

© 2022 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 25: 1-19, 2022.

<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2022.481>

Condiciones del proceso de transesterificación en la producción de biodiésel y sus distintos mecanismos de reacción

Sheila Genoveva Pérez-Bravo¹, Luciano Aguilera-Vázquez^{1*},
María del Refugio Castañeda-Chávez² y Nohra Violeta Gallardo-Rivas¹

¹Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación, Av. 1° de Mayo esq. Sor Juana Inés de la Cruz s/n, Col. Los Mangos, Cd. Madero, 89440, Tamaulipas, México. ²Instituto Tecnológico de Boca del Río, Depto. de Posgrado e Investigación, Carretera Veracruz – Córdoba, km 12, Boca del Río, 94290, Veracruz, México. E-mail: *luciano.av@cdmadero.tecnm.mx

RESUMEN

Los biocombustibles son una alternativa viable a la sustitución parcial o total de los combustibles fósiles, por consiguiente, el biodiésel es una opción para suplir al diésel, ya que puede utilizarse sin modificar los motores existentes y ofrecer un proceso de distribución seguro. En esta revisión, se resumen las materias primas utilizadas en los últimos años para su producción mediante el método de la transesterificación, así como el efecto que las condiciones de operación tienen en el rendimiento y mecanismos de reacción y que se presentan al utilizar las catálisis básica, ácida y heterogénea con el catalizador CaO. La transesterificación se ha estudiado y modificado, desde el proceso convencional hasta la aplicación del ultrasonido, en condiciones supercríticas e *in situ*. El proceso idóneo dependerá de las materias primas y los equipos disponibles, utilizando la menor cantidad de energía, tiempo e insumos, uno de los más prometedores es la transesterificación con ultrasonido y un catalizador heterogéneo.

Palabras clave: biodiésel, transesterificación, catálisis, condiciones de operación, mecanismos de reacción.

Conditions of the transesterification process in the production of biodiesel and its different reaction mechanisms

ABSTRACT

Biofuels are a viable alternative to the partial or total replacement of fossil fuels, biodiesel is an ideal substitute for diesel as it can be used without modifying existing engines and offers a safe distribution process. In this review, the raw materials used in recent years for their production by the transesterification method are summarized, as well as the effect that the operating conditions have on the reaction yield, in addition to integrating the reaction mechanisms with base catalysis, acid and the heterogeneous catalyst CaO. Transesterification has been studied and modified, from the conventional process to the application of ultrasound, in supercritical conditions and *in situ*. The ideal process will depend on the available raw materials and equipment, using the least amount of energy, time and inputs, one of the most promising is transesterification with ultrasound and heterogeneous catalyst.

Key words: biodiesel, transesterification, catalysis, operating conditions, reaction mechanisms.

INTRODUCCIÓN

A medida que los efectos al medio ambiente, por el calentamiento global van en ascenso y que los costos de los combustibles fósiles se incrementan por el agotamiento de las reservas de petróleo, se impulsa con mayor interés a nivel mundial la búsqueda de alternativas para reemplazar a los combustibles tradicionales (Dey Reang, Das & Deb, 2021; Stokes *et al.*, 2020). La sustitución de los procesos actuales de generación de energía por otros de origen renovable para satisfacer la demanda, tiene como medida llevar a cabo una mínima adaptación tecnológica al parque vehicular existente y con menor impacto al medio ambiente (Malani, Shinde, Ayachit, Goyal & Moholkar, 2018).

El biodiésel es biodegradable, no tóxico, sin azufre o compuestos aromáticos, sus emisiones de monóxido de carbono e hidrocarburos y de partículas suspendidas son inferiores a diferencia del diésel de petróleo (Sivaramakrishnan & Incharoensakdi, 2017; Malani *et al.*, 2018), sin embargo, las emisiones de óxidos de nitrógeno se incrementan desde un 4% hasta un 56% al depender del porcentaje de la mezcla y el origen del aceite utilizado para su producción (Živković *et al.*, 2017), no se ha reportado la influencia de los catalizadores en las emisiones, debido al proceso de purificación del biodiésel. Su mayor punto de ignición es de 148.8 °C, respecto al diésel que es de 51.6 °C, lo que permite una distribución más segura y un poder calorífico cercano al diésel convencional de 42 MJ/kg e incluso superior al biodiésel obtenido de *Camelina sativa* que tiene un poder calorífico de 46 MJ/kg (Hangun Balkir, 2016), a diferencia del obtenido del aceite de ricino (*Ricinus communis*) de 26.03 MJ/kg (Naveenkumar & Baskar, 2021). Por otro lado, los costos del biodiésel dependen de la materia prima y del proceso de producción, se sabe que el proveniente de la palma tiene un precio mínimo de 0.66 USD/kg (Dey *et al.*, 2021), mientras que el obtenido del aceite de ricino es de 0.70 USD/kg (Naveenkumar & Baskar, 2021). En México,

el diésel ha experimentado un alza en su precios desde \$5.53 a \$21.17 M.N/L entre 2009 y 2019 (SPTE, 2019), este incremento acelerado, además de sus emisiones contaminantes, incentivan a la búsqueda de alternativas energéticas sustentables y económicas.

En este trabajo, se realizó una revisión de los avances reportados en los procesos de transesterificación para la obtención del biodiésel y publicados en los últimos años en las revistas de alto impacto, con el objetivo de resumir e informar de manera clara y concisa las estrategias investigadas para obtener mejores beneficios con procesos sustentables, los efectos que tienen las condiciones de operación en el rendimiento y los mecanismos de reacción, que se suscitan en el proceso de transesterificación cuando se utilizan las catálisis homogénea ácida, básica y heterogénea con el catalizador CaO, para una información más completa sobre el proceso de transesterificación.

TRANSESTERIFICACIÓN

Este proceso consiste en combinar un aceite vegetal con un alcohol en presencia de un catalizador, para obtener ésteres de ácidos grasos y glicerina como residuo de valor añadido (Hupp *et al.*, 2018). En la Figura 1 se presenta la reacción química global, en donde R son las moléculas hidrocarbonadas de ácidos grasos, que pueden ser las mismas o diferentes y R' es el radical alquilo correspondiente al alcohol empleado en el proceso.

Cuando la materia prima para la transesterificación son los aceites vegetales usados, se requiere un pretratamiento, con filtración y decantación para la eliminación de material particulado, secado para la eliminación de la humedad y la esterificación de Fischer para la disminución de los ácidos grasos libres. El agua presente en los aceites conduce a la hidrólisis de los triglicéridos y diglicéridos, convirtiéndolos en ácidos grasos libres que, en presencia de un catalizador básico,

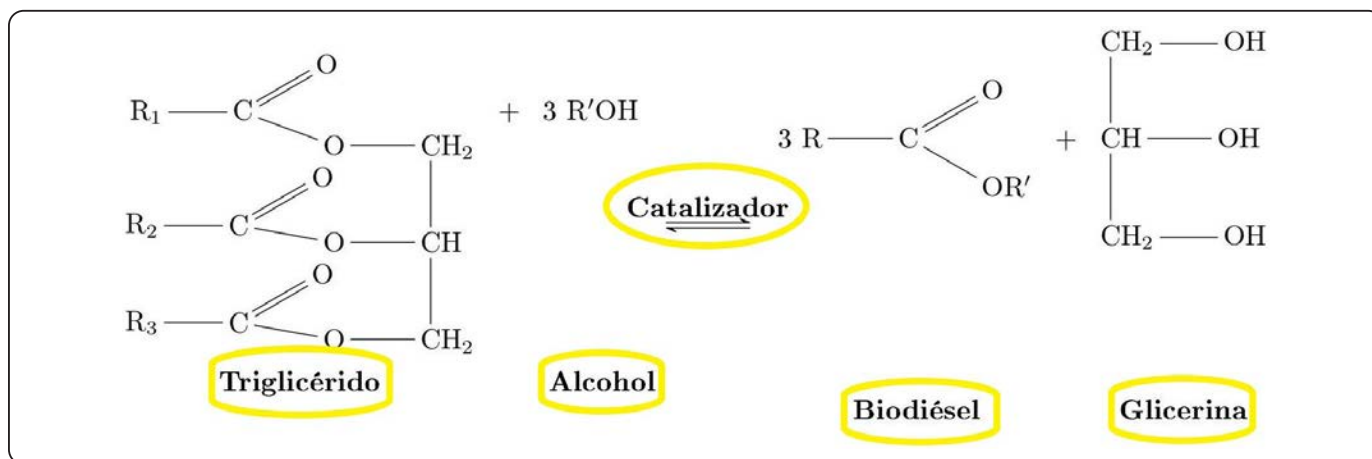


Figura 1. Reacción de transesterificación, donde; R = Radical del ácido graso que forma el triglicérido y R' = Radical alquilo correspondiente al alcohol.

desactivan el catalizador y reducen su eficacia (Tran, Chang & Lee, 2016); químicamente se forma un jabón, que es la sal sódica o potásica de un ácido graso (Tacias Pascacio, Rosales Quintero & Torrestiana Sánchez, 2016). Los catalizadores que se utilizan son ácidos, bases o enzimas, en fase homogénea o heterogénea (Medina Villadiego, Ospino Roa & Tejeda Benítez, 2015).

En el proceso de transesterificación se han utilizado diversas combinaciones de triglicéridos, alcoholes y catalizadores en diferentes fases, algunos de ellos se resumen en la Figura 2. Los triglicéridos están conformados por tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol, el contenido y tipo de ácido graso, varía de acuerdo con el tipo de aceite, pueden ser saturados e insaturados (monoinsaturado o polinsaturado) (Akubude, Nwaigwe & Dintwa, 2019), los ácidos grasos tienen una longitud de cadena entre 15 y 22 átomos de carbono, los valores del número de cetano, poder calorífico, punto de fusión y la viscosidad se incrementan con la longitud de la cadena y disminuyen al aumentar la insaturación [Formatting Citation], la estabilidad oxidativa y también el punto de obstrucción del punto en frío decrecen al incrementarse el grado de insaturación de los ácidos grasos (Talebi *et al.*, 2013). En la Figura 3 se observan los tipos de ácidos grasos que contienen los aceites comestibles de primera generación y los aceites de

las microalgas, de tercera generación, en los que predominan los ácidos grasos palmítico y oleico.

VARIABLES DEL PROCESO DE TRANSESTERIFICACIÓN

Catalizadores. Entre los catalizadores básicos homogéneos los más utilizados son el NaOH y KOH en proporciones del 0.6 al 1% P, generalmente en 1 h de reacción, con eficiencias superiores al 93%; entre los catalizadores ácidos homogéneos se utilizan el HCl, H₃PO₄ y H₂SO₄, en proporciones del 3 al 5% P, con tiempos de reacción de 2h para obtener rendimientos inferiores al 60%. Si consideramos que el catalizador en fase homogénea no se puede recuperar, los catalizadores ácidos son muy corrosivos y se requieren mayores cantidades y tiempos de reacción que impactan finalmente en el costo del proceso, es mejor utilizar la catálisis básica homogénea. Por otro lado, la catálisis heterogénea ocurre cuando tenemos un catalizador en fase sólida reaccionando con los reactivos líquidos, generalmente óxidos metálicos y enzimas como las lipasas, la actividad catalítica de este tipo de catalizadores es inestable y el proceso para su activación es altamente costoso (Zhang, Loh, Kuroki, Dai & Tong, 2021), entre los catalizadores heterogéneos utilizados se encuentran el ZnO-Mg encapsulado en polietilenglicol, biocarbón sulfonado, lipasa inmovilizada *Rhizopus oryzae* y CaO dopado con Zn. Sin embargo, una ventaja de los catalizadores heterogéneos es su reutilización en

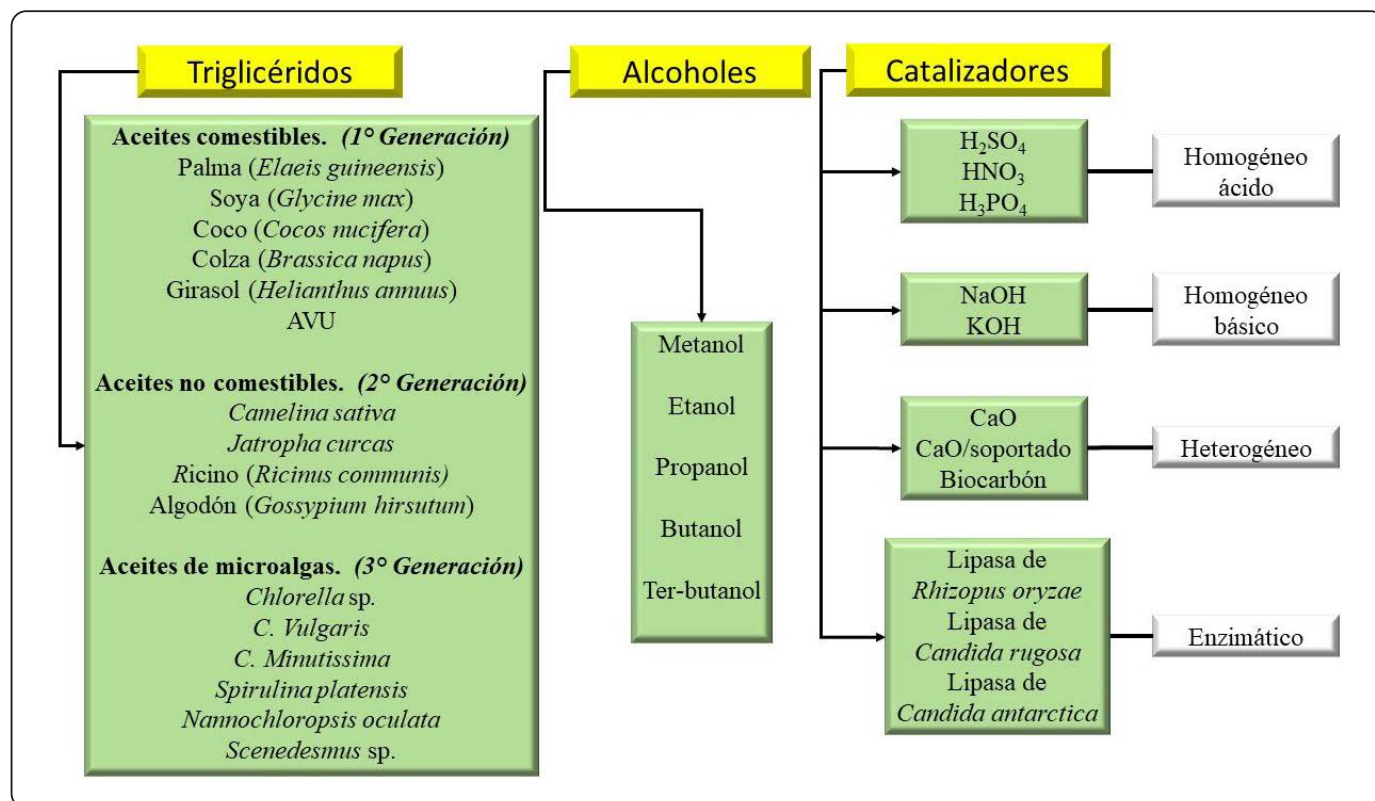


Figura 2. Materias primas para el proceso de transesterificación (Avhad & Marchetti, 2015; Ortiz *et al.*, 2016; Kumar & Sharma, 2016; Hajjari, Tabatabaei, Aghbashlo & Ghanavati, 2017; Cordero Ravelo & Schallenberg Rodriguez, 2018).

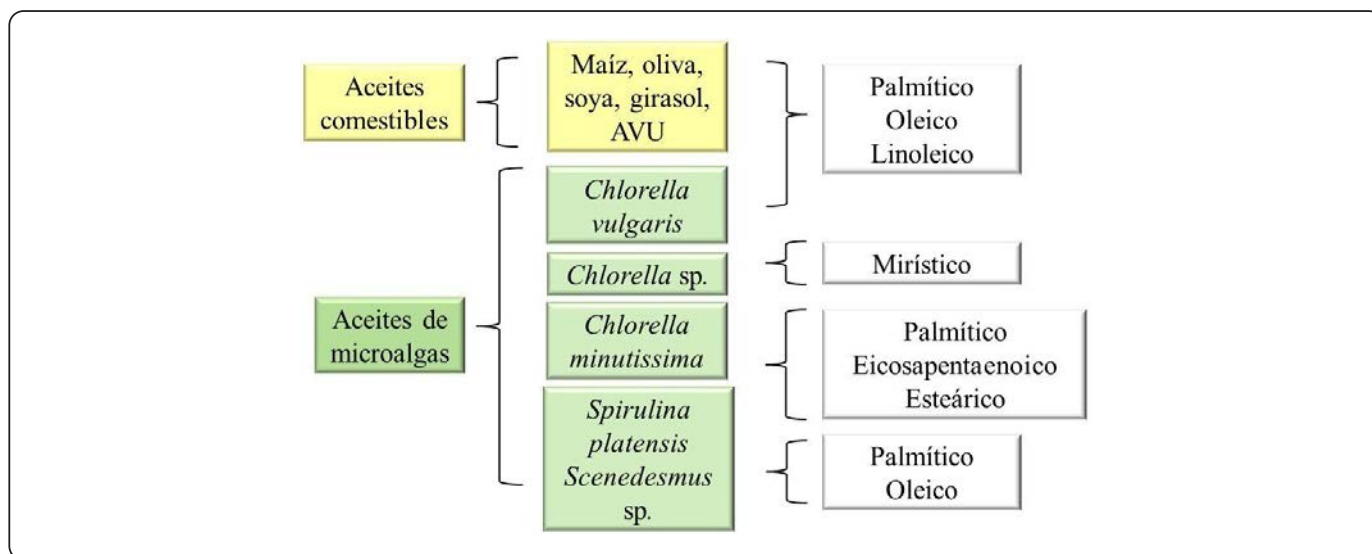


Figura 3. Tipos de ácidos grasos presentes en aceites comestibles y de microalgas (McCarthy *et al.*, 2020; Naveenkumar & Baskar, 2021; Pereira *et al.*, 2018; Sivaramakrishnan & Incharoensakdi, 2018; Sumprasit, Wagle, Glanpracha & Annachhatre, 2017; Zorn, Pedro, Amaral, Loures & Silva, 2017)

lotes posteriores, que reducen el costo de operación (Khatibi, Khorasheh & Larimi, 2021).

Entre los biocatalizadores reportados, se encuentran las lipasas extraídas de *Candida antarctica* (Novozyme N435), *Candida rugosa* y *Rhizopus oryzae*, su inmovilización facilita el proceso de recuperación, presentan la ventaja de no formar jabones, sólo glicerina y biodiésel de mayor pureza (Christopher, Hemanathan Kumar & Zambare, 2014). Por lo general se requieren proporciones mayores, del 1 al 8% P, con intervalo de 1 a 24 h y con rendimientos de reacción del 99%. Aunque la catálisis heterogénea parece ser una estrategia en el proceso de transesterificación amigable con el ambiente y su capacidad de reutilización una opción para disminuir los insumos del proceso, desafortunadamente aún son pocas las investigaciones enfocadas en el estudio de la reutilización de los catalizadores, aunado a que han sido empleados bajo distintas condiciones tanto de operación como en el uso de materias primas y no se informa sobre los costos de operación, ni de los efectos ambientales, lo que hace inviable recomendar un catalizador heterogéneo en específico, por otro lado, queda en evidencia la necesidad de analizar si el biodiésel producido con este tipo de catalizadores cumple las especificaciones, ASTM, requeridas. En la Tabla I se resume información sobre ellos, así como el tratamiento, activación y rendimientos posteriores.

Relación molar alcohol-aceite. Los alcoholes más usados son metanol (MeOH) o etanol (EtOH) debido a su disponibilidad y al ser económicamente accesibles. Por cada molécula de triglicérido se requieren estequiométricamente, tres moléculas de alcohol, por esto la relación molar mínima en los experimentos

es de 3:1. La naturaleza reversible de esta reacción conduce a que se utilicen relaciones molares superiores de alcohol para favorecer la formación de los productos, sin embargo, en los diferentes trabajos analizados se coincide en que el efecto del exceso de alcohol sí incide sobre la cinética de la reacción, por lo que una relación molar excesiva de alcohol puede tener un efecto negativo, ya que el glicerol obtenido como subproducto, es soluble en metanol y fomenta el equilibrio a favor de los reactivos, al decrecer el rendimiento de conversión (Mamo & Mekonnen, 2020); un estudio lo reporta del 91 al 88% cuando la relación molar metanol-aceite se incrementa de 15:1 a 30:1 en la transesterificación heterogénea con CaO (Maneerung, Kawi, Dai & Wang, 2016). El valor óptimo dependerá de las condiciones de operación, la materia prima y del tipo de catálisis. Generalmente se prefiere el uso del metanol por no formar azeótropo y es posible recuperarlo a menor temperatura en comparación con el etanol (Musa, 2016). En consideración al medio ambiente, es mejor enfocarse en los bioalcoholes como el biobutanol, que se obtiene de la fermentación de la biomasa y utilizarlo para producir butil ésteres de ácidos grasos, que son completamente biodegradables (Ilmi, Hommes, Winkelman, Hidayat & Heeres, 2016; Navas, Lick, Bolla, Casella & Ruggera, 2018).

Temperatura. Tiene una influencia favorable en el rendimiento de la reacción, ya que al aumentar disminuye la viscosidad del aceite, y facilita el contacto entre el aceite y el alcohol (Mani, Devaraj, Devaraj, AbdurRawoof & Subramanian, 2020) e incrementa la transferencia de masa, que no debe sobrepasar el punto de ebullición del alcohol utilizado con la finalidad de evitar las pérdidas por evaporación en reactores abiertos y la disminución de la relación molar del alcohol-aceite.

Tabla I. Catalizadores heterogéneos con capacidad de reutilización

Catalizador	Condiciones de reacción	Rend. encontrado	Activación	Tratamiento posterior a la recuperación	Reutilización	Referencias
SiO ₂ dopado con ZnO 8% P	Aceite de <i>Ulva lactuca</i> , 55 °C, 50 min	97.43%	Calcinación a 800 °C, 2h		Tres ciclos sin disminución del rendimiento	Kalavathy & Baskar, 2019
CaO dopado con Zn (14.3 a 65.6 nm) 2.2% P	Aceite de ricino, 57 °C, 70 min	84.9%		Lavado con hexano y secado a 120 °C	Del primer al cuarto ciclo con rendimientos del 83.6% al 75.03%	Naveenkumar & Baskar, 2021
CaO 7.5 % P	Aceite vegetal usado, 65 °C, 1,200 rpm, 6 h	91%			Reducción del 91 al 58% después del cuarto ciclo	(Maneerung <i>et al.</i> , 2016)
Lipasa inmovilizada <i>Rhizopus oryzae</i> 5% P	Aceite de algodón usado, 45 °C, 6h, amplitud 40%, ciclos 15s On 15s Off	95%	Lavado dos veces con 15 mL de Tris-HCl-Buffer (pH 8.5), a 20 °C, 4 h	Lavado con acetato de bencilo (3 veces), secado al vacío, 15 min, desecador a 8 °C	Del primer al cuarto ciclo disminuye el rendimiento del 95% al 82%, sin embargo, la calidad del biodiésel cumple el estándar ASTM	Yasvanthrajan <i>et al.</i> , 2020
ZnO:Mn ⁺² /PEG ¹ 3.5% P/P 80%	Aceite de <i>Nannochlo-ropsis oculata</i> , 60 °C, 4h	87.5%			Reducción del rendimiento al 85.8% en el quinto ciclo y del 73.5% en el sexto ciclo	Raj <i>et al.</i> , 2019
Biocarbón de cáscara de maní sulfonado 5% P	Aceite de <i>Chlorella sp.</i> , <i>Scenedesmus sp.</i> , <i>Synecocystis sp.</i> , <i>Spirulina sp.</i> , 65 °C, 4h	94.91%			Reducción del rendimiento gradual 91.56%, 87.16%, 83.51% y 79.85%, en el 2°, 3°, 4° y 5° ciclo	Behera, Selvam, Dey & Balasubramania, 2020

¹ Óxido de zinc dopado con manganeso sobre polietilenglicol.

Agitación. Los triglicéridos y el alcohol son casi inmiscibles, se puede formar una sedimentación inicial en el fondo del reactor, la agitación es necesaria para evitarlo y formar una suspensión completa, que aumente la eficiencia de la reacción (Mathimani, Uma & Prabakaran, 2015; Carmona Cabello, Sáez Bastante, Pinzi & Dorado, 2019). Estudios enfocados a esta condición del proceso, reportan un mayor rendimiento de conversión del 76 al 91% cuando la velocidad de agitación va de 800 a 1,200 rpm (Maneerung *et al.*, 2016); por otro lado, en la transesterificación *in situ* de las semillas de Mahua el resultado mejora del 70 al 96% al presentar una velocidad de agitación de 250 a 450 rpm (Mani *et al.*, 2020).

Tiempo. Es una de las condiciones de operación más importantes del proceso de transesterificación, la efectividad de la transferencia de masa es la que define el tiempo de reacción, en la fase homogénea la duración es de 1h

aproximadamente, mientras que en la fase heterogénea la transferencia de la masa es más lenta y se prolonga de 1 a 24 h. En condiciones supercríticas el lapso es de 15 min (Farobie & Hasanah, 2016) .

Ultrasonido. La técnica de irradiación ultrasónica se ha utilizado en la transesterificación para agitar los reactantes y reducir el tiempo de reacción, es la aplicación de ondas de sonido que ocasionan cambios de presión y vibraciones moleculares en el medio, originando cavitación acústica y la generación de microjets de alta velocidad, generación de ondas de choque que aumentan la transferencia de la masa y el calor en el medio (Ho, Ng & Gan, 2016). Adicionalmente, cuando la catálisis es heterogénea o enzimática, el ultrasonido elimina la acumulación de productos en los sitios activos y aumenta la adsorción de reactivos, sin modificar el mecanismo de reacción (Sivaramkrishnan & Incharoensakdi, 2017).

Tabla II. Comparación de variables estudiadas en el proceso de transesterificación de aceites comestibles (1° Generación).

Materia prima	Relación molar Alcohol-aceite	Alcohol	Catálisis	Condiciones de reacción	Rendimiento encontrado	Referencias
Aceite Vegetal Nuevo	12:1	MeOH	IL ¹ , 2g	120 °C, 8h	96%	Liu, Wang, Yu & Xie, 2013
Aceite de soya	9:1	MeOH	20% CaO/n ² -Al ₂ O ₃ 3% P	150 °C, 500 rpm, 300 psig, 6h	90%	Pasupulety <i>et al.</i> , 2013
			20% CaO/a ³ -Al ₂ O ₃ 3% P		72%	
			20% CaO/b ⁴ -Al ₂ O ₃ 3% P		82%	
Aceite de canola	6:1	MeOH	KOH 0.8% P	50 °C, 400 rpm, 30 min	89.7%	Likozar & Levec, 2014
		EtOH			83.7%	
		Isopropanol			86 %	
		Butanol			80.2%	
		Ter-butanol			99.9%	
Aceite de canola	40:1	MTBE	No aplica	400 °C, 10 MPa, 15 min	0.93 mol/mol	Farobie & Hasanah, 2016
Aceite de palma	6.7:1	MeOH	NaOH 0.75%	58 °C, 2h, 2,000 rpm	98.45%	Ortiz Tapia <i>et al.</i> , 2016
Aceite de canola	5:1	MeOH	Lipasa de <i>Candida rugosa</i> 0.23% P	150 rpm, 24h	99%	Bhangu <i>et al.</i> , 2017
				Ultrasonido 40W, 20 kHz, 1.5h		
Aceite de palma refinado	9:1	MeOH	CaO 8% P	Ultrasonido 200W, 24 kHz, 4.67W/gr, 37 min	95%	Jookjantra & Wongwuttanasatian, 2017
Aceite de girasol	9:1	MeOH	NaOH 0.8% P	60 °C, 12 min	93.4%	Singh <i>et al.</i> , 2019

¹ 1-(3-ácido sulfónico)propil-3-metilmidazol hidrosulfato-[HO₃S-pim]HSO₄.

² Alúmina neutra.

³ Alúmina ácida.

⁴ Alúmina básica.

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES

En la Tabla II se resumen los aceites vegetales comestibles que han sido investigados para la obtención del biodiésel de primera generación, a pesar de que el uso de aceites comestibles para producción de biocombustibles interfiere con la seguridad alimentaria. Es destacable la reducción del tiempo de reacción de 24 a 1.5 h con la aplicación del ultrasonido realizada por (Bhangu, Gupta & Ashokkumar, 2017), además de que utiliza una relación molar mínima de 5:1 con un catalizador heterogéneo, que facilita la purificación del producto.

Al comparar los procesos de transesterificación de los aceites no comestibles resumidos en la Tabla III, *Camelina sativa*, algodón y *Jatropha curcas* son excelentes opciones para la producción del biodiésel de segunda generación por obtener rendimientos superiores al 96%, también se observa que la conversión del aceite de *Camelina sativa* con CaO al 1% P, MeOH:aceite (12:1), en un tiempo de reacción de 3 h el resultado es del 99% (Hangun-Balkir, 2016); por otro lado, la conversión del aceite de algodón presenta un rendimiento del 96% en 1h, con catálisis alcalina de KOH en proporciones del 0.6 % P y MeOH:aceite

Tabla III. Comparación de variables estudiadas en el proceso de transesterificación de aceites no comestibles (2° Generación).

Materia prima	Relación molar alcohol:aceite	Alcohol	Catálisis	Condiciones de reacción	Rendimiento encontrado	Referencias
RER	6:1	MeOH	NaOH 1% P	60 °C, 200 rpm, 1h	86.61%	Aransiola, Daramola, Ojumu, Solomon & Layokun, 2013
Aceite de <i>Camelina sativa</i>	12:1	MeOH	CaO 1% P	65 °C, 3h	99%	Hangun Balkir, 2016
			Cáscara de huevo 1%		97%	
			Cáscara de langosta 1%		90%	
Aceite de algodón	6:1	MeOH	KOH 0.6 % P	55 °C, 1h	96%	Onukwuli <i>et al.</i> , 2017
Semilla de <i>Jatropha curcas</i>	100:1	MeOH	KOH 1.5% P	Ultrasonido 200W, 24 kHz, amplitud 50%, pulsos ciclos 3s, 20 min	92.6%	Kumar <i>et al.</i> , 2017a
Aceite de <i>Jatropha curcas</i>	5:1	MeOH	KOH 0.75% P	Ultrasonido 200W, 24 kHz, amplitud 60%, ciclos 7s, 1.09 min	98.75%	Kumar <i>et al.</i> , 2017b
Semilla de <i>Jatropha curcas</i>	1%V/40%P	MeOH	No aplica	280 °C, 30 min, 12 MPa	97.9%	Ishak <i>et al.</i> , 2017
Aceite de <i>Corozo bactris</i>	5:1	MeOH	Novozyme 435, 8% P/P	30 °C, 24 h, 200 rpm	62%	Polo Rodríguez, Fontalvo Gómez & Mendoza Meza, 2017
Aceite de <i>Ulva lactuca</i>	9:1	MeOH	SiO ₂ dopado con ZnO 8% P	55 °C, 50 min	97.43%	Kalavathy & Baskar, 2019
Aceite de caucho	12:1	MeOH	KOH 0.6 % P	30 °C, 75.31 min	98.71%	Chhabra <i>et al.</i> , 2021
Semillas de <i>Madhuca longifolia</i> (0.61 mm)	35:1	MeOH	H ₂ SO ₄ 15% P	55 °C, 180 min, 350 rpm	96%	Mani <i>et al.</i> , 2020
Aceite de ricino	6:1	Butanol	Mg/Al ₂ O ₃ 5% P	80 °C, 6h	97%	(Navas <i>et al.</i> , 2018)
		MeOH		60 °C, 6h	39%	
		Butanol	ZnO/Al ₂ O ₃ 5% P	80 °C, 6h	85%	
		MeOH		60 °C, 6h	24%	
Aceite de ricino	10.5:1	MeOH	CaO dopado con Zn (14.3 a 65.6 nm) 2.2% P	57 °C, 70 min	84.9%	Naveenkumar & Baskar, 2021

(6:1), (Onukwuli, Emembolu, Ude, Aliozo & Menkiti, 2017; por último el aceite de *Jatropha curcas* ha sido transesterificado bajo diversas condiciones de operación, entre ellas se puede ver el rendimiento de conversión de un 86.6% cuando de usa el 1% de NaOH en una relación molar de 6:1 durante 1h a 60 °C y 200 rpm de agitación, es notable la disminución de la cantidad del catalizador, relación molar y la temperatura con 0.75% de KOH, relación molar 5:1 y 55 °C al utilizar el ultrasonido, el rendimiento que se obtiene es del 98.75% en tan sólo 1.09 min (Kumar, Singh & Kumar, 2017b).

Con la finalidad de no extraer el aceite de la semilla de *Jatropha curcas* se ha realizado su transesterificación *in situ*, bajo condiciones de operación supercrítica con rendimiento

del 97.9% y 92.6% con irradiación ultrasónica. Sin embargo, en los experimentos realizados por Kumar, Singh & Kumar, 2017a y 2017b, se muestra claramente las ventajas que tiene la transesterificación del aceite (*ex situ*) contra la transesterificación dentro de las semillas de *Jatropha curcas* (*in situ*), de acuerdo a lo reportado se observa que bajo similares condiciones de transesterificación ultrasónica al convertir el aceite se permite la reducción de la relación molar de 100:1 a 5:1, disminuye a la mitad la carga del catalizador y se incrementa el rendimiento del 92.6% al 98.75%.

En la Tabla IV, se resumen los resultados obtenidos de diferentes investigaciones de la transesterificación con aceites residuales. El aceite vegetal usado (AVU) es una buena alternativa como

Tabla IV. Comparación de variables estudiadas en el proceso de transesterificación de aceites vegetales residuales (2° Generación).

Materia prima	Relación molar Alcohol-aceite	Alcohol	Catálisis	Condiciones de reacción	Rendimiento encontrado	Referencias
Aceite Vegetal Usado	12:1	MeOH	IL ² , 2g	120 °C, 8h	93-96%	Liu <i>et al.</i> , 2013
Aceite Vegetal Usado	12:1	MeOH	NaOH 1% P	60 °C, 12h	98%	López, Bocanegra & Malagón Romero, 2015
			KOH 1% P		88%	
Aceite vegetal usado (AGL 3.28%)	6:1	MeOH	Na ₂ SiO ₃ 2.5% P	64 °C, 240 min	57.92%	Daramola, Mtshali, Senokoane & Fayemiwo, 2016
Aceite vegetal usado	15:1	MeOH	CaO ¹ 7.5 % P	65 °C, 800 rpm, 6 h	76%	Maneerung <i>et al.</i> , 2016
			CaO 7.5 % P	65 °C, 1,200 rpm, 6 h	91%	
	30:1		CaO 7.5 % P	65 °C, 1,200 rpm, 6 h	88%	
Aceite de girasol usado	6:1	MeOH	NaOH 1% P	60 °C, 60 min	81%	Cordero Ravelo & Schallenberg Rodriguez, 2018
Aceite de maíz usado	19:1				73%	
Aceite de oliva usado					56%	
Mezcla de aceites usados (girasol, maíz y oliva)					6:1	
Aceite de semilla de algodón usado	4.5:1	EtOH	Lipasa inmovilizada <i>Rhizopus oryzae</i> 5% P	45 °C, 6h, amplitud 40%, ciclos 15s On 15s Off	98.7%	Yasvanthrajan <i>et al.</i> , 2020

¹ Obtenido a partir de estiércol de pollo.

materia prima residual, se ha demostrado que es posible llevar a cabo su transesterificación con catalizadores alcalinos, líquidos iónicos y CaO, relaciones molares de 6:1 a 15:1, y productividad del 88 al 98%, con base en la etapa de purificación, el mejor catalizador es el CaO, la ganancia es del 91%, además de permitir su reutilización. La transesterificación convencional en una etapa de aceites vegetales usados AVU tiene la ventaja de reducir la viscosidad hasta en un 13%, el límite superior recomendado es de 38.4 mm²/s a 40 °C. La densidad de la materia prima influye en la calidad del biodiésel, debido a esto, se recomienda que la

densidad no sea superior a los 939 kg/m³ y a 15 °C (Cordero Ravelo & Schallenberg Rodriguez, 2018).

La transesterificación enzimática asistida con ultrasonido de aceite de algodón usado y 5% P de lipasa inmovilizada de *Rhizopus oryzae* presentó una conversión del 98.7% en 6 h, una relación molar mínima de 4.5:1 (Yasvanthrajan, Sivakumar, Muthukumar, Murugesan & Arunagiri, 2020); mientras que el aceite de canola transesterificado con 0.23% de lipasa de *Candida rugosa* tuvo una conversión del 99%, una relación molar de

Tabla V. Comparación de variables estudiadas en el proceso de transesterificación de aceites de microalgas (3° Generación).

Materia prima	Relación molar Alcohol-aceite	Alcohol	Catálisis	Condiciones de reacción	Rendimiento encontrado	Referencias
Aceite de <i>Chlorella</i> sp.	12 mL/100 mg	MeOH	H ₂ SO ₄ 3% P	65 °C, 2h	45.26%	Mathimani <i>et al.</i> , 2015.
			H ₂ SO ₄ 4% P		53.19%	
			H ₂ SO ₄ 3.5% P		60.71%	
			H ₃ PO ₄ 3% P		39.12%	
			H ₂ SO ₄ 3% P (E1) NaOH 1% P (E2)		43.92%	
Aceite de <i>Chlorella vulgaris</i>	6:1	MeOH	NaOH 1% P	55 °C, 15 min	>98%	Xaaldi Kalhor, Mohammadi Nassab, Abedi, Bahrami & Movafeghi, 2016
Aceite de <i>Spirulina platensis</i>	5ml/gr	MeOH	NaOH 0.05gr/gr	60 °C, 3h	30%	Sumprasit <i>et al.</i> , 2017
			H ₂ SO ₄ 1gr/gr		79.5%	
			HCl 1gr/gr		58.6%	
			HNO ₃ 1gr/gr		40.3 %	
			H ₃ PO ₄ 1gr/gr		3.6%	
Aceite de <i>Nannochloropsis oculata</i>	15:1	MeOH	ZnO:Mn ⁺² /PEG ¹ 3.5% P/P 80%	60 °C, 4h	87.5%	Raj <i>et al.</i> , 2019
Aceite de <i>Scenedesmus (dimorphus, obliquus y quadricauda)</i>	11:1	MeOH	CaO ² 2% P	60 °C, 3h, 1,500 rpm	92%	Mamo & Mekonnen, 2020
Aceite de <i>Chlorella</i> sp., <i>Scenedesmus</i> sp., <i>Synechocystis</i> sp., <i>Spirulina</i> sp.	20:1	MeOH	Biocarbón de cáscara de maní sulfonado 5% P	65 °C, 4h	94.91%	Behera, Selvam, Dey & Balasubramanian, 2020

¹ Óxido de zinc dopado con manganeso sobre polietilenglicol.

² Obtenido a partir de hueso de cabra.

5:1 en 24 horas, bajo las mismas condiciones de reacción el tiempo se disminuyó a 1.5 h con la aplicación del ultrasonido de 40W y 20 kHz (Bhangu *et al.*, 2017).

En la Tabla V se resumen los resultados de la transesterificación de aceites de microalgas, para esta fuente de triglicéridos, el catalizador más apropiado dependerá de la especie de aceite, el aceite de *Chlorella vulgaris* presentó un rendimiento superior al 98% con NaOH como catalizador en tan sólo 15 min, mientras que *Spirulina platensis* sólo alcanzó un 30%, por otro lado, la transesterificación ácida con H₂SO₄, de los aceites de *Chlorella sp.* y *Spirulina platensis* presentan rendimientos del 60.71 y 79.5% en tiempos de 2 a 3 h. En condiciones de catálisis heterogénea con CaO, la transesterificación de los aceites de *Scenedesmus* presentan rendimientos del 92% en 3 h, cuando se utilizó la catálisis heterogénea las relaciones molares óptimas fluctuaron de 11:1 hasta 20:1, pero hasta el momento no hay evidencia de la transesterificación de los aceites de las microalgas bajo radiación ultrasónica, para disminuir la cantidad de reactivos y el tiempo de reacción.

Si se consideran las ventajas medioambientales y operacionales de la utilización de los catalizadores heterogéneos, así como la disminución de tiempos que proporciona la aplicación del ultrasonido, además de la ventaja de no comprometer la seguridad alimentaria, entonces, la investigación debe enfocarse en el proceso de transesterificación de aceites, para la producción de biodiésel de segunda y tercera generación con catálisis heterogénea y ultrasonido

MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS BÁSICA

La catálisis homogénea básica es efectiva con cualquier materia prima y un contenido inferior al 5% de ácidos grasos libres para evitar la formación de jabones (Macías Sánchez *et al.*, 2015), con una adición mínima del 1% en peso del catalizador, se alcanzan rendimientos superiores al 90%, una relación inferior disminuye los rendimientos de conversión, este tipo de catálisis es corrosivo y requiere una compleja etapa de purificación para la eliminación de jabones formados como subproducto. El mecanismo de transesterificación con bases y metanol inicia con la disociación del catalizador y el alcohol para formar el anión metóxido y la protonación de la base, un carbono carbonilo de la molécula de triglicérido sufre un ataque nucleofílico por el metóxido para producir un compuesto intermediario tetraédrico que al romperse forma un ion diglicérido y una molécula de éster de ácido graso. El ion diglicérido reacciona con la base protonada para regenerar la base y por ende el metóxido, además de formar el diglicérido. Posteriormente, el carbono carbonilo del diglicérido es atacado por un segundo anión metóxido para formar el ion monoglicérido y una segunda molécula de FAME, el ion monoglicérido reacciona con la base protonada para liberarla y generar metóxido, formando el monoglicérido que sufrirá el tercer ataque nucleofílico por

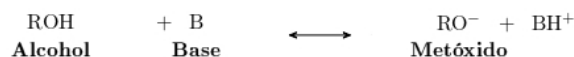
el metóxido para producir una tercer molécula de FAME y el ion glicerol que reacciona con la base protonada para liberarla, es decir, es una reacción secuencial que por cada molécula de triglicérido requiere tres moléculas de alcohol para generar una molécula de glicerina y tres de FAME (Mumtaz, Adnan, Mukhtar, Rashid & Danish, 2017; McCarthy, Melman, Reffell & Gordon Wylie, 2020; Khatibi *et al.*, 2021). Las reacciones se muestran en la Figura 4.

MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATÁLISIS ÁCIDA

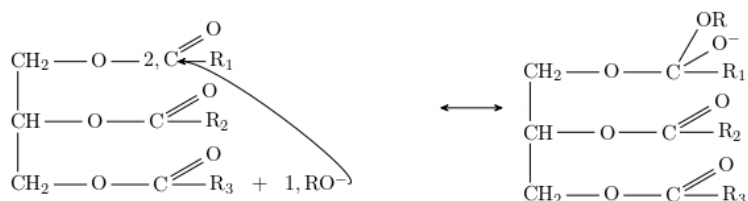
La catálisis ácida se realiza también en una fase homogénea y presenta una menor eficiencia de conversión, se requieren valores superiores de presión y temperatura en comparación con la catálisis alcalina. Un catalizador ácido es capaz de transformar los ácidos grasos libres y acilglicéridos en ésteres de ácidos grasos (Macías Sánchez *et al.*, 2015). El mecanismo de reacción cuando se utilizan catalizadores ácidos comienza con la protonación de un grupo carbonilo del triglicérido, específicamente del oxígeno del grupo carbonilo, lo que provoca el aumento de la electrofilicidad del átomo de carbono contiguo, seguido del ataque nucleofílico del alcohol formando un intermediario tetraédrico que al romperse libera el protón formando un diglicérido y una molécula de éster de ácido graso, seguido de la protonación de un oxígeno de un grupo carbonilo del diglicérido para formar un intermediario tetraédrico que se rompe liberando el protón y formando una segunda molécula de FAME, por último es protonado el tercer átomo de oxígeno del grupo carbonilo del monoglicérido, formando un intermedio tetraédrico que al descomponerse forma el glicerol, la tercer molécula de FAME y libera el protón, es decir, es una reacción secuencial en la que se regenera el protón del catalizador ácido (Tran *et al.*, 2016; Mumtaz *et al.*, 2017). Las reacciones se muestran en la Figura 5.

MECANISMO DE TRANSESTERIFICACIÓN CON CATALIZADOR HETEROGÉNEO CaO

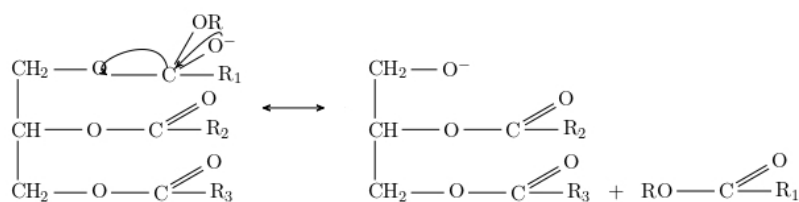
El mecanismo de reacción con un catalizador heterogéneo comprende la adsorción de uno o más reactivos en los sitios activos de la superficie del catalizador seguido de reacciones con otros reactivos. El mecanismo Eley-Rideal explica las reacciones catalizadas heterogéneamente, considera el primer paso como la adsorción de reactivos gaseosos o líquidos en la superficie o sitios activos del catalizador. Las reacciones ocurren en la superficie o sitio activo del catalizador, es decir, los productos quedan absorbidos, posteriormente el producto se desorbe quedando libre para la continuación de la reacción, este mecanismo trata cada uno de los pasos como independiente y determinante de la velocidad de reacción (Malani *et al.*, 2018). Para la reacción de transesterificación con metanol cuando se utiliza CaO como catalizador se inicia con la disociación del CaO para extraer un protón H⁺ del metanol y formar el ion metóxido de superficie, compuesto transitorio denotado por (A) (Maneerung *et al.*, 2016) la reacción se



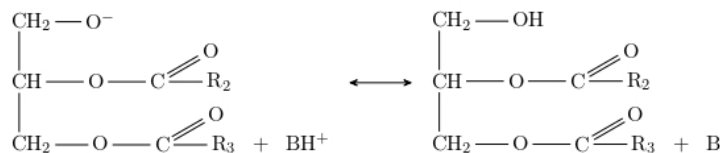
Formación de un ion metóxido y protonación de la base



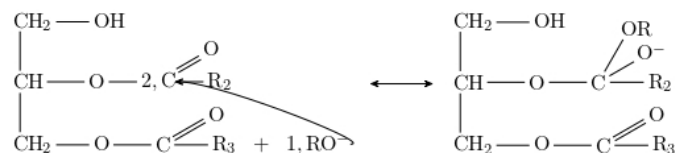
Ataque nucleofílico del metóxido al carbono carbonilo y formación de un compuesto intermediario



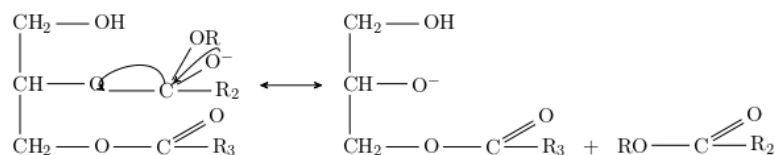
Formación de un ion diglicérido y una molécula de éster del ácido graso



Regeneración de la base y formación de un ion diglicérido

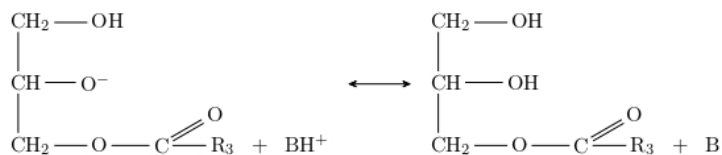


Ataque nucleofílico de un segundo ion metóxido al carbono carbonilo del diglicérido

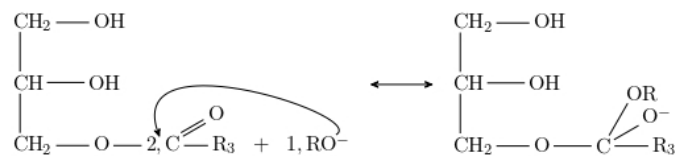


Formación de un ion monoglicérido y segunda molécula de éster del ácido graso

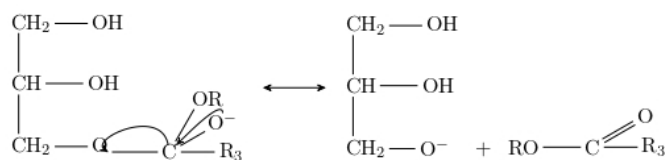
Figura 4. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea con bases.



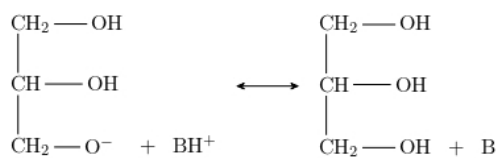
Regeneración de la base y formación de monoglicérido



Ataque nucleofílico de un tercer ion metóxido al carbono carbonilo del monoglicérido

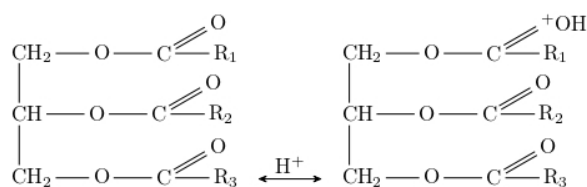


Formación del ion glicerol y tercera molécula de éster del ácido graso

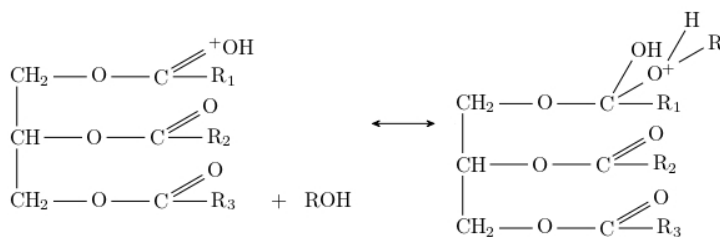


Formación de glicerina y liberación de la base

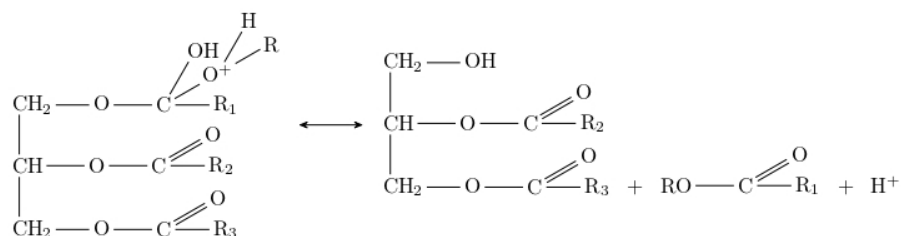
Figura 4. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea con bases (*continuación*).



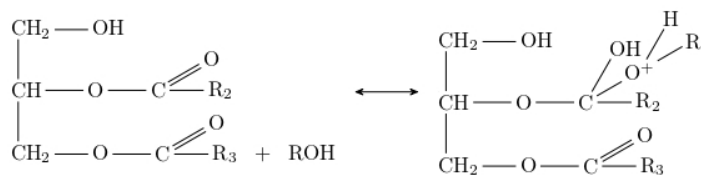
Protonación de un oxígeno de un grupo carbonilo del triglicérido



Ataque nucleofílico del alcohol

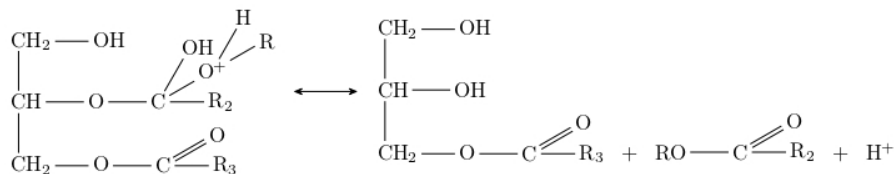


Formación de un ion diglicérido, una molécula de éster del ácido graso y liberación del protón

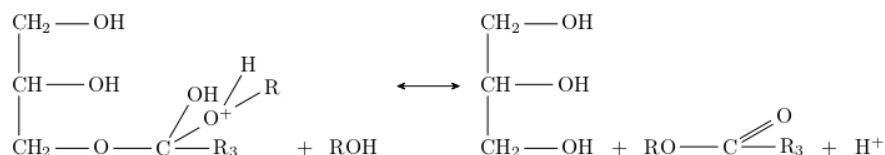


Protonación del oxígeno de un grupo carbonilo del diglicérido y ataque nucleofílico del alcohol

Figura 5. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea con un catalizador ácido.



Formación de un ion monoglicérido, segunda molécula de éster del ácido graso y liberación del protón



Protonación del oxígeno del grupo carbonilo del monoglicérido y ataque nucleofílico, formación de glicerina, tercera molécula de éster del ácido graso y liberación del protón

Figura 5. Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea con un catalizador ácido (continuación).

muestra en la Figura 6, el CaO reacciona con el triglicérido para formar la especie (B), la interacción de A y B, conduce a la formación del diglicérido, y la regeneración consecuente del catalizador y la primera molécula de FAME; el diglicérido reacciona con el CaO para formar la especie intermedia (C) que posteriormente se combina con la especie (A) para generar un monoglicérido, la regeneración del catalizador y la segunda molécula de FAME, el monoglicérido reacciona con la especie (A) para formar el intermediario (D) que al interactuar con otra molécula (A) forma el glicerol, regenera el catalizador y la tercera molécula de FAME, las reacciones se muestran en la Figura 7 (Pasupulety, Gunda, Liu, Rempel & Ng, 2013). Una ventaja del CaO como catalizador es que se puede obtener de las materias primas como el estiércol de pollo, hueso de cabra y cáscaras de huevo (Maneerung *et al.*, 2016; Mamo & Mekonnen, 2020; Khatibi *et al.*, 2021).

En la catálisis ácida el paso clave es la formación de una especie más electrofílica, esta reacción es aproximadamente 4,000 veces más lenta que la reacción de formación de un nucleófilo en la catálisis básica (Tran *et al.*, 2016), debido a esto la transesterificación con catálisis ácida tiene menores rendimientos y necesita mayor tiempo de reacción. Por otro lado, en el mecanismo de reacción con CaO como catalizador se forman compuestos intermediarios en los que el óxido de calcio se une y separa el carbono carbonilo y su oxígeno adyacente, permitiendo el ataque al carbono carbonilo y la protonación del oxígeno por parte del alcóxido, estas reacciones ocurren dentro de los sitios activos del catalizador heterogéneo, por lo que los reactivos necesitan adsorberse y posteriormente se desorben los productos, la catálisis heterogénea alcanza rendimientos superiores al 90% al igual que la catálisis homogénea alcalina, sin embargo, requiere mayores tiempos de reacción.

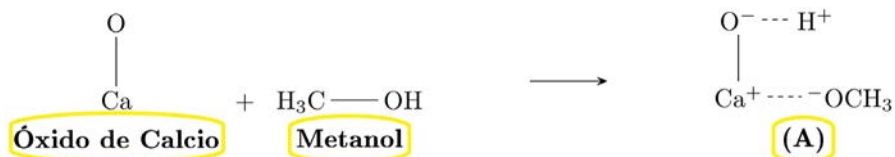


Figura 6. Formación de un alcóxido.

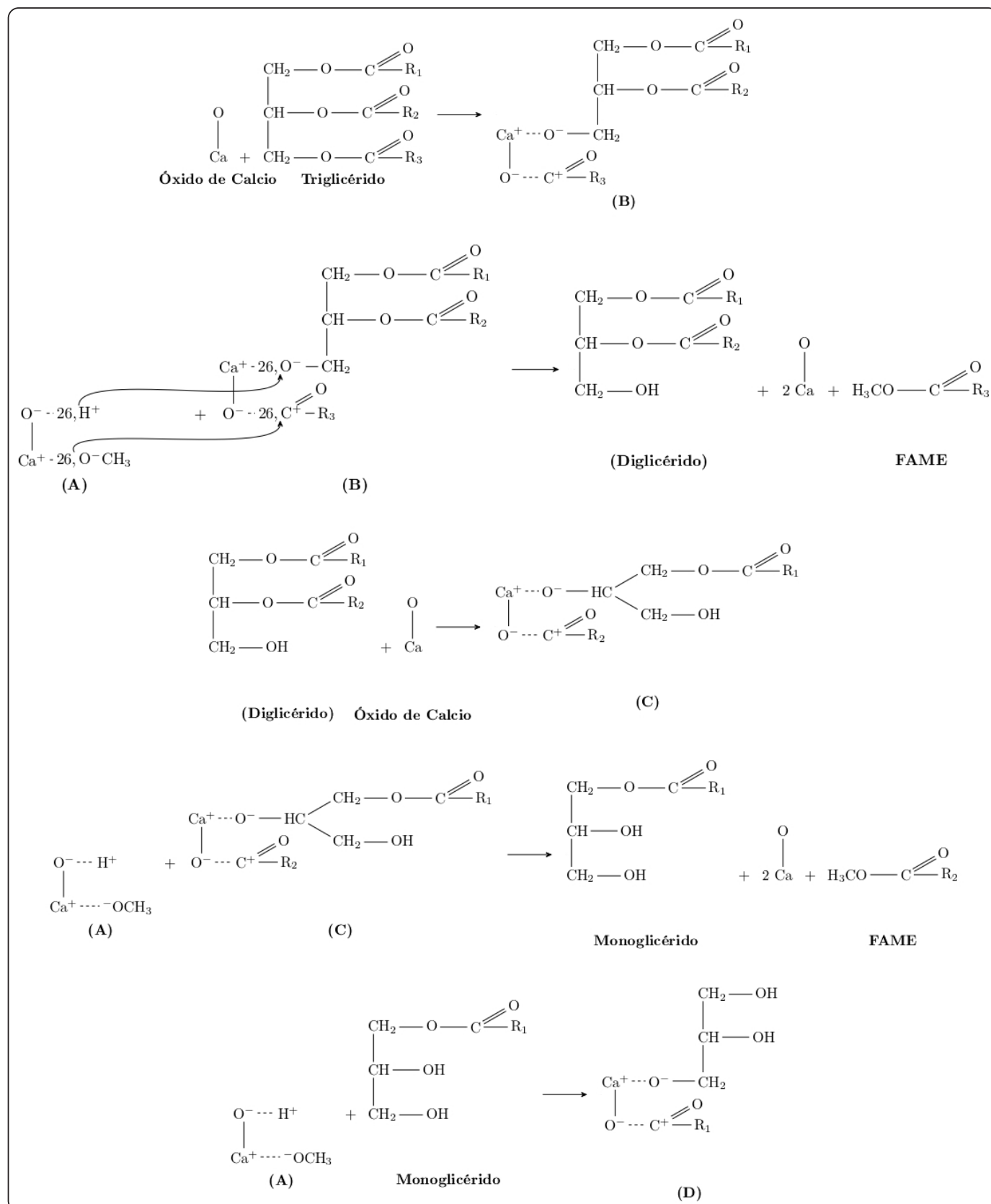


Figura 7. Mecanismo de reacción de transesterificación heterogénea con CaO.

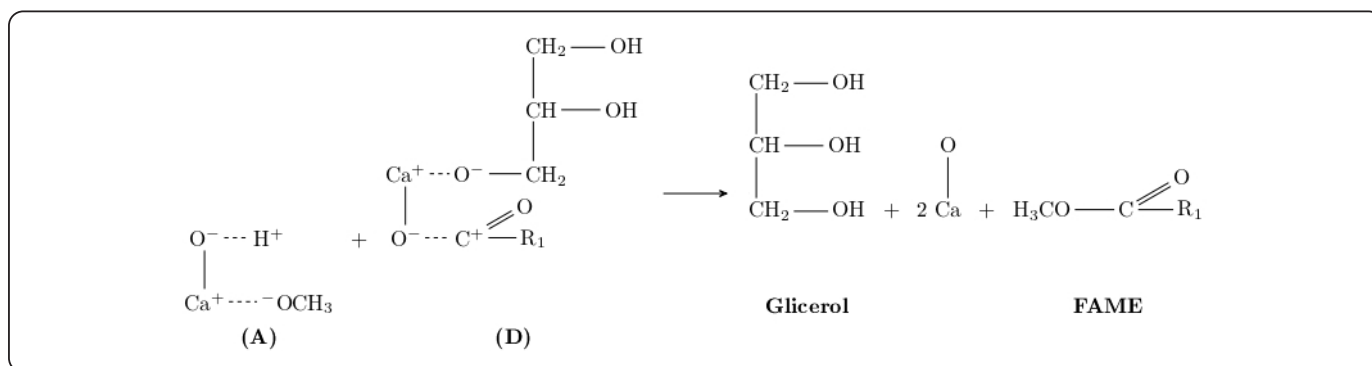


Figura 7. Mecanismo de reacción de transesterificación heterogénea con CaO (continuación).

CONCLUSIONES

El biodiésel se debe producir utilizando la menor cantidad de reactivos, tiempo y energía posible, además de ser un proceso sustentable. Se concluye que el método de transesterificación ultrasónica con catalizador heterogéneo es el proceso más adecuado para minimizar insumos y maximizar el rendimiento, además de evitar la etapa de purificación, permite la reutilización, lo que refleja un decremento de los costos de operación. El CaO como catalizador heterogéneo, es una de las mejores alternativas en cuanto a sus fuentes de obtención, altos rendimientos de reacción, y capacidad de reutilización.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a Sheila Genoveva Pérez Bravo para cursar el Doctorado en Ciencias de la Ingeniería dentro del programa de doctorado del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, incluido en el PNPC, con el convenio 21542.

REFERENCIAS

Aransiola, E. F., Daramola, M. O., Ojumu, T. V., Solomon, B. O. & Layokun, S. K. (2013). Homogeneously catalyzed transesterification of nigerian *Jatropha curcas* oil into biodiesel: a kinetic study. *Modern Research in Catalysis*, **2**, 83-89. <http://dx.doi.org/10.4236/mrc.2013.23012>

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>

Avhad, M. R. & Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. *Renewable. Sustainable. Energy Rev.*, **50**, 696–718. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>

Behera, B., Selvam S. M., Dey, B. & Balasubramanian, P. (2020). Algal biodiesel production with engineered biochar as a heterogeneous solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, **310** (2020), 123392. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123392>

Bhangu, S. K., Gupta, S. & Ashokkumar, M. (2017). Ultrasonic enhancement of lipase-catalysed transesterification for biodiesel synthesis. *Ultrasonics Sonochemistry*, **34**, 305-309. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.005>

Cordero Ravelo, V. & Schallenberg Rodriguez, J. (2018). Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality assessment. *Journal of Environmental Management*, **228**, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.106>

Carmona Cabello, M., Sáez Bastante, J., Pinzi, S. & Dorado, M. P. (2019). Optimization of solid food waste oil biodiesel by ultrasound-assisted transesterification. *Fuel*, **255**(May), 115817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115817>

Chhabra, M., Dwivedi, G., Baredar, P., Kumar Shukla, A., Garg, A. & Jain, S. (2021). Production & optimization of biodiesel from rubber oil using BBD technique. *Materials Today: Proceedings*, **38**(1), 69-73. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.791>

Christopher, L. P., Hemanathan Kumar & Zambare, V. P. (2014). Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, **119**, 497–520. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.017>

Daramola, M. O., Mtshali, K., Senokoane, L. & Fayemiwo, O. M. (2016). Influence of operating variables on the transesterification of waste cooking oil to biodiesel over sodium silicate catalyst: a statistical approach. *Journal of Taibah University for Science*, **10**, 675-684. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.07.008>

Dey, S., Reang, N. M., Das, P. K. & Deb, M. (2021). A comprehensive study on prospects of economy, environment, and efficiency of palm oil biodiesel as a renewable fuel. *Journal of Cleaner Production*, **286**, 124981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124981>

Farobie, O. & Hasanah, N. (2016). Artificial neural network approach to predict biodiesel production in supercritical tert-butyl-methyl-ether. *Indonesian Journal of Science & Technology*, **1**, 23-36. <http://dx.doi.org/10.17509/ijost.v1i1>

- Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M. & Ghanavati, H. (2017). A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72**, 445–464. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.034>
- Hangun-Balkir, Y. (2016). Green biodiesel synthesis using waste shells as sustainable catalysts with *Camelina sativa* oil. *Journal of Chemistry*, **2016**, 1-10. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/6715232>
- Ho, W. W. S., Ng, H. K. & Gan, S. (2016). Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production. *Applied Thermal Engineering*, **100**, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.02.058>
- Hupp, A. M., Perron, J., Roques, N., Crandall, J., Ramos, S. & Rohrbach, B. (2018). Analysis of biodiesel-diesel blends using ultrafast gas chromatography (UFGC) and chemometric methods: Extending ASTM D7798 to biodiesel. *Fuel*, **231(May)**, 264–270. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.102>
- Ilmi, M., Hommes, A., Winkelman, J. G. M., Hidayat, C. & Heeres, H. J. (2016). Kinetic studies on the transesterification of sunflower oil with 1-butanol catalyzed by *Rhizomucor miehei* lipase in a biphasic aqueous-organic system. *Biochemical Engineering Journal*, **114**, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.06.026>
- Ishak, M. A. M., Ismail, K., Nawawi, W. I., Jawad, A. H., Ani, A. Y. & Zakaria, Z. (2017). *In-situ* transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds for biodiesel production using supercritical methanol. *MATEC Web Conferences*, **97**, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20179701082>
- Jookjantra, K. & Wongwuttanasatian, T. (2017). Optimisation of biodiesel production from refined palm oil with heterogeneous CaO catalyst using pulse ultrasonic waves under vacuum condition. *Energy Conversion and Management*, **154**, 1-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.050>
- Kalavathy, G. & Baskar, G. (2019). Synergism of clay with zinc oxide as nanocatalyst for production of biodiesel from marine *Ulva lactuca*. *Bioresource Technology*, **281**, 234-238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.101>
- Khatibi, M., Khorasheh, F. & Larimi, A. (2021). Biodiesel production via transesterification of canola oil in the presence of Na–K doped CaO derived from calcined eggshell. *Renewable Energy*, **163**, 1626–1636. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.039>
- Kumar, G., Singh, V. & Kumar, D. (2017a). Ultrasonic-assisted reactive-extraction is a fast and easy method for biodiesel production from *Jatropha curcas* oilseeds, *Ultrasonics Sonochemistry*, **37**, 634-639. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.018>
- Kumar, G., Singh, V. & Kumar, D. (2017b). Ultrasonic-assisted continuous methanolysis of *Jatropha curcas* oil in the appearance of biodiesel used as an intermediate solvent. *Ultrasonics Sonochemistry*, **39**, 384-391. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.05.002>
- Kumar, M. & Sharma, M. P. (2016). Selection of potential oils for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**, 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.032>
- Likozar, B. & Levec, J. (2014). Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy*, **123**, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.046>
- Liu, S., Wang, Z., Yu, S. & Xie, C. (2013). Transesterification of waste oil to biodiesel using Brønsted acid ionic liquid as catalyst. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, **27(2)**, 289-294. <http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v27i2.14>
- López, L., Bocanegra, J. & Malagón Romero, D. (2015). Obtención de biodiésel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Ingeniería y Universidad*, **19(1)**, 155-172. <http://dx.doi.org/10.11144/Javeriana.iyu19-1.sprq>
- Lu, W., Alam, A., Liu, S., Xu, J. & Saldivar, R. P. (2020). Critical processes and variables in microalgae biomass production coupled with bioremediation of nutrients and CO₂ from livestock farms: A review. *Science of the Total Environment*, **716**, 135247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135247>
- Macías Sánchez, M. D., Robles Medina, A., Hita Peña, E., Jiménez Callejón, M. J., Estéban Cerdán, L., González Moreno, P. A. & Molina Grima, E. (2015). Biodiesel production from wet microalgal biomass by direct transesterification. *Fuel*, **150**, 14-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.106>
- Malani, R. S., Shinde, V., Ayachit, S., Goyal, A. & Moholkar, V. S. (2018). Ultrasound-Assisted Biodiesel Production Using Heterogeneous Base Catalyst and Mixed Non-edible Oils. *Ultrasonics Sonochemistry*, **52**, 232-243. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.021>
- Mamo, T. T. & Mekonnen, Y. S. (2020). Microwave-assisted biodiesel production from microalgae, *Scenedesmus* species, using goat bone-made nano-catalyst. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **190 (4)**, 1147–1162. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03149-0>
- Maneering, T., Kawi, S., Dai, Y. & Wang, C.-H. (2016). Sustainable biodiesel production via transesterification of wastecooking oil by using CaO catalysis prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, **123**, 487-497. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.06.071>
- Mani, Y., Devaraj, T., Devaraj, K., AbdurRawoof, S. A. & Subramanian, S. (2020). Experimental investigation of biodiesel production from *Madhuca longifolia* seed through in situ transesterification and its kinetics and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*, **27 (29)**, 36450–36462. <https://doi.org/10.1007/s11356->

- 020-09626-y
- Mathimani, T., Uma, L. & Prabakaran, D. (2015). Homogeneous acid catalysed transesterification of marine microalga *Chlorella* sp. BDUG 91771 lipid- an efficient biodiesel yield and its characterization. *Renewable Energy*, **81**, 523-533. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2015.03.059>
- McCarthy, S. M., Melman, J. H., Reffell, O. K. & Gordon Wylie, S. W. (2020). *Synthesis and partial characterization of biodiesel via base-catalyzed transesterification*. Bioenergy (Second Edition). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815497-7.00024-5>
- Medina Villadiego, M., Ospino Roa, Y. & Tejeda Benítez, L. (2015). Esterificación y Transesterificación de aceites residuales para obtener biodiésel. *Luna Azul*, **40**, 25-34. <http://dx.doi.org/10.17151/luaz.2015.40.3>
- Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U. & Danish, M. (2017). Biodiesel production through chemical and biochemical transesterification: Trends, technicalities, and future perspectives. *Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805423-9.00015-6>
- Musa, I. A. (2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian journal of petroleum*, **25**, 21-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>
- Navas, M. B., Lick, I. D., Bolla, P. A., Casella, M. L. & Ruggera, J. F. (2018). Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. *Chemical Engineering Science*, **187**, 444-454. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.068>
- Naveenkumar, R. & Baskar, G. (2021). Process optimization, green chemistry balance and technoeconomic analysis of biodiesel production from castor oil using heterogeneous nanocatalyst. *Bioresource Technology*, **320**, 124347. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124347>
- Ortiz Tapia, M. d.C., García Alamilla, P., Lagunes Gálvez, L.M., Arregoitia Quezada, M. I., García Alamilla, R. & León Chávez, M. A. (2016). Biodiesel production from crude palm oil (*Elaeis guineensis Jacq*). Ascending path method application. *Acta Universitaria*, **26(5)**, 3-10. <http://dx.doi.org/10.15174/au.2016.910>
- Onukwuli, D. O., Emembolu, L. N., Ude, C. N., Aliozo, S. O. & Menkiti, M. C. (2017). Optimizarion of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization, *Egyptian Journal of Petroleum*, **23**, 103-110. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>
- Pasupulety, N., Gunda, K., Liu, Y., Rempel, G. L. & Ng, F.T.T. (2013). Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **452**, 189-202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.006>
- Pereira, F. M., Loures, C. C. A., Amaral, M. S., Gomes, F. M., Pedro, G. A., Machado, M. A. G., Reis, C. E. R. & Silva, M. B. (2018). Evaluation of fatty acids production by *Chlorella minutissima* in batch bubble-column photobioreactor. *Fuel*, **230**, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.170>
- Polo Rodríguez, L., Fontalvo Gómez, M. & Mendoza Meza, D. L. (2017). Producción de biodiésel mediante transesterificación enzimática de aceite extraído de residuos de la industria de alimentos. Biodiesel Production by enzymatic transesterification of oil extracted from food industrial waste. *Prospectiva*, **16**, 1, 26-33. <http://dx.doi.org/10.15665/rp.v16i1.1164>
- Raheem, A., Prinsen, P., Vuppaladadiyam, A. K., Zhao, M. & Luque, R. (2018). A review on sustainable microalgae-based biofuel and bioenergy production: Recent developments. *Journal of Cleaner Production*, **181**, 42-59. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.125>
- Raj, J. V. A., Bharathiraja, B., Vijayakumar, B., Arokiyaraj, S., Iyyappan, J. & Praveen Kumar, R. (2019). Biodiesel production from microalgae *Nannochloropsis oculata* using heterogeneous Poly Ethylene Glycol (PEG) encapsulated ZnOMn²⁺ nanocatalyst, *Bioresource Technology*, **282**, 348-352. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.030>
- Singh, Kawarpal, Kumar, Sharoff Pon, Blümich, Bernhard (2019). Monitoring the mechanism and kinetics of a transesterification reaction for the biodiesel production with low field ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, **243**, 192-201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.084>
- Sivaramakrishnan, R. & Incharoensakdi, A. (2017). Microalgae as a feedstock for biodiesel production under ultrasound treatment-a review. *Bioresource Tecnology*, **250**, 877-887 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.095>
- Sivaramakrishnan, R. & Incharoensakdi, A. (2018). Utilization of microalgae feedstock for concomitant production of bioethanol and biodiesel. *Fuel*, **217**, 458-466. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.119>
- Stokes, J., Tu, R., Peters, M., Yadav, G., Fabiano, L. A. & Seider, W. D. (2020). Omega-3 fatty acids from algae produced biodiesel. *Algal Research*, **51**, 102047. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102047>
- Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. (2019). Balance Nacional de Energía <https://www.gob.mx/sener/documentos/balance-nacional-de-energia-2019>
- Sumpravit, N., Wagle, N., Glanpracha, N. & Annachhatre, A. P. (2017). Biodiesel and biogas recovery from *Spirulina platensis*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **119**, 196-204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.006>
- Tacias Pascacio, V. G., Rosales Quintero, A. & Torrestiana Sánchez, B. (2016). Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales de cocina para la producción de biodiésel: Un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **32(3)**, 303-313. <http://dx.doi.org/10.20937/RICA.2018.34.03.08>
- Talebi, A. F., Mohtashami, S. K., Tabatabaei, M., Tohidfar, M., Bagheri, A., Zeinalabedini, M., Hadavand Mirzaei, H., Mirzajanzadeh, M., Malekzadeh Shafaroudi, S. & Bakhtiari,

- S. (2013). Fatty acids profiling: A selective criterion for screening microalgae strains for biodiesel production. *Algal Res.*, **2(3)**, 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.04.003>
- Tran, D.-T., Chang, J.-S. & Lee, D.-J. (2016). Recent insights into continuous -flow biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification processes. *Applied Energy*, **185**, 376-409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.11.006>
- Wan Ghazali, W. N. M., Mamat, R., Masjuki, H. H. & Najafi, G. (2015). Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **51**, 585–602. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>
- Xaaldi Kalhor, A., Mohammadi Nassab, A. D., Abedi, E., Bahrami, A. & Movafeghi, A. (2016). Biodiesel production in crude oil contaminated environment using *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, **222**, 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.110>
- Yasvanthrajan, N., Sivakumar, P., Muthukumar, K., Murugesan, T. & Arunagiri, A. (2020). Production of biodiesel from waste bio-oil through ultrasound assisted transesterification using immobilized lipase. *Environmental Technology and Innovation*, **21**, 101199. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101199>
- Zhang, L., Loh, K. C., Kuroki, A., Dai, Y. & Tong, Y. W. (2021). Microbial biodiesel production from industrial organic wastes by oleaginous microorganisms: Current status and prospects. *Journal of Hazardous Materials*, **402(July 2020)**. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123543>
- Živković, S. B., Veljkovića, M. V., Banković-Ilić, I. B., Krstića, I. M., Konstantinović, S. S., Ilić, S. B., Avramović, J. M., Stamenković, O. S. & Veljković, V. B. (2017). Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79**, 222-247
- Zorn, S. M. F. E., Pedro, G. A., Amaral, M. S., Loures, C. C. A. & Silva, M. B. (2017). Avaliação dos fatores envolvidos na extração de lipídios da biomassa da microalga *Chlorella minutissima*, Via Solventes. *Holos.*, **2**, 66-78. <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5655>