



# Comparación de la performance de dos catalizadores sólidos a base de Na y Ce soportados sobre SBA-15 para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina

Comparison of the performance of two solid catalysts based on Na and Ce supported on SBA-15 for the production of biodiesel by alkaline heterogeneous catalysis

Presentación: 07/06/2021

Aprobación: 05/07/2021

## **Edgar M. Sánchez Faba**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
esanchez@frc.utn.edu.ar

## **Daniel Stobbia**

Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Córdoba - Argentina.  
dstobbia@hotmail.com

## **Gabriel O. Ferrero**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
gferrero@frc.utn.edu.ar

## **Griselda A. Eimer**

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina.  
geimer@frc.utn.edu.ar

## **Resumen**

En este trabajo se presenta la comparación de la actividad de dos catalizadores sólidos mesoporosos (uno unimetálico y otro bimetálico) con propiedades básicas para la producción

de biodiesel mediante catálisis heterogénea. Inicialmente, los catalizadores se sintetizaron por impregnación húmeda del soporte SBA-15 con sodio y cerio (10Na/SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15). Luego se realizó la caracterización fisicoquímica y textural de estos materiales para estudiar tanto su estructura como sus propiedades básicas. Los materiales se emplearon en la transesterificación de aceite de girasol con metanol absoluto. Si bien el catalizador unimetalico produjo un alto contenido de ésteres metílicos en el primer ciclo, al reutilizarlo, los contenidos fueron disminuyendo, dando cuenta de la existencia de lixiviado de las especies activas. Por su parte, el catalizador bimetálico mostró una mayor estabilidad, consiguiéndose contenidos de FAME por sobre el 85% p/p en cuatro ciclos de reutilización.

**Palabras claves:** biodiesel, sodio, cerio, materiales mesoporosos, catálisis heterogénea

## Abstract

In this work, the comparison of the activity of two solid mesoporous catalysts (one unimetallic and another bimetallic) with basic properties for the biodiesel production through heterogeneous catalysis is presented. Initially, the catalysts were synthesized by wet impregnation of the SBA-15 support with sodium and cerium (Na/SBA-15 and Na/Ce/SBA-15). Then the physicochemical and textural characterization of these materials was carried out to study both their structure and their basic properties. The materials were used in the transesterification of sunflower oil with absolute methanol. Although the unimetallic catalyst produced a high content of methyl esters in the first cycle, when it was reused, the contents decreased, giving account for the existence of active species leaching. For its part, the bimetallic catalyst showed greater stability, achieving FAME contents above 85 wt% in four reuse cycles.

**Key words:** biodiesel, sodium, cerium, mesoporous materials, heterogeneous catalysis

## Introducción

La perspectiva de la escasez de reservas de petróleo y gas, la demanda acelerada de combustibles en las grandes economías emergentes y la aplicación del Protocolo de Kioto que insta a los países industrializados a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado el interés en los biocombustibles en las últimas décadas (Mártel, 2016; Gupta, 2016).

En la transición hacia una matriz energética más sustentable que busca reemplazar a los combustibles fósiles, la producción de biocombustibles (en particular bioetanol y biodiesel) ha ganado un papel preponderante. El biodiesel, una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga, se obtiene a partir de derivados de la biomasa, como los aceites vegetales y grasas animales; por lo tanto, se considera renovable y funciona muy bien como sustituto del diesel de petróleo, ya sea puro (B100) o mezclado en distintos porcentajes (B2, B5, B10) (Dimian y Bildea, 2008; Castellar et al., 2014; Nelson, 2009). Al ser quemado, el biocombustible genera dióxido de carbono que es absorbido posteriormente durante el proceso de fotosíntesis por las plantas que producen la materia prima renovable (aceites vegetales); por lo tanto, este proceso cíclico genera una huella de carbono mínima, no contribuyendo en gran medida al calentamiento global (Van Gerpen, 2005).

Siendo Argentina uno de los mayores productores de aceites vegetales a nivel mundial, la oferta de materia prima y la legislación que impone una tasa de corte obligatorio para el

diésel proveniente de fuentes fósiles que se comercializa en el país han hecho que el sector de los biocombustibles se desarrolle rápida y notoriamente durante los últimos años, convirtiéndose en una actividad muy dinámica de la economía nacional. Así, se han instalado tanto grandes como pequeños productores; mientras que los primeros destinan su producción al mercado de exportación, los segundos operan para satisfacer la tasa de corte obligatoria en el mercado interno (Lugones y Terré, 2020).

El biodiesel se produce mediante una reacción de transesterificación en la que los triglicéridos de la materia prima lipídica reaccionan con un alcohol de cadena alquílica corta en presencia de un catalizador, generando una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol como subproducto. De este modo, se reduce en forma eficiente la viscosidad de los aceites y las grasas de partida, los cuales no pueden ser utilizados directamente como combustibles en los motores diesel (Verhé et al., 2011; Santacesaria et al., 2012). Si el alcohol utilizado es metanol, como producto se obtiene una mezcla de metilésteres de ácidos grasos, mejor conocida como FAME por sus siglas en inglés (Knothe et al., 2005).

Aun cuando la catálisis homogénea es el proceso más difundido para convertir lípidos en alquilésteres, esta tiene una serie de desventajas claras ya que el catalizador no puede reutilizarse en el proceso y debe descartarse después de la reacción, los residuos del catalizador deben neutralizarse y eliminarse del biodiesel crudo utilizando varias etapas de lavado con agua, y el biodiesel debe secarse para eliminar las trazas de agua después de los lavados. Estos inconvenientes no sólo aumentan el costo de producción a causa del consumo de agua y energía, sino que son poco amigables con el ambiente al generar grandes cantidades de agua de deshecho que precisan ser tratadas (alrededor de 300 kg de agua por cada 1000 kg de biodiesel a tratar) (Atadashi et al., 2013; Hasheminejad et al., 2011).

Es por esto que las investigaciones han derivado en el desarrollo de varios procesos que emplean catalizadores sólidos reutilizables que simplifican las etapas de purificación del biodiesel y, por lo tanto, reducen los costos. Con este propósito, distintos materiales con propiedades ácidas o básicas han sido sintetizados, caracterizados y empleados en la producción de biodiesel a partir de diferentes sustratos (Kryszak et al., 2019; Dhainaut et al., 2010; Wang et al., 2019; Melero et al., 2012 y 2014). Sin embargo, se prefiere el uso de catalizadores básico puesto que la velocidad de reacción es considerablemente mayor que al emplear los ácidos, además de que las condiciones de reacción son menos severas (Verhé et al., 2011; Atadashi et al., 2013).

Las reacciones de transesterificación catalizadas por óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos siguen un mecanismo en el que interviene un catalizador básico de Lewis, cuyo paso fundamental es la formación de funciones alcóxido. Según el mecanismo de transesterificación expuesto por Endalew et al., el triglicérido no interactuaría en forma directa con la superficie del catalizador, sino que los aniones alcóxido formados en la superficie del catalizador por la disociación de la molécula de alcohol en los sitios básicos de Lewis son los responsables de reaccionar con los triglicéridos presentes en la fase líquida (Verhé et al., 2011; Endalew et al., 2011). Entonces, mientras mayor sea el número de estos sitios, mayor será la tasa de formación de aniones alcóxido y más moléculas de triglicéridos se convertirán en ésteres alquílicos de ácidos grasos.

Una buena manera de conseguir una alta disponibilidad de los sitios y promover la transferencia de masa es dispersar la fase activa sobre una matriz porosa de basta superficie específica (Baskar y Aiswarya, 2016; Soltani et al., 2017). El material mesoporoso SBA-15 es uno de los soportes más populares utilizados para preparar catalizadores sólidos porque puede modificarse para conseguir propiedades texturales únicas: su estructura altamente

ordenada y su estabilidad hidrotérmica (relacionada con un mayor espesor de pared), su gran superficie específica (>800 m<sup>2</sup>/g), volumen y la distribución uniforme de tamaño de poro lo hacen ideal para la dispersión de metales promotores de centros activos (Rahmat et al., 2010).

No obstante, el mayor problema que enfrentan los catalizadores sólidos es la posible lixiviación de las especies activas hacia la fase del biodiesel. Esto no sólo acorta la vida útil del catalizador, sino que puede derivar en la formación de jabones y la consiguiente necesidad de recurrir a las etapas de postratamiento que se intenta omitir (Verhé et al., 2011; Albayati y Doyle, 2015; Sun et al., 2010; Thitsartarn et al., 2015; Yatish et al., 2018). Por lo tanto, las investigaciones deben centrarse no sólo en el desarrollo de catalizadores sólidos ambientalmente benignos, no corrosivos, eficientes, sino también en evaluar y mejorar la estabilidad del catalizador a lo largo de los sucesivos ciclos de reacción (Santacesaria et al., 2012; Thitsartarn y Kawi, 2011; Yan et al., 2010; Ferrero et al., 2018).

Una alternativa para mitigar esta desventaja es el desarrollo de materiales bimetálicos: la fase activa se estabilizaría mediante la adición de otro metal al soporte. Además, este segundo metal podría actuar en sinergia con el primero y conferir al catalizador nuevas propiedades que favorezcan la reacción (Elías et al., 2012).

En el presente trabajo se compara la actividad de dos catalizadores sólidos básicos sintetizados a partir del soporte mesoporoso SBA-15, uno unimetálico (10Na/SBA-15) y otro bimetálico (5Na/20Ce/SBA-15), para la producción de biodiesel partiendo de aceite de girasol y metanol. Luego de realizar la caracterización fisicoquímica de los catalizadores y de evaluar su actividad catalítica en las condiciones iniciales planteadas, se procedió a evaluar su estabilidad a lo largo de varios ciclos de reacción con el fin de seleccionar el material más idóneo.

## Materiales y Métodos

### *Síntesis y caracterización de los materiales*

La matriz mesoporosa SBA-15 se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico (Zhao et al., 1998a y b). Se utilizó el copolímero Triblock Pluronic P-123 (Aldrich) como agente director de estructura, tetraetil ortosilicato (TEOS 98% p/p, Aldrich) como fuente de silicio, y una solución 2 M de ácido clorhídrico (HCl, Cicarelli) para regular el pH del medio. El material obtenido fue calcinado en mufla a 500 °C por 8 h, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min para eliminar el surfactante.

A continuación, la matriz se modificó por el método de impregnación húmeda. Para obtener el catalizador unimetálico se utilizó carbonato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, grado analítico, Cicarelli) como fuente del metal. La cantidad requerida de la sal para incorporar un 10% p/p del metal se disolvió en 37,5 g de agua destilada dentro de un balón de vidrio. Luego, se incorporó el soporte mesoporoso en una proporción 0,02 g/ml de solución. El balón se llevó a un evaporador rotatorio donde el solvente se evaporó a 60-70 °C, bajo presión reducida y agitación constante (~70 rpm). El material recuperado se secó a 60 °C por 12 h y se calcinó en mufla a 500 °C por 8 h, con rampa de calentamiento de 8 °C/min y se denominó 10Na/SBA-15 (Sánchez Faba et al., 2020a). En el caso del catalizador bimetálico, como fuentes de los metales se utilizaron nitratos de sodio anhidro y de cerio hexa-hidratado (NaNO<sub>3</sub>, Mallinckrodt y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Aldrich; ambos grado analítico). Las cantidades requeridas de las sales para incorporar un 5% p/p de Na y 20% p/p de Ce se disolvieron en simultáneo dentro de un vaso de precipitado con 10 ml agua destilada. Enseguida se incorporó el soporte silíceo en una

proporción 0,08 g/ml de solución. La suspensión se agitó a temperatura ambiente por 6 h. Posteriormente, el solvente se evaporó en una estufa a 100 °C por 12 h. El material recuperado se calcinó en mufla a 550 °C por 5 h, con una rampa de calentamiento de 8 °C/min, y se denominó 5Na/20Ce/SBA-15 (Sánchez Faba et al., 2020b).

Las mediciones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) se realizaron en un rango de  $2\theta$  entre 0,3-11°, en un equipo Xenocs XEUSS 2.0 con un detector Pilatus 100 K y radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm).

La superficie específica de los materiales se determinó utilizando el método BET por un solo punto, en un equipo Micromeritics Pulse ChemiSorb 2700. Los materiales se trataron a 320 °C durante 50 min para eliminar cualquier contaminante antes del análisis.

La concentración real de los metales incorporados se determinó por medio de espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), en un equipo ICP-OPTIMA 2100 DV Perkin Elmer.

Las mediciones de difracción de rayos X a alto ángulo (DRX) se hicieron en un difractoro de polvos PANalytical X-Pert Pro con geometría de Bragg-Brentano y radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,154$  nm). El valor del paso durante las medidas fue de 0,5°/min en el intervalo de  $2\theta$  de 20-80°.

Los análisis de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO<sub>2</sub>-TPD) se llevaron a cabo en un equipo ChemiSorb 2720. La masa de muestra se mantuvo fija en 0,05 g para todos los análisis, y se trató a 150 °C durante 30 minutos en atmósfera de nitrógeno (20 ml/min). Luego, la temperatura se ajustó a 100 °C y se introdujo CO<sub>2</sub> (50 ml/min) durante una hora. Después de purgar con He (20 ml/min) durante 45 minutos a 100 °C para eliminar el exceso de CO<sub>2</sub> fisisorbido, la muestra se calentó hasta 950 °C usando una rampa de 10 °C/min. El CO<sub>2</sub> desorbido se midió con un detector de conductividad térmica.

### *Evaluación catalítica*

Los catalizadores sintetizados se emplearon en la reacción de transesterificación de aceite de girasol comercial (Cocinero) con metanol absoluto (grado HPLC, Sintorgan) para producir biodiesel.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo tipo matraz de tres bocas con fondo plano (100 ml), conectado a un condensador de reflujo para evitar pérdidas de alcohol por evaporación, y dispuesto en un baño termostatzado provisto con agitación magnética. La carga de catalizador fue del 8% p/p respecto a la masa de aceite, la relación molar metanol/aceite inicial fue de 14:1, la temperatura se mantuvo en 60 °C y la agitación magnética en ~600-700 rpm. Los ensayos duraron 5 h, dentro de las cuales se tomaron muestras a diferentes tiempos.

Pasado este tiempo, el catalizador se filtró y el exceso de metanol se recuperó en un evaporador rotatorio. Para asegurar la separación del biodiesel y el glicerol, los productos se dispusieron en una ampolla de decantación durante 12 h. Finalmente, el biodiesel se mantuvo en un congelador (-18 °C) hasta su análisis.

### *Cuantificación de los productos*

Los productos de reacción se cuantificaron mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) siguiendo el método descrito por Mahamuni et al. (2009). Se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada horizontal (ATR). Cada espectro se tomó en el rango entre 650-4000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 50 escaneos por muestra. Los ésteres metílicos de



ácidos grasos se cuantificaron midiendo la altura de las bandas a  $1436$  y  $1196\text{ cm}^{-1}$  (flexión asimétrica de  $\text{CH}_3$  y vibración de estiramiento  $\text{O}-\text{CH}_3$  de los ésteres metílicos, respectivamente) respecto a una línea de base ubicada paralela al eje de abscisas que interceptaba los espectros en un número de onda de  $2000\text{ cm}^{-1}$  (una base). Los lípidos se cuantificaron de la misma manera empleando las bandas a  $1097$  y  $1377\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento axial asimétrico  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$  de los triglicéridos y grupos  $\text{O}-\text{CH}_2$  en el glicerol de mono, di y triglicéridos, respectivamente). Para la calibración, se prepararon patrones mezclando B100 con aceite de girasol en diferentes porcentajes de masa (10-90% en peso). Se empleó el software Thermo Scientific™ TQ Analyst™ 9.7 para construir las curvas de calibración (altura de banda vs. % en peso de FAME, y altura de banda vs. % en peso de lípidos).

## Resultados y Discusión

### Caracterización de los materiales

El ordenamiento de poros de los materiales sintetizados se corroboró mediante dispersión de rayos X a bajo ángulo. El patrón de SAXS de la SBA-15 (Fig. 1) exhibe tres picos bien resueltos, indexados a la difracción de los planos (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0), típicos de una disposición hexagonal en dos dimensiones de mesoporos ( $p6mm$ ) (Zhao et al., 1998a y b). El área específica arrojada por el método BET fue de  $811\text{ m}^2/\text{g}$  (Tabla 1). Después de modificar la matriz de sílice con sodio y cerio para obtener los catalizadores 10Na/SBA-15 y 5Na/20Ce/SBA-15, la estructura periódica ordenada de la SBA-15 no fue afectada (Fig. 1); sin embargo, la intensidad de los picos disminuyó posiblemente debido a la disminución del contraste de dispersión entre las paredes y el espacio de los poros con la introducción de las especies metálicas (Sun et al., 2010). Esto también se puede observar en la disminución del área específica de dichos materiales con la carga de los metales (Tabla 1).

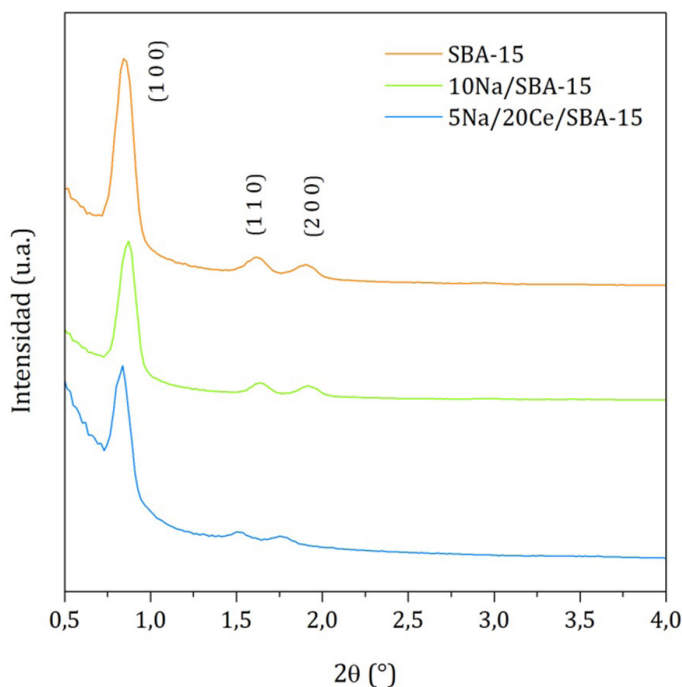


Fig. 1: Patrones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) de los materiales sintetizados.

| Material        | Área específica <sup>a</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | Contenido de Na <sup>b</sup><br>(% p/p) | Contenido de Ce <sup>b</sup><br>(% p/p) |
|-----------------|---|---|---|
| SBA-15          | 811   | -                                       | -                                       |
| 10Na/SBA-15     | 261   | 10,3                                    | -                                       |
| 5Na/20Ce/SBA-15 | 263   | 5,1                                     | 11,6                                    |

Tabla 1: Superficie específica y contenido metálico real de los materiales sintetizados. <sup>a</sup>Determinada por el método BET. <sup>b</sup>Dererminado por ICP.

El arreglo hexagonal de poros del soporte y su permanencia luego de ser impregnado con los metales también fue confirmado mediante las imágenes de microscopía de transmisión electrónica (Fig. 2). Las zonas más oscuras en las imágenes de TEM representan las fases electrónicamente más densas; en consecuencia, el óxido del metal se considera presente cuando se observa un contraste en las imágenes. De este modo, las regiones de alto contraste sobre más de un poro podrían ser atribuidas a la presencia de los óxidos de sodio y cerio segregado en la superficie externa del silicato mesoporoso (Bengoa et al., 2005). De igual modo, la presencia de zonas de mayor densidad electrónica dentro de los mesoporos como se observa en la Figura 2-b y c (señaladas en rojo) reafirma el llenado de los mismos con especies metálicas y el descenso del área específica ya mencionado.

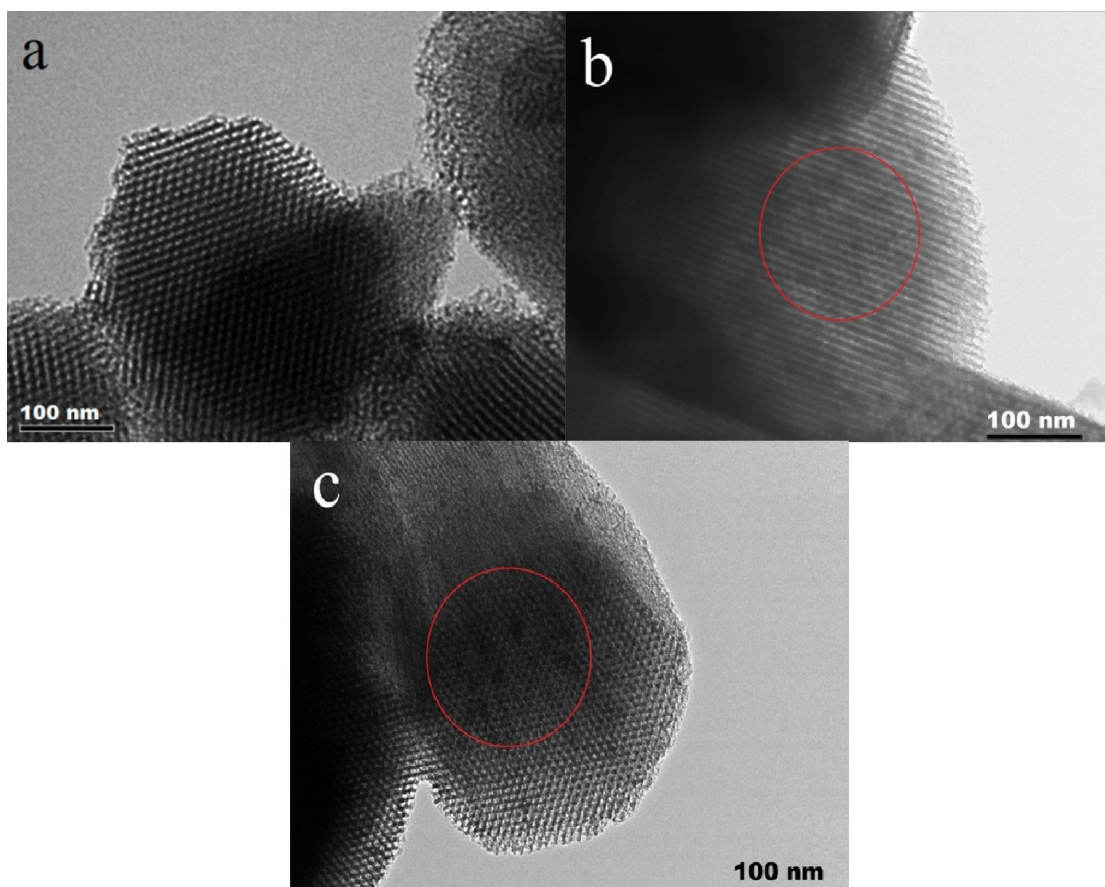


Fig. 2: Imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de los materiales sintetizados: SBA-15 (a), 10Na/SBA-15 (b) y 5Na/20Ce/SBA-15 (c).

La Figura 3 muestra los patrones de difracción de rayos X a alto ángulo del soporte y de los materiales modificados con Na y Ce. Todos los patrones exhiben el pico característico de la sílice amorfa alrededor de los 22° (Cuello et al., 2016). El catalizador 10Na/SBA-15 muestra a su vez picos atribuidos a distintas especies básicas (◆  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 32\text{SiO}_2$ ) y súper básicas (■  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) de sodio soportadas en la matriz silíceo, dando cuenta de la presencia de óxidos y silicatos de sodio como fases cristalinas (Tantirungrotechai et al., 2011; Kumar et al., 2016; Mao et al., 2015). Estas especies metálicas tenderían a aglomerarse para formar fases cristalinas ordenadas, lo que podría provocar la disminución marcada de la superficie catalítica expuesta vista en la Tabla 1. El patrón de DRX a alto ángulo del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 presenta los picos característicos de una estructura cúbica de tipo fluorita  $\text{Fm}3\text{m}$  (JCPDS no. 034-0394) de óxido de cerio (IV) o fase ceria ( $\text{CeO}_2$ ) (Cho et al., 2013; Malhotra y Ali, 2018). Esta fase podría estar mayormente segregada en la superficie de soporte. Por otro lado, no se observan picos correspondientes a las especies de sodio, indicando que podrían estar finamente dispersas en los canales del soporte silíceo (Sánchez Faba et al., 2020a).

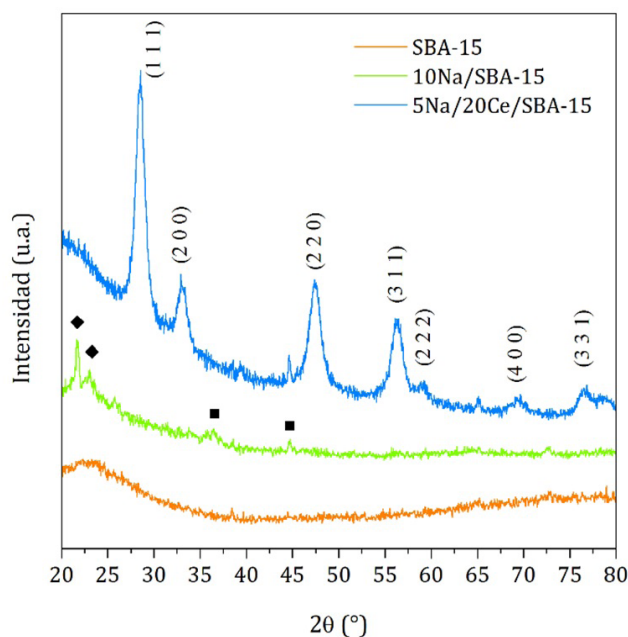


Fig. 3: Patrones de difracción de rayos X a alto ángulo (DRX) de los materiales sintetizados.

Las propiedades básicas (basicidad y la fuerza básica) de los materiales se estudiaron mediante desorción de dióxido de carbono a temperatura programada. La complejidad de los perfiles obtenidos (Fig. 4) evidencia la heterogeneidad de las superficies de los catalizadores, puesto que el  $\text{CO}_2$  interactúa con átomos de oxígeno de diferente naturaleza química, con diferente energía de ligadura y coordinación (Wen et al., 2010). De esta manera, la fuerza de los sitios aumenta a medida que los picos se encuentran a mayores temperaturas en el perfil, mientras que el área bajo la curva es proporcional al número de sitios (basicidad). Según la naturaleza de los sitios presentes en el material, se pueden definir tres regiones en los perfiles. La primera región (70-250 °C) corresponde a sitios de fuerza básica débil y se debe a la interacción del  $\text{CO}_2$  con los grupos  $\text{OH}^-$  básicos de la sílice del soporte. Como se esperaba, la SBA-15 solo exhibe un pico en esta zona. La segunda banda (250-600 °C) se



atribuye a la interacción de la molécula sonda con sitios de fuerza básica media asociados a especies de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 39\text{SiO}_2$ ). El catalizador 5Na/20Ce/SBA-15 muestra la mayor presencia de este tipo de sitios, posiblemente por la mayor formación de especies de silicato, logrando una mejor dispersión del sodio en la sílice (Sun et al., 2010). Finalmente, la banda que aparece desde los 600 °C en adelante evidencia la existencia de sitios básicos fuertes, que serían promovidos por especies de óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$  consideradas como súper bases) finamente dispersas en la superficie del catalizador. El catalizador 10Na/SBA-15 presenta un pico marcado en esta región, alrededor de los 800 °C (Verhé et al., 2011). Tanto la fuerza básica media como la fuerte están asociadas a sitios  $\text{O}^{2-}$  (Sun et al., 2008 y 2010).

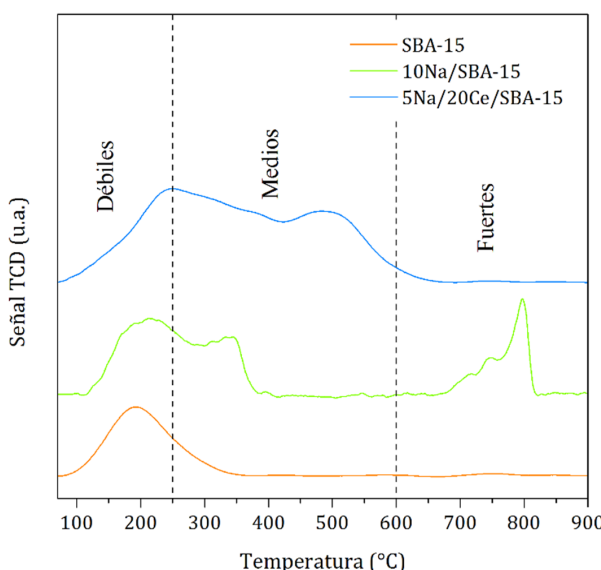


Fig. 4: Perfiles de desorción de dióxido de carbono a temperatura programada ( $\text{CO}_2$ -TPD) de los materiales sintetizados.

La Tabla 2 muestra los porcentajes de sitios básicos débiles, medios y fuertes en los materiales, así como también la basicidad total medida como mmol de  $\text{CO}_2$  desorbido por gramo de muestra. Como se puede ver, la SBA-15 tiene una pequeña cantidad de sitios básicos, principalmente débiles. La cantidad de sitios medios y fuertes aumenta con la incorporación de los metales. El catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 muestra la mayor presencia de sitios básicos medios y la mayor basicidad de los tres materiales estudiados. Lo primero fue causado posiblemente por la formación de especies de silicato en lugar de especies de óxidos, logrando una mejor dispersión del sodio en la sílice; en tanto, el aumento en la basicidad total del material, aun cuando la carga de sodio es menor que en el catalizador unimetálico (10Na/SBA-15), daría cuenta de la participación del lantánido en la generación de sitios básicos dada la presencia de iones de  $\text{O}^{2-}$  en la estructura del  $\text{CeO}_2$ , como varios autores ya informaron anteriormente (Sun et al., 2010; Malhotra y Ali, 2018; Pal et al., 2016). Por su parte, aunque el sólido 10Na/SBA-15 muestra la mayor proporción de sitios fuertes, su basicidad total es menor que la del material 5Na/20Ce/SBA-15. Esto puede explicarse por la existencia de óxidos y silicatos de sodio de mayor tamaño ya observados en el patrón de DRX de esta muestra.

| Material        | % de sitios básicos   |                       |                        | Basicidad total<br>(mmolCO <sub>2</sub> /<br>gcatalizadór) |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|--|
|                 | Débiles<br>~70-250 °C | Medios<br>~250-600 °C | Fuertes<br>~600-900 °C |  |
| SBA-15          | 82,14                 | 17,86                 | 0,00                   | 0,28   |
| 10Na/SBA-15     | 37,54                 | 35,44                 | 27,02                  | 0,60   |
| 5Na/20Ce/SBA-15 | 24,04                 | 73,08                 | 2,88                   | 1,04   |

Tabla 2: Porcentajes de sitios básicos débiles, medios y fuertes, y basicidad total de los materiales sintetizados.

### Evaluación catalítica

La Figura 5 muestra los perfiles de producción de FAME en función del tiempo al utilizar los materiales sintetizados como catalizadores sólidos. Como se esperaba, el soporte mesoporoso (SBA-15) produjo un contenido de FAME insignificante debido a la falta de sitios activos para la transesterificación. Este comportamiento se condice con las conclusiones extraídas los patrones de CO<sub>2</sub>-TPD (Fig. 4 y Tabla 2): la SBA-15 sólo tiene una pequeña cantidad de sitios básicos débiles debido a su poca capacidad de adsorber CO<sub>2</sub>, que no catalizan la reacción (Sun et al., 2008). Por su parte, el catalizador unimetálico 10Na/SBA-15 produjo un 99% p/p de FAME a las 5 h, superando el valor mínimo establecido por la norma EN 14214 (96,5% p/p), mientras que el contenido producido por el catalizador bimetalico 5Na/20Ce/SBA-15 fue de 82% p/p en el mismo tiempo. En principio, y dado que ambos materiales conservan la estructura ordenada del soporte y poseen valores de superficie específica similares (ver Tabla 1), esta diferencia en sus rendimientos podría atribuirse al mayor contenido de sodio y a la mayor presencia de sitios básicos fuertes en el primero (ver Tablas 1 y 2) a pesar de que el catalizador modificado con sodio y cerio presenta una basicidad total mayor. No obstante, la presencia de fases cristalinas de CeO<sub>2</sub> en este último, evidenciadas por su patrón de difracción de rayos X a alto ángulo (Fig. 3), podría incidir en la accesibilidad de los sitios activos, llevando a una menor producción de ésteres metílicos. En consecuencia, el catalizador 10Na/SBA-15 parece ser el mejor para conseguir buenos rendimientos de FAME en las condiciones de reacción iniciales.

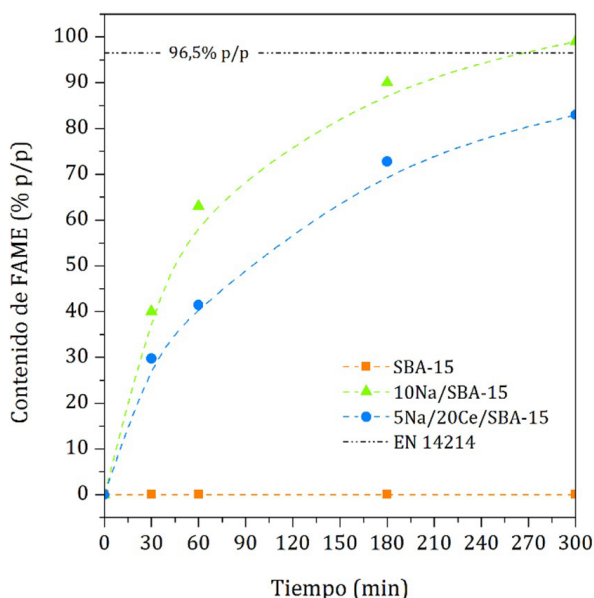


Fig. 5: Contenido de FAME en función del tiempo al utilizar los catalizadores sintetizados. Condiciones: 8% p/p de catalizador, relación molar metanol/aceite 14:1, 60 °C, ~600-700 rpm.

Dado que la principal ventaja de la catálisis heterogénea sobre la homogénea es la posibilidad de separar el catalizador sólido del medio de reacción y reutilizarlo, un paso fundamental es la evaluación de su estabilidad a lo largo de varios ciclos para estudiar su desempeño y la posible pérdida de la actividad debido a su envenenamiento o al lixiviado de las especies activas. Por consiguiente, se evaluó la estabilidad del catalizador 10Na/SBA-15. El sólido recuperado por filtración luego del primer uso se lavó con acetona (5 ml) y se reactivó en mufla a 500 °C por 8 h, con rampa de calentamiento de 8 °C/min, para eliminar cualquier resto de materia orgánica que pudiera haber quedado adsorbida sobre la superficie del sólido y bloqueando los sitios activos (Chen et al., 2014). La Figura 6 muestra los contenidos de ésteres metílicos obtenidos a las 5 h en los tres ciclos de reutilización. Como se observa, después de reutilizar el catalizador todavía presentó una buena actividad; sin embargo, el contenido de FAME disminuyó hasta 57% p/p en el cuarto ciclo. Puesto que el catalizador fue regenerado antes de reutilizarlo, estos resultados se atribuyeron a cierta lixiviación de las especies activas de Na hacia la mezcla de reacción.

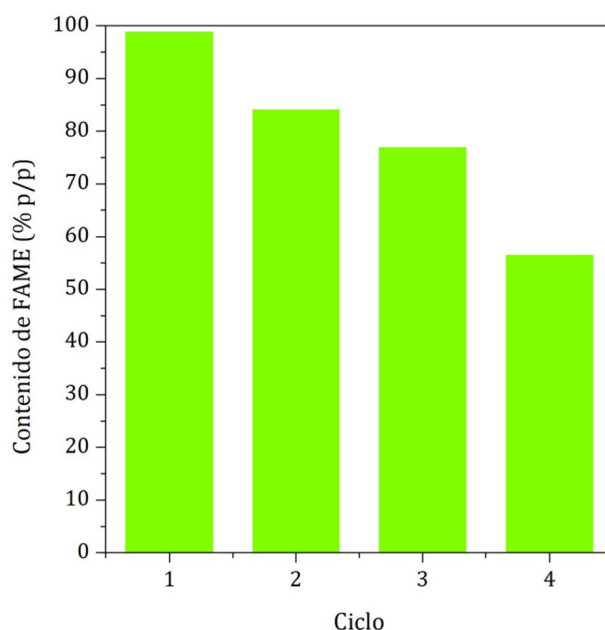


Fig. 6: Reutilización del catalizador 10Na/SBA-15. Condiciones: 8% p/p de catalizador, relación molar metanol/aceite 14:1, 60 °C, ~600-700 rpm.

Teniendo en cuenta el detrimento en la actividad de este material y que su mejor performance inicial podría deberse a una contribución homogénea de las especies de sodio lixiviadas, se optó por continuar el estudio con el catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15. Con el fin de obtener contenidos de FAME que satisficieran el mínimo requerido por la norma EN 14214, se evaluaron distintas relaciones molar metanol/aceite en la mezcla de reacción (14:1, 20:1 y 40:1), manteniendo el resto de las condiciones de reacción constantes. De esta manera, el uso de un exceso de metanol desplazaría el equilibrio hacia la formación del producto deseado. Al aumentar la carga de metanol, tanto

el contenido de FAME como la velocidad de reacción aumentaron (Fig. 7), reduciendo el tiempo necesario para conseguir el porcentaje en peso requerido. Con una relación molar 40:1 de metanol/aceite, se alcanzó el 98,5% p/p de biodiesel en 180 min. Aunque aumentar el contenido de metanol podría parecer una desventaja, la posibilidad de recuperarlo y reutilizarlo al final de cada reacción haría esta alternativa potencialmente viable.

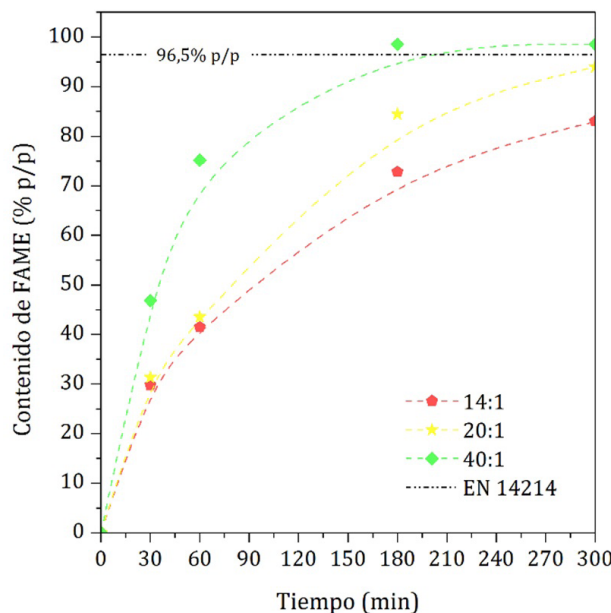


Fig. 7: Efecto de la relación molar metanol/aceite sobre el contenido de FAME cuando se emplea el catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Condiciones: 8% p/p de catalizador, 60 °C, ~600-700 rpm.

Una vez superado el contenido de FAME mínimo requerido por la norma, se investigó la reusabilidad del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Luego de cada ciclo, el sólido fue regenerado siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del catalizador unimetálico. Las reacciones se llevaron a cabo en las condiciones optimizadas mencionadas anteriormente. Como se observa en la Figura 8, el catalizador produjo altos contenidos de FAME (más del 85% p/p) en cuatro ciclos de reacción, con 91 y 88% p/p de FAME en el segundo y tercer ciclo de reacción, respectivamente. Estos resultados confirman la mejor estabilidad del material conferida por la adición del  $\text{CeO}_2$ , junto con su mejor rendimiento en comparación con el del catalizador unimetálico (10Na/SBA-15) (Chen et al., 2014; Sánchez Faba et al., 2019; Yu et al., 2011). En resumen, el catalizador bimetálico podría usarse al menos por cuatro ciclos de reacción sin una pérdida significativa de la actividad.

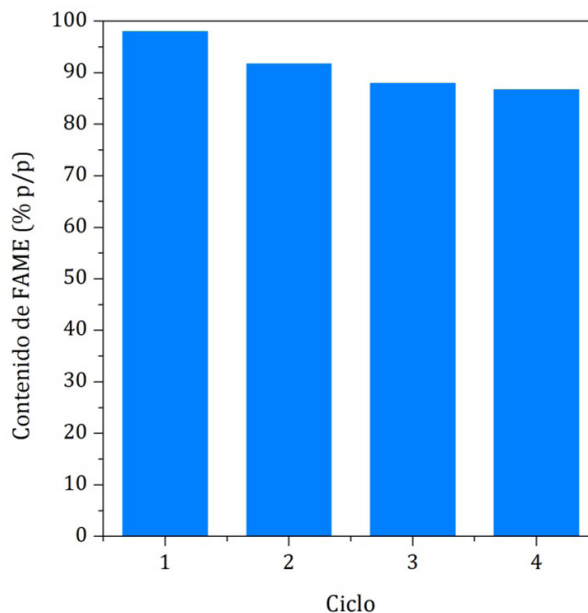


Fig. 8: Reutilización del catalizador 5Na/20Ce/SBA-15. Condiciones: 8% p/p de catalizador, relación molar metanol/aceite 40:1, 60 °C, ~600-700 rpm.

Diferentes estudios sobre catalizadores sólidos mostraron que el rendimiento a lo largo del tiempo de los bimetálicos es mejor que el de los unimetálicos debido a una mayor estabilidad térmica y otros efectos (Malhotra y Ali, 2018 y 2019). Elías et al. (2012) informaron el "efecto protector" que el titanio podría producir sobre el cromo al recubrir la superficie del catalizador con el óxido metálico, lo que podría evitar la lixiviación de las especies activas durante la reacción. De un modo similar, el  $\text{CeO}_2$  coimpregnado podría tener un efecto de protección sobre las especies de Na (Zhang et al., 2018). Además, según lo descrito por Thitsartarn et al., podría existir una interacción entre las especies de sodio y cerio debido a la generación de algunas vacancias por la sustitución de iones  $\text{Ce}^{+4}$  por iones  $\text{Na}^+$  en la fase ceria durante la calcinación, para mantener la neutralidad de carga en la superficie del catalizador, las cuales inducen distorsiones de la red y forman defectos favorables para la catálisis heterogénea (Thitsartarn y Kawi, 2011).

Si bien los contenidos de FAME se encuentran por debajo del requerimiento de la norma a partir del segundo ciclo, los resultados son alentadores si se los compara con el rendimiento de otros materiales reportados en la literatura, como el catalizador Na/Zr-SBA-15 propuesto por Chen et al. (2014) que produjo rendimientos de FAME entre 85-88% en el primer ciclo y cuya actividad cayó alrededor del 12-15% en la reutilización, o el catalizador Ca/Ce-SBA-15 presentado por Thitsartarn et al. (2015) que generó un rendimiento de biodiesel del 87% en el primer uso, pero que se redujo hasta un 75% en los ciclos posteriores. Sin embargo, se espera continuar optimizando las condiciones de reacción a fin de mantener la actividad del material y que el producto cumpla con la norma citada, así como también estudiar el desempeño del catalizador en la transesterificación de otras materias primas, como aceites no refinados y residuales,



para lo cual se deberán variar las condiciones de reacción teniendo en cuenta la mayor acidez y humedad que estas poseen.

## Conclusiones

En el presente trabajo se comparó la performance de dos catalizadores sólidos con propiedades alcalinas para la producción de biodiesel a partir de aceite de girasol y metanol. La caracterización fisicoquímica de los materiales permitió demostrar que ambos catalizadores mantienen la estructura de poros ordenada del soporte luego de incorporar los metales (Na y Ce) por el método de impregnación húmeda. El detrimento en el área específica podría deberse entonces al bloqueo parcial de algunos mesoporos por las especies metálicas formadas. El catalizador unimetálico 10Na/SBA-15 presentó la mayor presencia de sitios básicos fuertes, mientras que el catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15 exhibió la basicidad total más elevada, con un mayor porcentaje de sitios medios. Los resultados iniciales de la actividad catalítica mostraron que el catalizador 10Na/SBA-15 pudo superar el contenido mínimo de FAME requerido por norma tras 5 h de reacción; sin embargo, este material no mantuvo una buena estabilidad en los sucesivos ciclos de reutilización a pesar de ser regenerado antes de cada uno, disminuyendo hasta 57% p/p en el cuarto ciclo. En consecuencia, su buena performance inicial pudo deberse a una contribución homogénea de las especies de sodio lixiviadas. Por esto, se decidió continuar los estudios con el catalizador bimetálico 5Na/20Ce/SBA-15. Tras incrementar la relación molar metanol/aceite a 40:1 para desplazar el equilibrio e incrementar la velocidad de reacción, fue posible superar el contenido de FAME requerido por el estándar EN 14214. Asimismo, este material exhibió una mayor estabilidad produciendo contenidos por sobre el 85% p/p de ésteres metílicos en tres ciclos adicionales. Esta estabilidad pudo deberse a la interacción entre el Na y Ce, ya sea por el efecto protector que la fase ceria pudo producir sobre las especies de sodio o por la generación de vacancias en el CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, si se optimizan las condiciones de reacción para obtener contenidos de FAME que cumplan con la norma EN 14214 a lo largo de más ciclos de reacción, el catalizador sólido 5Na/20Ce/SBA-15 sintetizado podría ser adecuado para la producción de biodiesel a gran escala. Además, su estado sólido permitiría empacarlo en un reactor de lecho fijo (PBR) y, por lo tanto, utilizarlo en la producción continua de biodiesel. Esto será objeto de futuras investigaciones.

## Referencias

- Albayati, T. y Doyle A. (2015). “Encapsulated heterogeneous base catalysts onto SBA-15 nanoporous material as highly active catalysts in the transesterification of sunflower oil to biodiesel”, *Journal of Nanoparticle Research*, 17, 1-10. DOI 10.1007/s11051-015-2924-6
- Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz; A. R. y Sulaiman, N. M. N. (2013). “The effects of catalysts in biodiesel production: A review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 14–26. DOI 10.1016/j.jiec.2012.07.009
- Baskar, G. y Aiswarya, R. (2016). “Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 496–504. DOI 10.1016/j.rser.2015.12.101
- Bengoa, J. F.; Cagnoli, M. V.; Gallegos, N. G.; Alvarez, A. M.; Moggi, L. V.; Moreno, M. S. y Marchetti, S. G. (2005). “Iron oxide nanoparticles inside the MCM-41 channels: Study of the structural stability of the support”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 84, 153–160. DOI 10.1016/j.micromeso.2005.05.018
- Castellar, G.; Angulo, E. y Cardozo, B. (2014). “Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos”, *Prospect*, 12, 90–104. DOI 10.1007/s11746-016-2798-5
- Chen, W. K.; Tseng, H. H.; Wei, M. C.; Su, E. C. y Chiu, I. C. (2014). “Transesterification of canola oil as biodiesel over Na/Zr-SBA-15 catalysts: Effect of zirconium content”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 19555–19562. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.08.154
- Cho, E. B.; Yim, S.; Kim, D. y Jaroniec, M. (2013). “Surfactant-assisted synthesis of mesoporous silica/ceria-silica composites with high cerium content under basic conditions”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 12595–12605. DOI 10.1039/c3ta12482g
- Cuello, N. I.; Elías, V. R.; Winkler, E.; Pozo-López, G.; Oliva, M. I. y Eimer, G. A. (2016). “Magnetic behavior of iron-modified MCM-41 correlated with clustering processes from the wet impregnation method”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407, 299–307. DOI 10.1016/j.jmmm.2016.01.004
- Dhainaut, J.; Dacquin, J. P.; Lee, A. F. y Wilson, K. (2010). “Hierarchical macroporous-mesoporous SBA-15 sulfonic acid catalysts for biodiesel synthesis”, *Green Chemistry*, 12, 296–303. DOI 10.1039/B919341C
- Dimian, A. C. y Bildea, C. S. (2008). “Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies”, John Wiley & Sons. DOI 10.1002/9783527621583
- Elías, V.; Sabre, E.; Sapag, K.; Casuscelli, S. y Eimer, G. (2012). “Influence of the Cr loading in Cr/MCM-41 and TiO<sub>2</sub>/Cr/MCM-41 molecular sieves for the photodegradation of Acid Orange 7”, *Applied Catalysis A: General*, 413–414, 280–291. DOI 10.1016/j.apcata.2011.11.019
- Endalew, A. K.; Kiros, Y. y Zanzi, R. (2011). “Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils”, *Biomass and Bioenergy*, 35, 3787–3809. DOI 10.1016/j.biombioe.2011.06.011
- Ferrero, G. O.; Sánchez Faba, E. M. y Eimer, G. A. (2018). “Two products one catalyst: Emulsifiers and biodiesel production combining enzymology, nanostructured materials engineering and simulation models”, *Chemical Engineering Journal*, 348, 960–965. DOI 10.1016/j.cej.2018.05.048

- Gupta, A. (2016). "Climate Change and Kyoto Protocol" en Handbook of Environmental and Sustainable Finance, Elsevier, 3–23. DOI 10.1016/B978-0-12-803615-0.00001-7
- Hasheminejad, M.; Tabatabaei, M.; Mansourpanah, Y.; Far, M. K. y Javani, A. (2011). "Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production", Bioresource Technology, 102, 461–468. DOI 10.1016/j.biortech.2010.09.094
- Knothe, G.; Van Gerpen, J. y Krahl, J. (2005). The Biodiesel Handbook, AOCS Press. DOI 10.1201/9781003040262
- Kryszak, D.; Trejda, M.; Benedyczak, N. y Ziolek, M. (2019). "Ca/MCF catalysts – The impact of niobium and material structure on basicity", Catalysis Today, 325, 11–17. DOI 10.1016/j.cattod.2018.05.054
- Kumar, S.; Kishore, B. y Munichandraiah, N. (2016). "Electrochemical studies of non-aqueous Na-O<sub>2</sub> cells employing Ag-RGO as the bifunctional catalyst", RSC Advances, 6, 63477–63479. DOI 10.1039/C6RA13596J
- Lugones, A. y Terré, E. (2020). "Los despachos al exterior de aceites vegetales desde Argentina aumentaron un 26% en 2019". Disponible en <https://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/los-8>
- Mahamuni, N. y Adewuyi, Y. (2009). "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions, Petrodiesel–Biodiesel Blends, and Blend Adulteration with Soy Oil", Energy & Fuels, 23, 3773–3782. DOI 10.1021/ef900130m
- Malhotra, R. y Ali, A. (2018). "Lithium-doped ceria supported SBA–15 as mesoporous solid reusable and heterogeneous catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of waste cottonseed oil", Renewable Energy, 119, 32–44. DOI 10.1016/j.renene.2017.12.001
- Malhotra, R. y Ali, A. (2019). "5-Na/ZnO doped mesoporous silica as reusable solid catalyst for biodiesel production via transesterification of virgin cottonseed oil", Renewable Energy, 133, 606–619. DOI 10.1016/j.renene.2018.10.055
- Mao, J.; Gu, Q. y Gregory, D. H. (2015). "Revisiting the hydrogen storage behavior of the Na-O-H system", Materials, 8, 2191–2203. DOI 10.3390/ma8052191
- Mártil, I. (2016). "La historia del precio del petróleo: subidos a una montaña rusa – EconoNuestra". Disponible en <https://blogs.publico.es/econonuestra/2016/02/13/la-historia-del-precio-del-petroleo-subidos-a-una-montana-rusa/>
- Melero, J. A.; L. Bautista, F.; Iglesias, J.; Morales, G. y Sánchez-Vazquez, R. (2012). "Zr-SBA-15 acid catalyst: Optimization of the synthesis and reaction conditions for biodiesel production from low-grade oils and fats", Catalysis Today, 195, 44–53. DOI 10.1016/j.cattod.2012.04.025
- Melero, J. A.; L. Bautista, F.; Iglesias, J.; Morales, G. y Sánchez-Vazquez, R. (2014). "Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst", Applied Catalysis B: Environmental, 145, 197–204. DOI 10.1016/j.apcatb.2013.02.050

- Nelson, K. (2009). “ASTM establece las normas para el biodiesel – ASTM International - Standards Worldwide”. Disponible en [https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson\\_spjf09.html](https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html)
- Pal, N.; Cho, E.B.; Patra, A. K. y Kim, D. (2016). “Ceria-Containing Ordered Mesoporous Silica: Synthesis, Properties, and Applications”, *ChemCatChem*, 8, 285–303. DOI 10.1002/cctc.201500780
- Rahmat, N.; Abdullah, A. Z. y Mohamed, A. R. (2010). “A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production”, *American Journal of Applied Sciences*, 7, 1579–1586. DOI 10.3844/ajassp.2010.1579.1586
- Sánchez Faba, E.M.; Ferrero, G.O.; Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2019). “Alternative Raw Materials to Produce Biodiesel through Alkaline Heterogeneous Catalysis”, *Catalysts*, 9, 690-704. DOI 10.3390/catal9080690
- Sánchez Faba, E.M.; Ferrero, G.O.; Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2020a). “Thermo-chemically tuning of active basic sites on nanoarchitected silica for biodiesel production”, *Molecular Catalysis*, 481, 110171. DOI 10.1016/j.mcat.2018.08.013
- Sánchez Faba, E.M.; Ferrero, G.O.; Dias, J.M. y Eimer, G.A. (2020b). “Na-Ce-modified-SBA-15 as an effective and reusable bimetallic mesoporous catalyst for the sustainable production of biodiesel”, *Applied Catalysis A: General*, 604, 117769. DOI 10.1016/j.apcata.2020.117769
- Santacesaria, E.; Vicente, G. M.; Di Serio, M. y Tesser, R. (2012). “Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges”, *Catalysis Today*, 195, 2–13. DOI 10.1016/j.cattod.2012.04.057
- Soltani, S.; Rashid, U.; Al-Resayes, S. I. y Nehdi, I. A. (2017). “Mesoporous Catalysts for Biodiesel Production: A New Approach” en *Clean Energy for Sustainable Development*, Academic Press - Elsevier, 487–506. DOI 10.1016/B978-0-12-805423-9.00016-8
- Sun, L. B.; Kou, J. H.; Chun, Y.; Yang, J.; Gu, F. N.; Wang, Y.; Zhu, J. H. y Zou, Z. G. (2008). “New Attempt at Directly Generating Superbasicity on Mesoporous Silica SBA-15”, *Inorganic Chemistry*, 47, 4199–4208. DOI 10.1021/ic702223b
- Sun, H.; Han, J.; Ding, Y.; Li, W.; Duan, J.; Chen, P.; Lou, H. y Zheng, X. (2010). “One-pot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol”, *Applied Catalysis A: General*, 390, 26–34. DOI 10.1016/j.apcata.2010.09.030
- Tantirungrotechai, J.; Thananupappaisal, P.; Yoosuk, B.; Viriya-Empikul, N. y Faungnawakij, K. (2011). “One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein”, *Catalysis Communications*, 16, 25–29. DOI 10.1016/j.catcom.2011.09.002
- Thitsartarn, W. y Kawi, S. (2011). “An active and stable CaO–CeO<sub>2</sub> catalyst for transesterification of oil to biodiesel”, *Green Chemistry*, 13, 3423. DOI 10.1039/c1gc15596b
- Thitsartarn, W.; Maneerung, T. y Kawi, S. (2015). “Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production”, *Energy*, 89, 946–956. DOI 10.1016/j.energy.2015.06.039

- Van Gerpen, J. (2005). "Biodiesel processing and production", *Fuel Processing Technology*, 86, 1097–1107. DOI 10.1016/j.fuproc.2004.11.005
- Verhé, R.; Echim, C.; De Greyt, W. y Stevens, C. (2011). "Production of biodiesel via chemical catalytic conversion" en *Handbook of Biofuels Production*, Woodhead Publishing Limited, 97–133. DOI 10.1533/9780857090492.2.97
- Wang, H.; Li, Y.; Yu, F.; Wang, Q.; Xing, B.; Li, D. y Li, R. (2019). "A stable mesoporous super-acid nanocatalyst for eco-friendly synthesis of biodiesel", *Chemical Engineering Journal*, 364, 111–122. DOI 10.1016/j.cej.2019.01.168
- Wen, Z.; Yu, X.; Tu, S.T.; Yan, J. y Dahlquist, E. (2010). "Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts", *Applied Energy*, 87, 743–748. DOI 10.1016/j.apenergy.2009.09.013
- Yan, S.; Dimaggio, C.; Mohan, S.; Kim, M.; Salley, S. O. y Ng, K. Y. S. (2010). "Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis", *Topics in Catalysis*, 53, 721–736. DOI 10.1007/s11244-010-9460-5
- Yatish, K. V.; Lalithamba, H. S.; Suresh, R. y Dayananda, G. N. (2018). "Sodium phosphate synthesis through glycerol purification and its utilization for biodiesel production from dairy scum oil to economize production cost", *Sustainable Energy & Fuels*, 2, 1299–1304. DOI 10.1039/C8SE00034D
- Yu, X.; Wen, Z.; Li, H.; Tu, S.T. y Yan, J. (2011). "Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO<sub>2</sub> mixed oxides", *Fuel*, 90, 1868–1874. DOI 10.1016/j.fuel.2010.11.009
- Zhang, N.; Xue, H. y Hu, R. (2018). "The activity and stability of CeO<sub>2</sub>@CaO catalysts for the production of biodiesel", *RSC Advances*, 8, 32922–32929. DOI 10.1039/C8RA06884D
- Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998a). "Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *Journal of the American Chemical Society*, 120, 6024–6036. DOI 10.1021/ja974025i
- Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F. y Stucky, G.D. (1998b). "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, 279, 548–552. DOI 10.1126/science.279.5350.548