, H., Al-Hajri, R., Hussain, M., Ahmad, M. N., & Naushad, M. (2022). State-of-the-art novel catalyst synthesised from waste glassware and eggshells for cleaner fuel production. *Fuel*, 330, 125526. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125526>
- Amdi, H., Hajjout, I., Errais, R., Jmili, M., Guissi, K., Boudi, E. M., & Baali, E. H. (2024). Review on Biodiesel Generations: Energy Demand, Costs, and Emissions. *Procedia Computer Science*, 236, 127–134. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2024.05.013>
- Amesho, K. T. T., Lin, Y.-C., Chen, C.-E., Cheng, P.-C., & Shangdiar, S. (2022). Kinetics studies of sustainable biodiesel synthesis from *Jatropha curcas* oil by exploiting bio-waste derived CaO-based heterogeneous catalyst via microwave heating system as a green chemistry technique. *Fuel*, 323, 123876. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123876>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Durán-del-Amor, M. del M., & Quesada-Medina, J. (2018). Advances on kinetics and thermodynamics of non-catalytic supercritical methanol transesterification of some vegetable oils to biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 173, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.069>
- Ashok, A., Ratnaji, T., John Kennedy, L., Judith Vijaya, J., & Gnana Pragash, R. (2021). Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production:

- Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renewable Energy*, 163, 480–494. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.081>
- Awogbemi, O., & Kallon, D. V. V. (2023). Application of biochar derived from crops residues for biofuel production. *Fuel Communications*, 15, 100088. <https://doi.org/10.1016/j.fueco.2023.100088>
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., Lee, K. T., & Khayoon, M. Sh. (2012). Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4574–4587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.057>
- Balat, M., & Balat, H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, 87(6), 1815–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
- Barnwal, B. K., & Sharma, M. P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 363–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>
- Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2010). Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil. *Fuel Processing Technology*, 91(11), 1378–1385. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.009>
- Bello Yaya, N., Habert, A. C., & Kronemberger, F. de A. (2023). Evaluation of a hollow fiber membrane contactor reactor for reactive extraction in biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 194, 109574. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109574>
- Bhatia, S. K., Gurav, R., Choi, T.-R., Kim, H. J., Yang, S.-Y., Song, H.-S., Park, J. Y., Park, Y.-L., Han, Y.-H., Choi, Y.-K., Kim, S.-H., Yoon, J.-J., & Yang, Y.-H. (2020). Conversion of waste

- cooking oil into biodiesel using heterogenous catalyst derived from cork biochar. *Bioresource Technology*, 302, 122872. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122872>
- Borges, K. A., Squissato, A. L., Santos, D. Q., Neto, W. B., Batista, A. C. F., Silva, T. A., Vieira, A. T., de Oliveira, M. F., & Hernández-Terrones, M. G. (2014). Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. *Energy*, 67, 569–574. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.012>
- Boro, J., Thakur, A. J., & Deka, D. (2011). Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 2061–2067. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.008>
- Brito, G. M., Cipriano, D. F., Schettino, M. Â., Cunha, A. G., Coelho, E. R. C., & Checon Freitas, J. C. (2019). One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103113. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103113>
- Cao, M., Lu, M., Yin, H., Zhu, Q., Xing, K., & Ji, J. (2023). Effect of hemicellulose extraction pretreatment on sulfonated corncob biochar for catalytic biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109058. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109058>
- Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., & Rokhum, S. L. (2020). Widely used catalysts in biodiesel production: A review. *RSC Advances*, 10(68), 41625–41679. <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>
- Chathiran, W., On-nom, N., Somsong, P., Tiyaon, P., Niranjana, K., & Srichamnong, W. (2024). The efficacy and lipid degradation properties resulting from corncob biochar treatment for

- acrylamide reduction in reused palm oil. *LWT*, 192, 115720.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115720>
- Chellappan, S., Nair, V., V., S., & K., A. (2018). Synthesis, optimization and characterization of biochar based catalyst from sawdust for simultaneous esterification and transesterification. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(12), 2654–2663.
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.02.034>
- Chin, L. H., Abdullah, A. Z., & Hameed, B. H. (2012). Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate. *Chemical Engineering Journal*, 183, 104–107. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.028>
- Chin, L. H., Hameed, B. H., & Ahmad, A. L. (2009). Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Cooking Palm Oil (*Elaeis guineensis*) Using Response Surface Methodology. *Energy & Fuels*, 23(2), 1040–1044. <https://doi.org/10.1021/ef8007954>
- Dai, Y.-M., Chen, K.-T., Wang, P.-H., & Chen, C.-C. (2016). Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate. *Advanced Powder Technology*, 27(6), 2432–2438. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.08.021>
- de S. Barros, S., Pessoa Junior, W. A. G., Sá, I. S. C., Takeno, M. L., Nobre, F. X., Pinheiro, W., Manzato, L., Iglauer, S., & de Freitas, F. A. (2020). Pineapple (*Ananás comosus*) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis. *Bioresource Technology*, 312, 123569.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123569>
- Dejean, A., Ouédraogo, I. W. K., Mouras, S., Valette, J., & Blin, J. (2017). Shea nut shell based catalysts for the production of ethanolic biodiesel. *Energy for Sustainable Development*, 40, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.07.006>

- Demirbaş, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: A survey. *Energy Conversion and Management*, 44(13), 2093–2109. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00234-0)
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- Demirbas, A. (2011). Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems. *Applied Energy*, 88(10), 3541–3547. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.050>
- Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Hernández-Hernández, L. E., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., González-Ponce, H. A., Taamalli, S., Louis, F., & Lamine, A. B. (2021). Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129472>
- Dhar Dubey, K. K., Jeyaseelan, C., Upadhyaya, K. C., Chimote, V., Veluchamy, R., & Kumar, A. (2020). Biodiesel production from *Hiptage benghalensis* seed oil. *Industrial Crops and Products*, 144, 112027. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112027>
- Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G. (2015). Central composite design approach towards optimization of flamboyant pods derived steam activated carbon for its use as heterogeneous catalyst in transesterification of *Hevea brasiliensis* oil. *Energy Conversion and Management*, 100, 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.04.083>
- Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G. (2018). Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of

- biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 167, 176–202.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.073>
- di Bitonto, L., Reynel-Ávila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C. J., & Pastore, C. (2020). Synthesis and characterization of nanostructured calcium oxides supported onto biochar and their application as catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy*, 160, 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.045>
- Dwivedi, G., Pillai, S., & Shukla, A. K. (2019). Study of Performance and Emissions of Engines Fueled by Biofuels and Its Blends. En A. K. Agarwal, A. Gautam, N. Sharma, & A. P. Singh (Eds.), *Methanol and the Alternate Fuel Economy* (pp. 77–106). Springer.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-3287-6_5
- Escobar, J. C., Lora, E. S., Venturini, O. J., Yáñez, E. E., Castillo, E. F., & Almazan, O. (2009). Biofuels: Environment, technology and food security. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6), 1275–1287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.014>
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura). (2022). *FAOSTAT: Production of maize (corn) by country*. <http://www.fao.org/faostat>
- Farabi, M. S. A., Ibrahim, M. L., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2019). Esterification of palm fatty acid distillate using sulfonated carbon-based catalyst derived from palm kernel shell and bamboo. *Energy Conversion and Management*, 181, 562–570.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.033>
- Fazal, M. A., Haseeb, A. S. M. A., & Masjuki, H. H. (2011). Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1314–1324.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.10.004>

- Fonseca, J. M., Spessato, L., Cazetta, A. L., da Silva, C., & Almeida, V. de C. (2022). Sulfonated carbon: Synthesis, properties and production of biodiesel. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 170, 108668. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108668>
- Foroutan, R., Mohammadi, R., Esmaili, H., Mirzaee Bektashi, F., & Tamjidi, S. (2020). Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst. *Waste Management*, 105, 373–383. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.02.032>
- Gashaw, A., & Teshita, A. (2014). Production of biodiesel from waste cooking oil and factors affecting its formation: A review. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 3, 92–98.
- Ge, L., Yao, L., Wang, Y., Zuo, M., Liu, Y., Wu, K., Zhang, W., & Xu, C. (2024). The preparation, layered characterization and potential applications of corncob biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 183, 106808. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106808>
- Ghadge, S. V., & Raheman, H. (2005). Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 28(6), 601–605. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.009>
- Gohain, M., Laskar, K., Paul, A. K., Daimary, N., Maharana, M., Goswami, I. K., Hazarika, A., Bora, U., & Deka, D. (2020). *Carica papaya* stem: A source of versatile heterogeneous catalyst for biodiesel production and C–C bond formation. *Renewable Energy*, 147, 541–555. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.016>

- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- Hara, M. (2009). Environmentally Benign Production of Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts. *ChemSusChem*, 2(2), 129–135. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800222>
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., & Fernando, W. J. N. (2009). Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, 363(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021>
- Hossain, Md. F. (2019). Chapter Three—Energy. En Md. F. Hossain (Ed.), *Sustainable Design and Build* (pp. 67–135). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816722-9.00003-3>
- Ibrahim, S. F., Asikin-Mijan, N., Ibrahim, M. L., Abdulkareem-Alsultan, G., Izham, S. M., & Taufiq-Yap, Y. H. (2020). Sulfonated functionalization of carbon derived corncob residue via hydrothermal synthesis route for esterification of palm fatty acid distillate. *Energy Conversion and Management*, 210, 112698. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112698>
- Jain, S., & Sharma, M. P. (2010). Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil. *Bioresource Technology*, 101(20), 7701–7706. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.034>
- Jayakumar, M., Hamda, A. S., Abo, L. D., Daba, B. J., Venkatesa Prabhu, S., Rangaraju, M., Jabesa, A., Periyasamy, S., Suresh, S., & Baskar, G. (2023). Comprehensive review on lignocellulosic biomass derived biochar production, characterization, utilization and

- applications. *Chemosphere*, 345, 140515.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140515>
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., & Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61–66.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.09.025>
- Kataria, J., Mohapatra, S. K., & Kundu, K. (2019). Biodiesel production from waste cooking oil using heterogeneous catalysts and its operational characteristics on variable compression ratio CI engine. *Journal of the Energy Institute*, 92(2), 275–287.
<https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.01.008>
- Khan, L. A., Liaquat, R., Aman, M., Kanan, M., Saleem, M., Khoja, A. H., Bahadar, A., & Khan, W. U. H. (2024). Investigation of Novel Transition Metal Loaded Hydrochar Catalyst Synthesized from Waste Biomass (Rice Husk) and Its Application in Biodiesel Production Using Waste Cooking Oil (WCO). *Sustainability*, 16(17), Article 17.
<https://doi.org/10.3390/su16177275>
- Kim, D., Lee, K., & Park, K. Y. (2016). Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass by hydrothermal carbonization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 95–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.037>
- Konwar, L. J., Boro, J., & Deka, D. (2014). Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 546–564.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003>

- Korkut, I., & Bayramoglu, M. (2018). Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. *Renewable Energy*, 116, 543–551. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.010>
- Kumarasinghe, K. D. M. S. P. K., Kumara, G. R. A., Rajapakse, R. M. G., Liyanage, D. N., & Tennakone, K. (2019). Activated coconut shell charcoal based counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Organic Electronics*, 71, 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.05.009>
- Laskar, I. B., Gupta, R., Chatterjee, S., Vanlalveni, C., & Rokhum, S. L. (2020). Taming waste: Waste *Mangifera indica* peel as a sustainable catalyst for biodiesel production at room temperature. *Renewable Energy*, 161, 207–220. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.061>
- Leung, D. Y. C., 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>
- Li, C., Feng, Y., Zhong, F., Deng, J., Yu, T., Cao, H., & Niu, W. (2022). Optimization of microwave-assisted hydrothermal carbonization and potassium bicarbonate activation on the structure and electrochemical characteristics of crop straw-derived biochar. *Journal of Energy Storage*, 55, 105838. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105838>
- Li, Y., Niu, S., Hao, Y., Zhou, W., Wang, J., & Liu, J. (2022). Role of oxygen vacancy on activity of Fe-doped SrTiO₃ perovskite bifunctional catalysts for biodiesel production. *Renewable Energy*, 199, 1258–1271. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.075>

- Lin, J.-J., & Chen, Y.-W. (2017). Production of biodiesel by transesterification of Jatropha oil with microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.034>
- Lin, X., Wang, C., Ideta, K., Miyawaki, J., Nishiyama, Y., Wang, Y., Yoon, S., & Mochida, I. (2014). Insights into the functional group transformation of a chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments. *Fuel*, 118, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.081>
- Liu, R., Wang, X., Zhao, X., & Feng, P. (2008). Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbon*, 46(13), 1664–1669. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.016>
- Liu, W.-J., Jiang, H., & Yu, H.-Q. (2015). Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, 115(22), 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- Liu, X., Fan, Y., Zhai, Y., Liu, X., Wang, Z., Zhu, Y., Shi, H., Li, C., & Zhu, Y. (2022). Co-hydrothermal carbonization of rape straw and microalgae: pH-enhanced carbonization process to obtain clean hydrochar. *Energy*, 257, 124733. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124733>
- Liu, Z., & Liu, Z. (2020). Comparison of hydrochar- and pyrochar-based solid acid catalysts from cornstalk: Physiochemical properties, catalytic activity and deactivation behavior. *Bioresource Technology*, 297, 122477. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122477>
- Liu, Z., Wang, F., Fu, H., Sheng, Y., Shen, X., Yi, W., & Zhang, D. (2025). Valorization of corn stalk hydrochar by similar steam explosion during hydrothermal carbonization: Structure

- evolution and pyrolysis behavior. *Journal of Cleaner Production*, 486, 144605.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.144605>
- Lokman, I. M., Rashid, U., & Taufiq-Yap, Y. H. (2016). Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.034>
- Loures, C. C. A., Amaral, M. S., Da Rós, P. C. M., Zorn, S. M. F. E., de Castro, H. F., & Silva, M. B. (2018). Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, 211, 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.073>
- Luo, X., Huang, Z., Lin, J., Li, X., Qiu, J., Liu, J., & Mao, X. (2020). Hydrothermal carbonization of sewage sludge and in-situ preparation of hydrochar/MgAl-layered double hydroxides composites for adsorption of Pb(II). *Journal of Cleaner Production*, 258, 120991. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120991>
- Maher, K. D., & Bressler, D. C. (2007). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 98(12), 2351–2368. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.025>
- Malekghasemi, S., Kariminia, H.-R., Plechkova, N. K., & Ward, V. C. A. (2021). Direct transesterification of wet microalgae to biodiesel using phosphonium carboxylate ionic liquid catalysts. *Biomass and Bioenergy*, 150, 106126. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106126>
- Maleki, B., Ashraf Talesh, S. S., & Mansouri, M. (2022). Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiesel via transesterification of various oil

- sources: A review study. *Materials Today Sustainability*, 18, 100157.
<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100157>
- Maleki, B., Esmaeili, H., Mansouri, M., Kumar, D., & Singh, B. (2023). Enhanced conversion of dairy waste oil to biodiesel via novel and highly reactive UiO-66-NH₂/ZnO/TiO₂ nano-catalyst: Optimization, kinetic, thermodynamic and diesel engine studies. *Fuel*, 339, 126901. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126901>
- Maleki, E., Aroua, M. K., & Sulaiman, N. M. N. (2013). Improved yield of solvent free enzymatic methanolysis of palm and jatropha oils blended with castor oil. *Applied Energy*, 104, 905–909. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.12.009>
- Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 397–417. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>
- Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C.-H. (2016a). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C.-H. (2016b). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Maneerung, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C.-H. (2016c). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken

- manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1300–1311.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>
- Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>
- Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier.
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, Nidia. S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 217–232.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>
- Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendi, A., Sindhu, R., Pandey, A., & Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794, 148751.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148751>
- Mawlid, O. A., Abdelhady, H. H., Abd El-Moghny, M. G., Hamada, A., Abdelnaby, F., Kased, M., Al-Bajouri, S., Elbohy, R. A., & El-Deab, M. S. (2024). Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/Orange peel derived hydrochar via RSM Optimization. *Journal of Cleaner Production*, 442, 140947.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>

- Meher, L. C., Kulkarni, M. G., Dalai, A. K., & Naik, S. N. (2006). Transesterification of karanja oil by solid basic catalysts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(5), 389–397. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200500307>
- Meka, W., & Asere, T. G. (2022). Biodiesel Production from Waste Frying Oil using Catalysts Derived from Waste Materials. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*, 9(3), Article 3. <https://doi.org/10.18596/jotcsa.997456>
- Mirabella, N., Castellani, V., & Sala, S. (2014). Current options for the valorization of food manufacturing waste: A review. *Journal of Cleaner Production*, 65, 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.051>
- Mittal, V., & Ghosh, U. K. (2023). Optimization of biodiesel production from *Spirulina* microalgae via nanocatalytic transesterification process. *Bioresource Technology Reports*, 23, 101504. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101504>
- Miyuranga, K. A. V., Arachchige, U. S. P. R., Marso, T. M. M., & Samarakoon, G. (2023). Biodiesel Production through the Transesterification of Waste Cooking Oil over Typical Heterogeneous Base or Acid Catalysts. *Catalysts*, 13(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/catal13030546>
- Moazeni, F., Chen, Y.-C., & Zhang, G. (2019). Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. *Journal of Cleaner Production*, 216, 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.181>
- Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Seow, Y. X., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., Chan, Y. S., & Khalid, M. (2021). Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 60–81. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036>

- Naeem, M. M., Al-Sakkari, E. G., Boffito, D. C., Gadalla, M. A., & Ashour, F. H. (2021). One-pot conversion of highly acidic waste cooking oil into biodiesel over a novel bio-based bi-functional catalyst. *Fuel*, 283, 118914. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118914>
- Naeem, M. M., Al-Sakkari, E. G., Boffito, D. C., Rene, E. R., Gadalla, M. A., & Ashour, F. H. (2023). Single-stage waste oil conversion into biodiesel *via* sonication over bio-based bifunctional catalyst: Optimization, preliminary techno-economic and environmental analysis. *Fuel*, 341, 127587. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127587>
- Narowska, B., Kułczyński, M., Łukaszewicz, M., & Burchacka, E. (2019). Use of activated carbons as catalyst supports for biodiesel production. *Renewable Energy*, 135, 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.006>
- Nautiyal, P., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2014). Kinetic and thermodynamic studies on biodiesel production from *Spirulina platensis* algae biomass using single stage extraction–transesterification process. *Fuel*, 135, 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.063>
- Niu, S., Zhang, X., Ning, Y., Zhang, Y., Qu, T., Hu, X., Gong, Z., & Lu, C. (2020). Dolomite incorporated with cerium to enhance the stability in catalyzing transesterification for biodiesel production. *Renewable Energy*, 154, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.003>
- Orege, J. I., Oderinde, O., Kifle, G. A., Ibikunle, A. A., Raheem, S. A., Ejeromedoghene, O., Okeke, E. S., Olukowi, O. M., Orege, O. B., Fagbohun, E. O., Ogundipe, T. O., Avor, E. P., Ajayi, O. O., & Daramola, M. O. (2022). Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. *Energy Conversion and Management*, 258, 115406. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115406>

- Oriola, K. O., Raheem, A. A., & Ogundele, A. B. (2023). Investigation of compressive strength and thermal properties of corn cob ash cement concrete. *Materials Today: Proceedings*, 86, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.520>
- Pathak, G., Das, D., Rajkumari, K., & Rokhum, S. L. (2018). Exploiting waste: Towards a sustainable production of biodiesel using *Musa acuminata* peel ash as a heterogeneous catalyst. *Green Chemistry*, 20(10), 2365–2373. <https://doi.org/10.1039/C8GC00071A>
- Patil, P. D., & Deng, S. (2009). Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel*, 88(7), 1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.016>
- Piboonudomkarn, S., Khemthong, P., Youngjan, S., Wantala, K., Tanboonchuy, V., Lubphoo, Y., & Khunphonoi, R. (2023). Co-hydrothermally carbonized sewage sludge and lignocellulosic biomass: An efficiently renewable solid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(12), 105315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105315>
- Porcel, M. G., de Mello, B. T. F., Alves, H. J., Schneider, R., da Silva, C., & Borba, C. E. (2023). Synthesis and characterization of KF/waste glass catalyst for use in the transesterification process under pressurized conditions. *Renewable Energy*, 203, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.019>
- Pourkarimi, S., Hallajisani, A., Alizadehdakheel, A., & Nouralishahi, A. (2019). Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142, 104599. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.015>
- Prasertsit, K., Mueanmas, C., & Tongurai, C. (2013). Transesterification of palm oil with methanol in a reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 70, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.05.011>

- Quah, R. V., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Khalid, M., Abdullah, E. C., & Abdullah, M. O. (2020). Magnetic biochar derived from waste palm kernel shell for biodiesel production via sulfonation. *Waste Management*, 118, 626–636. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.09.016>
- Rajkumari, K., & Rokhum, S. L. (2020). A sustainable protocol for production of biodiesel by transesterification of soybean oil using banana trunk ash as a heterogeneous catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(4), 839–848. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00647-8>
- Rawat, J., Saxena, J., Sanwal, P., Rawat, J., Saxena, J., & Sanwal, P. (2019). Biochar: A Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties. En *Biochar—An Imperative Amendment for Soil and the Environment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82151>
- Rehan, M., Gardy, J., Demirbas, A., Rashid, U., Budzianowski, W. M., Pant, D., & Nizami, A. S. (2018). Waste to biodiesel: A preliminary assessment for Saudi Arabia. *Bioresource Technology*, 250, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.024>
- Rezende, M. J. C., Lima, A. L. de, Silva, B. V., Mota, C. J. A., Torres, E. A., Rocha, G. O. da, Cardozo, I. M. M., Costa, K. P., Guarieiro, L. L. N., Pereira, P. A. P., Martinez, S., & Andrade, J. B. de. (2021). Biodiesel: An Overview II. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32, 1301–1344. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210046>
- Rocha, P. D., Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2019). Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. *Renewable Energy*, 143, 1710–1716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.070>

- Rout, T., Pradhan, D., Singh, R. K., & Kumari, N. (2016). Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3696–3705. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.02.024>
- Salam, K. A., Velasquez-Orta, S. B., & Harvey, A. P. (2016). A sustainable integrated *in situ* transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 65, 1179–1198. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.068>
- Sangeetha, B., & Baskar, G. (2024). Process design, kinetics, simulation, and techno-economic analysis of biodiesel production from *Pongamia pinnata* seed oil using a magnetically recyclable acidic ionic liquid catalyst. *Energy Conversion and Management*, 301, 118040. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.118040>
- Selim, M. Y. E., Radwan, M. S., & Elfeky, S. M. S. (2003). Combustion of jojoba methyl ester in an indirect injection diesel engine. *Renewable Energy*, 28(9), 1401–1420. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(02\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(02)00225-2)
- Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P., & Tuli, D. K. (2011). Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 102(3), 2151–2161. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080>
- Shahid, E. M., & Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4732–4745. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.079>
- Shan, R., Lu, L., Shi, Y., Yuan, H., & Shi, J. (2018). Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 178, 277–289. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.032>

- Shen, D., Xu, Y.-J., Long, J.-W., Shi, X.-H., Chen, L., & Wang, Y.-Z. (2017). Epoxy resin flame-retarded via a novel melamine-organophosphinic acid salt: Thermal stability, flame retardance and pyrolysis behavior. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.025>
- Shen, W., He, S., Mu, M., Cao, B., Wang, S., Naqvi, S. R., Hanelt, D., & Abomohra, A. (2024). A comprehensive review on the intricate processes involved in algae pyrolysis mechanism and possible migration of undesirable chemical elements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 177, 106365. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106365>
- SIAP (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera). (2023). *Producción agrícola de maíz en México*. <https://www.gob.mx/siap>
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., Kumar Sharma, P., & Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 262, 116553. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>
- Singh, N., Saluja, R. K., Rao, H. J., Kaushal, R., Gahlot, N. K., Suyambulingam, I., Sanjay, M. R., Divakaran, D., & Siengchin, S. (2024). Progress and facts on biodiesel generations, production methods, influencing factors, and reactors: A comprehensive review from 2000 to 2023. *Energy Conversion and Management*, 302, 118157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118157>
- Sisuthog, W., Attanatho, L., & Chaiya, C. (2022). Conversion of empty fruit bunches (EFBs) by hydrothermal carbonization towards hydrochar production. *Energy Reports*, 8, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.183>
- Sonu, K., Sogani, M., Syed, Z., Dongre, A., & Sharma, G. (2020). Enhanced Decolorization and Treatment of Textile Dye Wastewater Through Adsorption on Acid Modified Corncob

- Derived Biochar. *ChemistrySelect*, 5(39), 12287–12297.
<https://doi.org/10.1002/slct.202003156>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., & Soufiyan, M. M. (2019a). Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74, 239–303.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., & Soufiyan, M. M. (2019b). Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 74, 239–303.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.06.001>
- Tacias-Pascacio, V. G., Torrestiana-Sánchez, B., Dal Magro, L., Virgen-Ortíz, J. J., Suárez-Ruiz, F. J., Rodrigues, R. C., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. *Renewable Energy*, 135, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.107>
- Taherkhani, M., & Sadrameli, S. M. (2018). An improvement and optimization study of biodiesel production from linseed via in-situ transesterification using a co-solvent. *Renewable Energy*, 119, 787–794. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.061>
- Tan, K. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2009). Production of FAME by palm oil transesterification via supercritical methanol technology. *Biomass and Bioenergy*, 33(8), 1096–1099. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.04.003>
- Tang, Z.-E., Lim, S., Pang, Y.-L., Ong, H.-C., & Lee, K.-T. (2018). Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and

- fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 235–253.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>
- Tran, D.-T., Chang, J.-S., & Lee, D.-J. (2017). Recent insights into continuous-flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. *Applied Energy*, 185, 376–409. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.006>
- Valadez-Renteria, E., Oliva, J., Oliva, A. I., Ruiz-Gomez, M. A., Encinas, A., & Rodriguez-Gonzalez, V. (2024). A solar evaporator fabricated from corncob waste for the desalination of seawater and removal of oil/herbicides from contaminated water. *Chemosphere*, 350, 141030. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141030>
- Veitia-de-Armas, L., Reynel-Ávila, H. E., Villalobos-Delgado, F. J., Duran-Valle, C. J., Adame-Pereira, M., & Bonilla-Petriciolet, A. (2024). A circular economy approach to produce low-cost biodiesel using agro-industrial and packing wastes from Mexico: Valorization, homogeneous and heterogeneous reaction routes and product characterization. *Renewable Energy*, 237, 121684. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121684>
- 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>
- Vlnieska, V., Muniz, A. S., Oliveira, A. R. dos S., César-Oliveira, M. A. F., & Kunka, D. (2022). Oligocat: Oligoesters as Pseudo-Homogenous Catalysts for Biodiesel Synthesis. *Polymers*, 14(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/polym14010210>
- Wang, J., Chen, S., Xu, J., Liu, L., Zhou, J., & Cai, J. (2021). High-surface-area porous carbons produced by the mild KOH activation of a chitosan hydrochar and their CO₂ capture. *New Carbon Materials*, 36(6), 1081–1090. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(21\)60074-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(21)60074-4)

- Wang, Y.-T., Gao, D., Zeng, Y.-N., Li, J.-G., Ji, A.-M., Liu, T.-J., Cai, S., Cong, W.-J., Wang, F.-P., Yu, Q., Wang, X.-M., & Fang, Z. (2022). Efficient production of biodiesel with electric furnace dust impregnated in Na₂CO₃ solution. *Journal of Cleaner Production*, 330, 129772. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129772>
- Xie, W., & Wan, F. (2018). Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive Fe₃O₄@HKUST-1 composites used for biodiesel production. *Fuel*, 220, 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.014>
- Yameen, M. Z., Naqvi, S. R., AlMohamadi, H., & Wang, S. (2023). Process optimization, kinetic, and thermodynamic studies of biodiesel production using KOH-modified bio-carbon catalyst derived from marine macroalgae. *Carbon Letters*, 33(6), 1571–1590. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00541-z>
- Yan, J., Zheng, X., & Li, S. (2014). A novel and robust recombinant *Pichia pastoris* yeast whole cell biocatalyst with intracellular overexpression of a *Thermomyces lanuginosus* lipase: Preparation, characterization and application in biodiesel production. *Bioresource Technology*, 151, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.037>
- Yan, Y., Li, X., Wang, G., Gui, X., Li, G., Su, F., Wang, X., & Liu, T. (2014). Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. *Applied Energy*, 113, 1614–1631. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.029>
- Yang, B., Liu, Y., Liang, Q., Chen, M., Ma, L., Li, L., Liu, Q., Tu, W., Lan, D., & Chen, Y. (2019). Evaluation of activated carbon synthesized by one-stage and two-stage co-pyrolysis from sludge and coconut shell. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 170, 722–731. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.130>

- Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2741–2751. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.004>
- Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B., Yang, G., Lucia, L. A., & Chen, J. (2015). Hydrothermal Carbonization of Corncob Residues for Hydrochar Production. *Energy & Fuels*, 29(2), 872–876. <https://doi.org/10.1021/ef502462p>
- Zhang, S., Wang, L., Wang, J., Yang, J., Fu, L., Cai, Z., & Fu, Y. (2022). A novel *in situ* transesterification of yellow horn seeds to biodiesel using a dual function switchable solvent. *Fuel*, 312, 122974. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122974>
- Zhang, W., Tan, H., Chen, Y., Yang, H., & Chen, H. (2022). Pyrolysis of hydrochar from hydrothermal treatment of kitchen waste: Effects of temperature, catalysts, and KOH addition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 167, 105664. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105664>
- Zhao, C., Ge, L., Wang, R., Chu, H., Mai, L., Zha, W., Wang, Y., & Xu, C. (2023). Effects of cellulose addition on the physicochemical properties, pore structure and iodine adsorption of lignin-based biochar. *Fuel*, 352, 129061. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129061>
- Zheng, K., Han, H., Hu, S., Ren, Q., Su, S., Wang, Y., Jiang, L., Xu, J., Li, H., Tong, Y., & Xiang, J. (2023). Upgrading biomass waste to bio-coking coal by pressurized torrefaction: Synergistic effect between corncob and lignin. *Energy*, 267, 126536. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126536>

Zhong, R., & Sels, B. F. (2018). Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nanocomposites for biomass conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 518–545.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.012>