

Transesterificación de aceite de canola con Sr/CaO mediante el método Box-Behnken[◇]

Transesterification of canola oil with Sr/CaO using the Box-Behnken method

D. Marín-Lugo,* R. Barrera-Gutiérrez,* G. A. Vázquez-Rodríguez,*
G. Chavez-Esquivel,** J. A. Tavizón-Pozos**,†

ABSTRACT: This work aimed to optimize the transesterification of canola oil to generate biodiesel with Sr/CaO catalysts obtained from eggshells by studying the effect of the amount of strontium, calcination temperature, and the Box-Behnken method. Sr/CaO catalysts with 3, 6, and 9 wt% Sr calcined at 500, 650, and 800 °C were prepared by wet impregnation using $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ dissolved in methanol. As the amount of Sr and the calcination temperature of all series increases, so does the biodiesel yield. This is because more superficial active sites are generated with high Sr concentration and calcination temperature. Likewise, it was observed that SrCO_3 species are formed, which would limit the catalyst performance. Based on the results, the catalyst with 9 wt% Sr calcined at 800 °C was the most active and used in the optimization. To achieve this, Box-Behnken method was used with the methanol/oil molar ratio, temperature, and time were used as factors using 8 wt% catalyst to oil. The optimum yield was 90.81 % at a methanol/oil molar ratio=10, 68.58 °C for 2 h.

KEYWORDS: Sr/CaO, canola oil, transesterification, Box-Behnken, biodiesel, eggshell.

RESUMEN: Dada la necesidad de nuevos materiales catalíticos para la transesterificación de aceites para la generación de biodiesel, el objetivo de este trabajo fue optimizar esta reacción usando catalizadores de Sr/CaO obtenidos a partir de cascarón de huevo mediante el estudio del efecto de la cantidad de estroncio, temperatura de calcinación y el método Box-Behnken. Se prepararon catalizadores de Sr/CaO con 3, 6 y 9 %p/p de Sr por calcinación a 500, 650 y 800 °C usando el método de impregnación húmeda de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en metanol. Se encontró que, al aumentar la cantidad de Sr y la temperatura de calcinación de todas las series, también lo hace el rendimiento de biodiesel. Esto se debe a que con alta concentración de Sr y temperatura de calcinación se generan más sitios activos superficiales. Asimismo, se observó que se formarían especies SrCO_3 las cuales limitarían el rendimiento del catalizador. Considerando los resultados, el catalizador con 9 %p/p de Sr calcinado a 800 °C fue el más activo y usado en la optimización. Para esto se utilizó el método Box-Behnken tomando como factores la relación molar metanol/aceite, la temperatura y el tiempo usando 8 %p/p de catalizador respecto al aceite. Se encontró que el rendimiento óptimo fue del 90.81% con una relación metanol/aceite = 10, 68.58 °C por 2 h.

PALABRAS CLAVE: Sr/CaO, aceite de canola, transesterificación, Box-Behnken, biodiesel, cascarón de huevo.

Recibido: 21 de octubre, 2024. Aceptado: 4 de febrero, 2025. Publicado: 17 de febrero, 2024.

[◇] Los autores agradecen al apoyo de CONAHcyT en el proyecto CIR/021/2024 de IxM.

* Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Hidalgo, México.

** Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química, México.

† Autor de correspondencia: jesus.tavizon@conahcyt.mx



Introducción

El biodiesel de primera generación ha mostrado beneficios tales como reducir el consumo de combustibles fósiles y mitigar la emisión y acumulación de CO₂, así como la descentralización de producción de energía; se obtiene principalmente de aceites vegetales comestibles, como los de canola, soya y girasol, los cuales presentan alta concentración de triglicéridos. Su producción no solo representa una alternativa sostenible a los combustibles fósiles, sino que también puede beneficiar a las industrias alimentaria y agropecuaria, impulsando el desarrollo rural sustentable y la economía circular.

El uso de biodiesel en entornos rurales ofrece ventajas significativas, pues puede emplearse en maquinaria agrícola o como aditivo en combustibles convencionales. Además, su proceso de producción es relativamente sencillo y requiere una inversión menor en materia prima y energía en comparación con los derivados petroquímicos. Sin embargo, su desarrollo plantea desafíos en términos de sostenibilidad, especialmente en lo que respecta al uso adecuado del suelo y el agua, así como a su competencia con la industria alimentaria (Mat *et al.*, 2020; Solomon, 2010; Mofijur *et al.*, 2021; Glisic *et al.*, 2016).

Los aceites vegetales, compuestos principalmente por triglicéridos (TG) y ácidos grasos libres (FFA, por sus siglas en inglés), son transformados en biodiesel por las reacciones de transesterificación y esterificación, respectivamente (Otera, 1993). En el proceso, el aceite se hace reaccionar con metanol (o etanol) a una temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol; 65 °C para metanol u 80 °C para etanol. Para este proceso se requiere de un catalizador alcalino como el KOH o NaOH, el cual va diluido previamente en el alcohol. Como productos de esta reacción se obtiene una mezcla de ésteres alquilados de ácidos grasos (biodiesel) y glicerol (Rizwanul *et al.*, 2020). Dado que comúnmente se utiliza metanol por su bajo costo, los productos resultantes son ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés).

Los hidróxidos de sodio o potasio al estar diluidos en alcohol actúan como catalizadores homogéneos, lo cual dificulta su recuperación y se requiere agua para separarlos de los productos líquidos. Además, la presencia de FFA y agua en combinación de los hidróxidos puede inducir reacciones de saponificación, afectando la producción de biodiesel (Tavizón-Pozos *et al.*, 2021). Para superar estos inconvenientes, se ha propuesto el uso de catalizadores heterogéneos alcalinos sustentables, fácilmente recuperables y reutilizables (Chouhan y Sarma, 2011). No obstante, dada la naturaleza de este sistema de reacción donde coexisten diferentes fases líquidas inmiscibles, como metanol y aceite, además de un catalizador sólido, la transferencia de materia del aceite hacia los sitios activos básicos se ve limitada. Por lo tanto, los catalizadores heterogéneos alcalinos deben poseer sitios altamente activos para contrarrestar estos efectos (Kibar *et al.*, 2023).

Entre los materiales sustentables propuestos, el CaO ha demostrado ser una opción viable debido a sus sitios básicos fuertes y su obtención a partir

de fuentes naturales, como piedra caliza o cascarón de huevo, convirtiéndolo en un material económico (Tavizón-Pozos *et al.*, 2021; Kouzu *et al.*, 2010). Particularmente, el cascarón de huevo destaca como un candidato prometededor, al ser un residuo de la industria alimentaria y poder ser eliminado de manera inocua al finalizar su vida útil como catalizador (Alemán-Ramírez *et al.*, 2022; Kumar *et al.*, 2022; Ashine *et al.*, 2023). Para aumentar la fuerza y cantidad de sitios básicos, así como la estabilidad del catalizador, se ha propuesto combinar el CaO con SrO (Tangy *et al.*, 2021). Con base en ello, se han desarrollado diversos sistemas catalíticos combinando SrO con CaO u otros soportes, con el objetivo de aumentar la estabilidad de los sitios activos y reducir la lixiviación (Tangy *et al.*, 2021).

El sistema SrO-CaO es interesante debido a su alta actividad, bajo costo y accesibilidad. No obstante, este sistema es sensible a los precursores de Sr y Ca usados, así como el método de síntesis del catalizador (Tavizón-Pozos y Cruz-Aburto, 2024). Por ejemplo, se ha reportado que el CaO obtenido a partir de acetato de calcio, combinado con estroncio (obtenido de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) en una proporción molar Sr/Ca = 0.5 y sintetizado mediante coprecipitación, alcanzó una conversión del 92% en la transesterificación del aceite de palma (Li *et al.*, 2016). En este estudio se concluyó que a una temperatura de calcinación de 800 a 900 °C se forman cristales imperfectos de $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$ y SrO, los cuales son los principales contribuyentes a los sitios básicos fuertes y, por ende, a la actividad catalítica. Además, este material mostró estabilidad y permitió realizar seis ciclos catalíticos. Asimismo, se observó que un sistema catalítico con una combinación másica de Sr:Ca de 1:6 y calcinado a 800 °C permitió eficientemente la transesterificación de aceite de *Jatropha* asistida por ultrasonido (95% en 30 min a 65 °C, con una relación molar metanol/aceite de 10 con 6% en peso de catalizador) (Ali *et al.*, 2017). Este comportamiento se atribuyó a la mejor dispersión de ambas fases y al aumento del contacto con los sitios activos superficiales. No obstante, usar ultrasonido de forma industrial llevaría a un mayor costo operacional.

Hay pocos estudios que se han enfocado en mejorar las condiciones de reacción usando este sistema catalítico (Hernández-Martínez *et al.*, 2023, Ramírez-Paredes *et al.*, 2024, Olvera-Ureña *et al.*, 2025). Desde el punto de vista ingenieril, la mejora y optimización de procesos permite lograr un equilibrio adecuado entre el consumo energético, el uso de materias primas y la eficiencia en la producción de biodiesel (Pavlović *et al.*, 2021; Khan y Singh, 2024). El sistema SrO-CaO obtenido a partir de la coprecipitación de SrCl_2 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ fue evaluado con diferentes proporciones másicas de estos precursores y calcinado a 900 °C en la transesterificación de aceite usado (Prokaewa *et al.*, 2022). Se encontró que el tamaño de partícula del catalizador aumenta con la cantidad de estroncio, mientras que su área disminuye. Además, todos los catalizadores estudiados dieron una fuerza básica de $9.8 < \text{H}_+ < 15$, lo cual disminuyó con el envejecimiento debido a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A través del método univariante, se determinó que una relación molar metanol/

aceite de 9, una temperatura de 80 °C, un tiempo de reacción de 3 horas y una carga de catalizador del 3 %p/p dieron como resultado un rendimiento del 99%. Sin embargo, se observó que la actividad catalítica disminuyó con cada ciclo, siendo el séptimo el último en el que se obtuvo un rendimiento superior al 60%. Cabe destacar que este estudio se realizó a 80 °C debido a que se utilizó aceite usado, lo cual requirió un mayor consumo energético para la formación del biodiesel.

En un estudio previo en el cual el Sr se incorporó con metanol a una matriz de CaO, se observó que la basicidad disminuyó ligeramente debido a la formación de SrCO₃ (Hernández-Martínez *et al.*, 2023). No obstante, para el sistema Sr/CaO no se evaluó el efecto de la temperatura ni el tiempo de reacción, los cuales son factores importantes por considerar para la dispersión o la incorporación de las nanopartículas de Sr en la matriz de CaO y, consecuentemente, efectos en la basicidad del catalizador. En ese sentido, este trabajo estudió la temperatura de calcinación y su relación con la carga de Sr y su dispersión en el soporte de CaO. Con el objetivo de optimizar las condiciones de reacción en este estudio se aplicó el método de superficie de respuesta Box-Behnken, pues este permite modelar relaciones no lineales entre los factores de entrada, en este caso las de operación tales como temperatura, la relación molar metanol/aceite y al tiempo con un número menor de experimentos en comparación con el univariante.

Experimental

Materiales

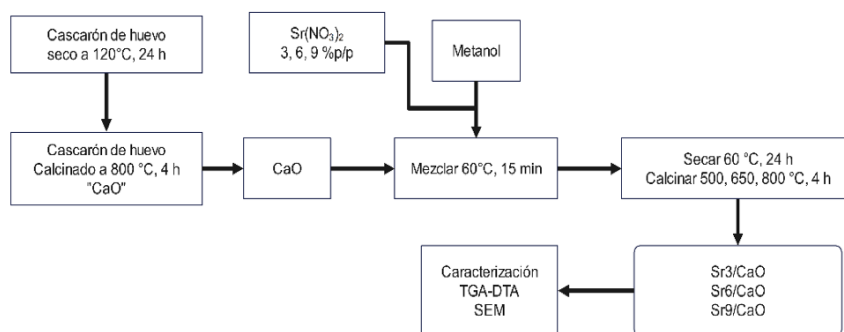
Se adquirió aceite de canola (Canoil®) en una tienda local y se consiguió cascarón de huevo desechada a nivel doméstico. También se usó metanol (99.5%, Meyer TM), n-hexano (99%, Sigma-Aldrich), y Sr(NO₃)₂ (99%, Meyer TM).

Preparación de catalizadores

El cascarón de huevo se limpió con una solución de NaOH y agua y se secó a 120 °C por 24 h para luego ser triturado y calcinado a 800 °C durante 4 h. El CaO resultante, llamado así de ahora en adelante, se trituró hasta tener polvos finos. El CaO, se impregnó con Sr(NO₃)₂ a distintas concentraciones de Sr: 3, 6 y 9 %p/p. Para hacer esto, 15 mL de metanol se agregaron a 15 g de CaO a 60 °C durante 10 min con agitación constante. Posteriormente, la cantidad adecuada de Sr(NO₃)₂ para cada una de las concentraciones mencionadas se adicionaron a la mezcla y se dejaron macerar por 15 min. Al finalizar, se mantuvieron a 60 °C durante 24 h para eliminar el metanol. Los materiales secos se calcinaron a 500, 650 y 800 °C por 4 h. De esta manera, se obtuvieron tres series de catalizadores correspondientes a la carga de Sr llamadas Sr3/CaO, Sr6/CaO y Sr9/CaO; cada una de estas series se compuso de tres catalizadores de acuerdo con su temperatura de calcinación, dando un

total de nueve catalizadores. Dado que el catalizador Sr9/CaO fue el más activo, una muestra sin calcinar de este se analizó por TGA-DTA.¹ Para esto se utilizó un equipo TA Instruments Q600 (EUA). El material se calentó de temperatura ambiente a 900 °C a una velocidad de 10 °C/min en presencia de una atmósfera inerte de N₂. Este mismo catalizador calcinado a 800 °C se analizó por espectroscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X de energía dispersa (SEM-EDS) usando un microscopio electrónico de ultra alta resolución JSM-7800F con una magnificación de 5,000x. Los pasos se resumen en la figura 1.

FIGURA 1. Diagrama del proceso de síntesis de los catalizadores



Fuente: Elaboración de los autores.

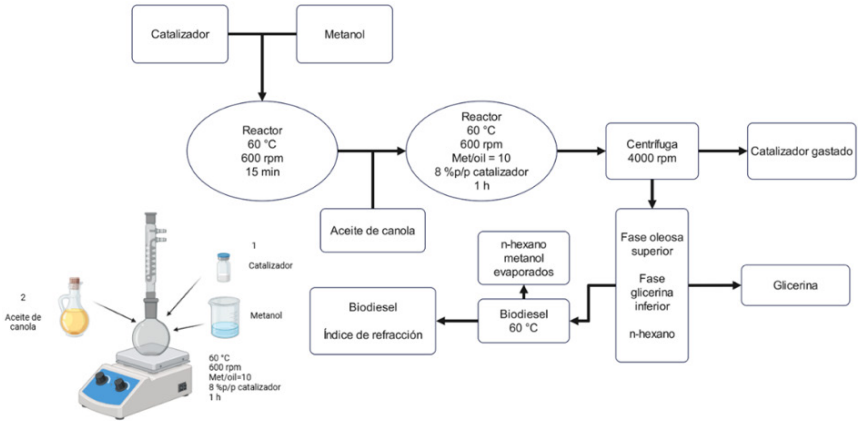
Transesterificación de aceite de canola

El sistema de reacción consistió en un matraz balón de fondo plano de una boca de 50 mL conectado a un condensador de serpentín y puesto en una mantilla de calentamiento con agitación magnética. El efecto de la calcinación y de la cantidad de estroncio se evaluó con una carga de catalizador de 8 %p/p a 60 °C con una relación molar metanol/aceite = 10 durante una hora (Ramírez-Paredes *et al.*, 2024). El metanol y el catalizador se mezclaron en el reactor a 60 °C y se dejaron en reflujo y agitación constante de 600 rpm durante 15 min. Posteriormente, se introdujeron 10 g del aceite de canola y se dejó transcurrir el tiempo de reacción. Al terminar, el contenido del matraz se pasó a un tubo de centrifuga de 50 mL y se centrifugó a 4,000 rpm durante 15 min. Las fases líquidas, glicerina-biodiesel, se vertieron en un embudo de separación, se agregaron 5 mL de n-hexano y se dejaron reposar por 30 min. La fase superior de biodiesel se separó y se calentó a 60 °C hasta que el

¹ TGA-DTA es una técnica de análisis térmico, la cual mide las propiedades de los materiales en función de la temperatura. TGA son las siglas de análisis termogravimétrico, mientras que DTA son las siglas de análisis térmico diferencial.

n-hexano y el metanol se evaporaran por completo. Finalmente, la determinación del rendimiento de biodiesel purificado se realizó con un refractómetro Abbe. Este proceso se resume en la figura 2.

FIGURA 2. Diagrama de flujo del proceso de reacción.



Fuente: Elaboración de los autores.

Optimización por superficie de respuesta Box-Behnken

El catalizador que más rendimiento mostró se usó para la optimización mediante un diseño de experimentos de método de superficie de respuesta Box-Behnken de tres factores. Los tres factores seleccionados fueron la relación metanol/aceite (met/oil; 10, 12.5 y 15), la temperatura (50, 60 y 70 °C), y el tiempo de reacción (1, 1.5, 2 h). Para realizar el tratamiento matemático, se utilizó el *software* Minitab 18. En la tabla 1 se muestran los factores y sus niveles codificados y decodificados.

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

Factores	Nivel			Codificados
	-1	0	+1	
Met/oil	10	12.5	15	Decodificados
Temperatura (°C)	50	60	70	
Tiempo (h)	1	1.5	2	

Fuente: Elaboración de los autores.

Con base en lo anterior, se planteó la ecuación 1 para obtener los valores teóricos de la respuesta:

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

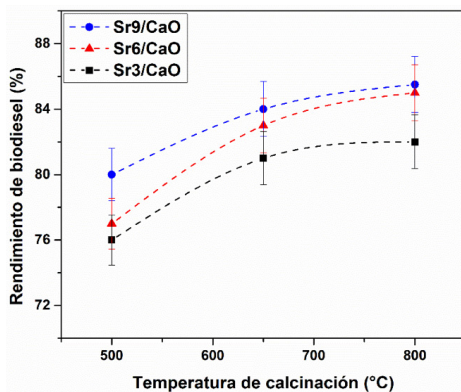
Donde: y = Rendimiento de biodiesel, x_i , x_{ij} = temperatura, metanol/aceite o tiempo, β_0 = término constante, β_i , β_{ii} , β_{ij} = coeficientes de los parámetros. Las condiciones de reacción óptimas para los respectivos valores de los factores se usaron para obtener biodiesel el cual fue caracterizado en su densidad, viscosidad e índice de acidez, mediante un picnómetro, un viscosímetro de Oswald y una valoración con KOH.

Resultados

Evaluación catalítica

En la figura 3 se muestra el rendimiento de biodiesel correspondiente al efecto de la calcinación de cada carga de estroncio en los catalizadores de Sr/CaO.

FIGURA 3. Rendimiento de biodiesel de los catalizadores de Sr/CaO con 3, 6 y 9 %p/p de Sr con diferentes temperaturas de calcinación a 60 °C, relación molar metanol/aceite = 10, durante 1 h y 8 %p/p de catalizador.

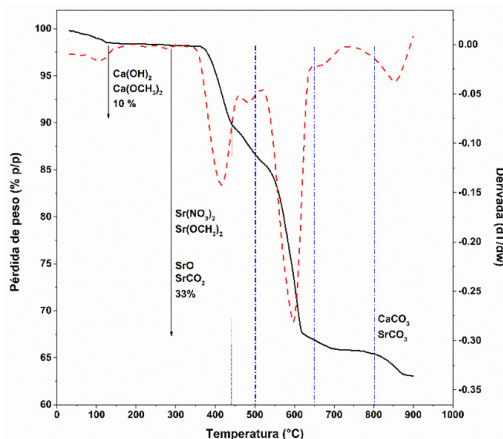


Fuente: Elaboración de los autores.

La figura 3 muestra que el rendimiento de biodiesel aumentó tanto con la cantidad de Sr como con la temperatura de calcinación. El soporte de CaO calcinado a 800 °C —no mostrado en la figura— tuvo un rendimiento del 35 % debido a haber estado en contacto con el aire y su carácter higroscópico generó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ el cual es menos activo que el óxido (Kouzu *et al.*, 2008). En ese sentido, el catalizador Sr3/CaO calcinado a 500 °C, el cual fue el menos activo de todos, mostró un incremento significativo en el rendimiento de biodiesel del 40% alcanzando el 75.8%. El catalizador Sr9/CaO calcinado a 800 °C fue el más activo con un rendimiento del 84.5%. Todas las series mostraron un comportamiento similar, en el que aumenta aproximadamente 4-5% al incrementarse la temperatura de calcinación de 500 a 650 °C y luego un ligero incremento del 2-3% de 650 a 800 °C. Esta tendencia se debe a la

formación del SrO y del SrCO₃ en los catalizadores como se observó previamente por Hernández-Martínez *et al.* (2023). Con base en esto, dado que el catalizador Sr9/CaO fue el más activo, se tomó la decisión de caracterizarlo por TGA y SEM, para luego ser optimizado. En la figura 4 se presenta el TGA del sistema Sr9/CaO impregnado con metanol.

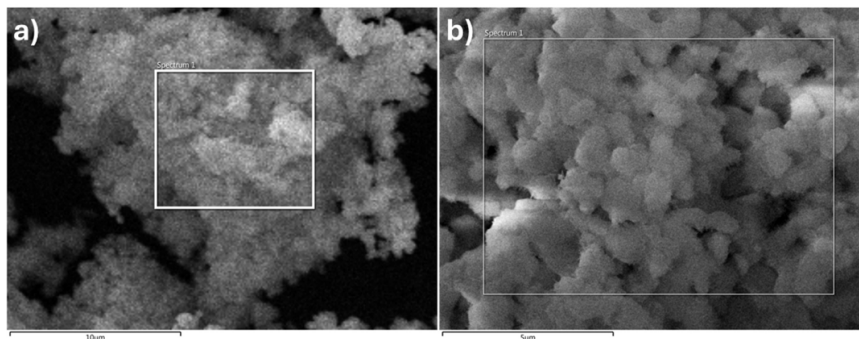
FIGURA 4. Análisis de TGA-DTA del catalizador Sr9/CaO impregnado con metanol sin calcinar.



Fuente: Elaboración de los autores.

De acuerdo con el perfil de TGA, tanto el Ca(OH)₂ como el Ca(OCH₃)₂ se descomponen a los 400 °C y corresponde al 10%. No obstante, la descomposición del metóxido de calcio daría lugar a carbonatos de calcio. Luego, el Sr(NO₃)₂ se descompone a los 500 °C; de acuerdo con la reacción: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{SrO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ (Culas *et al.*, 2013). Sin embargo, debido a que se ha impregnado con metanol, parte del Sr ha formado metóxido de estroncio el cual se descompondría a 600 °C en óxidos y carbonatos. Finalmente, a 800 °C se observa la descomposición de los carbonatos de calcio y estroncio. En ese sentido los catalizadores calcinados a 500 °C han formado nanopartículas de SrO a partir del nitrato, pero aun quedarían los remanentes de metóxido y carbonato (Ramírez-Paredes *et al.*, 2024, Olvera-Ureña *et al.*, 2025). Así, los catalizadores calcinados a 650 °C han consumido las especies nitrato y metóxido, pero han dejado una porción de SrCO₃. Por último, a 800 °C, una fracción de las especies de carbonato se transforman en SrO (Ptáček *et al.*, 2015). Ahora bien, al aumentar la cantidad de estroncio, y calcinarlo a 800 °C, se obtendría una mayor cantidad de estos sitios. Sin embargo, la presencia de los carbonatos limita el rendimiento de la reacción, de ahí que los rendimientos de los catalizadores calcinados a 650 y 800 °C sean similares (Ramírez-Paredes *et al.*, 2024, Olvera-Ureña *et al.*, 2025). La microscopía de barrido del catalizador Sr9/CaO se muestra en la figura 5.

FIGURA 5. Micro áreas de SEM con escala de 5 y 10 μm de: a) CaO, y, b) Sr9/CaO calcinado a 80. 0 ° C.



Fuente: Elaboración de los autores.

La figura 5 muestra la comparación morfológica del soporte de CaO con el catalizador de Sr9/CaO. Se observó que ambos catalizadores se componen de cúmulos microscópicos (0.6 - 1.5 μm) característicos del CaO (Unruean *et al.*, 2022). El hecho de que no sean muy distintos entre sí sugiere que incluso con una concentración de 9 %p/p de Sr se tiene una alta dispersión de las nanopartículas de este metal alcalinotérreo, sin además provocar cambios significativos en la morfología del catalizador. Ahora bien, los resultados de EDS se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Cantidades elementales obtenidas por EDS del soporte de CaO y el catalizador Sr9/CaO calcinados a 800 ° C.

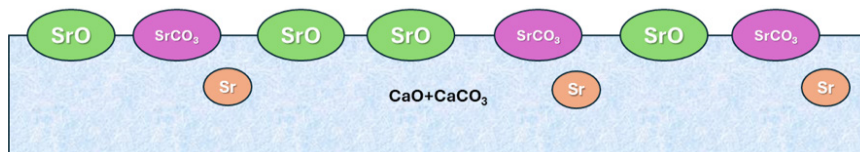
Catalizador	Porcentaje (%p/p)						Porcentaje (% mol)						Relaciones molares		
	O	Ca	C	Mg	Sr	S	O	Ca	C	Mg	Sr	S	O/Ca	Ca/C	O/C
CaO	48.9	40.4	7.7	0.8	–	2.2	63.6	21.0	13.3	0.7	–	1.4	3.03	1.57	4.77
Sr9/CaO	46.5	37.3	8.4	0.7	6.0	1.1	62.3	20.0	15.0	0.6	1.4	0.7	3.12	1.33	4.16

Fuente: Elaboración de los autores.

El análisis EDS mostró la presencia de O, Ca, C, Mg, y S en ambos materiales y la presencia de Sr en el dopado. El carbono puede venir de varias fuentes tales como carbonatos o bien carbono remanente de la materia orgánica de la cáscara de huevo; así como el Mg y el S. Las cantidades másicas y molares de O, Ca y C son muy similares entre sí, indicando pocas diferencias en la morfología y composición de la superficie. La relación molar O/Ca se mantuvo cercana a 3.0, mientras que Ca/C y O/C mostraron diferencias al incorporarse el Sr que podría estar alterando la proporción de oxígeno en la estructura, pues la formación de carbonatos no solo aumentaría la cantidad de C sino también la de O (Li *et al.*, 2016). Particularmente, el C aumentó ligeramente en el catalizador dopado posiblemente debido a mayor cantidad de car-

bonatos, entre ellos de Sr. El Sr mostró una presencia de 6.0 %p/p en la superficie, el cual en comparación con la carga teórica de 9 %p/p sugeriría que una tercera parte de este metal se introduce en la matriz del CaO (Olvera-Ureña *et al.*, 2025). Extrapolando este resultado, se puede proponer que, ante menor carga de Sr, habría menor cantidad de nanopartículas de este en la superficie, y, por lo tanto, menor actividad. Esto se debe a formarse, durante la síntesis con metanol, iones de Sr^{2+} y metóxido de calcio, el que, durante la calcinación, formaría óxidos y carbonatos de calcio los cuales atraparían parte del estroncio en su estructura (Hernández-Martínez *et al.*, 2023). De esta manera, la parte restante del estroncio quedaría en la superficie en forma de nanopartículas de SrO o SrCO_3 altamente dispersas. Por lo tanto, la impregnación con metanol es contraproducente para obtener SrO pues tiende a formar los carbonatos. El modelo propuesto para este sistema se presenta en la figura 6.

FIGURA 6. Modelo general propuesto de la dispersión de las partículas de SrO y SrCO_3 de los catalizadores de Sr/CaO calcinados a 800 °C.



Fuente: Elaboración de los autores.

No obstante, a pesar de la generación de SrCO_3 , el catalizador Sr9/CaO calcinado a 800 °C mostró el mayor rendimiento (84.5 %) y, en consecuencia, es interesante encontrar un punto óptimo modificando las condiciones de reacción y aplicando un diseño de experimentos de método de superficie de respuesta.

Optimización del catalizador Sr9/CaO

La tabla 3 exhibe la serie de experimentos de Box-Behnken realizados modificando la relación metanol/aceite (met/oil, x_1), temperatura (x_2) y tiempo de reacción (x_3). Se muestran las respuestas experimentales y simuladas por el modelo matemático expuesto en la ecuación 2.

$$\text{Rendimiento de BD (\%)} = 83.223 - 2.51 * x_1 + 4.115 * x_2 + 2.127 * x_3 + 0.213 * x_1^2 - 2.082 * x_2^2 + 1.388 * x_3^2 + 0.01 * x_1 * x_2 - 0.575 * x_1 * x_3 - 0.51 * x_2 * x_3 \quad (\text{Ec. 2})$$

Para los datos experimentales se aplicó el análisis estadístico de la *t* de Student de dos colas apareadas con 95% de confianza. Los resultados demostraron que no hay diferencias significativas debido a que el valor de la *t* crítica fue mayor que la *t* estadística, 2.14 y 0.0059, respectivamente. La tabla 4 presenta el análisis de varianza para el modelo obtenido.

TABLA 3. Resultados del diseño de experimentos Box-Behnken para la transesterificación de aceite de canola usando el catalizador de Sr9/CaO con las variables decodificadas en paréntesis y carga de 8 %p/p de catalizador.

Corrida	Met/oil	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento de BD (%)	
				Simulada	Experimental
1	0 (12.5)	-1 (50)	1 (2)	81.05	81.67
2	0 (12.5)	-1 (50)	-1 (1)	75.77	76.59
3	1 (15)	-1 (70)	0 (1.5)	74.71	74.06
4	0 (12.5)	0 (60)	0 (1.5)	83.22	83.59
5	0 (12.5)	0 (60)	0 (1.5)	83.22	82.93
6	-1 (10)	0 (60)	1 (2)	90.03	90.19
7	-1 (10)	1 (70)	0 (1.5)	87.96	88.63
8	0 (12.5)	1 (70)	-1 (1)	85.02	84.41
9	0 (12.5)	0 (60)	0 (1.5)	83.22	83.15
10	-1 (10)	-1 (50)	0 (1.5)	79.75	78.99
11	1 (15)	0 (60)	1 (2)	83.86	83.91
12	0 (12.5)	1 (70)	1 (2)	88.26	87.45
13	1 (15)	1 (70)	0 (1.5)	82.96	83.74
14	1 (15)	0 (60)	-1 (1)	80.76	80.61
15	-1 (10)	0 (60)	-1 (1)	84.63	84.41

Fuente: Elaboración de los autores.

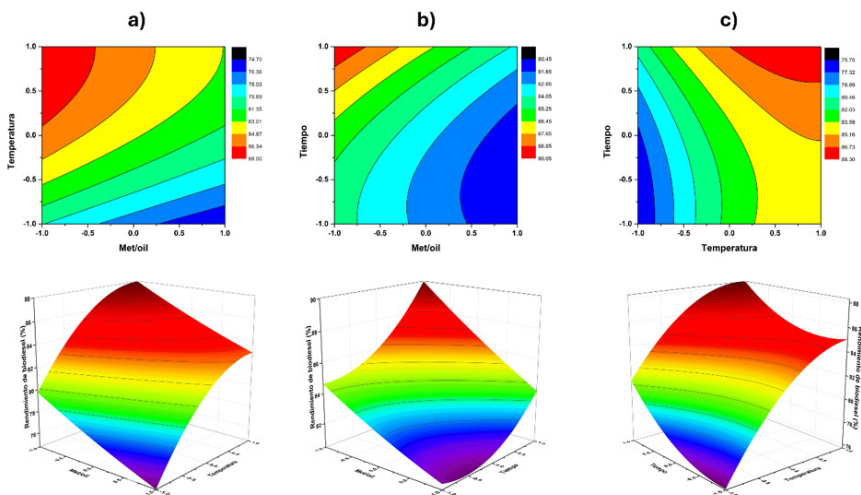
TABLA 4. Datos estadísticos del análisis de varianza del modelo de superficie de respuesta para el rendimiento de biodiesel.

Fuente	Suma de cuadrados ajustada	Grados de libertad	Media de cuadrados ajustada	Valor F	Valor p
Modelo	249.604	9	27.734	31.40	0.001
Met/oil (x1)	50.401	1	50.401	57.07	0.001
Temperatura (x2)	135.466	1	135.466	153.38	0.000
Tiempo (x3)	36.210	1	36.210	41.00	0.001
x1 ²	0.168	1	0.168	0.19	0.681
x2 ²	16.000	1	16.000	18.12	0.008
x3 ²	7.117	1	7.117	8.06	0.036
x1*x2	0.000	1	0.000	0.00	0.984
x1*x3	1.322	1	1.322	1.50	0.276
x2*x3	1.040	1	1.040	1.18	0.327
Error	4.416	5	0.883		
Falta de ajuste	4.19	3	1.397	12.37	0.076
Error puro	0.226	2	0.113		
Total	254.020	14			

Fuente: Elaboración de los autores.

El análisis de varianza aplicado al rendimiento de biodiesel muestra que el modelo obtenido es altamente significativo ya que $p = 0.001$ y explica el 98.2% de la variabilidad en los datos experimentales ($R^2 = 0.982$), con un ajuste corregido del 95.3% ($R^2_{\text{ajustado}} = 0.953$). De acuerdo con los datos estadísticos, el factor más influyente es la temperatura seguida de la relación metanol/aceite y el tiempo. Además, el término cuadrático de la temperatura indica una relación no lineal con el rendimiento. Por otro lado, las interacciones entre factores no son estadísticamente significativas, es decir, la relación entre esos factores no tiene un efecto considerable en el rendimiento de biodiesel según los datos expuestos. Aun así, el modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales y capta bien las tendencias de los datos, dado que la variabilidad observada es mínima. No obstante, la capacidad predictiva del modelo es moderada ($R^2_{\text{predicho}} = 0.734$), por lo cual su precisión en el rango experimental es relativamente aceptable, aunque podría ser menos fiable fuera de él. En la figura 7, se muestran las gráficas de contorno y de superficie de respuesta de las interacciones de las variables.

FIGURA 7. Gráficas de contorno y de superficie de respuesta Box-Behnken: a) temperatura vs met/oil, a 1.5 h; b) tiempo vs met/oil a 60 °C; c) tiempo vs temperatura a met/oil = 12.5.



Fuente: Elaboración de los autores.

En las figuras 7a se observa que la relación molar metanol/aceite en exceso tiene un efecto contraproducente pues al haber más metanol en la mezcla se diluyen más los reactivos y el catalizador lo cual disminuye la probabilidad de choques con las especies activadas superficialmente (Liu *et al.*, 2008; Khattibi, *et al.* 2021; Lee *et al.* 2010). Por otro lado, la temperatura es un factor importante debido a proveer de la energía necesaria para este proceso. De esta manera, al incrementarse la temperatura también lo hace el rendimiento de

biodiesel sin importar la cantidad de metanol añadida. No obstante, el rendimiento máximo se obtiene a menor cantidad de metanol puesto que habría más energía y los reactivos estarían más disponibles para los sitios activos superficiales. Respecto a las figuras 7b, se observó un efecto similar al ya descrito, en el cual al aumentar la cantidad de metanol disminuye el rendimiento. Así, de manera lógica, al aumentar el tiempo de reacción también lo hace el rendimiento (Verma y Sharma, 2016; Dianursanti *et al.*, 2017). Lo observado en las figuras 7a y 7b se concretan en las figuras 7c, en las cuales se muestra un incremento del rendimiento de biodiesel con la temperatura y el tiempo, pues la primera provee la energía y la segunda es la duración de los reactivos en contacto. Estos resultados demuestran lo obtenido en el análisis de varianza en donde la temperatura es importante por su contribución energética, mientras que la cantidad de metanol debe mantenerse baja y el tiempo ser prolongado para asegurar los choques. De acuerdo con el modelo, el óptimo de 91.58% se encontraría con una relación met/oil = 10, a 68.5 °C por 2 h; a estas condiciones el valor experimental fue de 90.81%. Este resultado es aceptable y demuestra la capacidad del modelo. No obstante, este valor fue menor al obtenido mencionado en la literatura debido a que este sistema contiene SrCO₃ el cual no contribuye con actividad (Prokaewa *et al.*, 2022). Eso explicaría los valores del rendimiento por debajo del 90% en los resultados experimentales y en las gráficas de superficie de respuesta. Así, se podría sugerir que este método de síntesis limitaría la cantidad y fuerza de los sitios, dando lugar a que la temperatura de la reacción tenga un rol importante para proveer energía al sistema. Las propiedades del biodiesel y del aceite de canola fresco se muestran en la tabla 5, al igual que los límites y rangos establecidos por la norma ASTM.

TABLA 5. Propiedades del biodiesel producido a partir de aceite de canola comercial con el catalizador Sr9/CaO a las condiciones óptimas de reacción.

Propiedad	Biodiesel	Aceite de canola	ASTM D6751
Índice de acidez (mgKOH * g ⁻¹)	0.139	0.143	≤0.5
Densidad (25 °C, g * ml ⁻¹)	0.881	0.957	0.87-0.89
Viscosidad cinemática (40 °C, mm ² * s ⁻¹)	5.47	28.96	1.9-6

Elaboración de los autores.

Con base en estos resultados, se puede concluir que el biodiesel obtenido a las condiciones óptimas encontradas cumple con las propiedades fisicoquímicas estipuladas por la norma NMX-AA-174-SCFI-2015, la cual hace referencia directa a la norma ASTM D675. Se observó que la generación de los metil ésteres de ácidos grasos dan lugar a una menor densidad, viscosidad e índice de acidez del biodiesel respecto al aceite de canola.

Conclusiones

Este trabajo estudió el efecto de la cantidad de Sr en CaO obtenido de cascarón de huevo, el efecto de la calcinación y se realizó un estudio de optimización en la transesterificación de aceite de canola para la producción de biodiesel. En la primera parte se concluyó que al aumentar la cantidad de Sr se tiene un mayor rendimiento de biodiesel debido a que habría más cantidad de sitios activos. Asimismo, el rendimiento de biodiesel también aumentó con la temperatura debido a que las especies de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ se descomponen totalmente arriba de los 650 °C. Sin embargo, los rendimientos de biodiesel en las muestras calcinadas a 650 °C y 800 °C son similares, debido a que se generan metóxidos de estroncio debido a la impregnación con metanol. En ese sentido, se generaría SrCO_3 como lo sugiere la caracterización, e incluso a 800 °C quedarían remanentes de este compuesto los cuales serían poco activos. Así, se confirmaría que mediante este método de síntesis una parte significativa del Sr quedaría atrapado en la estructura cristalina mientras que dos terceras partes quedarían como nanopartículas dispersas en la superficie. El modelo propuesto por el método Box-Behnken demostró ser robusto y adecuado para predecir los valores del rendimiento de biodiesel en el rango escogido. Así, se concluyó que la temperatura juega un papel importante al proveer de la energía suficiente para realizar la transesterificación de los triglicéridos independientemente de la cantidad de metanol y el tiempo. Las condiciones óptimas encontradas con este planteamiento fueron de metanol/aceite = 10, 68.58 °C durante 2 h con una carga del 8 %p/p de catalizador. En otras palabras, se debe asegurar que ocurra la reacción con un volumen total bajo, con suficiente energía y tiempo debido a que es posible que los sitios del catalizador tengan actividad moderada.

Contribución de autorías

Concepción y diseño del artículo: Tavizón-Pozos.

Desarrollo metodológico: Marín-Lugo, Barrera-Gutiérrez.

Minería de datos, análisis e interpretación: Marín-Lugo, Vázquez-Rodríguez, Chavez-Esquivel.

Redacción del borrador original: Marín-Lugo, Tavizón-Pozos.

Revisión y edición final: Vázquez-Rodríguez, Chavez-Esquivel, Tavizón-Pozos.

Referencias

- Aleman-Ramirez, J. L., Patrick U. O., Torres-Arellano S., Paraguay-Delgado F., Mejía-López M., Moreira J. y Sebastian J. P. (2022). Development of reusable composite eggshell-moringa leaf catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 324: 124601. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124601>.
- Ali, S. D., Javed, I. N., Ran, a U. A., Nazar, M. F., Ahmed, W., Junaid, A., Pasha, M.,

- Nazir, R. y Nazir R. (2017). Novel SrO-CaO mixed metal oxides catalyst for ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha* oil into biodiesel. *Australian Journal of Chemistry*, 70(3): 258-64. <https://doi.org/10.1071/CH16236>.
- Ashine F., Kiflie Z., Prabhu S. V., Tizazu B. Z., Varadharajan V., Rajasimman M., Joo S. W., Vasseghian Y. y Jayakumar M. (2023). Biodiesel production from Argemone mexicana oil using chicken eggshell derived CaO catalyst. *Fuel*, 332: 126166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126166>.
- Chouhan, A. P. S. y Sarma A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9): 4378-99. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- Culas, S., Surendran, A., Jadu Samuel, J. (2013). Kinetic studies of the non-isothermal decomposition of strontium nitrate. *Asian Journal of Chemistry*, 25(7): 3855. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13820>.
- Dianursanti, Delaamira M., Bismo S. y Muharam Y. (2017). Effect of reaction temperature on biodiesel production from chlorella vulgaris using CuO/zeolite as heterogeneous catalyst. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 55(1): 12033. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/55/1/012033>.
- Glisic, S. B., Pajnik, J. M. y Orlović, A. M. (2016). Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production. *Applied Energy*, 170: 176-85. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.102>.
- Hernández-Martínez, M. A., Rodríguez, J. A., Chavez-Esquivel, G., Ángeles-Beltrán, D. y Tavizón-Pozos, J. A. (2023). Canola oil transesterification for biodiesel production using potassium and strontium supported on calcium oxide catalysts synthesized from oyster shell residues. *Next Materials*, 1(4): 100033. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2023.100033>.
- Khan, M. R. y Singh, H. N. (2024). Clean biodiesel production approach using waste swan eggshell derived heterogeneous catalyst: an optimization study employing box-behnken-response surface methodology. *Industrial Crops and Products*, 220: 119181. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119181>.
- Khatibi, M., Khorasheh, F. y Larimi, A. (2021). Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na-K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, 163: 1626-36. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.039>.
- Kibar, M. E., Hilal, L., Çapa, B. T., Bahçivanlar, B. y Abdeljelil, B. B. (2023). Assessment of homogeneous and heterogeneous catalysts in transesterification reaction: a mini review. *ChemBioEng Reviews*, 10(4): 412-22. <https://doi.org/10.1002/cben.202200021>.
- Kouzu, M., Hidaka, J., Wakabayashi, K. y Tsunomori, M. (2010). Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. *Applied Catalysis A: General*, 390(1): 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.029>.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. y Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and

- its application to biodiesel production. *Fuel*, 87(12): 2798-2806. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>.
- Kumar, J. D., Bhattacharjee, S., Roy, S., Dostál, P. y Bej, B. (2022). The optimization of biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by ostrich-eggshell derived CaO through various machine learning approaches. *Cleaner Energy Systems*, 3: 100033. <https://doi.org/10.1016/j.cles.2022.100033>.
- Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D. y Hong, I. K. (2010). Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(6):1006-10. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.015>.
- Li, H., Niu, S., Lu, C. y Li, J. (2016). Calcium oxide functionalized with strontium as heterogeneous transesterification catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 176: 63-71. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.067>.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. y Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2): 216-21. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>.
- Mat, A., Syahirah, N., Khoo, K. S., Chew, K. W., Show, P. L., Chen, W. H. y Nguyen, H.P. (2020). Sustainability of the four generations of biofuels – A review. *International Journal of Energy Research*, 44(12): 9266-82. <https://doi.org/10.1002/er.5557>.
- Mofijur, M., Siddiki, S. Y. A., Shuvho, M. B. A., Djavanroodi, F., Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Chowdhury, M. A. y Mahlia, T. M. I. (2021). Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources – A mini-review. *Chemosphere* – 270: 128642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128642>.
- Otera J. (1993). Transesterification. *Chemical Reviews*, 93(4): 1449-70. <https://doi.org/10.1021/cr00020a004>.
- Olvera-Ureña, E., Rodriguez, J. A., Díaz de León, J. N. y Tavizón-Pozos, J. A. (2025). Dispersion of Sr and K species supported on CaO eggshell-based catalysts for biodiesel production. *Topics in Catalysis*, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11244-025-02050-x>.
- Pavlović, S., Šelo, G., Marinković, D., Planinić, M., Tišma, M. y Stanković, M. (2021). Transesterification of sunflower oil over waste chicken eggshell-based catalyst in a microreactor: an optimization study. *Micromachines*. <https://doi.org/10.3390/mi12020120>.
- Prokaewa, A., Smith, S. M., Luengnaruemitchai, A., Kandiah, M. y Boonyuen, S. (2022). Biodiesel production from waste cooking oil using a new heterogeneous catalyst SrO doped CaO nanoparticles. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 32(1): 79-85. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v32i1.1149>.
- Ptáček, P., Bartoníčková, E., Švec, J., Opravil, T., Šoukal, F. y Frajkorová, F. (2015). The kinetics and mechanism of thermal decomposition of SrCO₃ polymorphs. *Ceramics International*, 41(1, Part A): 115-26. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.043>.
- Ramírez-Paredes, E. A., Rodriguez, J. A., Chavez-Esquivel, G. y Tavizón-Pozos, J. A. (2024). Effect of Sr concentration in SrK/CaO oyster shell derived catalysts for

- biodiesel production, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 22(6): 689-700. <https://doi.org/doi:10.1515/ijcre-2024-0021>.
- Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Mofijur, M., Silitonga, A. S., Rahman, S. M. A. y Ahmad, A. (2020). State of the art of catalysts for biodiesel production. *Frontiers in Energy Research*, 8: 101. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00101>.
- Solomon, B. D. (2010). Biofuels and sustainability. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1185(1):119-34. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2009.05279.x>.
- Tangy, A., Pulidindi, I. N., Dutta, A. y Borenstein, A. (2021). Strontium oxide nanoparticles for biodiesel production: fundamental insights and recent progress. *Energy & Fuels*, 35(1): 187-200. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03815>.
- Tavizón-Pozos, J. A. y Cruz-Aburto, Z. G. (2024). A review of the use of SrO in catalysts for biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 18(2): 652-68. <https://doi.org/10.1002/bbb.2562>.
- Tavizón-Pozos, J. A., Chavez-Esquivel, G., Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., Luévano-Rivas, O. A., Valdés-Martínez, O. U., Talavera-López, A. y Rodríguez, J. A. (2021). State of art of alkaline earth metal oxides catalysts used in the transesterification of oils for biodiesel production. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en14041031>.
- Unruean, P., Nomura, K., Kitiyanan, B., (2022). High conversion of CaO-catalyzed transesterification of vegetable oils with ethanol. *Journal of Oleo Science*, 17(7) 1051-1062. <https://doi.org/10.5650/jos.ess21374>.
- Verma, P. y Sharma, M. P. (2016). Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62: 1063-71. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.