

# Producción Fotocatalítica de Biodiesel con TiO<sub>2</sub>

## Photocatalytic Biodiesel Production with TiO<sub>2</sub>

Juan Carlos Álvarez Salazar<sup>1</sup>, Luis Mario González Rodríguez<sup>1</sup>, Teodoro Ibarra Pérez<sup>1</sup> y Hans Christian Correa-Aguado<sup>1\*</sup> (0000-0002-0704-9523).

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ). Circuito del Gato 202 Cd. Administrativa, 98160. Zacatecas, México

\*Autor de correspondencia: [hcorreaa@ipn.mx](mailto:hcorreaa@ipn.mx)

### RESUMEN

El biodiesel es una fuente de energía renovable, eco-amigable y con un gran potencial para ser utilizado en motores de combustión diésel. La producción convencional de biodiesel se caracteriza por el uso de catalizadores alcalinos o ácidos nocivos para la salud y el medio ambiente. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), es un óxido natural con baja toxicidad, insoluble en agua, con alta estabilidad química, resistencia a la corrosión y es abundante en la tierra. El TiO<sub>2</sub> ha mostrado alta eficiencia como fotocatalizador heterogéneo debido a su gran área superficial, y a sus propiedades ácido-base. En esta investigación se estableció un diseño preexperimental aleatorio para determinar las mejores condiciones de reacción en la síntesis fotocatalítica de biodiesel a partir de aceite de oliva. Las variables para evaluar fueron, concentración de TiO<sub>2</sub> (0.1-1 g/L), tiempo de reacción bajo luz UV (10-120 min), y relación molar - aceite/metanol (1:3-1:9). Como catalizador, el TiO<sub>2</sub> generó rendimientos de biodiesel de moderados a buenos (19-70%). El rendimiento más alto de biodiesel (70%) se logró bajo las siguientes condiciones: 0.1 g/L de catalizador, tiempo de reacción de 120 min, y relación de aceite/metanol 1:9 v/v. Este trabajo demuestra el potencial del TiO<sub>2</sub> como catalizador en la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales. Se propone realizar una optimización del proceso por metodología de superficie de respuesta para incrementar el rendimiento de biodiesel.

**Palabras clave:** Catálisis heterogénea, transesterificación, biocombustibles, óxidos naturales

### INTRODUCCIÓN

Las fuentes de energía son un aspecto esencial en el fortalecimiento y desarrollo económico de una sociedad. La problemática política, económica y ambiental que se vive hoy en día por el uso de los combustibles fósiles han generado la necesidad de investigar y desarrollar nuevas fuentes de energía que permitan mitigar el daño ambiental y satisfacer la necesidad energética de manera sostenible (Hassan et al., 2021).

### ABSTRACT

Biodiesel is a renewable, eco-friendly energy source with great potential for use in diesel combustion engines. Conventional biodiesel production is characterized by using alkaline or acid catalysts that harm health and the environment. Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is a natural oxide with low toxicity, is insoluble in water, has high chemical stability, is corrosion resistant, and is abundant in the earth. TiO<sub>2</sub> has shown high efficiency as a heterogeneous photocatalyst due to its large surface area and acid-base properties. This research established a randomized pre-experimental design to determine the best reaction conditions for the photocatalytic synthesis of biodiesel from olive oil. The variables to be evaluated were TiO<sub>2</sub> concentration (0.1-1 g/L), reaction time under UV light (10-120 min), and molar ratio -oil/methanol (1:3-1:9). As a catalyst, TiO<sub>2</sub> generated moderate to good biodiesel yields (19-70%). The highest biodiesel yield (70%) was achieved under the following conditions: 0.1 g/L catalyst, 120 min reaction time, and 1:9 v/v oil/methanol ratio. This work demonstrates the potential of TiO<sub>2</sub> as a catalyst in the production of biodiesel from vegetable oils. Process optimization by response surface methodology should be performed to increase the biodiesel yield.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis, transesterification, biofuels, natural oxides.

### INTRODUCTION

Energy sources are an essential aspect in the strengthening and economic development of a society. The political, economic, and environmental problems experienced today due to the use of fossil fuels have generated the need to research and develop new energy sources to mitigate environmental damage and meet the energy needs sustainably (Hassan et al., 2021).

The use of fossil fuels is indispensable in the world

El uso de los combustibles fósiles es indispensable en la economía mundial. Sin embargo, esta actividad ha generado un incremento exacerbado en la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Los principales sectores que utilizan combustibles fósiles son: el energético (34%), industrial (24%), AFOLU (por sus siglas en inglés agriculture, forestry and other land uses) (21%), transporte (14%), y residencial (6%). Se espera que la demanda del petróleo y carbón aumente 54% durante los primeros 25 años del siglo XXI, por lo tanto, para el año 2025 los países deberán extraer 44 millones de barriles de petróleo adicionales para poder cubrir la demanda del combustible (Lamb et al., 2021).

Por lo anterior, la búsqueda de nuevas fuentes de energía tiene como objetivo de disminuir gradualmente la dependencia a los combustibles fósiles, aminorar el calentamiento global por la emisión de GEI, y fomentar simultáneamente el desarrollo económico y tecnológico global (Kumar et al., 2020).

El biodiesel (BD) es un biocombustible alternativo, se produce a partir de fuentes biológicas renovables como aceites vegetales y grasas animales. La quema de BD produce un 78% menos de CO<sub>2</sub> y emite menos contaminantes atmosféricos (Osorio-González et al., 2020). Su biodegradabilidad, baja toxicidad y nulo contenido de azufre y compuestos aromáticos lo hace ventajoso sobre el diésel. Además, su combustión genera menor toxicidad en el aire y, por ende, se reducen los riesgos a la salud; por otro lado, su producción local podría reducir los gastos de trasportación, lo que representa una ventaja económica sobre los combustibles fósiles (Ogunkunle and Ahmed, 2021).

El método más utilizado para la producción de BD es la reacción de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales. En términos generales, en dicha reacción los triglicéridos se hacen reaccionar con un alcohol de cadena corta (generalmente metanol) y una base o ácido fuerte, para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerol (Osorio-González et al., 2020). Uno de los principales inconvenientes al realizar la reacción de transesterificación es la utilización de catalizadores químicos. Estos catalizadores presentan desventajas significativas al momento de realizar el proceso como: a) consumo de altas cantidades de alcohol, c) alto gasto energético, d) procesos de neutralización del catalizador, e) alto potencial de saponificación del aceite y f) difícil purificación del producto (Mumtaz et al., 2017). Por lo tanto, para reducir los costos en la producción de BD, recientemente se han utilizado catalizadores sólidos heterogéneos a base de óxidos metálicos, ya que son eficientes, se pueden separar fácilmente del crudo de reacción y son reutilizables. El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) ha sido utilizado como catalizador heterogéneo en diversos procesos sintéticos. Por ejemplo, el titanio se ha utilizado

economy. However, this activity has generated an exacerbated increase in greenhouse gas (GHG) emissions. The main sectors that use fossil fuels are energy (34%), industrial (24%), AFOLU (agriculture, forestry, and other land uses) (21%), transportation (14%), and residential (6%). The demand for oil and coal is expected to increase by 54% during the first 25 years of the 21st century; therefore, by 2025, countries will have to extract an additional 44 million barrels of oil to meet the demand for fuel (Lamb et al., 2021). Therefore, the search for new energy sources aims to decrease dependence on fossil fuels gradually, reduce global warming due to GHG emissions, and promote global economic and technological development (Kumar et al., 2020).

Biodiesel (BD) is an alternative biofuel produced from renewable biological sources such as vegetable oils and animal fats. BD combustion produces 78% less CO<sub>2</sub> and emits less air pollutants (Osorio-González et al., 2020). Its biodegradability, low toxicity, and freedom from sulfur and aromatics make it advantageous over petrodiesel. In addition, its combustion reduces toxicity in the air and, therefore, health risks, and its local production reduces transportation costs, representing an economic advantage (Ogunkunle and Ahmed, 2021).

The most widely used method for BD production is the transesterification reaction of vegetable oils and animal fats. Generally, triglycerides are reacted with a short-chain alcohol (usually methanol) and a strong base or acid to produce fatty acid methyl esters and glycerol (Osorio-González et al., 2020). One of the main drawbacks of performing the transesterification reaction is using chemical catalysts. These catalysts present significant disadvantages when performing the process, such as a) high amounts of alcohol, c) high energy consumption, d) require neutralizing the catalyst, e) high saponification potential, and f) complex purification (Mumtaz et al., 2017). Therefore, to reduce costs in the production of BD, solid heterogeneous catalysts based on metal oxides have recently been used, as they are efficient, can be easily separated from the reaction crude, and are reusable.

Titanium dioxide used as a heterogeneous catalyst shows wide availability and economical synthesis characteristics. For example, titanium has been used as a catalyst in the esterification of free fatty acids (FFA) and transesterification of vegetable oils in methanol at 75 °C for 3 h with an excellent yield of 97.1% methyl esters (Gardy et al., 2017). Another example is the application of TiO<sub>2</sub>-sulfated as a catalyst in the esterification of oleic acid with ethanol. The maximum yield achieved was 82.2%, with 100% selectivity of the catalyst over oleic acid at 80 °C after 3 h (Ropero-Vega et al., 2010).

On the other hand, photocatalysis is a promising technique for biodiesel synthesis. The irradiation of TiO<sub>2</sub>

como catalizador en la esterificación de ácidos grasos libres (AGL) y transesterificación de aceites vegetales en metanol a 75 °C por 3 h con un excelente rendimiento del 97.1% de ésteres metílicos (Gardy et al., 2017). Otro ejemplo es la aplicación del TiO<sub>2</sub>-sulfatado como catalizador en la esterificación de ácido oleico con etanol. El máximo rendimiento logrado fue del 82.2%, con una selectividad del 100% del catalizador sobre el ácido oleico a 80 °C después de 3 h (Ropero-Vega et al., 2010).

Por otro lado, la fotocatálisis es una técnica prometedora para la síntesis de biodiesel. La irradiación del TiO<sub>2</sub> con ondas de luz de energía mayores a su banda prohibida y la consecuente absorción de fotones en la superficie del catalizador induce reacciones redox interfaciales de los electrones y los huecos generados por la exposición a la luz. Estas reacciones redox pueden ser aprovechadas en un sinnúmero de catálisis químicas (Etacheri et al., 2015). Sin embargo, son escasos los estudios del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador en la síntesis de biodiesel. Por lo anterior, es indispensable ampliar las investigaciones sobre el uso del TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador en la producción de biodiesel abordando las variables principales de la reacción de transesterificación.

## METODOLOGÍA

### Transesterificación fotocatalítica de aceite de oliva

En un vaso de precipitados de 50 mL se mezcló metanol anhidro, TiO<sub>2</sub> y aceite de oliva extra virgen (Great Value®) en diferentes cantidades (Tabla 1). El vaso se tapó y selló con Vitafilm® y enseguida, la mezcla de reacción se introdujo al mini reactor (Figura 1) bajo una irradiación continua de luz blanca LED (360 nm) a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) de acuerdo con los tiempos de reacción que se muestran en la tabla 1.

### Purificación del biodiesel

El producto obtenido de la reacción de transesterificación se agregó en un embudo de decantación donde se dejó en reposo por de 24 h para su separación. Posteriormente, se separaron las fases acuosa y orgánica. La fase orgánica (biodiesel) se lavó en un embudo de decantación con agua destilada caliente (60 °C, 2 X 10 mL). El biodiesel recuperado se secó en un horno a 100 °C durante 3 h. Finalmente se determinó el rendimiento del BD de acuerdo con la ecuación (Isac-García et al., 2015):

$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{\text{Moles de producto obtenido}}{\text{Moles de producto esperado}} (100)$$

### Análisis espectrométrico del Biodiesel

Se obtuvieron espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para confirmar la transformación del

with light waves of energy more significant than its forbidden band occurs in the formation of electron-hole pairs. This absorption of photons at the catalyst surface induces interfacial redox reactions of electrons and the holes generated when the TiO<sub>2</sub> catalyst is exposed to light (Etacheri et al., 2015). However, studies of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst in biodiesel synthesis are scarce. Therefore, it is essential to expand the research on using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst in biodiesel production by addressing the main variables in the transesterification reaction.

## METHODOLOGY

### Photocatalytic transesterification of olive oil

For the photocatalytic transesterification of olive oil, anhydrous methanol, TiO<sub>2</sub>, and extra virgin olive oil (Great Value®) were mixed in different amounts in a 50 mL beaker (Table 1). The beaker was capped and sealed with Vitafilm®, and immediately, the reaction mixture was introduced into the mini reactor (Figure 1) under continuous irradiation of white LED light (360 nm) at room temperature (23 ± 2 °C) according to the reaction times shown in table 1.

### Biodiesel Purification

The product obtained from the transesterification reaction was added to a separatory funnel, where it was left to stand for 24 h for separation. Subsequently, the aqueous and organic phases were separated. The organic phase (biodiesel) was washed in a separating funnel with hot distilled water (60 °C, 2 X 10 mL). The recovered biodiesel was dried in an oven at 100 °C for 3 h. Finally, the yield of BD was determined according to the equation (Isac-García et al., 2015):

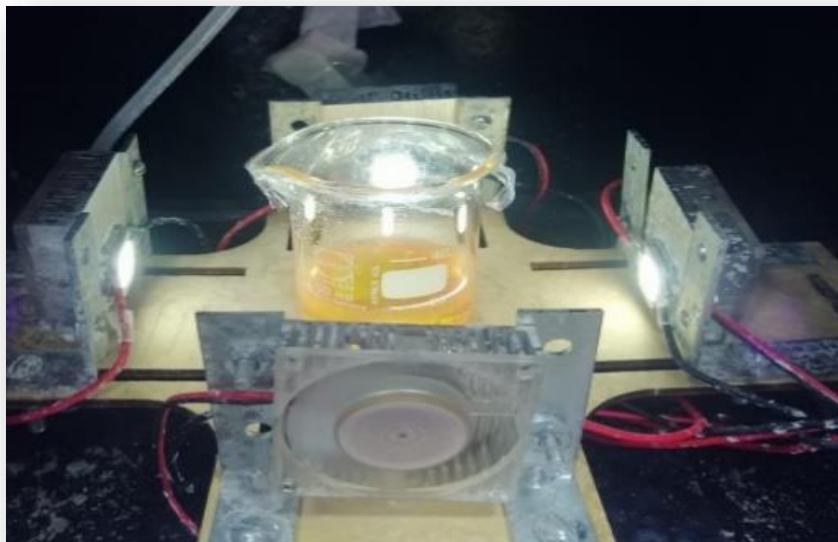
$$\% \text{ Biodiesel} = \frac{\text{Moles de producto obtenido}}{\text{Moles de producto esperado}} (100)$$

### Spectrometric analysis of Biodiesel

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were obtained to confirm the transformation of olive oil into its methyl ester derivatives (Biodiesel). A Bruker Avance III 400 spectrum was used for this purpose. The samples were dissolved in deuterated chloroform for analysis.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción en la síntesis fotocatalítica de biodiesel con TiO<sub>2</sub>.  
**Table 1.** Reaction conditions in the photocatalytic synthesis of biodiesel with TiO<sub>2</sub>.

Ensayo	Catalizador (g/L)	Relación molar aceite/metanol	Tiempo (min)
1	0.55	1:6	37.5
2	1	1:9	120
3	0.325	1:6	65
4	1	1:3	10
5	0.55	1:6	92.5
6	0.55	1:6	37.5
7	1	1:9	10
8	0.55	1:6	65
9	1	1:3	120
10	0.1	1:9	120



**Figura 1.** Mini reactor de luz LED blanca a 360 nm para reacciones fotocatalíticas  
**Figure 1.** 360 nm white LED mini reactor for photocatalytic reactions

aceite de oliva en sus derivados de ésteres metílicos (biodiesel). Para esto se utilizó un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400. Las muestras se disolvieron en cloroformo deuterado para su análisis.

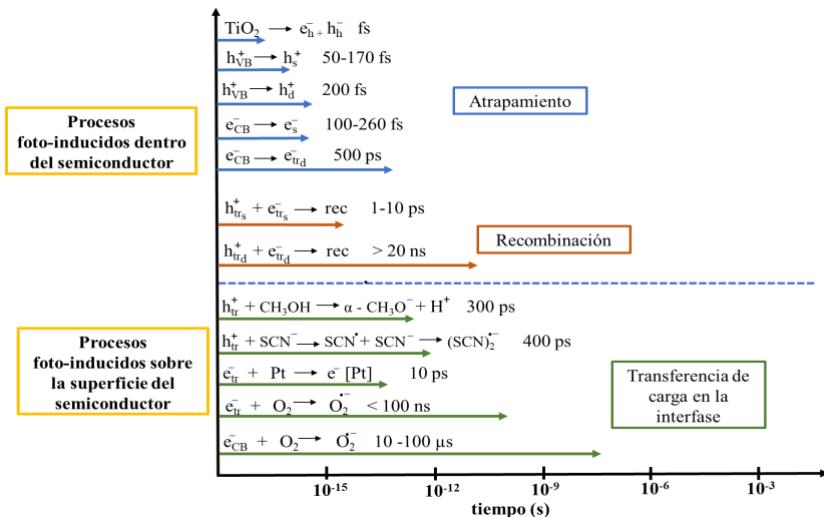
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de transesterificación para obtener biodiesel con TiO<sub>2</sub> como catalizador a partir de aceite de

## RESULTS AND DISCUSSION

The transesterification reaction to obtain Biodiesel with TiO<sub>2</sub> as catalyst from olive oil was carried out based on the photocatalytic method represented in Scheme 1.

Preliminary results showed that photocatalysis induced transesterification of olive oil to produce biodiesel, albeit in low to good yields (Table 2). Using 0.1 g/L TiO<sub>2</sub>



**Figura 2.** Posibles eventos foto-inducidos en el interior y en la superficie de un photocatalizador de  $\text{TiO}_2$ . La región de la escala temporal está dada desde los femtosegundos (fs) a los microsegundos ( $\mu\text{s}$ ). Esquema modificado de (Schneider et al., 2014)

**Scheme 1.** Possible photo-induced events inside and on the surface of a  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. The time scale region is given from femtoseconds (fs) to microseconds ( $\mu\text{s}$ ). Schematic modified from (Schneider et al., 2014).

oliva, se llevó a cabo sobre la base del método fotocatalítico representado en la figura 2. Los resultados preliminares mostraron que la fotocatálisis indujo la transesterificación del aceite de oliva para producir biodiesel, aunque en rendimientos de bajos a buenos (Tabla 2). Utilizando 0.1 g/L de  $\text{TiO}_2$  junto con una relación molar de 1:9 de aceite metanol durante 2 h se logró obtener el mejor rendimiento de BD (70%).

Resultados similares fueron reportados al utilizar  $\text{TiO}_2$  como catalizador en la foto-transesterificación de aceite de canola bajo luz UVA o luz solar como fuentes de irradiación. Sin embargo, ellos utilizaron una proporción de aceite/metanol de 1:55, 20% de  $\text{TiO}_2$  p/p a 65°C durante 4 h, lograron conversiones de 73% (UVA) y de 19% (solar) a ésteres metílicos de ácidos grasos (Welter et al., 2022).

Nuestros resultados muestran que es posible obtener buenos rendimientos de BD, pero con una disminu-

together with a 1:9 molar ratio of oil methanol for 2 h achieved the best BD yield (70%). Similar results were reported when using  $\text{TiO}_2$  as a catalyst in photo-transesterifying canola oil under UVA light or sunlight as irradiation sources. However, with an oil/methanol ratio of 1:55, 20%  $\text{TiO}_2$  w/w at 65°C for 4 h, they achieved conversions of 73% (UVA) and 19% (solar) to fatty acid methyl esters (Welter et al., 2022).

Our results show that it is possible to obtain good yields of BD but with a considerable decrease in the amount of methanol, energy consumption, and reaction time. Moreover, under a process of optimization of the variables, it will be feasible to increase the yield of BD using our methodology. Other studies have used  $\text{TiO}_2$  in the synthesis of BD by doping, functionalizing, or supporting the catalyst on different compounds with excellent results (Table 3).

**Tabla 2.** Condiciones de la reacción y rendimientos de biodiesel obtenidos.

**Table 2.** Reaction conditions and biodiesel yields

Ensayo	Catalizador (g/L)	Relación molar aceite/metanol	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	0.55	1:6	37.5	45
2	1	1:9	120	56
3	0.325	1:6	65	44
4	1	1:3	10	19
5	0.55	1:6	92.5	35
6	1	1:9	10	30
7	0.55	1:6	65	36
8	1	1:3	120	40
9	0.1	1:9	120	70

ción considerable de la cantidad de metanol, el consumo energético y el tiempo de reacción. Además, bajo un proceso de optimización de las variables, será viable incrementar el rendimiento de BD mediante nuestra metodología. Otros estudios han utilizado TiO<sub>2</sub> en la síntesis de BD dopando, funcionalizando o soportando el catalizador sobre diferentes compuestos con excelentes resultados (Tabla 3). Sin embargo, en la mayoría de ellos no se aplicó la fotocatálisis, lo que limita la viabilidad económica de la producción de BD, ya que se utilizan altas temperaturas y, el acoplamiento del TiO<sub>2</sub> a metales o sistemas de soporte, incrementa el costo y consumo energético del proceso.

However, in most of them, photocatalysis was not applied, which limits the economic feasibility in the production of BD since high temperatures are used and mainly because the coupling of TiO<sub>2</sub> to metals or support systems increases the cost and energy expenditure of the process. On the other hand, it is interesting to note that higher yields were not obtained when 1 g/L of the catalyst was used (Table 2, assays 2, 4, 6, and 8). The reason for this behavior is that increasing the concentration of the catalyst also increases the number of active sites on the TiO<sub>2</sub> surface, producing more alkyl radicals. Also, when the catalyst concentration is above the optimum value, the catalytic rate may decrease due to light interception by the suspension.

**Tabla 3.** Síntesis de BD por catálisis y/o fotocatálisis a partir de aceites vegetales.

**Table 3.** Synthesis of BD by catalysis and photocatalysis from vegetable oils.

Catalizador	Carga cat.	Tipo de Aceite	t (h)	T (°C)	Relación molar A/M	Rend. (%)	Ref.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5 g	Soya	2	100	1:20	92.2	(Gardy et al., 2016)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TiO <sub>2</sub>	1.5 %	Oleico	3	75	1:9	97.1	(Zhao et al., 2014)
TiO <sub>2</sub> -ZnO	0.2 g	Palma	5	60	1:6	98	(Madhuvilakku and Piraman, 2013)
TNTs-solar	2.26%	AUC	4	60	1:8	91.2	(Khaligh et al., 2021)

Abreviaciones: cat: catalítica; t: tiempo; T: temperatura; A/M: aceite/metanol; Rend: rendimiento; Ref: referencias; TNTs: nanotubos de TiO<sub>2</sub>; AUC: aceite de cocina usado.

Abbreviations: cat: catalytic; t: time; T: temperature; A/M: oil/methanol; Rend: yield; Ref: references; TNTs: TiO<sub>2</sub> nanotubes; WCO: waste cooking oil.

Por otro lado, es interesante observar, que cuando se utilizó 1 g/L del catalizador, no se obtuvieron rendimientos más altos (Tabla 2, ensayos 2, 4, 6 y 8). La razón para este comportamiento es que al incrementar la concentración del catalizador crece también, el número de sitios activos en la superficie del TiO<sub>2</sub>, esto produce una mayor cantidad de radicales alquilo. También, cuando la concentración del catalizador se encuentra por encima del valor óptimo, la tasa de catalítica puede disminuir debido a la intercepción de la luz por la suspensión. Adicionalmente, el exceso de catalizador puede dar lugar a la aglomeración de partículas, lo que reduce el área superficial del TiO<sub>2</sub> limitando la absorción de fotones (Akpan and Hameed, 2009).

#### Identificación de Biodiesel por Resonancia Magnética Nuclear

En una transesterificación incompleta para la síntesis de BD, se generan subproductos de reacción como

Additionally, excess catalysts can result in particle agglomeration, which reduces the surface area of TiO<sub>2</sub> and limits photon absorption (Akpan and Hameed, 2009).

#### Biodiesel Identification by Nuclear Magnetic Resonance

In incomplete transesterification for BD synthesis, reaction by-products such as mono- and diglycerides are generated. Similarly, if BD is not adequately purified, it may contain small amounts of glycerol and methanol. Proton analysis by Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H-NMR) shows the characteristic signals of BD obtained from olive oil (Figures 3A and 3B). In Figure 3A, the characteristic signals of commercial olive oil are found. The signals of two double peaks appearing at 4.2 ppm are characteristic of the presence of triglycerides in the sample. In addition, the absence of the methyl ester peak in the 3.5-3.6 ppm region indicates no methyl esters in the sample.

In the <sup>1</sup>H-NMR spectrum of BD (Figure 3C), the most important signals are as follows: the 0.9 ppm signal was

son los mono y diglicéridos. De igual forma, si el BD no se purifica correctamente, puede contener cantidades pequeñas de glicerol y metanol. Los análisis de protón por Resonancia Magnética Nuclear ( $^1\text{H-RMN}$ ) muestran las señales características del BD obtenido a partir de aceite de oliva (Figuras 3A y 3B).

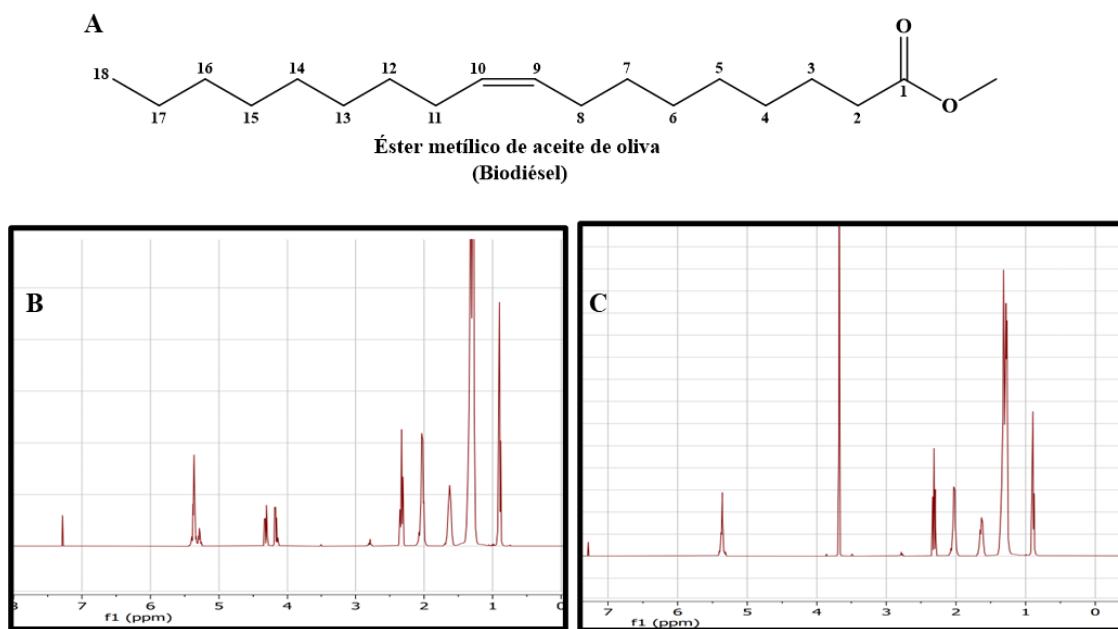
En la figura 3A, se encuentran las señales características del aceite de oliva comercial. Las señales de dos picos dobles que aparecen en 4.2 ppm son características de la presencia de triglicéridos en la muestra. Además, la ausencia del pico del éster metílico en la región de 3.5-3.6 ppm, es señal de que no hay presencia de ésteres metílicos en la muestra.

Las señales más importantes del espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del BD (Figura 3C), son las siguientes: en 0.9 ppm se asignaron los hidrógenos del metilo (-CH<sub>3</sub>) del carbono 18 (C18) (Figura 3A y 3C), mientras que las señales a 1.25 y 1.65 ppm son para todos los metilenos (-CH<sub>2</sub>-) de la cadena alquílica C3 a C6 y C12 a C17, respectivamente. A campo más bajo, se observa una señal a 2.08 ppm asignado a los -CH<sub>2</sub>- contiguos a los carbonos insaturados (C8 y C11). Esta región provee información acerca del número de insaturaciones de la cadena alquílica, según la forma de los picos. Enseguida, a 2.28 ppm (C2), se presenta un triplete correspondiente al metileno vecino al carbonilo. El singulete a 3.65 ppm, es del metoxilo (-OCH<sub>3</sub>) del éster metílico.

assigned to the methyl (-CH<sub>3</sub>) hydrogens at carbon 18 (C18) (Figure 3A and 3C), while the signals at 1.25 and 1.65 ppm are for all the methylenes (-CH<sub>2</sub>-) in the C3 to C6 and C12 to C17 alkyl chain, respectively. A signal at 2.08 ppm assigned to the -CH<sub>2</sub>- contiguous to the unsaturated carbons (C8 and C11) is observed at the lower field. This region gives information about the number of unsaturations of the alkyl chain according to the shape of the peaks. Next, at 2.28 ppm (C2), there is a triplet corresponding to the methylene neighboring the carbonyl group. The singlet at 3.65 ppm is from the methoxyl (-OCH<sub>3</sub>) of the methyl ester. This signal is most important since it confirms the transesterification process. The hydrogens of the unsaturated carbons of the methyl ester -CH=CH- (C9 and C10) produce the appearance of a signal at 5.35 ppm.

Regarding the reaction mechanism for the photocatalytic formation of BD, the following has been proposed: charge formation is induced by the photoexcitation of TiO<sub>2</sub> (1).

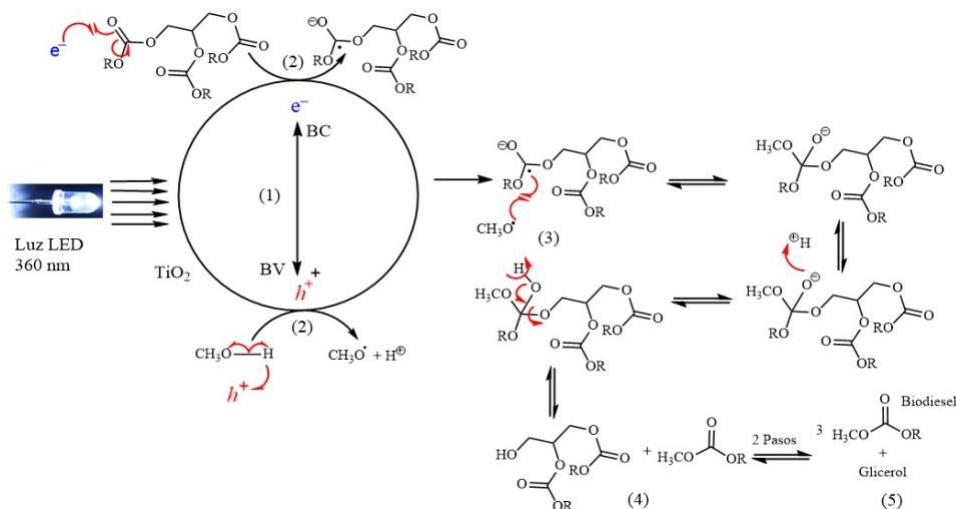
Electrons (e<sup>-</sup>) promoted to the conduction band (BC) form positively charged holes (h<sup>+</sup>) in the valence band (BV) (Schneider et al., 2014). The charged species (h<sup>+</sup> and e<sup>-</sup>) oxidize methanol and the carbonyl carbons of vegetable oil. The oxidation generates methoxy and stearate radicals (2). The reaction between methoxy and stearate radicals adds methoxy to the oleic stearate, generating methyl oleate (only



**Figura 3.** Espectros de  $^1\text{H-RMN}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 3A. Estructura química del éster metílico (biodiesel) obtenido a partir de aceite de oliva. 3B. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del aceite de oliva comercial. 3C. Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  del del éster metílico (biodiesel).

**Figure 3.** 1H-RMN spectra (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>). 3A. Chemical structure of the methyl ester (biodiesel) obtained from olive oil. 3B. The  $^1\text{H-RMN}$  spectrum of commercial olive oil. 3C.  $^1\text{H-RMN}$  spectrum of the methyl ester (biodiesel).

Esta señal es una de las más importantes ya que confirma el proceso de transesterificación. Los hidrógenos de los carbonos insaturados del éster metílico -CH=CH- (C9 y C10) producen la aparición de una señal a 5.35 ppm. Respecto al mecanismo de reacción para la formación fotocatalítica del BD (Figura 4), se ha propuesto lo siguiente: la formación de cargas se induce por la fotoexcitación del TiO<sub>2</sub> (1). Los electrones (e<sup>-</sup>) promovidos hacia a la banda de conducción (BC) forma huecos cargados positivamente (h<sup>+</sup>) en la banda de valencia (BV) (Schneider et al., 2014). Las especies cargadas (h<sup>+</sup> y e<sup>-</sup>) oxidan el metanol y a los carbonos carbonílicos del aceite vegetal. La oxidación genera radicales metoxi y esterato (2). La reacción entre los radicales metoxi y esterato adiciona el metoxilo al esterato generando el oleato de metilo (sólo para el caso de tener cadenas alquílicas de ácido oleico) (3).



**Figura 4.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación de biodiesel por fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>  
**Figure 4.** Reaction mechanism for biodiesel formation by TiO<sub>2</sub> photocatalysis.

La consecuente hidrólisis del éster del oleato de metilo genera la primera molécula del éster metílico y el diglicérido correspondiente (4). Esta secuencia de pasos se repite dos veces más de manera consecutiva para formar tres moléculas de esteres metílicos (biodiesel) y glicerol (5) (Borah et al., 2018, Guo et al., 2021, Bohlouli and Mahdavian, 2021). Ajustando las condiciones de reacción a valores óptimos, y agregando otras variables como agitación, intensidad de irradiación entre otras, será posible incrementar los rendimientos de biodiesel obtenido. Además, es necesario diversificar los sustratos oleosos para evaluar la capacidad catalítica del TiO<sub>2</sub> y extender su aplicación en la síntesis de biodiesel.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se reportó reporte sobre el uso de la fotocatálisis con TiO<sub>2</sub> para la síntesis de biodiesel a partir de

in the case of having alkyl chains of oleic acid) (3).

The consequent hydrolysis of the methyl oleate generates the first molecule of the methyl ester and the corresponding diglyceride (4). This sequence of steps is repeated twice more consecutively to form three molecules of methyl esters (biodiesel) and glycerol (5) (Borah et al., 2018; Guo et al., 2021; Bohlouli and Mahdavian, 2021).

By adjusting the reaction conditions to optimal values and adding other variables such as agitation and irradiation intensity, among others, it will be possible to increase biodiesel yield. In addition, it is necessary to diversify the oily substrates to evaluate the catalytic capacity of TiO<sub>2</sub> and extend its application in biodiesel synthesis.

## CONCLUSIONS

In this work, a report on the use of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the synthesis of biodiesel from commercial olive oil was reported. A good biodiesel yield (70%) was obtained with low catalyst concentrations, reaction times, and oil/methanol molar ratios, in contrast with other methodologies that use higher amounts of catalyst, methanol, and reaction times. Finally, this methodology has great potential for application in biodiesel synthesis. However, it is advisable to optimize the conditions to increase the efficiency of TiO<sub>2</sub> photocatalysis.

## ACKNOWLEDGMENTS

HCCA thanks Dr. Salvador Pérez Estrada for obtaining the <sup>1</sup>H-NMR spectra. HCCA and JAS thank the

aceite de oliva comercial. Se logró obtener un buen rendimiento de biodiesel (70%) con bajas concentraciones de catalizador, bajos tiempos de reacción y relaciones molares de aceite/metanol. En contraste con otras metodologías que utilizan mayores cantidades de catalizador, metanol y tiempos de reacción. Finalmente, esta metodología tiene un gran potencial para aplicarse en la síntesis de biodiesel. Sin embargo, es recomendable optimizar las condiciones de para incrementar la eficiencia de la fotocatálisis con TiO<sub>2</sub>.

## AGRADECIMIENTOS

HCCA agradece al Dr. Salvador Pérez Estrada por la obtención de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN. HCCA y JAS agradecen a la SIP/IPN por el recurso otorgado (Proyecto 20230094). HCCA es becario del programa EDI-IPN.

## REFERENCIAS

- Akpan, U. G. Hameed, B. H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529. 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039
- Bohlouli, A. Mahdavian, L. 2021. Catalysts used in biodiesel production: a review. *Biofuels-Uk*, 12, 885-898. 10.1080/17597269.2018.1558836
- Borah, M. J., Devi, A., Saikia, R. A. Deka, D. 2018. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by in-situ decorated TiO<sub>2</sub> on reduced graphene oxide nanocomposite. *Energy*, 158, 881-889. 10.1016/j.energy.2018.06.079
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. Pillai, S. C. 2015. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 25, 1-29. 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003
- Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X. J. Ahmed, M. H. 2016. Synthesis of Ti(SO<sub>4</sub>)O solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. *Applied Catalysis a-General*, 527, 81-95. 10.1016/j.apcata.2016.08.031
- Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X. J., Ahmed, M. H. Rehan, M. 2017. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO<sub>2</sub> nano-catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 207, 297-310. 10.1016/j.apcatb.2017.01.080
- Guo, M. L., Jiang, W. Q., Chen, C., Qu, S. K., Lu, J., Yi, W. M. Ding, J. C. 2021. Process optimization of biodiesel production from waste cooking oil by esterification of free fatty acids using La<sup>3+</sup>/ZnO-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Energy Conversion and Management*, 229, 10.1016/j.enconman.2020.113745
- Hassan, A., Ilyas, S. Z., Jalil, A. Ullah, Z. 2021. Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 21204-21211. 10.1007/s11356-020-12205-w
- Isac-García, J., Dobado, J. A., Calvo-Flores, F. G. Martínez-García, H. 2015. *Experimental organic chemistry: laboratory manual*, 25 London Wall, London, EC2Y 5AS, UK. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803893-2.50002-4>
- Akpan, U. G. Hameed, B. H. 2009. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 520-529. 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039
- Bohlouli, A. Mahdavian, L. 2021. Catalysts used in biodiesel production: a review. *Biofuels-Uk*, 12, 885-898. 10.1080/17597269.2018.1558836
- Borah, M. J., Devi, A., Saikia, R. A. Deka, D. 2018. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by in-situ decorated TiO<sub>2</sub> on reduced graphene oxide nanocomposite. *Energy*, 158, 881-889. 10.1016/j.energy.2018.06.079
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. Pillai, S. C. 2015. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 25, 1-29. 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003
- Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X. J. Ahmed, M. H. 2016. Synthesis of Ti(SO<sub>4</sub>)O solid acid nano-catalyst and its application for biodiesel production from used cooking oil. *Applied Catalysis a-General*, 527, 81-95. 10.1016/j.apcata.2016.08.031
- Gardy, J., Hassanpour, A., Lai, X. J., Ahmed, M. H. Rehan, M. 2017. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO<sub>2</sub> nano-catalyst.

SIP/IPN for the funding (Project 20230094). HCCA is a fellow of the EDI-IPN program.

- Applied Catalysis B-Environmental*, 207, 297-310. 10.1016/j.apcatb.2017.01.080
- Guo, M. L., Jiang, W. Q., Chen, C., Qu, S. K., Lu, J., Yi, W. M. Ding, J. C. 2021. Process optimization of biodiesel production from waste cooking oil by esterification of free fatty acids using La<sup>3+</sup>/ZnO-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Energy Conversion and Management*, 229. 10.1016/j.enconman.2020.113745
- Hassan, A., Ilyas, S. Z., Jalil, A. Ullah, Z. 2021. Monetization of the environmental damage caused by fossil fuels. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 21204-21211. 10.1007/s11356-020-12205-w
- Isac-García, J., Dobado, J. A., Calvo-Flores, F. G. Martínez-García, H. 2015. *Experimental organic chemistry: laboratory manual*, 25 London Wall, London, EC2Y 5AS, UK. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803893-2.50002-4>
- Khaligh, N. G., Mihankhah, T., Shahnavaz, Z., Zaharani, L. Johan, M. R. 2021. Solar energy and TiO<sub>2</sub> nanotubes: Biodiesel production from waste cooking olive oil. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 40. 10.1002/ep.13537
- Kumar, G., Kim, S. H., Lay, C. H. Ponnusamy, V. K. 2020. Recent developments on alternative fuels, energy and environment for sustainability Preface. *Bioresource Technology*, 317. 10.1016/j.biortech.2020.124010
- Lamb, W. F., Wiedmann, T., Pongratz, J., Andrew, R., Crippa, M., Olivier, J. G. J., Wiedenhofer, D., Mattioli, G., Al Khourdajie, A., House, J., Pachauri, S., Figueroa, M., Saheb, Y., Slade, R., Hubacek, K., Sun, L. X., Ribeiro, S. K., Khennas, S., du Can, S. D., Chapungu, L., Davis, S. J., Bashmakov, I., Dai, H. C., Dhakal, S., Tan, X. C., Geng, Y., Gu, B. H. Minx, J. 2021. A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018. *Environmental Research Letters*, 16. 10.1088/1748-9326/abee4e
- Madhuvilakku, R. Piraman, S. 2013. Biodiesel synthesis by TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process. *Bioresource Technology*, 150, 55-59. 10.1016/j.biortech.2013.09.087
- Mumtaz, M. W., Adnan, A., Mukhtar, H., Rashid, U. Danish, M. 2017. *Biodiesel Production Through Chemical and Biochemical Transesterification: Trends, Technicalities, and Future Perspectives*. 10.1016/b978-0-12-805423-9.00015-6
- Ogunkunle, O. Ahmed, N. A. 2021. Overview of Biodiesel Combustion in Mitigating the Adverse Impacts of Engine Emissions on the Sustainable Human-Environment Scenario. *Sustainability*, 13. 10.3390/su13105465
- Osorio-González, C. S., Gómez-Falcon, N., Sandoval-Salas, F., Saini, R., Brar, S. K. Ramírez, A. A. 2020. Production of Biodiesel from Castor Oil: A Review. *Energies*, 13. 10.3390/en13102467
- Ropero-Vega, J. L., Aldana-Pérez, A., Gómez, R. Niño-Gómez, M. E. 2010. Sulfated titania TiO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub> : A very active solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids with ethanol. *Applied Catalysis a-General*, 379, 24-29. 10.1016/j.apcata.2010.02.020
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J. L., Horiuchi, Y., Anpo, M. Bahnamann, D. W. 2014. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114, 9919-9986. 10.1021/cr5001892
- Welter, R., Santana, H., de la Torre, L. G., Barnes, M. C., Taranto, O. P. Oelgemöller, M. J. A. a. S. 2022. Biodiesel Production from Canola Oil by TiO<sub>2</sub>-Photocatalysed Transesterification.
- Zhao, H., Jiang, P. P., Dong, Y. M., Huang, M. Liu, B. L. 2014. A high-surface-area mesoporous sulfated nano-titania solid superacid catalyst with exposed (101) facets for esterification: facile preparation and catalytic performance. *New Journal of Chemistry*, 38, 4541-4548. 10.1039/c4nj00494a