



Instituto Politécnico Nacional

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

Optimización de la producción de biodiésel a partir de aceites de *Jatropha curcas L.*, *Ricinus communis* y *Glycine max.* utilizando nuevos catalizadores heterogéneos base hierro.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN ENERGÍA

PRESENTA

M. en C. Adriana Nahúm Gutiérrez López

Directores de tesis:

Dr. Raúl Hernández Altamirano

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas



Ciudad de México

Junio 2022



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-13
REP 2017

**ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS**

Ciudad de México 22 de junio del 2022

El Colegio de Profesores de Posgrado de Centro Mexicano para la Producción más Limpia en su Sesión
(Unidad Académica)

Ordinaria No. 6 celebrada el día 21 del mes junio de 2022 conoció la solicitud presentada por el (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	Gutiérrez	Apellido Materno:	López	Nombre (s):	Adriana Nahúm
-------------------	-----------	-------------------	-------	-------------	---------------

Número de registro: B 1 8 1 0 5 8

del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en Energía

Referente al registro de su tema de tesis; acordando lo siguiente:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Optimización de la producción de biodiésel a partir de aceites de *Jatropha curcas* L., *Ricinus communis* y *Glycine max.* utilizando nuevos catalizadores heterogéneos base hierro

Objetivo general del trabajo de tesis:

Optimizar la producción de biodiesel mediante el uso de nuevos catalizadores base hierro (K_2FeO_4 y $NaFeTiO_4$) en la transesterificación de aceites obtenidos de las semillas de *Jatropha curcas* L., *Ricinus communis* y *Glycine max.*

2.- Se designa como Directores de Tesis a los profesores:

Director: Dr. Raúl Hernández Altamirano

2° Director: Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

No aplica: ☐

3.- El Trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

El Centro Mexicano para la Producción más Limpia.

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente, hasta la aprobación de la versión completa de la tesis por parte de la Comisión Revisora correspondiente.

Director(a) de Tesis

Dr. Raúl Hernández Altamirano

2° Director de Tesis (en su caso)

Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas

Aspirante

M. en C. Adriana Nahúm Gutiérrez López

Presidente del Colegio

Dra. Martha Cecilia Galaz Larios

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA
PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14
REP 2017

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 29 del mes de junio
del 2022 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de
Profesores de Posgrado del: CMP+L para examinar la tesis titulada:

Optimización de la producción de biodiésel a partir de aceites de *Jatropha curcas* L., *Ricinus communis*

Y *Glycine max.* utilizando nuevos catalizadores heterogéneos base hierro. del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	<u>Gutiérrez</u>	Apellido Materno:	<u>López</u>	Nombre (s):	<u>Adriana Nahúm</u>
-------------------	------------------	-------------------	--------------	-------------	----------------------

Número de registro: B 1 8 1 0 5 8

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Doctorado en energía

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 5% de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI ☐ NO ☒ **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

El porcentaje de similitud corresponde a palabras de uso común, siglas, nombres científicos, técnicas analíticas y términos técnicos utilizados en el campo de estudio de la tesis.

****Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR** ☒ **SUSPENDER** ☐ **NO APROBAR** ☐ la tesis por **UNANIMIDAD** ☒ o **MAYORÍA** ☐ en virtud de los motivos siguientes:

Se concluyeron las actividades planteadas y se cumplieron los objetivos del trabajo de investigación. La tesis incluye las observaciones de los miembros del jurado y cumple con los requisitos solicitados.

COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Director de Tesis
Raul Hernández Altamirano

Jorge Vázquez A.

2º Director de Tesis (en su caso)
Jorge Gabriel Vázquez Arenas

Dra. Violeta Yasmin Mena Cervantes

Dr. Fabian Mederos Nieto

Martha Cecilia Galaz Larios
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
PROFESORES



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE USO DE OBRA PARA DIFUSIÓN

En la Ciudad de México el día 24 del mes de junio del año 2022, el (la) que suscribe Adriana Nahúm Gutiérrez López alumno(a) del programa Doctorado en energía con número de registro B181058, adscrito(a) al Centro Mexicano para la Producción más Limpia, manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Raúl Hernández Altamirano y el Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas y cede los derechos del trabajo intitulado Optimización de la producción de biodiésel a partir de aceites de *Jatropha curcas* L., *Ricinus communis* y *Glycine max* utilizando nuevos catalizadores heterogéneos base hierro, al Instituto Politécnico Nacional, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expresado del autor y/o director(es). Este puede ser obtenido escribiendo a las siguiente(s) dirección(es) de correo agutierrez1802@alumno.ipn.mx, adriana.ngl91@gmail.com. Si el permiso se otorga, al usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.


Adriana Nahúm Gutiérrez López

Nombre completo y firma autógrafo del (de la)
estudiante

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, el Dr. Raúl Hernández Altamirano y al Dr. Jorge Gabriel Vázquez Arenas por sus enseñanzas, apoyo y orientación durante el posgrado. Sobre todo, por brindarme el apoyo y las herramientas para desarrollar satisfactoriamente el presente proyecto de investigación.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y al Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L) por permitirme el ingreso al doctorado y por darme la oportunidad de desarrollarme académica y profesionalmente. El CMP+L se convirtió en mi hogar durante 4 años y pude rodearme de personas extraordinarias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI) por el apoyo económico recibido durante el doctorado.

Al Laboratorio Nacional de Desarrollo y Aseguramiento de la Calidad de Biocombustibles (LaNDACBio) por brindarme el espacio, instalaciones, equipos e insumos para poder desarrollar la presente investigación.

Al M. en I. Mario Alberto González Espinosa por el tiempo y apoyo brindado para la caracterización de aceites vegetales y biocombustibles. Por brindarme sus conocimientos y amistad durante este tiempo.

A la Dra. Violeta Mena Cervantes, a la Dra. Issis Romero Ibarra y al Dr. Fabián Mederos Nieto por su invaluable apoyo y conocimientos desde el inicio del programa de doctorado, por su paciencia y retroalimentación para enriquecer la presente tesis.

Dedicatoria

A mi madre, Angélica López Bahena, por haberme apoyado incondicionalmente a lo largo de mi vida. Si he llegado tan lejos ha sido por todo tu amor, dedicación y esfuerzo. No encuentro la manera de agradecerte lo suficiente. Eres una mujer extraordinaria que me llena de orgullo y siempre te dedicaré todos mis logros.

A mis hermanas, Arely Gutiérrez López y Karina Gutiérrez López, por ser mi motivación desde que tengo memoria y ser mi ejemplo a seguir. Gracias por todo el cuidado, el cariño y la motivación.

A mi esposo, Ricardo Iván Rodríguez Ramírez, por ser un pilar fundamental en mi vida. Por todo el apoyo invaluable, por la paciencia y las enseñanzas. Gracias por la amistad, el amor, la motivación y los ánimos para salir adelante en los momentos más difíciles.

A mi prima Luz María Lemus Bahena, por inculcarme el amor por la ciencia, por los cuidados y enseñanzas desde mi infancia.

A mis abuelos, Marina Bahena Bernal y Salomón Estrada Bustos, por dedicar su tiempo y esfuerzo en mi crianza, por su amor y paciencia. Son parte de mí y de quien soy y siempre los llevaré conmigo.

Contenido

Índice de figuras	9
Índice de tablas	14
Resumen	16
Abstract	17
Introducción	18
Antecedentes	21
Justificación	23
Hipótesis	24
Objetivos	24
Objetivo general	24
Objetivos específicos	24
Capítulo 1. Marco Teórico	26
1.1 Biodiésel	27
1.2 Propiedades físicas y químicas del biodiésel	28
1.3 Esterificación	30
1.4 Transesterificación	30
1.5 Producción de biodiésel mediante catálisis homogénea	31
1.5.1 Mecanismo de transesterificación mediante catálisis básica homogénea	31
1.5.2 Mecanismo de esterificación mediante catálisis ácida homogénea	33
1.6 Producción de biodiésel mediante catálisis heterogénea	35
1.6.1 Mecanismos de transesterificación heterogénea	35
1.7 Situación del biodiésel en México	38
1.7.1 Marco legal en México	39
1.8 <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> como cultivos energéticos de interés.	40
1.8.1 <i>Jatropha curcas</i> L.	40
1.8.2 <i>Ricinus communis</i>	41
1.8.3 Producción de biodiésel con <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i>	42
1.9 Ferrotitanato de sodio	47

1.10 Ferrato de potasio _____	50
Capítulo 2. Desarrollo experimental _____	51
2.1.1 Extracción y caracterización del aceite de <i>Glycine max.</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> _____	52
2.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier _____	52
2.1.3 Análisis termogravimétrico _____	53
2.1.4 Propiedades fisicoquímicas del aceite: Número ácido, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa _____	53
2.1.5 Cromatografía de gases _____	54
2.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón _____	55
2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores _____	55
2.2.1 Síntesis de NaFeTiO_4 _____	55
2.2.2 Síntesis del K_2FeO_4 _____	56
2.2.3 Difracción de rayos x _____	58
2.2.4 Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva. _____	58
2.2.5 Espectroscopía Ultravioleta visible _____	59
2.3 Reacciones de transesterificación utilizando NaFeTiO_4 como catalizador _____	59
2.3.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción. _____	59
2.3.2 Evaluación del tiempo de reacción _____	61
2.3.3 Pruebas de ciclado del catalizador _____	61
2.4 Reacciones de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador _____	62
2.4.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción. _____	62
2.4.2 Evaluación del tiempo de reacción. _____	62
2.5 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos de <i>Glycine max.</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador _____	62
2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier _____	63
2.5.2 Resonancia magnética nuclear de protón _____	63
2.5.3 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos: Número ácido, Densidad, viscosidad, estabilidad oxidativa, punto de nube, punto de taponamiento en frío, punto de ignición y poder calorífico. _____	63
2.4.5 Poder calorífico _____	64
2.5.6 Cromatografía iónica _____	65

2.6 Caracterización del catalizador gastado	65
2.7 Propuesta de mecanismo de reacción	65
2.8 Caracterización de la glicerina cruda	66
Capítulo 3. Resultados y discusión	67
3.1 Extracción y caracterización del aceite de <i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i>	68
3.1.1 Extracción sólido-líquido	68
3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier	69
3.1.3 Análisis termogravimétrico	70
3.1.4 Propiedades del aceite: Número ácido, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa.	71
3.1.5 Cromatografía de gases	73
3.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón	73
3.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores	75
3.2.1 Síntesis del K_2FeO_4	75
3.2.2 Síntesis del K_2FeO_4	77
3.2.3 Caracterización por difracción de rayos x	78
3.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido	80
3.2.5 Espectroscopía Ultravioleta visible	82
3.3 Reacciones de transesterificación utilizando $NaFeTiO_4$ como catalizador	83
3.3.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción	83
3.3.2 Evaluación del tiempo de reacción	89
3.3.3 Pruebas de ciclado del catalizador	91
3.4 Reacciones de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador	93
3.4.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción.	93
3.5.2 Evaluación del tiempo de reacción	117
3.5 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos de <i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.	127
3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo	127
3.5.2 Resonancia magnética nuclear de protón	129
3.5.3. Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos: Número ácido, Densidad, viscosidad, estabilidad oxidativa, punto de nube, punto de taponamiento en frío, punto de ignición y poder calorífico.	133

3.6 Caracterización del catalizador gastado	136
3.6.1 Difracción de rayos x	136
3.6.2 Microscopía electrónica de barrido	138
3.6.3 Análisis de rayos X de energía dispersiva	139
3.7 Propuesta de mecanismo de reacción	140
3.8 Caracterización de la glicerina cruda	146
Conclusiones	151
Sugerencias y perspectivas	153
Referencias	154

Índice de figuras

Figura 1 Consumo de diésel en México. Fuente: elaboración propia con datos de SENER, 2020	18
Figura 2 Reacción general de esterificación. Fuente: (Ruhul et al., 2015)	30
Figura 3 Representación generalizada del proceso de transesterificación. Fuente: (Ruhul et al., 2015)	30
Figura 4 Mecanismo de reacción para la transesterificación por catálisis básica homogénea. Fuente: (Loterio et al., 2005)	32
Figura 5 a) Producción de jabón y agua por reacción del catalizador básico y los ácidos grasos libres. b) el agua promueve la formación de ácidos grasos libres que pueden desactivar el catalizador y producir jabón. Fuente: (Loterio et al., 2005)	33
Figura 6 Mecanismo de reacción por catálisis ácida homogénea. Fuente: Loterio et al., 2005	34
Figura 7 Pasos de la catálisis heterogénea. Adaptado de Lin & Huber, 2009.	36
Figura 8 Representación de la formación del ion metóxido en la catálisis básica heterogénea usando óxidos metálicos mixtos. Adaptado de Lee et al., 2016 (H. V. Lee et al., 2016)	38

Figura 9 Plantas instaladas para producción de biodiésel en México. Elaboración propia con datos de REMBIO. (Riegelhaupt et al., 2018)	39
Figura 10 Representación de la estructura del NaFeTiO_4 : Átomos y enlaces (izquierda), poliedro (derecha)	47
Figura 11 Representación de la estructura del K_2FeO_4 : Átomos y enlaces (izquierda), poliedro (derecha)	50
Figura 12 Espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier	52
Figura 13 Analizador termogravimétrico.....	53
Figura 14 Densímetro/viscosímetro	54
Figura 15 Controlador de estabilidad oxidativa.....	54
Figura 16 Cromatógrafo de gases	54
Figura 17 Síntesis del K_2FeO_4	57
Figura 18 Difractómetro de rayos x	58
Figura 19 Microscopio electrónico de barrido.....	58
Figura 20 Espectrofotómetro Hach DR 5000	59
Figura 21 Equipo para determinación de punto de nube y punto de taponamiento en frío	64
Figura 22 Equipo de flash point.....	64
Figura 23 Calorímetro	64
Figura 24 Cromatógrafo iónico.....	65
Figura 25 Proceso de extracción de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i>	68
Figura 26 Espectros de infrarrojo del núcleo de semilla, pasta proteica y aceite de <i>Jatropha curcas</i> L.	69
Figura 27 Termograma del aceite de <i>Jatropha curcas</i> L.	71
Figura 28 Espectros de ^1H -RMN del aceite de <i>Glycine max</i> (a), <i>Jatropha curcas</i> L. (b) y <i>Ricinus communis</i> (c).....	74
Figura 29 TGA de mezcla de síntesis de estado sólido	75
Figura 30 Síntesis de NaFeTiO_4 por estado sólido.....	76
Figura 31 Síntesis del K_2FeO_4 por oxidación química.....	77
Figura 32 Difracción de rayos X del NaFeTiO_4	78
Figura 33 Difractograma de rayos x del K_2FeO_4 sintetizado.....	79
Figura 34 Difractograma de rayos X del K_2FeO_4 adquirido comercialmente	80

Figura 35 Imagen del NaFeTiO ₄ a a) 10 000 X y b) 25 000X.....	81
Figura 36 Difracción de rayos x de el catalizador prístino y gastado	81
Figura 37 Micrografías del K ₂ FeO ₄ a 5000x (a-b) y 10000x (c-d)	81
Figura 38 EDX del K ₂ FeO ₄	82
Figura 39 Espectro UV-Vis del catalizador en solución acuosa.....	83
Figura 40 Reacciones de transesterificación usando NaFeTiO ₄ como catalizador (derecha) y productos de reacción separados por centrifugación (derecha)	84
Figura 41 Reacciones de transesterificación.....	86
Figura 42 Espectros de infrarrojo de los ésteres metílicos producidos en los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Jatropha curcas L. y NaFeTiO ₄ como catalizador .	87
Figura 43 Gráficas de contorno describiendo la conversión en función de la velocidad de agitación y el porcentaje de catalizador manteniendo constante la relación molar metanol: aceite en sus niveles bajo, medio y alto.	89
Figura 44 Espectros de infrarrojo de reacciones a 15, 30, 45, 60, 120 y 180 minutos utilizando las condiciones optimizadas por el diseño de Box-Behnken	90
Figura 45 Conversión versus tiempo usando las condiciones optimizadas por el diseño de Box- Behnken	91
Figura 46 Porcentaje de conversión obtenido durante 5 ciclos.....	92
Figura 47 Experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Glycine max	93
Figura 48 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box-Behnken utilizando aceite de Glycine max a 65 °C y K ₂ FeO ₄ como catalizador	95
Figura 49 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Glycine max a temperatura ambiente y K ₂ FeO ₄ como catalizador	96
Figura 50 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de Glycine max y K ₂ FeO ₄ como catalizador.....	99
Figura 51 Experimentos del diseño de Box-Behnken utilizando aceite de Jatropha curcas L. y K ₂ FeO ₄ como catalizador.....	101
Figura 52 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Jatropha curcas L. a 65 °C y K ₂ FeO ₄ como catalizador	103
Figura 53 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Jatropha curcas L. a temperatura ambiente y K ₂ FeO ₄ como catalizador.....	104

Figura 54 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y K_2FeO_4 como catalizador	107
Figura 55 Experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de <i>Ricinus communis</i> y K_2FeO_4 como catalizador.....	108
Figura 56 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de <i>Ricinus communis</i> a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador.....	110
Figura 57 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de <i>Ricinus communis</i> a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador	111
Figura 58 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de <i>Ricinus communis</i> y K_2FeO_4 como catalizador	115
Figura 59 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Glycine max</i> a 65 °C	117
Figura 60 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Glycine max</i> a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador	118
Figura 61 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de <i>Glycine max</i> y K_2FeO_4 como catalizador.....	119
Figura 62 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador	120
Figura 63 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador.....	121
Figura 64 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y K_2FeO_4 como catalizador	122
Figura 65 espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Ricinus communis</i> a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador	123
Figura 66 espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de <i>Ricinus communis</i> a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador	124
Figura 67 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de <i>Ricinus communis</i> y K_2FeO_4 como catalizador	126
Figura 68 Espectros de FT-IR del aceite de <i>Glycine max</i> y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador	127

Figura 69 Espectros de FT-IR del aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.	128
Figura 70 Espectros de FT-IR del aceite de <i>Ricinus communis</i> y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.	128
Figura 71 Espectro de 1H -RMN del aceite de <i>Glycine max</i> y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador.....	130
Figura 72 Espectro de 1H -RMN del aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador	131
Figura 73 Espectro de 1H -RMN del aceite de <i>Ricinus communis</i> y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador	132
Figura 74 Variación de las propiedades fisicoquímicas de los FAMES en función del contenido de insaturaciones y largo de la cadena hidrocarbonada.	135
Figura 75 Difractograma del catalizador gastado resultante de las reacciones de transesterificación a 65 °C	137
Figura 76 Difractograma del catalizador gastado resultante de las reacciones de transesterificación a temperatura ambiente.....	137
Figura 77 Micrografías del catalizador gastado en las reacciones a 65 °C (a-b) y a temperatura ambiente (c-d)	138
Figura 78 Análisis de rayos x de energía dispersiva para el catalizador gastado obtenido a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (b).....	139
Figura 79 Mecanismo de reducción de ferrato para formar especies activas	144
Figura 80 Mecanismo de transesterificación propuesto por especies activas formadas por interacción del K_2FeO_4 y el metanol.....	145
Figura 81 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y $NaFeTiO_4$ como catalizador.....	146
Figura 82 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de <i>Glycine max</i> y K_2FeO_4 como catalizador.	148
Figura 83 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. y K_2FeO_4 como catalizador.....	149
Figura 84 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de <i>Ricinus communis</i> y K_2FeO_4 como catalizador.....	150

Índice de tablas

Tabla 1 Emisiones promedio del biodiésel comparadas con el diésel convencional.....	28
Tabla 2 parámetros fisicoquímicos del biodiésel.....	28
Tabla 3 Ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos	31
Tabla 4 Ventajas y desventajas de los catalizadores heterogéneos.....	35
Tabla 5 Composición promedio de semillas de <i>Jatropha curcas</i> y <i>Ricinus communis</i>	41
Tabla 6 Catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel a partir de aceite de <i>Jatropha curcas</i> L.	43
Tabla 7 Catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel a partir de aceite de <i>Ricinus communis</i>	44
Tabla 8 Otros métodos empleados en transesterificación.....	46
Tabla 9 Métodos de síntesis de NaFeTiO_4	48
Tabla 10 Titanatos como catalizadores heterogéneos para transesterificación	49
Tabla 11 Diseño experimental Box Behnken	60
Tabla 12 Bandas identificadas en los espectros de infrarrojo de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> L. antes y después de la extracción de aceite.	70
Tabla 13 Caracterización del aceite de <i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> ...	72
Tabla 14 Perfil de ácidos grasos del aceite de <i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L.,y <i>Ricinus communis</i>	73
Tabla 15 Diseño experimental de Box Behnken para las reacciones de transesterificación con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a 65 °C utilizando NaFeTiO_4 como catalizador	85
Tabla 16 Análisis de varianza	88
Tabla 17 Diseño experimental de Box Behnken para las reacciones de transesterificación con aceite de <i>Glycine max</i> a 65 °C y temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador	94
Tabla 18 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de <i>Glycine max</i> a 65 °C y a temperatura ambiente	98
Tabla 19 Diseño experimental de Box-Behnken para los sistemas de reacción con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.....	102
Tabla 20 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a 65 °C y a temperatura ambiente.....	105

Tabla 21 Diseño experimental de Box-Behnken para los sistemas de reacción con aceite de <i>Ricinus communis</i> a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.	109
Tabla 22 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. a 65 °C y a temperatura ambiente.....	112
Tabla 23 Características fisicoquímicas de los ésteres metílicos de <i>Glycine max</i> , <i>Jatropha curcas</i> L. y <i>Ricinus communis</i> producidos a 65 °C y a temperatura ambiente.....	134
Tabla 24 Cationes en los ésteres metílicos de <i>Glycine max</i> ., <i>Jatropha curcas</i> L., y <i>Ricinus communis</i>	136
Tabla 25 Bandas identificadas en los espectros de infrarrojo del glicerol grado reactivo y la glicerina cruda.....	147

Resumen

La demanda energética de una sociedad en crecimiento amerita la exploración de combustibles alternos al petróleo para garantizar el suministro futuro y reducir la contaminación atmosférica ocasionada por la combustión de derivados del petróleo cada vez más escasos. En este sentido, el biodiésel es un combustible renovable de nula toxicidad que, por sus características fisicoquímicas es más seguro en su manejo, transporte y almacenamiento. Además, es biodegradable, mejora la lubricidad, no contiene azufre ni compuestos aromáticos y la combustión es más limpia. El biodiésel se sintetiza convencionalmente por transesterificación de grasas animales o aceites vegetales con alcohol de cadena corta (comúnmente metanol) y un catalizador, usualmente hidróxido de sodio para formar ésteres monoalquílicos de ácidos grasos. Sin embargo, el hidróxido de sodio provoca corrosión de los reactores, saponificación y requiere altas cantidades de agua para remover impurezas del producto de reacción. Por lo que el presente trabajo de investigación doctoral consiste en proponer y evaluar nuevos catalizadores heterogéneos que pueda reducir las desventajas antes mencionadas. Los materiales propuestos como posibles catalizadores son el ferrotitanato de sodio (NaFeTiO_4) y el ferrato de potasio (K_2FeO_4). El primero es sintetizado por el método cerámico, al ser esta, una técnica escalable y fácilmente reproducible, mientras que el segundo es adquirido comercialmente. Los catalizadores se caracterizaron mediante difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDX). Se obtuvieron los aceites de semillas de *Ricinus communis* y *Jatropha curcas* L. mediante extracción sólido-líquido empelando etanol como solvente en condiciones de reflujo a 60°C por 6 horas, posteriormente se utilizó un rotavapor para separar el etanol. Tanto los aceites recuperados como el aceite comercial de *Glycine max* se caracterizaron por FT-IR y TGA; adicionalmente determinó la densidad, viscosidad, número ácido, estabilidad oxidativa y perfil de ácidos grasos. Se evaluó la actividad de los catalizadores en la reacción de transesterificación para producción de biodiesel utilizando los aceites antes mencionados a través de un diseño experimental de Box-Behnken para optimizar estadísticamente las variables en la reacción con el fin de maximizar el rendimiento. El biodiésel producido se caracterizó por FT-IR, TGA, cromatografía de gases, resonancia magnética y se determinó el punto de inflamación, el punto de nube, el punto de escurrimiento, la estabilidad oxidativa y la viscosidad cinemática. Se verificó que los resultados obtenidos cumplan con los estándares de calidad ASTM D6751.

Palabras clave: Biodiésel, catálisis heterogénea, *Jatropha curcas* L., Potassium ferrate.

Abstract

The energy demand of a growing society warrants the search for alternative fuels to petroleum derivatives to guarantee future supply while reducing atmospheric pollution from the combustion of increasingly scarce fossil sources. In this regard, biodiesel is a non-toxic and renewable fuel that, due to its physical and chemical characteristics, is safer to handle, transport and storage. Additionally, it is biodegradable, improves lubricity, does not contain sulfur or aromatic compounds and the combustion is cleaner. Biodiesel is conventionally synthesized by transesterification of animal fats or vegetable oils with a short-chain alcohol (commonly methanol) and a catalyst, usually sodium hydroxide, to form fatty acid alkyl esters. However, sodium hydroxide causes reactor corrosion, saponification, and the use of large amounts of water to purify the reaction product. Therefore, the present doctoral research work consists of proposing and evaluating a new heterogeneous catalyst that can reduce the aforementioned disadvantages.

The suggest materials are sodium ferrotitanate (NaFeTiO_4) and potassium ferrate (K_2FeO_4). The first one will be synthesized by solid-state method, and the second one will be commercially acquired. The following characterization techniques were performed: X-ray diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM).

The *Ricinus communis* and *Jatropha curcas* L. oils were obtained by solid-liquid extraction using ethanol as a solvent under reflux conditions at 60 ° C for 6 hours, then a rotary evaporator was used to evaporate the ethanol. Both recovered oils and commercial soybean oil were characterized by FT-IR, TGA, and additionally the density, viscosity, acid number, oxidative stability and fatty acids profile were determined.

The catalysts performance in biodiesel production was be evaluated using the aforementioned oils using a Box Behnken experimental design to statistically optimize the variables in the reaction in order to maximize the conversion. The biodiesel produced was characterized by FT-IR, TGA, gas chromatography. The flash point, cloud point, pour point, kinematic viscosity and oxidative stability was determined. The results obtained were compared with the ASTM D6751 standard.

Key words: Biodiesel, heterogeneous catalysis, *Jatropha curcas* L., potassium ferrate.

Introducción

El crecimiento demográfico y el desarrollo industrial han provocado un aumento en la demanda de recursos energéticos. El balance nacional de energía realizado en el 2020 reportó el consumo de 4,432 PJ de energía en distintos sectores. El 80.06 % de esta energía es producida por combustibles fósiles. El 14.17% (627.88 PJ) del consumo energético total corresponden al consumo de diésel (figura 1). El diésel es una mezcla de hidrocarburos aromáticos, parafínicos y olefínicos derivados del procesamiento del petróleo crudo (Montero et al., 2015); y comúnmente es empleado como combustible en calderas, embarcaciones, maquinaria agrícola e industrial y en automóviles.

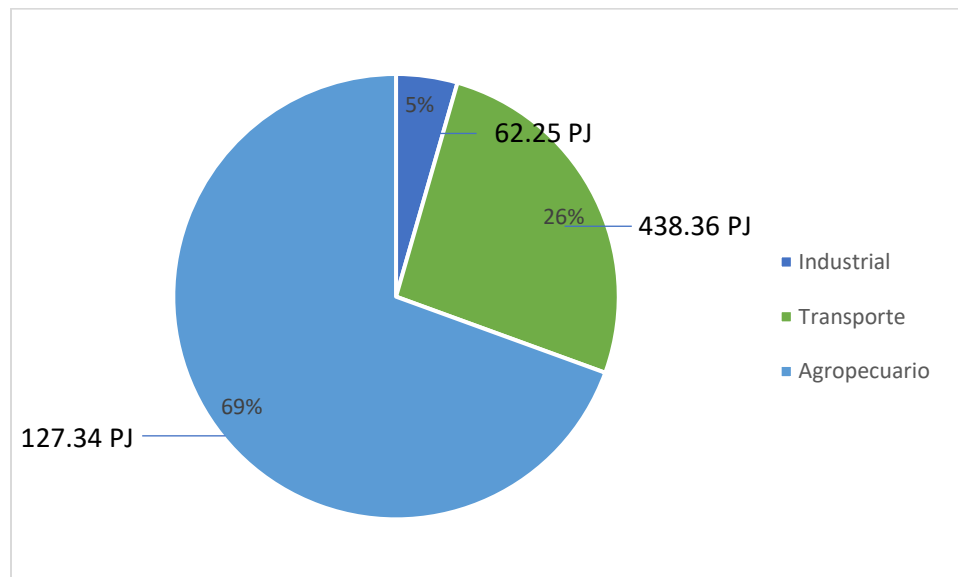


Figura 1 Consumo de diésel en México. Fuente: elaboración propia con datos de SENER, 2020

El sector transporte, que, a su vez, demanda el mayor porcentaje de diésel en el país, contribuye en la generación de emisiones de gases contaminantes como son: dióxido y monóxido de carbono (CO y CO₂, óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x),) así como hidrocarburos no quemados, materia particulada y compuestos aromáticos que impactan negativamente en la salud humana (Atadashi et al., 2010; Demirbas, 2009); estos efectos se relacionan con enfermedades respiratorias, cardiovasculares, problemas reproductivos y neurológicos e incrementan la incidencia de cáncer.

Debido a todo esto, se requiere encontrar formas sustentables de energía para garantizar suministros futuros y reducir la contaminación atmosférica. Particularmente el biodiésel puede ser un combustible suplementario para motores diésel, siendo ambientalmente seguro, técnicamente factible y económicamente viable. Contrariamente al diésel de petróleo, el biodiésel presenta una mayor eficiencia de combustión, biodegradabilidad y una menor cantidad de emisiones. El biodiésel está compuesto de ésteres mono alquílicos de ácidos grasos de cadena larga que es producido a través de la transesterificación de aceites vegetales o de grasas animales con un alcohol, usualmente metanol y un catalizador (Montero et al., 2015), de cuya actividad dependerá el rendimiento de la reacción. Convencionalmente se emplean catalizadores homogéneos, los cuales están en una misma fase con los reactivos, y que pueden ser de carácter ácido o básico, sin embargo, las recientes investigaciones van dirigidas al desarrollo de catalizadores heterogéneos (en fase distinta al medio), los cuales se pueden fácilmente separar de los productos de reacción y reutilizarse en ciclos consecutivos, así como evitar la generación de productos indeseados como jabones, a modo de reducir las impurezas presentes en el glicerol y los ésteres metílicos (FAMES). En esta dirección, el reto más grande de la catálisis heterogénea es ser un proceso escalable y competir con la catálisis homogénea en cuanto a costos, velocidad de reacción y porcentaje de rendimiento de reactivos a productos, por lo que proponer, sintetizar y evaluar materiales estables y de bajo costo contribuye a ampliar las alternativas para producir biodiésel.

Para el presente estudio, se consideró al hierro, sodio, potasio y al titanio como excelentes alternativas para producir catalizadores heterogéneos para transesterificación debido a que estos metales ocupan el 4to, 6to, 7mo y 9no sitio respectivamente en abundancia en la corteza terrestre (Pandey, 2012). El ferrotitanato de sodio (NaFeTiO_4) es un titanato cuaternario que ha sido escasamente investigado, pero presenta características estructurales de interés en el área de almacenamiento de energía, fotocátalisis y remediación de cuerpos de agua contaminados.

El ferrato de potasio (K_2FeO_4) es un compuesto de hierro hexavalente que se utiliza como agente oxidante para diversas aplicaciones ambientales, como tratamiento de agua y lodos residuales, eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, desinfección, coagulación-floculación, entre otros (Ivanenko et al., 2020). Este material ha despertado interés debido a su alto poder oxidante en todo el rango de pH, generando pocos residuos sin descomponerse en desechos peligrosos, sino convertidos en sales u óxidos de hierro estables (Rai et al., 2018). El K_2FeO_4 oxida alcoholes primarios y secundarios para formar aldehídos y cetonas en unas pocas horas a diferentes

velocidades, respectivamente (Green et al., 2018). En este sentido, los estudios teóricos sobre la oxidación del metanol por ferrato de potasio coinciden con la producción de radicales libres como productos intermedios, como el $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ (Kamachi et al., 2016; Ohta et al., 2001). Bajo esta suposición, el radical metóxido es mucho más reactivo que el ion metóxido (CH_3O^-) debido a su inestabilidad asociada con su electrón de valencia desapareado; en consecuencia, podría ser más eficaz para atacar los triglicéridos y formar ésteres metílicos.

Por lo tanto, se evaluó la actividad catalítica del NaFeTiO_4 y del K_2FeO_4 en transesterificación heterogénea usando aceite de *Jatropha curcas L.*, *Ricinus communis* y aceite de *Glycine max* refinados. Las condiciones de reacción se optimizaron mediante un diseño experimental de Box Behnken (BBD) usando los siguientes factores e intervalos respectivos: velocidad de agitación (125 a 700 RPM), dosis de catalizador (0.15 a 6 % p/p), y proporción molar de metanol a aceite (6:1 a 16). Al obtener las condiciones optimizadas de reacción, el rendimiento será monitoreada a los 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos para establecer el tiempo mínimo de máxima rendimiento.

La optimización y el monitoreo del avance de reacción se llevarán a cabo tanto a 65 °C como a temperatura ambiente (25 °C $\pm$ 3) para cada tipo de aceite vegetal.

Se determinará la densidad, viscosidad, el índice de acidez y la estabilidad oxidativa de cada tipo de aceite y sus respectivos ésteres metílicos. Además, se medirá el punto de inflamación, el poder calorífico, el punto de nube y el punto de escurrimiento del biodiésel producido. El catalizador (K_2FeO_4) se caracterizará por DRX y MEB con EDX antes y después de la reacción de transesterificación para verificar modificaciones o descomposición del material inicial.

Antecedentes

De manera general, las plantas de producción de biodiésel instaladas alrededor del mundo emplean catalizadores homogéneos convencionales como el hidróxido de sodio, el cual posee la ventaja de ser abundante, de bajo costo y lograr alta rendimiento en la reacción. Sin embargo, su uso también implica múltiples inconvenientes al reaccionar con los ácidos grasos libres que se encuentran en el aceite y formar carboxilatos de sodio o jabón. Además, el hidróxido de sodio se disuelve en la mezcla de biodiésel y glicerol, por lo que, para remover estos productos indeseados, se requieren implementar operaciones de lavado para remover los jabones y ajustar el pH del producto, generando aguas residuales que requerirán un posterior tratamiento. Esto hace que las etapas adicionales de separación y purificación del biodiésel impacten directamente en la cantidad de energía consumida, en el costo del producto y en el ambiente (Knothe & Razon, 2017; Monteiro et al., 2018).

Actualmente, las investigaciones se han enfocado en desarrollar catalizadores heterogéneos que incluyen óxidos metálicos, óxidos mixtos, zeolitas, hidrotalcitas, resinas de intercambio iónico, entre otros, para facilitar su separación de la mezcla de reacción. Sin embargo, existe poca o nula aplicación estos materiales en la producción de biodiésel a mediana y gran escala debido a que presentan altos costos de síntesis, envenenamiento o lixiviación de los sitios activos, que impiden utilizarlo durante varios ciclos consecutivos y baja tasa de reacción debido a fenómenos de transporte de masa (Abdullah et al., 2017).

En cuanto a la situación nacional, el país importa el 71% del diésel que es consumido principalmente por el sector transporte. La tendencia de demanda de diésel va en aumento, por lo que para asegurar el abasto y reducir su importación es necesaria la generación e implementación de biocombustibles, lo cual, a su vez, favorecerá la mitigación la emisión de gases de efecto invernadero.

Debido a lo anterior, la propuesta de investigación consiste en proponer nuevos catalizadores heterogéneos, los cuales serán seleccionados bajo el criterio de abundancia, bajo costo, facilidad de síntesis y separación del medio de reacción para estudiar la producción de biodiésel empleando aceite extraído de semillas de dos cultivos energéticos abundantes en el país: *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*, así como aceite comercial de *Glycine max* como comparativo.

Entre la diversidad de materias primas que se utilizan en la producción de biodiésel, *Glycine max* destaca como el principal cultivo de semillas oleaginosas en la producción de biodiésel en los

Estados Unidos, convirtiéndose en el estándar de la industria. *Jatropha curcas L.* es otra opción atractiva para este propósito ya que esta planta se encuentra ampliamente distribuida en América, África y Asia (Mazumdar et al., 2018). Contiene 40-50 % de aceite y se cultiva en áreas semiáridas y marginales sin comprometer las tierras fértiles, mientras ayuda a la restauración del suelo. Esto infiere la nula deforestación de las selvas tropicales para aumentar las tierras de producción de soja y ganado (es decir, la selva amazónica, Brasil) (Meloni et al., 2016). Además, el aceite de *Jatropha curcas L.* no es comestible debido a su toxicidad leve, lo que significa que no compite con el mercado de alimentos y ganado. Esta planta es más eficiente ya que 1 hectárea produce 1892 litros de aceite frente a los 446 litros por acre producidos por la *Glycine max*, lo que sugiere que la *Jatropha curcas L.* usa menos tierra para generar la misma cantidad de aceite que la *Glycine max*, continuando la producción por más de 50 años (Juan et al., 2011).

Por otro lado, La planta de ricino (*Ricinus communis*) es un arbusto perenne resistente a la sequía que puede crecer en suelos degradados. También tolera los cambios de clima y se distribuye en muchos países tropicales y subtropicales (S. Sharma et al., 2018a). Debido a estas características, la higuerilla no solo implica un menor costo de cultivo, sino que sus semillas contienen una mayor cantidad de aceite (40-55 %) en comparación con otros cultivos como la *Glycine max* (15-20 %), la palma (30 %). –60 %), *Jatropha curcas L.* (40-50 %), el girasol (25-35 %) y la colza (38-46 %) (Keera et al., 2018). Por lo tanto, se considera que el aceite de ricino posee un gran potencial como insumo en para la producción de biodiésel.

Justificación

El gobierno federal ha intensificado las acciones para impulsar las fuentes renovables de energía mediante la Ley de promoción y desarrollo de bioenergéticos publicada en el Diario Oficial de la Federación en el 2008, por lo que una de las prioridades para el Centro Mexicano para la Producción más Limpia, es la innovación y desarrollo tecnológico en la generación de combustibles como el biodiésel.

El biodiésel es un combustible derivado de fuentes renovables que se utiliza para sustituir parcialmente al diésel fósil con el fin de reducir la dependencia del país hacia los petrolíferos y garantizar el suministro ante el inminente agotamiento del petróleo.

Demirbas (Demirbas, 2009) afirmó que el biodiésel reduce las emisiones de escape en un 75-83% comparado con el diésel fósil. Por lo que se ha vuelto fundamental la investigación y mejora continua de los métodos de obtención de biodiésel, y, en este caso, de catalizadores innovadores, a costo accesible que logren un mayor porcentaje de rendimiento de las materias primas en un menor tiempo e incluso a temperatura ambiente. Los desarrollos actuales y prospectivas de investigación van orientados hacia la obtención de catalizadores heterogéneos, ya que estos se pueden recuperar fácilmente y reutilizarse en ciclos posteriores, disminuyendo las operaciones de separación en el proceso y mejorando el rendimiento al ser sintetizados para diversos fines como mejorar la actividad y selectividad para las reacciones deseadas (Cabello et al., 2017). Sin embargo, actualmente los catalizadores heterogéneos presentan baja tasa de reacción, desactivación debido a la humedad y los ácidos grasos libres (FFA), lixiviación de sitios activos del catalizador, alto consumo energético asociados requerimientos de altas temperaturas, altas presiones o altos tiempos de reacción e incremento de costos en el proceso debido a la escasez de materiales para aquellos que contienen metales raros. El NaFeTiO_4 y el K_2FeO_4 se han seleccionado bajo el criterio de abundancia y bajo costo. Ambos presentan ferromagnetismo, lo que favorecería su separación y recuperación del medio de reacción. No hay reportes previos de actividad catalítica de estos compuestos por lo que marcaría un trasfondo importante para la generación de conocimiento en el campo de la catálisis heterogénea para producción de biodiésel. Adicionalmente, el K_2FeO_4 puede tener alta actividad catalítica en tiempos cortos de reacción tanto a 65 °C como a temperatura ambiente, por lo que se incluye un mecanismo de reacción como una de las principales aportaciones de este trabajo de investigación doctoral.

Se propone el uso de 3 diferentes aceites vegetales para evaluar el desempeño del catalizador: El aceite de *Glycine max* debido a que es una de las materias primas dominantes debido a su alta disponibilidad en muchas áreas geográficas; mientras que la *Jatropha curcas L.* y el *Ricinus communis* son otras especies no comestibles con alto contenido en aceite que se encuentran en Latinoamérica, Asia y África. Ambos cultivos se adaptan muy bien a áreas marginales semiáridas y son altamente resistente a la sequía (Hernández, 2013; Toral et al., 2008).

Hipótesis

Es posible obtener un rendimiento superior a 97 % en la reacción de transesterificación de aceites de *Jatropha curcas L.*, *Ricinus communis* y *Glycine max* mediante catalizadores base hierro a tiempos menores de 1 hora, temperatura ambiente y bajas cargas de catalizador.

Objetivos

Objetivo general

Optimizar la producción de biodiésel mediante el uso de nuevos catalizadores base hierro (K_2FeO_4 y $NaFeTiO_4$) en la transesterificación de aceites obtenidos de las semillas de *Jatropha curcas L.*, *Ricinus communis* y *Glycine max*.

Objetivos específicos

- Obtener los aceites de *Ricinus communis* y *Jatropha curcas L.* mediante extracción sólido-líquido para su uso como materia prima en la producción de biodiésel.
- Obtener las características físicas y químicas de los aceites de *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis*, así como del aceite comercial de *Glycine max* para establecer la relación entre estos y sus respectivos ésteres metílicos.
- Sintetizar y caracterizar el $NaFeTiO_4$ y K_2FeO_4 mediante difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva

(MEB-EDX) y espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) para determinar su composición, propiedades estructurales y texturales.

- Realizar diseños experimentales de Box-Behnken utilizando el porcentaje de catalizador, la proporción molar metanol: aceite, y la velocidad de agitación como variables para optimizar estadísticamente la reacción de transesterificación.
- Evaluar el avance de la reacción de transesterificación a 65°C y a temperatura ambiente mediante reacciones simultáneas muestreadas a diferentes tiempos utilizando cada uno de los aceites de *Jatropha curcas L.*, *Ricinus communis* y aceite comercial de *Glycine max*, con K_2FeO_4 y $NaFeTiO_4$ como catalizador y las condiciones optimizadas resultantes de los diseños experimentales.
- Estudiar la cantidad de ciclos consecutivos en que pueden ser utilizados los catalizadores y cómo esto afecta su desempeño y el porcentaje de rendimiento de la reacción
- Caracterizar los ésteres metílicos producidos mediante FTIR, H^1 RMN, cromatografía de gases, así como determinar sus propiedades fisicoquímicas para evaluar su calidad acorde al estándar ASTM D6751.

Capítulo 1. Marco Teórico

1.1 Biodiésel

El biodiesel es un combustible producido a partir de la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales en presencia de un alcohol de cadena corta, usualmente metanol, y un catalizador para producir ésteres mono alquílicos de ácidos grasos cuyas propiedades fisicoquímicas cumplen con los parámetros de calidad referidos en el estándar internacional ASTM D6751 para su utilización como sustituto parcial del diesel fósil (Chozhavendhan et al., 2020; National Biodiesel Board, 2020).

El continuo aumento de la demanda energética y la disminución de los recursos de petróleo han llevado a buscar alternativas sustentables. El biodiésel es el mejor sustituto del diésel fósil, y tiene muchas más ventajas con respecto a éste como se describen debajo. De hecho, su alta calidad lo hace viable para uso en motores de encendido por compresión (Atadashi et al., 2010). El biodiésel es clasificado en primera, segunda y tercera generación. Esta clasificación depende de la materia prima a partir de la cual es producido. El biodiésel de primera generación es obtenido a partir de cultivos que compiten con la alimentación, como el maíz, canola, aceite de *Glycine max*, etc. El biodiésel de segunda generación se produce de residuos de biomasa y por cultivos energéticos no comestibles, como grasa o aceite quemado, aceite de ricino, *Jatropha curcas L.*, etc., mientras que el biodiesel de tercera generación proviene de microalgas (Montero et al., 2015). El biodiésel tiene un punto de inflamación más alto (100-170 °C) por lo que su almacenamiento y manejo es más seguro que el diésel fósil (50-80 °C), mejora la lubricidad, lo que extiende la duración del motor y disminuye la frecuencia del reemplazo de sus partes.

El producto de la combustión del biodiésel es libre de compuestos de azufre y aromáticos, al ser obtenido de fuentes renovables, reduce las emisiones de carbono casi en un 70 % a comparación del diésel de petróleo (Loterio et al., 2005) y puede ser usado directamente o mezclado con diésel de petróleo hasta un 20 % en un motor convencional sin modificación alguna. Una mezcla común de biodiésel con diésel de petróleo es 20:80 (Mardhiah, Ong, Masjuki, Lim, & Lee, 2017). En la tabla 1 se muestra el porcentaje promedio de emisiones del biodiésel al 100 % (B100) y de la mezcla de éste al 20 % (B20) en comparación con el diésel convencional:

Tabla 1 Emisiones aproximadas del biodiésel comparadas con el diésel de petróleo.

Emisión	B100	B20
Hidrocarburos no quemados	- 67 %	-20 %
Monóxido de carbono (CO)	- 48 %	-12 %
Material particulado	- 47 %	-12 %
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	+ 10%	+2 %
Óxidos de azufre (SO _x)	- 100 %	-20 %
Hidrocarburos aromáticos policíclicos	- 80 %	-13 %

Fuente: (Dahiya, 2014)

Las ventajas del biodiesel es que es un combustible renovable, biodegradable y carece de toxicidad. Reduce las emisiones de contaminantes a la atmósfera y puede impulsar el desarrollo económico de zonas rurales. (Georgogianni et al., 2009).

1.2 Propiedades físicas y químicas del biodiésel

En la siguiente tabla se enlistan los parámetros de caracterización del biodiésel, así como los límites permisibles en la norma ASTM D6751.

Tabla 2 parámetros fisicoquímicos del biodiésel

Parámetro	Definición	Valor	Método
Número ácido (mg KOH g ⁻¹)	Determina la cantidad de ácidos grasos libres., los cuales pueden provocar corrosión en el motor. Se expresa como la cantidad de KOH (mg) que se requieren para neutralizar 1g de ésteres metílicos.	0.80 máximo	D664

Estabilidad oxidativa Periodo de inducción (100°C, h)	Indica la susceptibilidad a la oxidación por contacto del aire con los dobles enlaces de las cadenas hidrocarbonadas.	-	-
Viscosidad cinemática a 40°C mm ² s ⁻¹	La viscosidad se refiere a la habilidad de un material a fluir y se relaciona con la correcta operación del equipo de inyección del combustible.	1.9-6.0	D445
Punto de inflamación °C	Es la temperatura en que ocurre la ignición del combustible cuando se expone a una flama o chispa.	130 mínimo	D93
Punto de nube °C	Es la temperatura en la cual ocurre la formación de los primeros cristales de cera cuando el combustible se enfría	-	D2500
Glicerol libre y total % p/p	Es la cantidad de glicerol remanente en el biodiésel e indica una separación insuficiente. El glicerol es insoluble en biodiésel así que es fácilmente removido mediante centrifugación o decantación. Puede dañar la inyección de combustible	Glicerol libre 0.020 máximo Glicerol total 0.240 máximo	D6584

Fuente: (Atabani et al., 2012; Igbum et al., 2012)

1.3 Esterificación

La esterificación se refiere a la reacción de un ácido carboxílico y un alcohol con la ayuda de un catalizador ácido para producir un éster. La reacción se observa en la figura 2, donde R simboliza grupos alquilo pequeños y R1 indica cadenas hidrocarbonadas. La esterificación (Figura 2) se puede realizar con triglicéridos y un alcohol como metanol (alcoholes de cadena corta) como un pretratamiento cuando existen concentraciones altas de ácidos grasos libres.



Figura 2 Reacción general de esterificación. Fuente: (Ruhul et al., 2015)

1.4 Transesterificación

La transesterificación se lleva a cabo mediante la adición de alcohol (etanol o metanol) a ésteres con un catalizador (ácido o básico), tal como se indica en la figura 3 (Ruhul et al., 2015).

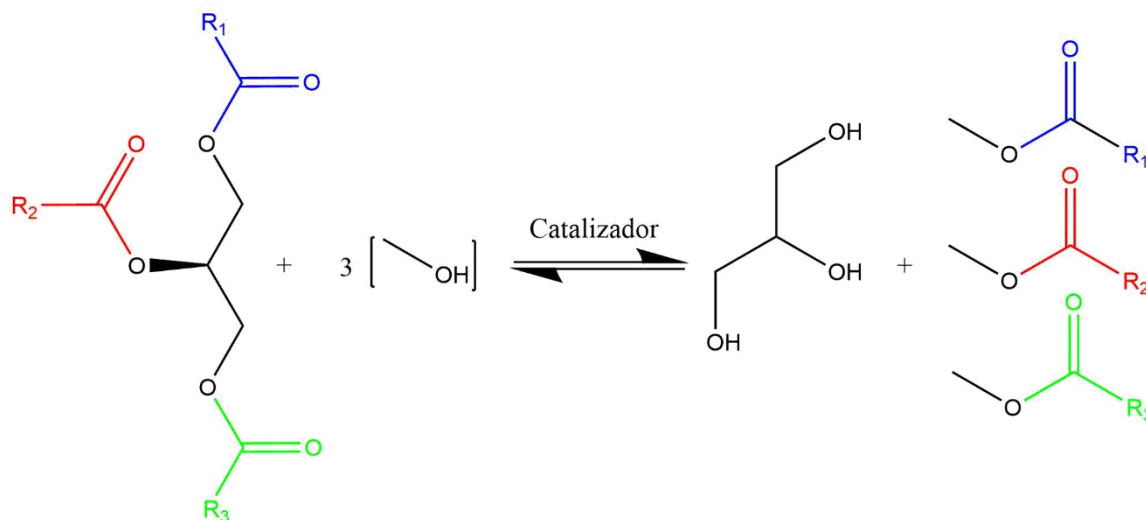


Figura 3 Representación generalizada del proceso de transesterificación. Fuente: (Ruhul et al., 2015)

1.5 Producción de biodiésel mediante catálisis homogénea

La catálisis homogénea implica una secuencia de reacciones que incluyen un catalizador de la misma fase que los reactivos, es decir, puede ser disuelto en el solvente con el resto de los reactivos. Las ventajas y desventajas primordiales de estos catalizadores se enuncian en la tabla 3:

Tabla 3 Ventajas y desventajas de los catalizadores homogéneos

Ventajas	Desventajas
Operación a baja temperatura de reacción	Se requiere efectuar lavados para remover impurezas
La reacción se puede efectuar a presión atmosférica	Se requiere de tratamiento de aguas residuales producidas por etapas de lavado
Altos rendimientos	Dificultad de aplicación de métodos de recuperación del catalizador por costos asociados
Catalizadores ampliamente disponibles	El catalizador es corrosivo para el operador y para los reactores.
Económicamente viable	Se produce agua que a su vez, produce más ácidos grasos libres y, por consiguiente, más jabones.

Fuente: (Ruhul et al., 2015)

1.5.1 Mecanismo de transesterificación mediante catálisis básica homogénea

La catálisis básica homogénea consiste en crear alcóxidos (como el ion metóxido) nucleofílicos a partir del alcohol, los cuales efectúan un ataque nucleofílico al carbono del grupo carbonilo del triglicérido como se observa en la figura 4. La reacción de transesterificación por catalizadores básicos ocurre más rápido que la catálisis ácida. (Atadashi et al., 2013)



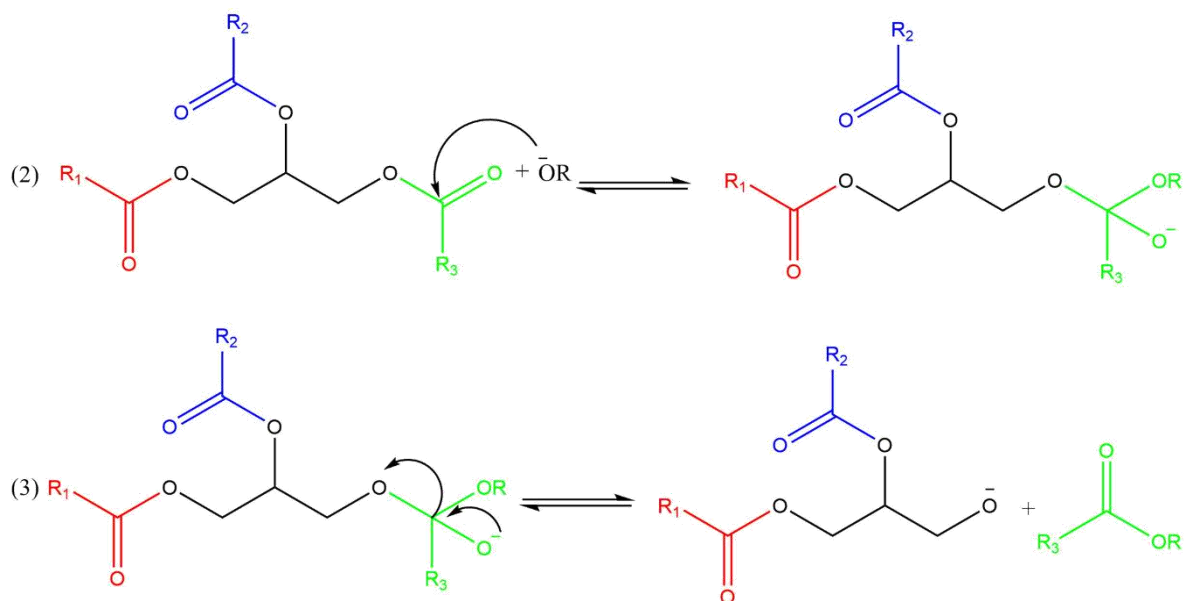
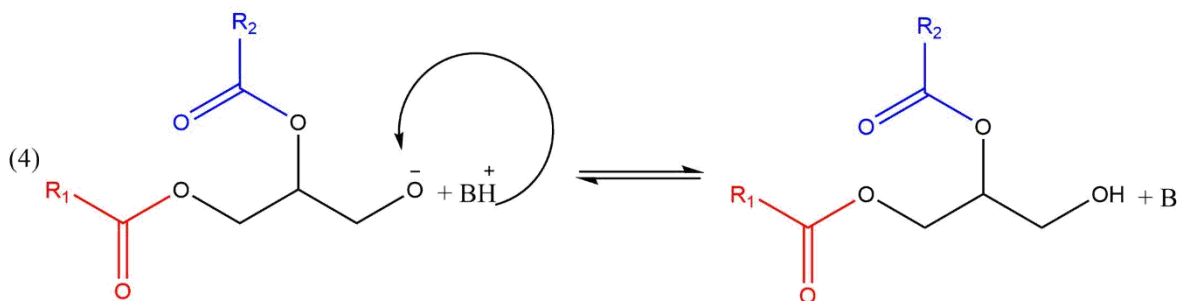


Figura 4 Mecanismo de reacción para la transesterificación por catálisis básica homogénea. Fuente: (Loterio et al., 2005)

Donde:

- 1) Producción de especies activas
- 2) Ataque nucleofílico de RO^- al carbono del carbonilo del triacilglicerol formando intermediario tetraédrico
- 3) Ruptura del intermediario
- 4) Regeneración de las especies activas de RO^- (la secuencia es repetida dos veces)



B: Catalizador Básico

R1, R2, R3: Cadena alifática de los ácidos grasos

R: Cadena alifática del alcohol

El catalizador reacciona con los ácidos grasos para formar jabón cuando la materia prima posee un alto contenido de ácidos grasos libres o agua. El agua provoca la hidrólisis de los triglicéridos en diglicéridos formando más ácidos grasos libres. Ambas reacciones reducen el rendimiento de la producción de biodiésel (H. C. Ong et al., 2017).

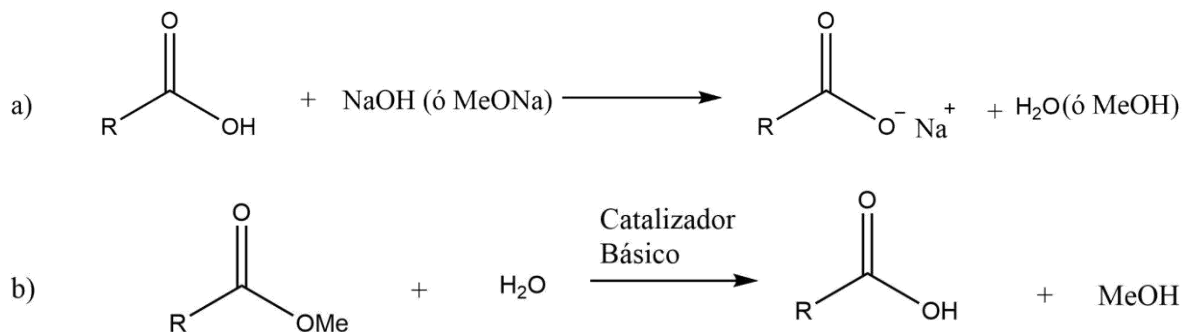
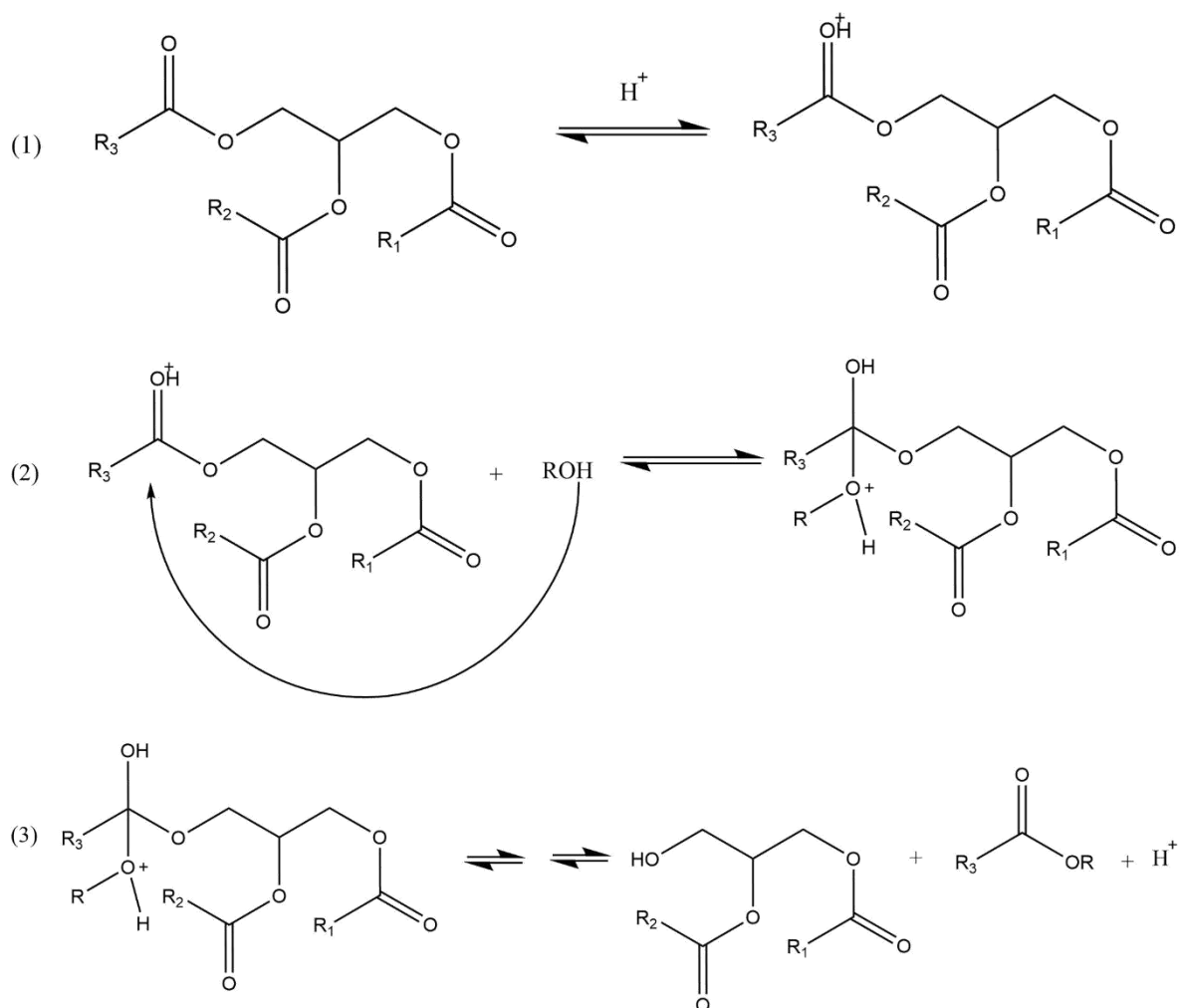


Figura 5 a) Producción de jabón y agua por reacción del catalizador básico y los ácidos grasos libres. b) el agua promueve la formación de ácidos grasos libres que pueden desactivar el catalizador y producir jabón. Fuente: (Lotero et al., 2005)

El hidróxido de sodio o el metóxido de sodio son catalizadores homogéneos y necesitan ser removidos de los productos. Pueden ser recuperado después de la transesterificación como glicerato de sodio, metóxido de sodio y jabones de sodio en la fase del glicerol. Por lo que se requiere realizar una neutralización ácida, en la que el glicerol es obtenido en solución acuosa conteniendo cloruro de sodio. Se ha ampliado la investigación en catalizadores sólidos para facilitar las operaciones de remoción de catalizador y formación de jabón (Quispe et al., 2013)

1.5.2 Mecanismo de esterificación mediante catálisis ácida homogénea

La catálisis ácida es adecuada cuando la materia prima tiene una gran cantidad de ácidos grasos libres y agua ya que ocurre la esterificación de estos ácidos y la transesterificación de manera paralela, sin embargo, se requieren cantidades más altas de alcohol, mayor tiempo de reacción y alta concentración del catalizador (Marinković et al., 2016). En la catálisis ácida, se protona el oxígeno del grupo carbonilo y el alcohol ataca el carbonilo formando un intermediario tetraédrico el cual se rompe para formar al ion diacilglicerol y ésteres metílicos (Figura 6).



R1,R2,R3: Cadenas alifáticas de los ácidos grasos
R: Cadena alifática del alcohol

Figura 6 Mecanismo de reacción por catálisis ácida homogénea. Fuente: Lotero et al., 2005

Donde:

- 1) El oxígeno del grupo carbonilo se protona por el catalizador ácido
- 2) Ataque nucleofílico del metanol, formando un intermediario tetraédrico inestable
- 3) El protón migra y provoca la ruptura del intermediario. La secuencia es repetida dos veces.

1.6 Producción de biodiésel mediante catálisis heterogénea

Como se mencionó anteriormente, las desventajas de los catalizadores homogéneos han llevado a enfocar la atención al desarrollo de catalizadores heterogéneos, los cuales pueden ser separados fácilmente de los productos de reacción y ser reutilizados, eliminando etapas como el lavado para purificación del biodiésel y la glicerina, evitando así, la utilización de agua de lavado y la generación de agua contaminada que requieren ser tratados (MacLeod et al., 2008). Además, las operaciones de producción de biodiésel con catalizadores heterogéneos han demostrado ser más económicas, más seguras (debido al carácter menos corrosivo a comparación de los catalizadores homogéneos) y más amigables con el ambiente (Georgogianni et al., 2009). En la tabla 4 se puntualizan las principales ventajas y desventajas asociadas a los catalizadores heterogéneos:

Tabla 4 Ventajas y desventajas de los catalizadores heterogéneos

Ventajas	Desventajas
Recuperación del catalizador relativamente sencilla	La reacción puede requerir temperaturas elevadas
Disminución de costos de separación	Puede existir lixiviación del catalizador
No se necesita de operaciones de lavado o neutralización	Alto costo de inversión inicial
Menor cantidad de etapas de separación y purificación	Síntesis o preparación de mayor complejidad
Reducción de costos asociados a consumo de agua y energía	Alto costo para la regeneración del catalizador
Glicerol con menor cantidad de impurezas	

Fuente: (Atadashi et al., 2013; Ruhul et al., 2015)

1.6.1 Mecanismos de transesterificación heterogénea

La catálisis heterogénea involucra varias etapas descritas en la figura 7, en donde el primer paso implica la difusión de los reactivos del fluido hasta la partícula del catalizador. En el paso 2, ocurre la difusión de los reactantes a través de los poros interiores del catalizador. La adsorción de los reactivos sobre las fases catalíticas, la reacción de los reactantes y la desorción de los productos

corresponde a los pasos 3, 4 y 5. Posteriormente, en el paso 6, los productos se difunden a través de los poros y hasta el fluido, en el paso 7. (Lin & W. Huber, 2009)

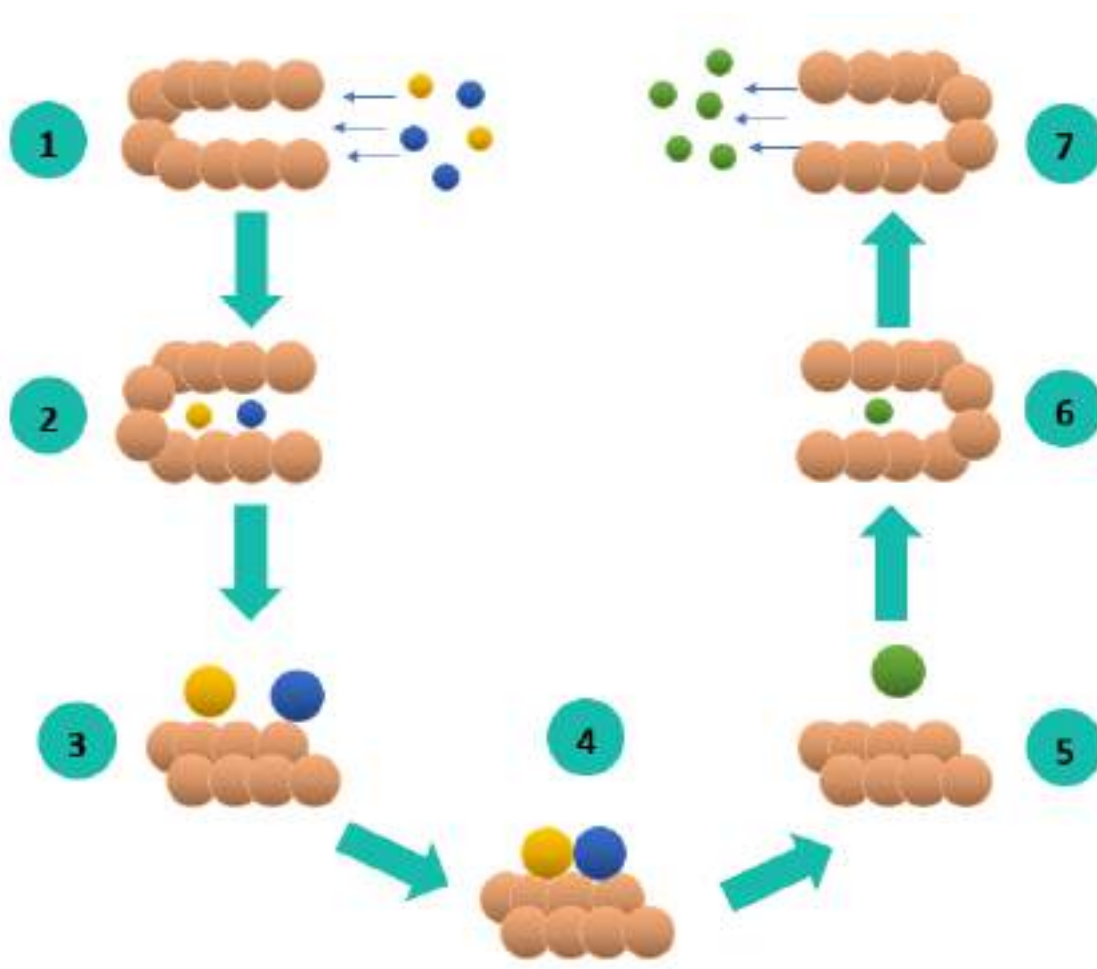


Figura 7 Pasos de la catálisis heterogénea. Adaptado de Lin & Huber, 2009.

El buen funcionamiento de un catalizador depende de tres factores: actividad, selectividad y estabilidad. Actividad se refiere a la tasa de reacción, selectividad es el porcentaje del reactivo que forma el producto deseado. La estabilidad es determinada por la rapidez a la que la actividad catalítica disminuye (Lin & W. Huber, 2009). Esto puede deberse, en parte, al envenenamiento del catalizador, que ocurre cuando una sustancia se enlaza fuertemente a los sitios de adsorción, limitado su disponibilidad para la reacción catalítica.

El mecanismo principal de la catálisis básica heterogénea en transesterificación de triglicéridos de origen vegetal (C14-C18) sigue principios similares a aquellos de la catálisis homogénea, en donde

el factor importante es crear alcóxidos nucleofílicos del alcohol que ataquen el carbono del grupo carbonilo, el cual es la zona electrofílica del triglicérido, mientras que, en la catálisis ácida, el se protona al grupo carbonilo del triglicérido y el alcohol ataca el carbón protonado para formar un intermediario tetraédrico. Este intermediario es inestable y debe romperse al ion diacilglicerol y un éster de ácido graso. El catalizador se recupera mediante transferencia del protón.

En la catálisis heterogénea, ocurre la adsorción de los reactantes y la desorción de los productos en la superficie del catalizador sólido. Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinshel-Wood-Hougen-Watson (LHHW) son los mecanismos más aceptados que representan la reacción de transesterificación. En el mecanismo ER, la reacción se lleva a cabo mediante una especie adsorbida en la superficie del catalizador y otra no adsorbida, mientras que en el mecanismo LHHW, los reactivos se adsorben primero en la superficie del catalizador, donde pueden difundirse de un centro activo a otro hasta que se encuentren en posiciones vecinas en donde reaccionan, seguido de la desorción del producto. Marinković describe y brinda esquemas de reacción utilizando CaO como catalizador, en este estudio, menciona que acorde a la teoría de Lewis, el catión del metal alcalino es un ácido muy débil, mientras que el oxígeno exhibe fuertes propiedades básicas a las cuales atribuye la extracción del protón del metanol (Marinković et al., 2016). Estos mismos principios son descritos también por Lee y colaboradores (H. V. Lee et al., 2016), y Sharma y colaboradores (S. Sharma et al., 2018b), en donde, en un catalizador conformado por óxidos metálicos mixtos se asume que los iones metálicos positivos (cationes) poseen acidez de Lewis, mientras que los iones negativos de oxígeno (aniones) son propensos a un ataque nucleofílico (fungen como aceptores de protones), actuando como bases de Brønsted. Entre más sea la electronegatividad en el óxido, más fuerte será la basicidad que exista en los sitios activos del catalizador. Durante la metanólisis del aceite, los sitios básicos activos proveen suficientes sitios adsortivos para el metanol, en el cual, el enlace (O-H) se rompe fácilmente en aniones metóxido y cationes de hidrógeno (figura 8).

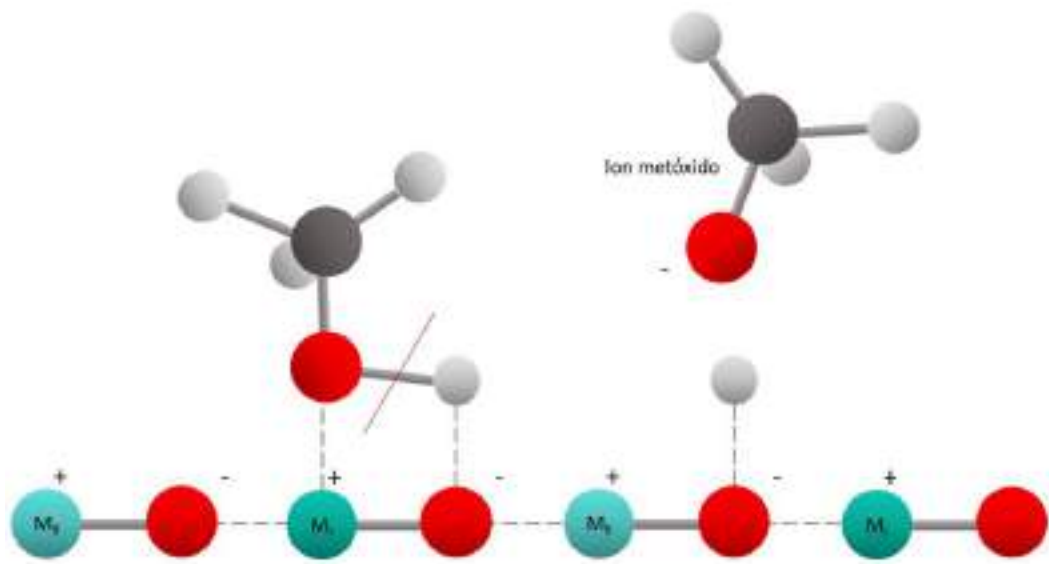


Figura 8 Representación de la formación del ion metóxido en la catálisis básica heterogénea usando óxidos metálicos mixtos.
Adaptado de Lee et al., 2016 (H. V. Lee et al., 2016)

1.7 Contexto del biodiésel en México

México tiene un gran potencial para la producción de biodiésel debido a su gran biodiversidad, sus características geográficas favorables para varios cultivos oleaginosos y su intensiva actividad agrícola. El país cuenta con 9 plantas de producción de biodiésel localizadas en los estados de Baja California, Durango, Edo. De México, Puebla, Chiapas, Michoacán y Nuevo León. Las plantas instaladas en estos tres últimos Estados cesaron su producción a falta de un mercado y por un suministro insuficiente de materias primas. (Montero et al., 2015) En la figura 9 se muestra el año en que fueron construidas, la capacidad y la fuente de triglicéridos. En color rojo se resaltan aquellas que no se encuentran operando.

En el 2017, se inauguró una planta piloto de producción de biodiésel en el Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L) la cual puede producir aproximadamente de 1000 L por día. Dicha planta cuenta con permiso otorgado por la SENER para producir y almacenar biodiésel.



Figura 9 Plantas instaladas para producción de biodiésel en México. Elaboración propia con datos de REMBIO. (Riegelhaupt et al., 2018)

1.7.1 Marco legal en México

El 1ero de Febrero del 2008, se publicó en el Diario Oficial de la Federación el decreto para promulgar la Ley de promoción y desarrollo de los bioenergéticos, que en su artículo 1, menciona que tiene como finalidad el impulso y progreso de los Bioenergéticos para contribuir a diversificar la matriz energética y el desarrollo sustentable al mismo tiempo que se favorece y apoya a la agricultura.

El desarrollo, crecimiento y promoción del biodiésel en México depende de factores económicos, tecnológicos y políticos, en los que se debe considerar la disponibilidad y costo de las materias primas, la inversión, la capacidad instalada en las plantas productoras, la oferta y demanda del combustible y el precio de referencia al diésel fósil para presentar un panorama favorable.

1.8 *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis* como cultivos energéticos de interés.

1.8.1 *Jatropha curcas* L.

Jatropha curcas L. es un arbusto perenne perteneciente a la familia Euphorbiaceae y es originario de México y Centroamérica, sin embargo, se puede encontrar en países tropicales. Se cultiva también en el Sureste de Asia y África y llega a medir de 1 a 6m de altura con una vida productiva de 30 a 40 años. Se caracteriza por su rápido crecimiento y su adaptación a zonas áridas, se desarrolla adecuadamente en climas tropicales y subtropicales con temperaturas de 25 a 33°C, altitudes de 5 a 1500 m snm y precipitación pluvial de 300 a 1,200 mm. Puede adaptarse a suelos pobres y degradados e incluso rehabilitarlos al incrementar la cantidad de nutrientes y carbono, haciéndolo más fértil. (Avila-Soler et al., 2018; Cornejo & Estrada, 2012; Gongora-Canul et al., 2018).

Se estima que una sola planta de 4 años puede secuestrar aproximadamente 3.07 kg de carbono, lo que implica 5120kg de carbono por hectárea por año para una población de 1667 plantas. (Wani et al., 2012)

Además, se ha encontrado que tiene propiedades bactericidas, fungicidas, insecticidas y múltiples aplicaciones en campos como medicina tradicional, y en la industria, para obtención de surfactantes, cosméticos, colorantes, fertilizantes, adhesivos, recubrimientos y biocombustibles (Koh & Mohd. Ghazi, 2011; Yusop, 2013).

Algunas variedades son consideradas tóxicas para animales y plantas por la presencia de compuestos como ésteres de forbol, curcina, curcaina, fitatos, glicósidos cianogénicos e inhibidores de tripsina y amilasa, que, al ser ingeridos, pueden causar vómito, diarrea y otros daños a la salud (Pabón & Hernández-Rodríguez, 2012). En México, la mayoría de las variedades carecen de estos compuestos tóxicos e incluso distintas partes de la planta son incluidas en platillos tradicionales y para alimentación de ganado (Sánchez-Arreola et al., 2015). El interés más grande hacia esta planta alrededor del mundo es su aprovechamiento para producción de biodiésel, ya que sus semillas poseen de 32 a 40 % de aceite (Gongora-Canul et al., 2018). No obstante, el rendimiento de semillas por planta y el contenido de aceite, entre otras propiedades y características varía dependiendo la variedad ubicada en cada región del planeta. El Instituto

Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP), elabora trabajos de mejoramiento genético con diferentes plantas localizadas en distintas zonas del país. Los genotipos más promisorios alcanzan un rendimiento de hasta 3 toneladas de grano seco a partir del 4to año de producción y el con contenido aproximado de aceite en la semilla es de 53.4 % (Solis Bonilla et al., 2019).

1.8.2 *Ricinus communis*

Ricinus communis es un arbusto perenne que es originario de África tropical (Abisinia, actualmente Etiopía). Se encuentra distribuida actualmente en casi todo el mundo, especialmente en lugares con climas cálidos, se adapta a zonas áridas y puede crecer bajo estrés hídrico. Sus condiciones óptimas de precipitación son de 700 a 1,200 mm anuales y temperaturas de 20 a 26°C (Cornejo & Estrada, 2012). La semilla de esta planta contiene entre 45 y 55 % de aceite, el cual tiene numerosas aplicaciones industriales como la producción de plásticos, fibras sintéticas, tintas, esmaltes, lubricantes, cosmetología, fertilizantes, pesticidas, etc. El rendimiento de semillas por hectárea varía significativamente el genotipo y las condiciones ambientales del cultivo. En México, se han reportado hasta 3.569 ton ha⁻¹ en el Estado de Durango, mientras que, en el Estado de Morelos, INIFAP reporta hasta 3.249 ton ha⁻¹. (González Ávila et al., 2011) En general, los rendimiento en aceite de *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*, son superiores al girasol (35-42 %), *Glycine max* (20 % aproximadamente) (Guo et al., 2017; Perkins, 1995). Como puede observarse en la tabla 5, el aceite de *Ricinus communis* contiene del 80 al 90 % en ácido ricinoleico, lo que hace que su viscosidad sea hasta 7 veces mayor que otros aceites vegetales (Keera et al., 2018).

Tabla 5 Composición promedio de semillas de *Jatropha curcas* y *Ricinus communis*

Ácidos grasos	Forma molecular	<i>Jatropha curcas</i> L. (%)	<i>Ricinus communis</i> (%)
Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	14.2	1.0
Linolénico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-	0.3
Linoléico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	34.2	4.2
Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	43.1	3.0

Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	-	85.9
Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	6.9	1.0

Fuente (H. C. Ong et al., 2017)

1.8.3 Producción de biodiésel con *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*

Los catalizadores heterogéneos usados en transesterificación suelen ser óxidos de metales alcalinotérreos, minerales microporosos como los aluminosilicatos (zeolitas), hidróxidos dobles laminares (hidrotalcitas) y arcillas como la montmorillonita (MMT) (Reyero et al., 2014)

En la tabla 6 y 7 se incluye un listado de catalizadores heterogéneos usando aceite de *jatropha curcas* L. y *Ricinus communis* respectivamente como fuente de triglicéridos. Se incluyen las condiciones de reacción óptimas para cada caso: la relación metanol a aceite, el porcentaje en peso del catalizador, el tiempo de reacción y la temperatura. En general, el óxido de calcio es el compuesto más estudiado para este fin por ser de bajo costo, fácil obtención y producir buen rendimiento. No obstante, la limitación más significativa en este material es su rápida contaminación por quimisorción de CO_2 y H_2O ambiental, que generan carbonatos inactivos y grupos hidroxilos respectivamente. Así mismo, también se presenta la lixiviación del calcio, fenómeno dado por la formación de digliceróxido de calcio mediante la reacción del CaO y el glicerol formado en la transesterificación. (Reyero et al., 2014) Con el fin de reducir estos inconvenientes y aumentar la actividad catalítica, se ha estudiado el uso del CaO con otras fases para mejorar la dispersión y reducir la lixiviación de los sitios activos, así como incrementar el carácter básico (Endalew et al., 2011a; Hashmi et al., 2016; Ismail et al., 2016; Sahu et al., 2017; Sudsakorn et al., 2017; Taufiq-Yap et al., 2014). Se han evaluado, además, compuestos que contienen elementos de poca abundancia y alto costo, como el lantano (Roy et al., 2020; Taufiq-Yap et al., 2014), itrio (Du et al., 2018), estroncio (Sudsakorn et al., 2017), litio (Sahu et al., 2017), molibdeno (Q. Zhang et al., 2018) y circonio (Hari & Yaakob, 2017; Martínez et al., 2018). Estos factores restringen la viabilidad económica y la posibilidad de ser escalables. Es indispensable que un catalizador heterogéneo pueda competir contra la catálisis homogénea en tiempo, costo y rendimiento, por lo que hay una gran cantidad de estudios enfocados en este campo.

Tabla 6 Catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel usando aceite de *Jatropha curcas* L.

Catalizador	Rendimiento (%)	Proporción molar metanol:aceite	Cantidad de catalizador (% p/p)	Temperatura (°C)	Tiempo	Fuente
Mg-Al hidrotalcitas	99	15:1	3	60	3h	(Jabbari & Noroozi Pesyan, 2017)
CaO-Al ₂ O ₃	82.3	5:1	3	60	3h	(Hashmi et al., 2016)
K ₂ CO ₃ /CaO	92	10:1	6	70	3h	(Sahu et al., 2017)
CaO+Fe ₂ (SO ₄) ₃	100	6:1	5	60	3h	(Endalew et al., 2011a)
Li-Ca+Fe ₂ (SO ₄) ₃	100	6:1	5	60	3h	(Endalew et al., 2011a)
La ₂ O ₃ -ZnO	30	6:1	5	60	3h	(Endalew et al., 2011a)
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	85.3	9:1	4	140	24	(Chen et al., s/f)
Na ₂ ZrO ₃	93.34	12:1	6	65	3	(Hari & Yaakob, 2017)
SO ₃ -H Carbon	99.13	12:1	7.5	60	1	(Mardhiah, Ong, Masjuki, Lim, & Pang, 2017)
Sr ²⁺ -CaO/MgO	99.6	9:1	5	65	2	(Sudsakorn et al., 2017)
CaMgO/CaZnO	80	15:1	4	65	6	(Taufiq-Yap et al., 2011)
CaO-La ₂ O ₃	86.51	24:1	4	65	6	(Taufiq-Yap et al., 2014)
Ti-Mo	87.8	20:1	3	180	2	(Q. Zhang et al., 2018)

Tabla 7 Catalizadores heterogéneos en la producción de biodiésel usando aceite de *Ricinus communis*

Catalizador	Rendimiento (%)	Proporción molar metanol:aceite	Cantidad de catalizador (% p/p)	Temperatura (°C)	Tiempo	Fuente
ZnO/Ni	95.20	8:1	11	55	1	(Baskar et al., 2018)
La ₂ O ₃ /NaY	84.6	15:1	10	70	50 min	(Du et al., 2018)
K ₂ CO ₃ /La ₂ O ₃	85.3	16:1	2	65	2h 30 min	(Roy et al., 2020)
KOH/zeolita	92.11	15:1	70	55	7h	(Amalia et al., 2019)
CaO obtenido de almejas	96.7	14:1	3	60	2h	(Ismail et al., 2016)
MgO-ZnO/Al ₂ O ₃	95	6:1	5	60	1h	(Navas et al., 2020)
ZnFe ₂ O ₄	91	12:1	14	55	50 min	(Baskar et al., 2018)
Hidrocalumita	51	6.9:1	4.1	60	2h	(Sánchez-Cantú et al., 2013)
Na ₂ ZrO ₃	99.99	15:1	5	65	4h	(Martínez et al., 2018)

A la vez del desarrollo de la catálisis heterogénea, han surgido numerosas alternativas, como procesos no catalíticos, biocatálisis con enzimas, procesos asistidos por ultrasonido, calentamiento por microondas y uso de líquidos iónicos como catalizadores. Los cuales se pueden encontrar en la tabla 8.

Los líquidos iónicos han generado bastante interés dada su alta estabilidad química y térmica, recuperabilidad y reusabilidad, pero son de alto costo (Khiratkar et al., 2018; Luo et al., 2018; Panchal et al., 2019). En cuanto a los procesos no catalíticos, se suelen emplear condiciones supercríticas del metanol, es decir, temperaturas y presiones superiores a 239.2°C y 8.09MPa. Para este método, se requieren reactores especializados con alto consumo energético (Román-Figueroa et al., 2016; Salar-García et al., 2016; Torrentes-Espinoza et al., 2017). El uso de biocatalizadores como enzimas lipasas, hace que la transesterificación se realice en condiciones suaves (35-45°C) y pueden separarse y reutilizarse en ciclos posteriores, pero los tiempos suelen ser largos, el rendimiento depende del tipo de enzima utilizada y suelen tener alto costo (Adewale et al., 2016; Andrade et al., 2017). El calentamiento por microondas suele ser bastante eficiente y las reacciones se dan en pocos minutos (3-5 minutos), con la desventaja de ser un proceso costoso y no escalable hasta ahora. Por último, la cavitación ultrasónica reduce los tiempos de reacción al favorecer la homogenización del medio y al dispersar mejor el catalizador. (Abbaszaadeh et al., 2012; Demirbas, 2008)

Tabla 8 Otros métodos empleados en transesterificación

Método de transesterificación	Aceite	Rendimiento (%)	Relación molar metanol:aceite	Tiempo	Temperatura (°C)	Especificaciones	Fuente
Catálisis por líquidos iónicos	<i>Ricinus communis</i>	96	12:1	14h	40	Catalizador: 5 % mol (BBAIL)	(Khiratkar et al., 2018)
	<i>Jatropha curcas L.</i>	84.6	9:1	3h	140	Catalizador: 0.2 mol [HSO ₃ -bCPL][HSO ₄]	(Luo et al., 2018)
Condiciones supercríticas	<i>Ricinus communis</i>	96.34	50:1	5 min	265.28	Presión: 6.8 MPa	(Torrentes-Espinoza et al., 2017)
		96.5	43:1	1h 30 min	300	Presión: 21 MPa	(Román-Figueroa et al., 2016)
	<i>Jatropha curcas L.</i>	99.5	42:1	1h 30 min	325	Presión: 20 MPa	(Salar-García et al., 2016)
Catálisis enzimática	<i>Ricinus communis</i>	94	6:1	8h	35	Catalizador: 5 % p/p (lipasa)	(Andrade et al., 2017)
Catálisis enzimática asistida por ultrasonido	<i>Jatropha curcas L.</i>	96.8	6:1	30 min	45	5KHz	(Adewale et al., 2016)
Microondas (800W)	<i>Jatropha curcas L.</i>	94	18:1	5 min	-	Catalizador: 4 % p/p (CaO)	(Buasri & Loryuenyong, 2017)

1.9 Ferrotitanato de sodio

Los compuestos inorgánicos que consisten en titanio, oxígeno y uno o más metales reciben el nombre de titanatos, los cuales han atraído reciente interés dadas sus propiedades funcionales y estructurales para aplicaciones en la industria eléctrica, automotora y para usos médicos. Los titanatos ternarios son más comunes que los cuaternarios debido al enorme rango de composiciones (H. Zhang et al., 2019). Un ejemplo de titanato cuaternario es el NaFeTiO_4 , que se ha empleado como intercambiador iónico para remover metales pesados de aguas contaminadas con níquel (Akieh et al., 2008), como fotocatalizador en la degradación de azul de metileno y rodamina B, así como para favorecer la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua bajo luz visible (Shinde et al., 2020), adicionalmente, se ha estudiado como electrodo de baterías (Hou et al., 2017; Mandal & Thakur, 2018). NaFeTiO_4 es isomorfo de la ferrita de calcio (CaFe_2O_4), su celda unitaria se compone por pares de octaedros de bordes compartidos con ocupación aleatoria de hierro y titanio $[(\text{Fe}/\text{Ti})\text{O}_6]$, produciendo cadenas de tipo rutilo (figura 10). Estas las cadenas se combinan para formar capas o titanatos de tipo túnel. El metal alcalino (sodio) se encuentra entre las capas intermedias o dentro de los túneles para mantener el equilibrio de carga. El NaFeTiO_4 cristaliza en el sistema ortorrómbico con grupo espacial Pnma : $a=9.175$, $b=2.962$, $c=10.741$ (Mueller-Buschbaum & Frerichs, 1993).

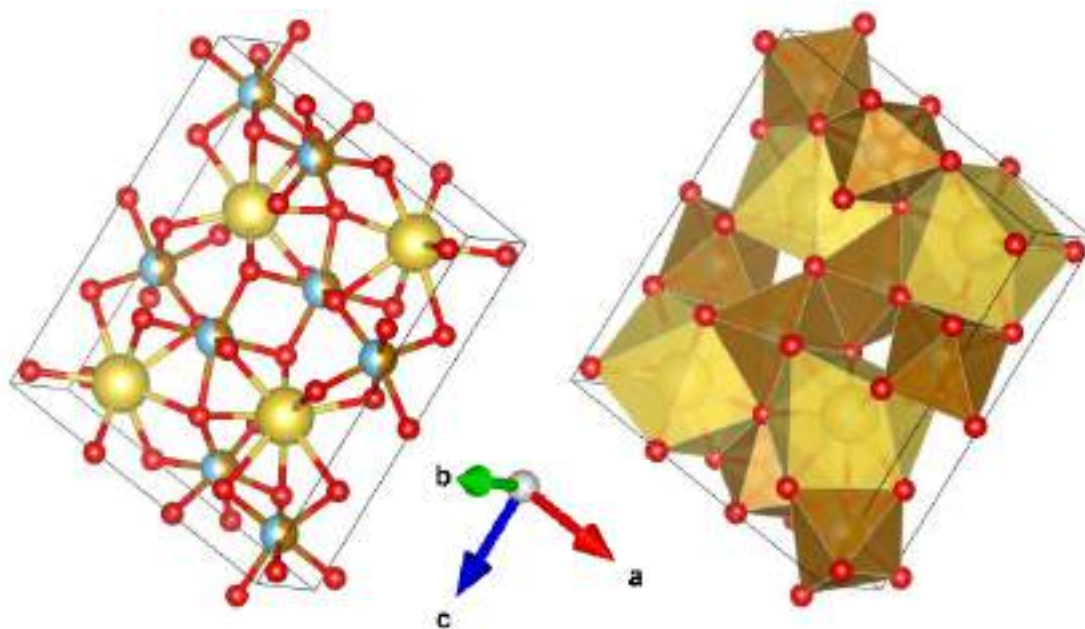


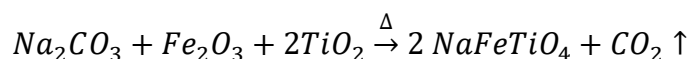
Figura 10 Representación de la estructura del NaFeTiO_4 : Átomos y enlaces (izquierda), poliedro (derecha)

El NaFeTiO_4 puede sintetizarse mediante diferentes técnicas enlistadas en la tabla 9:

Tabla 9 Métodos de síntesis de NaFeTiO_4

Método de síntesis	Precursores	Condiciones	Características	Fuente
Estado sólido (método cerámico)	Oxalato de sodio Fe_2O_3 TiO_2	1000°C 8hrs	-	(Mumme & Reid, 1968)
Estado sólido (método cerámico)	Fe_2O_3 TiO_2 Na_2CO_3	900°C 24 hrs	Tipo aguja 0.04-0.08µm	(Akieh et al., 2008)
		900°C 4hrs	Tipo aguja 20-50µm	(H. Zhang et al., 2019)
		1000°C 18hrs	Tipo barra 0.25-0.30 µm Área BET 4.28m ² g ⁻¹	(Mandal & Thakur, 2018)
		850°C 12 hrs	Tipo barra 1-3 µm Área BET 4 m ² g ⁻¹	(Shinde et al., 2020)
Sol-gel	Ácido cítrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ TiO_2 NaNO_3	80°C 4hrs 500°C 3 hrs 900°C 8hrs	Tipo nano barras Tamaño: 0.03-0.05 µm	(Hou et al., 2017)

En el caso del método de estado sólido, se espera que la reacción ocurra según la siguiente ecuación:



Se espera que la morfología predominante sea tipo barra debido a que ésta es una propiedad inherente de las estructuras de túnel. También se reporta que este material funde a 1180°C y forma compuestos no estequiométricos a partir de 1220°C, los cuales se caracterizan por la fórmula:

$\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ donde $0.90 > x > 0.75$ (ortorrómbicos) y $\text{Na}_x\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{16}$, donde $2 > x > 1.2$ (monoclínicos) (Mumme & Reid, 1968; Shinde et al., 2020). Hasta ahora no se ha reportado el uso del NaFeTiO_4 en la catálisis heterogénea para transesterificación de triglicéridos, pero se espera que posea actividad catalítica dado el isomorfismo con la ferrita de calcio, la cual ya ha sido evaluada por diversos estudios (H. R. Ong et al., 2015; Roli, 2014; Sano et al., 2017; Xue et al., 2014). Adicionalmente, se ha comprobado que distintos tipos de titanatos ternarios (tabla 10) también poseen propiedades catalíticas.

Tabla 10 Titanatos como catalizadores heterogéneos para transesterificación

Catalizador	Aceite	Conversión (%)	Proporción metanol: aceite	Cantidad de catalizador (% p/p)	Temperatura (°C)	Tiempo	Fuente
$\text{Na}_{0.92}\text{K}_{0.23}\text{H}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_7$	<i>Glycine max</i>	96	20:1	3.3	80	1	(Hernández-Hipólito et al., 2015)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	<i>Glycine max</i>	87	20:1	10	80	30 min	(Martínez-Klimov et al., 2019)
$\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$	Cártamo	100	3:1	3	50	1	(González et al., 2015)
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{-K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$	Canola	100	36:1	6	65	2	(Salinas et al., 2016)
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7\text{nH}_2\text{O}$	<i>Glycine max</i>	100	40:1	1	65	8	(Hernández-Hipólito et al., 2014)

1.10 Ferrato de potasio

El ferrato de potasio es un compuesto de hierro hexavalente que se utiliza como agente oxidante fuerte para diversas aplicaciones ambientales, como tratamientos de agua y lodos de plantas de tratamiento, eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, desinfección, coagulación-floculación, entre otros. Este material ha atraído interés por su alto poder oxidante en todo el rango de pH, generando pocos residuos sin descomponerse en residuos peligrosos, sino que se convierte en sales u óxidos de hierro estables. Recientemente, este compuesto se ha utilizado para producir ácidos grasos de cadena corta a partir de lodos activados por residuos.(Ivanenko et al., 2020; Li et al., 2005; V. K. Sharma, 2002; Wei et al., 2015)

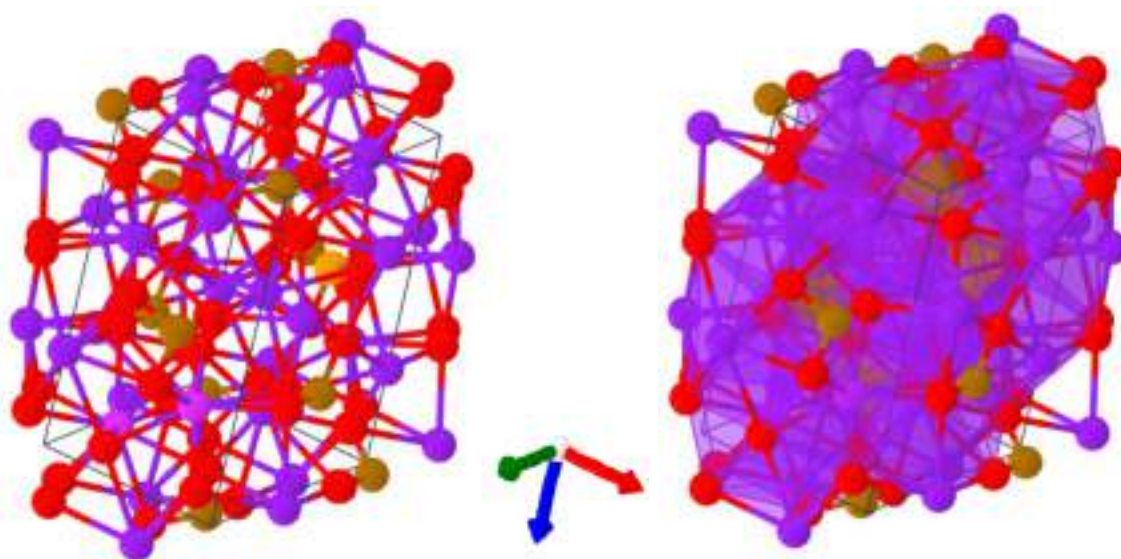


Figura 11 Representación de la estructura del K_2FeO_4 : Átomos y enlaces (izquierda), poliedro (derecha)

El K_2FeO_4 se solubiliza fácilmente en agua, pero no en líquidos orgánicos como el hexano o el tolueno. Oxida alcoholes primarios y secundarios para formar aldehídos y cetonas respectivamente, en pocas horas a diferentes velocidades de reacción. Se han reportado estudios teóricos sobre la oxidación del metanol a formaldehído, sugiriendo mecanismos factibles, en los cuales uno de ellos implica la creación de radical metóxido ($CH_3O\bullet$) antes de la formación del formaldehído [(Green et al., 2018; Rai et al., 2018)]. El radical metóxido puede ser más reactivo que el ión metóxido (CH_3O^-) debido a su inestabilidad, en consecuencia, podría ser más eficiente en atacar los triglicéridos para formar ésteres metílicos. Sin embargo, su desempeño en una reacción de transesterificación con alcoholes y triglicéridos no ha sido analizado desde nuestro punto de vista actual.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1.1 Extracción y caracterización del aceite de *Glycine max.*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*

Previo a la extracción, la semilla fue descascarillada manualmente y triturada para disminuir el tamaño de la partícula. El núcleo de semilla pulverizado y tamizado se colocó en matraces bola de 500mL y se agregó etanol en proporción 1:5 p/v respectivamente. Los matraces fueron colocados en parrillas de agitación magnética en donde se elevó la temperatura a 65°C y se mantuvo la agitación durante 6 horas. Pasado este tiempo, la mezcla se filtró al vacío con embudo Buchner y papel Whatman (Φ 125mm). El filtrado se colocó en rotavapor para separar el etanol y recuperarlo para reutilizarlo en extracciones subsecuentes. El aceite remanente fue filtrado con embudo de vidrio y papel con la finalidad de remover partículas finas. El proceso de extracción se realizó varias veces consecutivas hasta obtener un volumen de 500mL, lo suficiente para efectuar tanto la caracterización del aceite como los experimentos de transesterificación posteriores. El resultado es un aceite amarillo claro translúcido.

2.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

El espectro de infrarrojo es formado por la absorción de radiación electromagnética a frecuencias relacionadas a la vibración de ciertos enlaces químicos.

El espectro de infrarrojo se compone del rango de longitud de onda en cm^{-1} en el eje de las abscisas y los valores de la intensidad de absorción o transmisión en el eje de las ordenadas. Las bandas o picos representan vibraciones específicas asociadas a grupos funcionales en moléculas, lo cual es útil para identificar compuestos en específico (Coates, 2006). Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier en un intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} para obtener el espectro de infrarrojo del compuesto. Al finalizar cada extracción se aceite, se tomaron alícuotas y se obtuvo el espectro de infrarrojo para constatar que todo el solvente haya sido evaporado y para descartar contaminación o degradación del aceite.



Figura 12 Espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier

2.1.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico del aceite se efectuó con un equipo Perkin Elmer 4000 de 30 a 800°C utilizando una rampa de calentamiento de 10°/ min en dos etapas: la primera etapa (pirólisis) ocurre de 30 a 600 °C en presencia de nitrógeno con un flujo de 20microlitos por segundo. La segunda etapa (oxidación) abarca de los 600 a 800°C en presencia de aire con un flujo de 50 microlitros por segundo. Esto con el fin de poder determinar el contenido de cenizas en el proceso de oxidación.



Figura 13 Analizador termogravimétrico

2.1.4 Propiedades fisicoquímicas del aceite: Número ácido, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa

Número ácido

El número de acidez y el porcentaje de ácidos grasos libres se lleva a cabo mediante titulación con NaOH según el procedimiento de la norma mexicana NMX-F-101-SCFI-2012 y expresando los resultados de la siguiente manera:

$$\text{Ácidos grasos libres como oleico, en \%} = \frac{VxNx\ 28,2}{pm}$$

Donde:

- N indica normalidad de la solución de hidróxido de sodio;
- V es el volumen de solución de NaOH gastado en la titulación de la muestra (mL)
- Pm es la masa de la muestra (g)

Para convertir este valor a número ácido, se multiplica por 1.99

Densidad/viscosidad

La densidad y viscosidad se determinaron con un densímetro/viscosímetro Anton Paar SVM 3001. La medición de estos parámetros cumple con los estándares ASTM D7042 (viscosidad cinemática), ASTM D7042 (viscosidad dinámica) y ASTM D2270 (índice de viscosidad).



Figura 14 Densímetro/viscosímetro

Estabilidad oxidativa

La estabilidad oxidativa se determinó en un equipo RapidOxy 100 de Anton-Paar, en donde se introduce la muestra en una cámara sellada, se inyecta oxígeno hasta una presión de 700 kPa y se aumenta la temperatura hasta 110°C. El consumo del oxígeno se refleja en una reducción de la presión de la cámara hasta el punto de ruptura (caída de presión de 10 %). El resultado se reporta como el tiempo desde el inicio de la prueba hasta el punto de ruptura. Este equipo cumple con los métodos estándar ASTM D7525 y ASTM D7545.



Figura 15 Controlador de estabilidad oxidativa

2.1.5 Cromatografía de gases

Se utilizó el equipo de cromatografía de gases Clarus 580 de la marca Perkin Elmer provisto con detector de ionización de llama para identificar el perfil de ácidos grasos por triplicado. Los ésteres metílicos fueron producidos mediante una reacción de transesterificación básica homogénea con las siguientes condiciones: proporción molar metanol: aceite de 6:1, catalizador (NaOH) 0.75 % p/p, 60 °C de temperatura durante 1h. La mezcla de reacción fue centrifugada para separar el glicerol y los ésteres metílicos, se evaporó el metanol en exceso y obtuvo el espectro de infrarrojo. El rendimiento se obtuvo mediante una curva de calibración en el software Spectrum Quant.



Figura 16 Cromatógrafo de gases

Los ésteres metílicos fueron diluidos 1:10000 con hexano grado HPLC. La columna capilar utilizada fue Elite-5 de Perkin Elmer. Las condiciones del equipo fueron las siguientes: la temperatura del horno fue de 100°C durante 3 minutos y se elevó con una rampa de 20°C min⁻¹ a 280°C donde se sostuvo por 8min, el inyector y el detector se llevaron a una temperatura de 260 °C y se usó nitrógeno a 30psi como gas acarreador. Las lecturas se efectuaron por triplicado y la cuantificación se efectuó por interpolación usando una curva de calibración de cada analito.

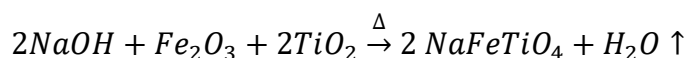
2.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón

La resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN) se realizó en un espectrómetro Anasazi Eft-60 de 60 MHz para confirmar el rendimiento del aceite vegetal en ésteres metílicos. Se disolvieron 100 µL de cada muestra en 500 µL de cloroformo deuterado (CDCl₃) y se colocaron en tubos Wilmad® NMR de 5 mm de diámetro. El análisis se efectuó a 25 °C utilizando un ancho espectral de 1000 Hz, un tiempo de adquisición de 8,19 s, un retardo de relajación de 3 s y 325 barridos.

2.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores

2.2.1 Síntesis de NaFeTiO₄

Para sintetizar el producto deseado, se eligió el método cerámico ya que es un proceso relativamente sencillo, fácilmente escalable y reproducible que consiste en la mezcla y molienda de reactivos sólidos, los cuales son sometidos a altas temperaturas para permitir la formación de nuevos compuestos. Diversos autores señalan que la síntesis por estado sólido del NaFeTiO₄ ocurre entre 850 y 1000 °C cuando se utiliza Na₂CO₃ como fuente de sodio. En el presente estudio se optó por utilizar NaOH en lugar de Na₂CO₃ debido a sus puntos de fusión, los cuales 318°C y 850°C respectivamente. Lo que implicaría la posible reducción de la temperatura de formación del NaFeTiO₄ y, a su vez, la emisión de vapor de agua en vez de dióxido de carbono, haciendo la síntesis más amigable con el ambiente. La reacción de síntesis se ejemplifica en la siguiente ecuación:



Con el fin de encontrar la temperatura de formación del compuesto de interés. Se colocaron óxido de hierro III (Fe_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2) e hidróxido de sodio (NaOH), en proporciones estequiométricas en un mortero de porcelana con pistilo y se mezclaron manualmente durante 15 minutos, adicionando acetona por goteo para mejorar la incorporación de los compuestos. Cabe señalar que se adicionó 15 % de sodio en exceso debido a su sublimación a altas temperaturas. Una pequeña cantidad de la mezcla fue sometido a un análisis termogravimétrico para optimizar la temperatura para las condiciones de síntesis. Una térmica PerkinElmer STA 6000. El analizador se usó para calentar la muestra en el rango de temperatura de 30 a 950 C, a una velocidad de barrido de 5 C min⁻¹ en la atmósfera del aire. Una vez analizados los resultados, la mezcla se transfirió a un crisol cerámico y se coloca dentro de una mufla Thermo Scientific. La temperatura se aumentó de 30 a 300 °C con una rampa de 2 °C min⁻¹, y manteniéndolo durante 3 h, y luego, elevado a 600 C durante 6 h a 5 C min⁻¹ en atmósfera de aire. Una vez identificada la temperatura de formación del NaFeTiO_4 , la mezcla de reacción se colocó en crisoles cerámicos dentro de una mufla calentando 5 °C min⁻¹ durante 6h.

2.2.2 Síntesis del K_2FeO_4

El ferrato de potasio se sintetiza mediante el método desarrollado por (Wei et al., 2015) el cual consiste en oxidación química de hierro trivalente utilizando hipoclorito de sodio como agente oxidante (figura 17). Inicialmente se colocó hipoclorito de sodio comercial en un baño de hielo para bajar la temperatura de 4 a 8 °C. Posteriormente se adicionó hidróxido de potasio para efectuar el intercambio catiónico para formar hipoclorito de potasio (KClO). Manteniendo la temperatura entre 4 y 8 °C, la solución de hipoclorito de potasio se filtró para remover impurezas precipitadas. Se adicionó lentamente nitrato de hierro noahidratado para comenzar la oxidación del hierro III a hierro VI. Se mantiene la mezcla bajo agitación magnética por 4 horas, en las cuales, la solución pasará de un color ocre amarillento a un color violeta oscuro. Este color es característico del ion ferrato (FeO_4^{2-}). Posteriormente la solución se filtró al vacío y sólido recuperado se secó a 60°C por 4 horas. Una vez seco, el sólido se pulverizó en un mortero de ágata y se lavó con etanol para remover impurezas.

Finalmente, el producto se vuelve a secar para remover el etanol. El ferrato de potasio sintetizado se caracterizó por DRX para confirmar la obtención del compuesto deseado, así como detectar la

presencia de impurezas. Sin embargo, ante las dificultades en la metodología para la síntesis del ferrato de potasio, se optó por adquirirlo comercialmente de la empresa Jinan Huijinchuan Chemical Industry Co ($\geq 95\%$ de pureza).

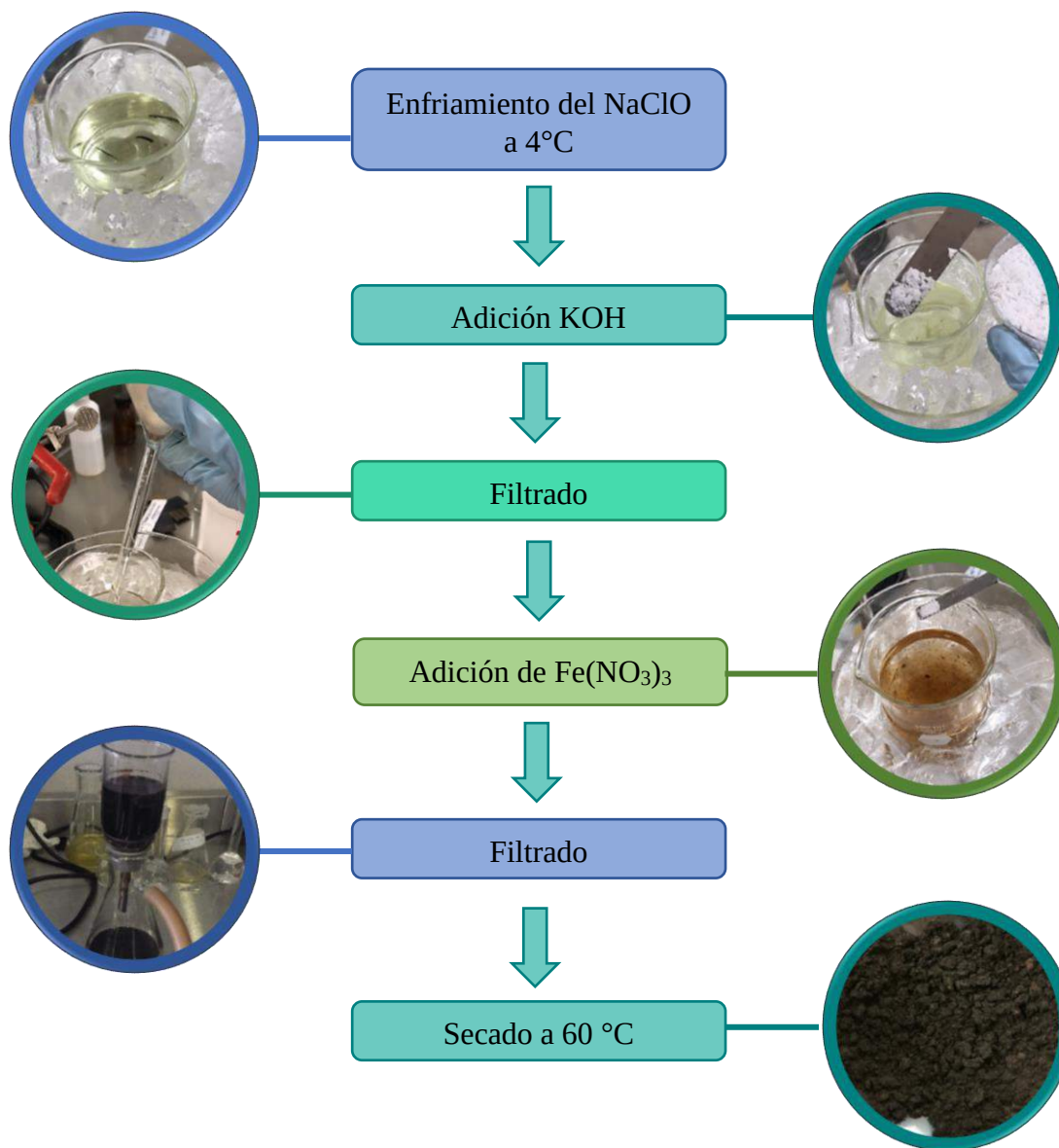


Figura 17 Síntesis del K_2FeO_4

Se realizaron las siguientes técnicas de caracterización antes y después de las reacciones de transesterificación para verificar si el catalizador sufrió modificaciones o descomposición a otros productos:

2.2.3 Difracción de rayos x

Esta técnica facilita la identificación de fases cristalinas que consiste en hacer incidir un haz de rayos x de una determinada longitud de onda en el material, los cuales son dispersados por el arreglo periódico ordenado del cristal, produciendo un patrón que brinda información sobre la disposición atómica dentro del cristal (Speakman, s/f). El servicio de difracción de rayos x fue brindado por el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) usando un difractómetro de rayos X Rigaku miniflex 600 con radiación Cu-K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en el ángulo de Bragg-Brentano de $15 < 2\theta < 70^\circ$ con un barrido de 0.02° . Posteriormente se utilizó el software Highscore X'pert para identificar los compuestos presentes en la muestra.



Figura 18 Difractómetro de rayos x

2.2.4 Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva.

Dado que el NaFeTiO₄ y el K₂FeO₄ presentan magnetismo débil, previo a colocarlos en el microscopio electrónico de barrido, se suspendió una pequeña fracción en isopropanol y se colocó en un baño ultrasónico por 15 minutos. Se colocó una pequeña alícuota en el portaobjetos y se recubrió con partículas de oro. Este pretratamiento se da con el fin de evitar que el compuesto sea atraído por las bobinas del microscopio y sufra algún daño. El servicio de microscopia electrónica de barrido fue brindado por el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN), empleando un equipo Quanta 3D FEG marca FEI, y magnificaciones de 5,000x, 10,000x y 25,000x.



Figura 19 Microscopio electrónico de barrido

2.2.5 Espectroscopía Ultravioleta visible

El ferrato de potasio se disuelve rápidamente en agua y los iones de ferrato (FeO_4^{2-}) producen un color púrpura oscuro característico, por lo que se registró el espectro UV-Vis de una solución de K_2FeO_4 0.001 M utilizando un espectrofotómetro Hach DR 5000 en el rango de 300 a 900 nm.



Figura 20 Espectrofotómetro Hach DR 5000

2.3 Reacciones de transesterificación utilizando NaFeTiO_4 como catalizador

2.3.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción.

Para los experimentos utilizando NaFeTiO_4 como catalizador, se empleó el diseño experimental de Box-Behnken para realizar la optimización de tres variables en la reacción de transesterificación, las cuales se enuncian a continuación junto con los límites inferior y superior establecidos:

- Proporción molar metanol: aceite, 6:1-16:1
- Porcentaje en peso del catalizador, 0.15-15 % p/p
- Velocidad de agitación, 125-700 RPM

En el caso del NaFeTiO_4 , se presentaron limitaciones asociadas al escalamiento de la síntesis, por lo cual, sólo se utilizó en un diseño experimental utilizando aceite de *Jatropha curcas L.*

Se eligió el diseño de Box-Behnken debido a que requiere tres niveles de cada factor y sus combinaciones están en los puntos medios de los bordes del espacio del proceso y en el centro, por lo que se puede reducir considerablemente la cantidad de experimentos a diferencia de un diseño factorial. El intervalo de agitación (125-700 RPM) se seleccionó de acuerdo con los valores controlables en la parrilla de agitación magnética que generarían una mezcla eficiente. El límite inferior de la proporción molar de metanol a aceite (6:1) se fijó al doble de lo querido estequiométricamente para trasladar el equilibrio hacia la producción de ésteres metílicos, mientras que el límite superior se fijó en 16:1 de forma similar a otros estudios en la literatura, evitando así

las dificultades asociadas al uso de una mayor cantidad de metanol. El tiempo de reacción se fijó en 1 h. El tiempo de reacción se optimizó posteriormente, como se describe en la sección siguiente.

Se introdujeron los factores del diseño experimental en el software de Minitab y se obtuvieron los experimentos enlistados en la tabla 11.

Tabla 11 Diseño experimental Box Behnken

Experimento	Agitación (RPM)	Catalizador NaFeTiO₄ (% p/p)	Catalizador K₂FeO₄ (% p/p)	Metanol: aceite (Proporción molar)
1	412.50	7.575	3.075	11:1
2	412.50	7.575	3.075	11:1
3	700	0.15	0.15	11:1
4	412.50	0.15	0.15	6:1
5	412.50	15	6.00	16:1
6	125	7.575	3.075	16:1
7	700	7.575	3.075	16:1
8	700	15	6.00	11:1
9	700	7.575	3.075	6:1
10	412.50	15	6.00	6:1
11	125	0.15	0.15	11:1
12	125	7.575	3.075	6:1
13	412.50	0.15	0.15	16:1
14	125	15	6.00	11:1
15	412.50	7.575	3.075	11:1

Las reacciones de transesterificación se realizaron en matraces de fondo redondo de 50 mL. Cada matraz se colocó en un agitador magnético con placa caliente y se conectó a un condensador enfriado por agua. Al final de las reacciones, los productos se transfirieron inmediatamente a tubos

de centrifuga y se separaron por centrifugación a 4,500 RPM durante 15 minutos. Los ésteres metílicos, el glicerol crudo y el catalizador se colocaron en diferentes recipientes. El rendimiento de aceite a ésteres metílicos fue la variable de respuesta para la BBD, la cual se determinó por espectroscopía infrarroja utilizando una curva de calibración que correlaciona la transmitancia de la banda del éster metílico a 1435 cm^{-1} . Para este fin se empleó un espectrómetro Frontier FT-IR de Perkin Elmer en la región de 4000 a 400 cm^{-1} . El software empleado fue Spectrum Quant Quantitative Analysis (Perkin Elmer).

2.3.2 Evaluación del tiempo de reacción

Posterior a los experimentos realizados en el apartado 2.3.1 se obtuvieron las condiciones óptimas de reacción para cada tipo de aceite utilizado (*Glycine max*, *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis*) y para cada catalizador. Con estas condiciones óptimas se procedió a efectuar reacciones de transesterificación simultáneas, las cuales fueron muestreadas y analizadas por FT-IR a 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 minutos utilizando NaFeTiO_4 como catalizador para determinar el avance de la reacción (en porcentaje de rendimiento) en el tiempo.

2.3.3 Pruebas de ciclado del catalizador

Debido a que se observaron cambios y descomposición en el K_2FeO_4 después de la primera reacción de transesterificación, sólo se realizó la prueba de ciclado del catalizador con el NaFeTiO_4 . Esto se llevó a cabo mediante reacciones de transesterificación utilizando las condiciones optimizadas para el aceite de *Jatropha curcas L.* obtenidas en el apartado 2.3.1 durante el tiempo de máxima conversión definido en el apartado 2.3.2. Concluida la reacción, se procedió a separar las fases por centrifugación y se trató de recuperar la mayor cantidad posible del catalizador, el cual fue reintroducido a los matraces de reacción y se sometió a 5 ciclos de reacción consecutivos. Se determinó el porcentaje de rendimiento por FT-IR.

2.4 Reacciones de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador

2.4.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción.

Para los experimentos utilizando K_2FeO_4 si se pudo evaluar la actividad catalítica del compuesto tanto con el aceite comercial de *Glycine max*, como con los aceites de *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis* en sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente (25 °C $\pm$ 3) debido a que, al adquirirlo comercialmente, la cantidad de catalizador fue suficiente.

se emplearon los siguientes intervalos de las variables independientes:

- Proporción molar metanol: aceite, 6:1-16:1
- Porcentaje en peso del catalizador, 0.15- 6 % p/p
- Velocidad de agitación, 125-700 RPM

Antes de seleccionar los intervalos de los factores, se llevaron a cabo pruebas preliminares para determinar la cantidad mínima de catalizador donde se podía observar rendimiento (0.15 % en peso). Para el caso del K_2FeO_4 , se notó que una cantidad superior al 6 % p/p redujo el rendimiento debido a la ruptura de los ésteres metílicos y la producción de jabón. El tiempo de reacción se fijó en 1 h, y se evaluaron dos sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente (25 °C $\pm$ 3).

2.4.2 Evaluación del tiempo de reacción.

Las reacciones utilizando K_2FeO_4 como catalizador fueron muestreadas a 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos en los sistemas a 65 °C y a temperatura ambiente. Los productos de reacción se separaron inmediatamente por centrifugación y se caracterizaron por FT-IR, como se describe en la sección anterior.

2.5 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos de *Glycine max*, *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis* producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador

La espectroscopía de infrarrojo fue técnica de caracterización la seleccionada para analizar todos los productos de transesterificación debido a su sencillez, rapidez y a la mínima cantidad de

muestra requerida. Los productos de las reacciones a condiciones óptimas determinadas a partir del diseño de Box Behnken fueron, además, caracterizados mediante el resto las técnicas descritas en este apartado, esto con el fin de reducir tiempo, recursos y costos asociados.

2.5.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

Como se ha mencionado previamente, se ha utilizado la espectroscopía de infrarrojo para la caracterización de los productos de reacción, en este caso, el biodiésel, al ser separado del glicerol y el catalizador, se secó a 70°C por 3h para evitar ruido en el espectro y en la cuantificación a causa de metanol remanente. La glicerina cruda también es secada y su espectro de infrarrojo es comparado con glicerol grado reactivo para identificar las impurezas presentes, ya sea ésteres metílicos o carboxilatos (en caso de presentarse el fenómeno de saponificación).

2.5.2 Resonancia magnética nuclear de protón

Las pruebas de resonancia magnética se llevaron a cabo en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnología (CNMN) mediante un equipo Bruker Advance III 750 MHz usando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente.

2.5.3 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos: Número ácido, Densidad, viscosidad, estabilidad oxidativa, punto de nube, punto de taponamiento en frío, punto de ignición y poder calorífico.

Se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos producidos utilizando K_2FeO_4 como catalizador y las condiciones optimizadas para cada tipo de aceite y para cada sistema de reacción tanto a 65 °C como a temperatura ambiente como se enlista a continuación. Los resultados se contrastaron con la norma ASTM D6751 que establece las especificaciones estándar para verificar la calidad del biodiésel producido (B100).

Número ácido

El número ácido se determinó como se describe en la sección 2.1.4.

Densidad y viscosidad

La densidad y viscosidad se determinaron con un densímetro/viscosímetro Anton Paar SVM 3001 como se describe en la sección 2.2.3.

Estabilidad oxidativa

El método Rancimat es una prueba de estabilidad oxidativa acelerada y el análisis de este parámetro para biodiésel es el mismo que se describe en la sección 2.2.4.

Punto de nube y punto de escurrimiento

Se utilizó un equipo Callisto 100 de Anton Paar para determinar las temperaturas a las que el biodiésel forma ceras (punto de nube) y a la que el combustible fluye (punto de escurrimiento en frío). Para la primera prueba, se llena el contenedor del equipo con 40mL de biodiésel el cual se introduce en un compartimiento o chaqueta de enfriamiento, se va reduciendo la temperatura gradualmente y se verifica la formación de ceras. Para el punto de escurrimiento, se efectúa la medición de la temperatura más baja a la cual el combustible puede fluir.



Figura 21 Equipo para determinación de punto de nube y punto de taponamiento en frío

Punto de ignición

El equipo de flash-point utilizado fue un Perkin-Martens PMA-5 Petrotest con método de copa cerrada, que determina la temperatura más baja a la cual los compuestos volátiles se encienden. Se colocan 75mL de muestra, la cual se va calentando hasta que los vapores se encienden debido a una fuente de ignición. Esta prueba se hace por duplicado.



Figura 22 Equipo de flash point

2.4.5 Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de energía(kJ) producida por la oxidación completa de 1kg de combustible. Para determinar este parámetro se utilizó un calorímetro Parr 6200, en donde se produce la combustión de la muestra (0.7-1.2g) en atmósfera de oxígeno. El calor liberado es absorbido por una chaqueta de agua que rodea al reactor.



Figura 23 Calorímetro

2.5.6 Cromatografía iónica

Se realizó la técnica de cromatografía iónica para cuantificar la cantidad de potasio en los FAMEs. Las muestras se extrajeron con ácido nítrico (2 mM), se dializaron y luego se inyectaron en un Metrohm 930 compact ic flex. La columna utilizada fue una Metrosep C4 - 150/4.0. El eluyente (2 mmol L⁻¹ HNO₃ con 10 % de acetona) se inyectó a 0.9 mL min⁻¹; se conservó la temperatura de la columna en 30 °C y se inyectó un volumen de muestra de 10 µL. La cuantificación se realizó a través de una curva de calibración utilizando una solución estándar de cationes certificada Sigma-Aldrich (10 mg kg⁻¹).



Figura 24 Cromatógrafo iónico

2.6 Caracterización del catalizador gastado

Los catalizadores gastados y recuperados de las reacciones de transesterificación a 65 °C y a temperatura ambiente fueron separados de los productos mediante centrifugación a 5000 RPM por 10 minutos y se lavaron varias veces con metanol y etanol para eliminar las impurezas orgánicas, se secaron a 70 °C durante 3 h y se caracterizaron por DRX y MEB-EDX como se describe en la sección 2.2 para verificar la descomposición del compuesto inicial. Este proceso fue únicamente realizado con el K₂FeO₄ gastado.

2.7 Propuesta de mecanismo de reacción

Se conoce dos mecanismos heterogéneos de transesterificación: Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinshelwood (LH). El mecanismo de sitio único ER consiste en la adsorción de una de las especies sobre la superficie catalítica y su reacción con el otro reactivo en el medio, mientras que, en el mecanismo LH de sitio dual, la reacción ocurre cuando ambos reactivos (metanol y triglicéridos) se adsorben en las fases activas del catalizador, seguido de la desorción del producto (Endalew et al., 2011b). A partir de esto, se determinó que el NaFeTiO₄ puede interactuar con los mecanismos antes mencionados, sin embargo, el K₂FeO₄ al fungir como pseudo catalizador y su posible actividad para generar radicales metóxido, se optó por proponer un mecanismo a partir de estos supuestos. Se llevó a cabo una revisión exhaustiva de bibliografía para fundamentar el mecanismo y se realizaron los esquemas de reacción en el software Marvin Sketch.

2.8 Caracterización de la glicerina cruda

La glicerina cruda resultante de las reacciones de transesterificación utilizando las condiciones optimizadas para cada tipo de aceite y cada catalizador (NaFeTiO_4 y K_2FeO_4) fueron separadas de los ésteres metílicos y del catalizador mediante centrifugación a 5000 RPM por 10 minutos. Posterior a esto, se colocaron las muestras de glicerina cruda en una estufa a 70 °C durante 3 h para remover el metanol remanente. Se caracterizaron las muestras de glicerina cruda mediante espectroscopía de infrarrojo y se compararon los espectros contra un glicerol comercial grado reactivo para poder identificar la presencia de residuos o contaminantes como carboxilatos de sodio o potasio, triglicéridos no reaccionados o ésteres metílicos remanentes.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Extracción y caracterización del aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*

3.1.1 Extracción sólido-líquido

Los pasos del proceso de extracción se pueden observar en la figura 25:

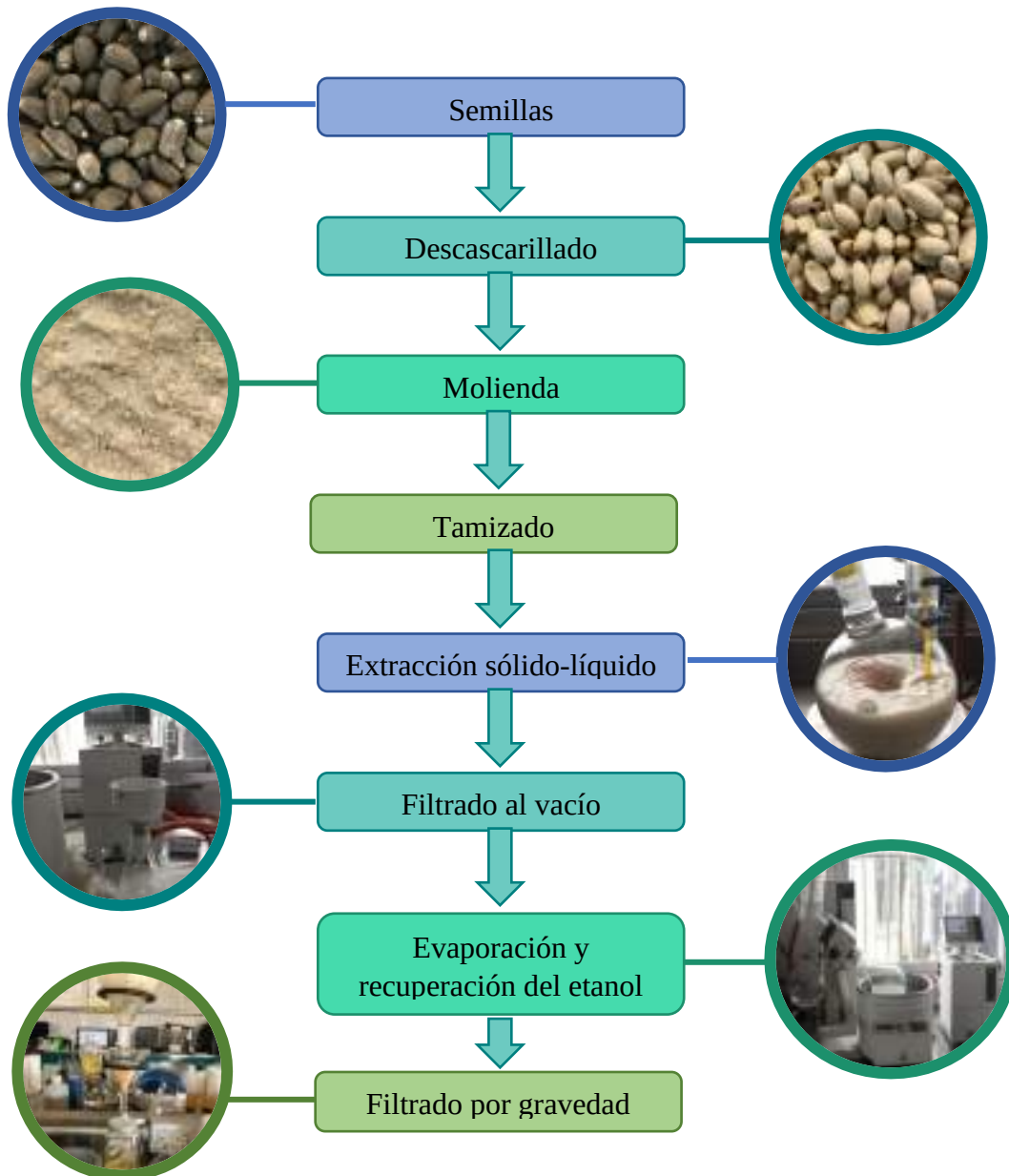


Figura 25 Proceso de extracción de aceite de *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

El espectro de infrarrojo del aceite de *Jatropha curcas* L., así como de la semilla pulverizada antes y después de extraer el aceite pueden verse en la figura 26. En el núcleo de semilla se pueden encontrar las bandas características de a) carbohidratos (3306), b) proteínas (enlace peptídico 1644 y 1542) y c) lípidos (3009, 2927, 2858, 1746, 1463 y 1163). Los grupos funcionales o enlaces asociados a estas bandas pueden consultarse en la tabla 12.

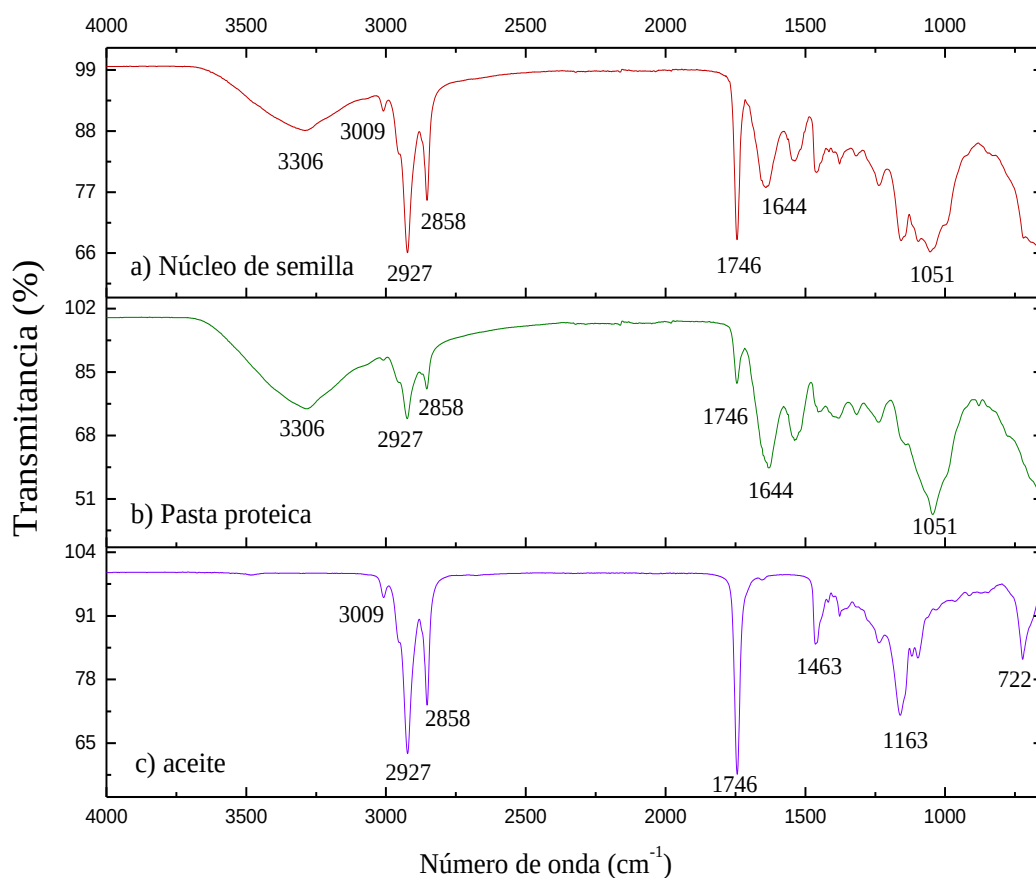


Figura 26 Espectros de infrarrojo del núcleo de semilla, pasta proteica y aceite de *Jatropha curcas* L.

En la pasta proteica se pueden identificar carbohidratos y proteínas, pero los picos asociados a los lípidos se han reducido debido a la extracción.

Tabla 12 Bandas identificadas en los espectros de infrarrojo de la semilla de *Jatopha curcas* L. antes y después de la extracción de aceite.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Grupo funcional
3300	Vibración de tensión	O-H
3009	Vibración de tensión	C=C
2927, 2855	Vibración de tensión (simétrica y asimétrica)	C-H
1746	Vibración de tensión	C=O
1644	Tensión (C=O, C-N) y flexión (N-H)	C=O, C-N, N-H
1542	Tensión (C-N) y flexión (N-H)	C-N, N-H
1463	Flexión (tijereteo en plano)	C-H (CH ₂)
1163	Vibración de flexión	-C-O
1051	Tensión	C-O
722	Torsión fuera del plano	cis-CH=CH-

Fuente:(Setyaningrum et al., 2013; B. R. Singh, 1999)

3.1.3 Análisis termogravimétrico

El termograma del aceite de *Jatopha curcas* L. se muestra en la figura 27. Se ha reportado que en atmósfera de nitrógeno sólo hay una etapa de pérdida de masa. La pirólisis de materiales orgánicos es un proceso irreversible de craqueo endotérmico con rotura de las cadenas alifáticas y la emisión de compuestos volátiles en condiciones anaeróbicas. La descomposición térmica puede originar la deshidratación, descarboxilación, hidrólisis de enlaces éster, aromatización, deshidrogenación. Estas reacciones de descomposición de los diferentes constituyentes pueden tener la misma tasa de reacción, lo que se vería reflejado en una sola etapa de pérdida de masa. (Q. Zhang et al., 2014). Mediante el análisis de la primera derivada, se define la temperatura de descomposición en 310°C.

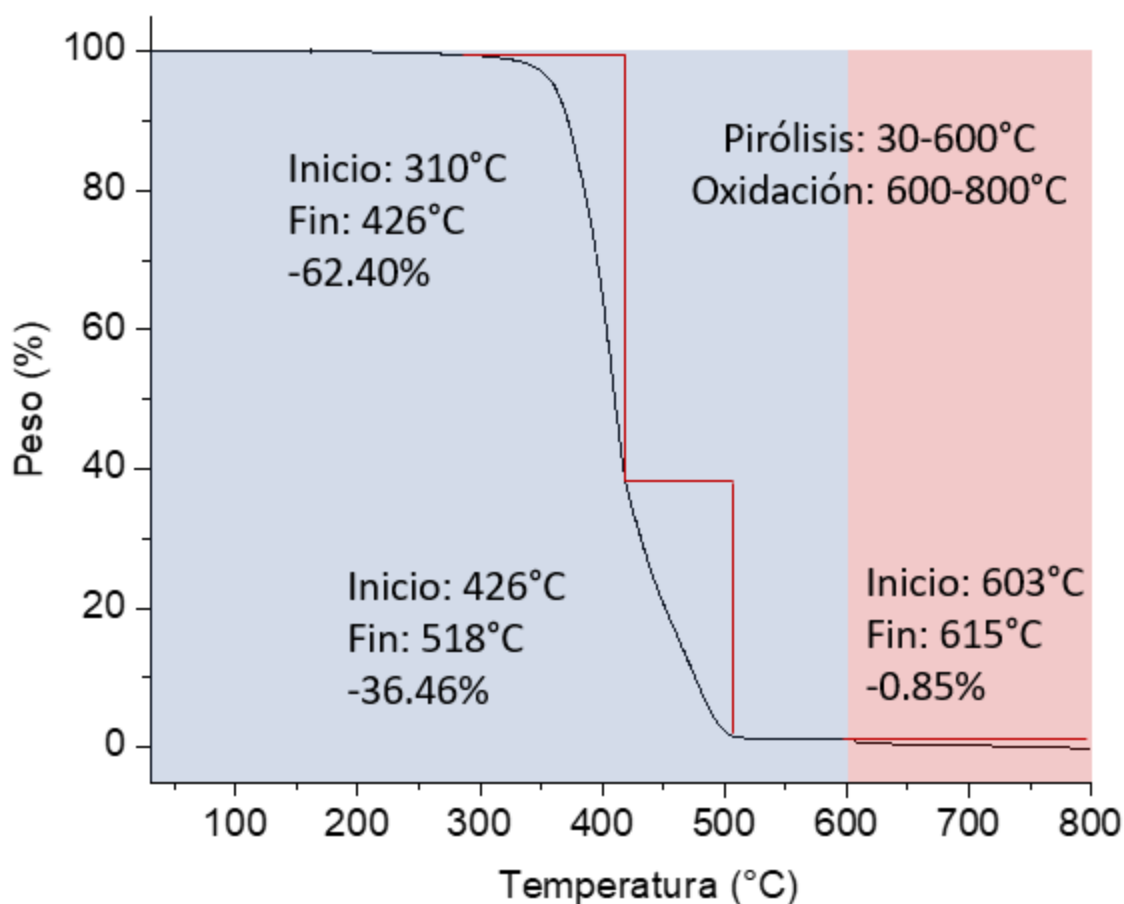


Figura 27 Termograma del aceite de *Jatropha curcas* L.

3.1.4 Propiedades del aceite: Número ácido, densidad, viscosidad y estabilidad oxidativa.

La tabla 13 incluye la caracterización del aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*. El índice de acidez se usa para determinar la cantidad de ácidos grasos libres (FFA) en el aceite y se define como la cantidad de hidróxido de sodio o potasio (en mg) necesarios para neutralizar 1 g. de muestras. El número ácido fue de 0.0447, 2.7498 y 0.191 mg KOH g⁻¹ para los aceites de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L., y *Ricinus communis* respectivamente. Como se puede observar en esta tabla, la viscosidad del aceite de *Jatropha curcas* L. es mayor que la de *Glycine max*. Este parámetro crece con el largo de las cadenas de los ácidos grasos y disminuye con la disminución del grado de saturación (Hellier et al., 2015), lo que probablemente sugiere una mayor cantidad de ácidos grasos saturados como el ácido palmítico en el aceite de *Jatropha curcas* L.. En cuanto al aceite de *Ricinus communis*, su componente mayoritario es el ácido ricinoleico, en su

estructura contiene un grupo OH en el carbono 12 de la cadena. Este grupo hidroxilo produce algunas características como alta polaridad y mejor solubilidad en alcoholes. Además, provoca una mayor viscosidad en comparación con otros aceites vegetales debido a interacciones por puentes de hidrógeno.

Tabla 13 Caracterización del aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*

Propiedad	<i>Glycine max</i>	<i>Jatropha curcas</i> L.	<i>Ricinus communis</i>
Porcentaje de ácidos grasos libres como ácido oleico (% p/p)	0.023	1.3818	0.096
Número ácido (mg KOH g ⁻¹)	0.447	2.7498	0.191
Estabilidad oxidativa (horas RANCIMAT)	5.05 h	13.67 h	29.07
Viscosidad cinemática 40°C (mm ² /s)	30.788	37.581	247.33
Densidad (g/cm ³)	0.9054	0.9060	0.9453

Asimismo, la mayor estabilidad oxidativa del aceite de ricino también se atribuye al grupo OH (Du et al., 2019; Lu et al., 2015; Mubofu, 2016; Patel et al., 2016). En este sentido, también se ha descrito que la cantidad de ácidos grasos saturados mejora la estabilidad a la oxidación de los aceites vegetales. Además, los componentes no saponificables, como los tocoferoles o los compuestos fenólicos, también podrían afectar significativamente la estabilidad oxidativa. La oxidación de los aceites vegetales provoca el deterioro por la pérdida de su valor nutricional y la formación de compuestos volátiles indeseables (Redondo-Cuevas et al., 2018). Se encontró que la estabilidad oxidativa del aceite de *Jatropha curcas* L. es más alta que la del aceite de *Glycine max* refinado a pesar de que contiene vitamina E, que actúa como antioxidante para prolongar su vida útil. Se requiere una caracterización adicional para atribuir esta propiedad a otros posibles componentes presentes en el aceite de *Jatropha curcas* L. o la composición de ácidos grasos. Las propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales empleados en el presente estudio permiten correlacionar los resultados de la caracterización de los FAMES debido a que éstas dependen de la composición de ácidos grasos, el largo de la cadena hidrocarbonada y el contenido y número de insaturaciones. Esto se discutirá más adelante en la sección 3.5.

3.1.5 Cromatografía de gases

El perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales determina sus propiedades fisicoquímicas. Varios estudios han informado que el ácido palmítico (C16), oleico (C18:1) y linoleico (C18:2) son los componentes principales del aceite de *Glycine max* y *Jatropha curcas L.*, cuyo porcentaje fluctúa según las condiciones ambientales (Medina-Juárez et al., 1998; Niju et al., 2020; Ovando-Medina et al., 2013). El ácido oleico presentó el porcentaje más alto en la muestra analizada, además, es de gran importancia debido a su alta estabilidad oxidativa, proporcionando una mayor calidad al biocombustible y evitando que se degrade. El perfil de ácidos grasos va a determinar muchas de sus propiedades fisicoquímicas, como se muestra en la tabla 13, debido a que éstas dependen del largo de la cadena, el grado de insaturación y de la presencia de grupos funcionales.

Tabla 14 Perfil de ácidos grasos del aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas L.*, y *Ricinus communis*

	Estructura	Aceite de <i>Glycine max</i> (%)	Aceite de <i>Jatropha curcas L.</i> (%)	Aceite de <i>Ricinus communis</i> (%)*
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	71.88	76.64	3.85
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	6.59	3.47	6.04
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	21.53	19.87	1.63
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	-	-	85.6
Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	-	-	1.66

*Tomado de (Klinkaew et al., 2020)

3.1.6 Resonancia magnética nuclear de protón

Los espectros de 1H -RMN del aceite de *Glycine max* (a), aceite de *Jatropha curcas L.* (b), y *Ricinus communis* (c) se muestran en la Figura 28. Los picos ubicados en las regiones de 0.84-0.96 ppm corresponden a los protones del metilo terminal (CH_3) de la cadena hidrocarbonada. Los picos entre 1.28 y 2.33 ppm están asociados a los protones metileno (CH_2) en las cadenas alifáticas y los picos de metileno unido al doble enlace carbono-carbono aparecen en 2.63-2.79 ppm. La señal de glicérido (acoplamiento de protones $CHCH_2$) generalmente aparece en 4.07-4.23 ppm. Mientras que a 5.19-5.44 ppm se puede observar el grupo vinilo ($HC=CH$) de las cadenas insaturadas.

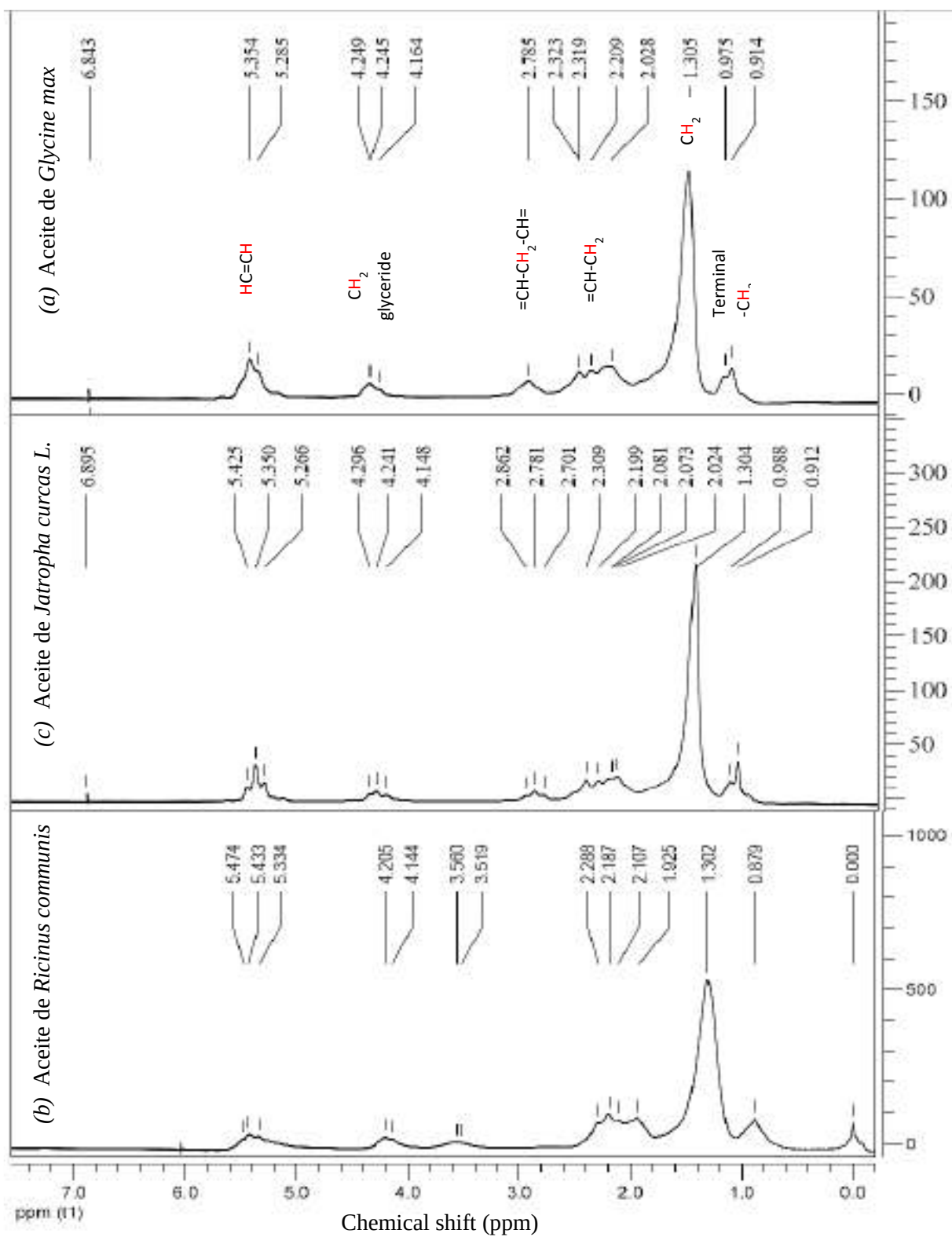


Figura 28 Espectros de ¹H-RMN del aceite de *Glycine max* (a), *Jatropha curcas L.* (b) y *Ricinus comunis* (c)

3.2 Síntesis y caracterización de los catalizadores

3.2.1 Síntesis del K_2FeO_4

La figura 29 muestra el termograma de la mezcla de estado sólido. La pérdida inicial de peso en el intervalo de temperaturas de 30 a 167°C es de aproximadamente 47.80 % debido a la deshidratación de la muestra. El compuesto precursor de hierro es el nitrato de hierro nona hidratado, por lo que la pérdida de agua representa la mayor pérdida de peso. Cuando la temperatura aumenta, la segunda pérdida de peso es de 7.74 % debido a que ocurre la descomposición térmica del nitrato de hierro, que libera ácido nítrico seguido de la formación de oxihidróxidos y posteriormente óxidos de hierro después de una deshidratación completa (Melnikov et al., 2014).

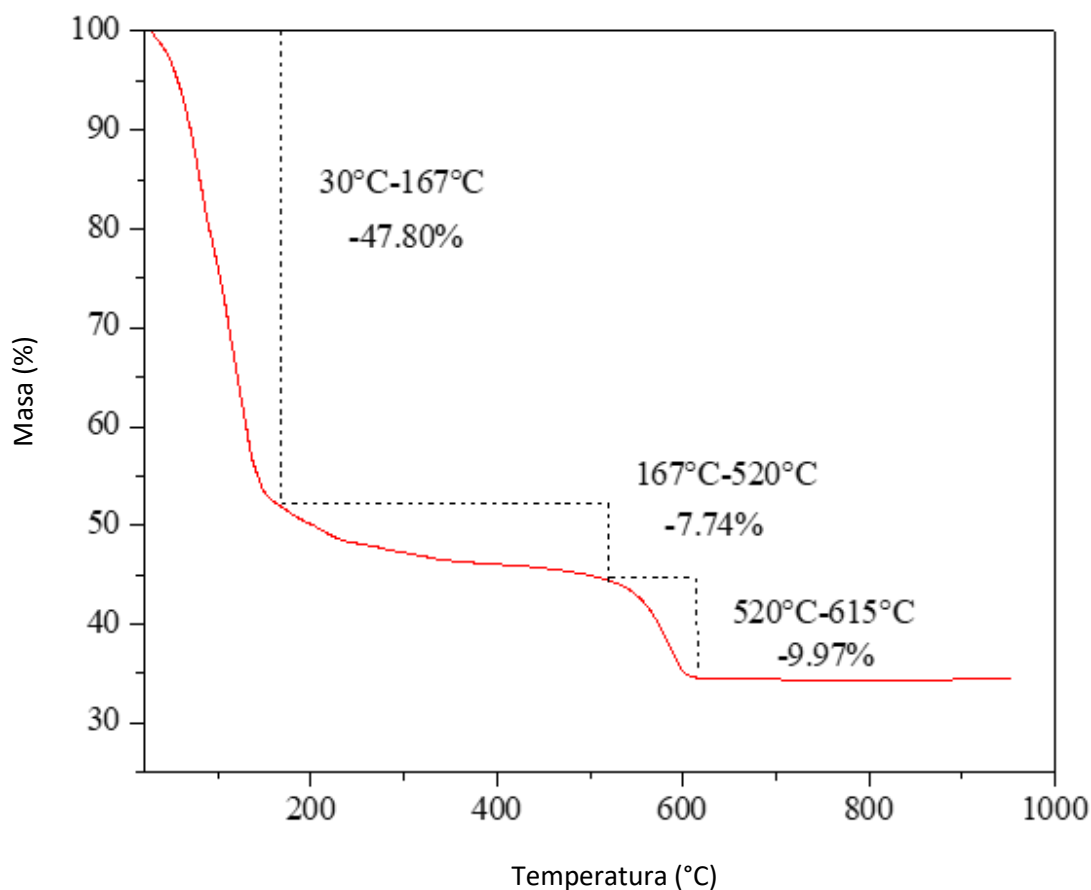


Figura 29 TGA de mezcla de síntesis de estado sólido

Además, la temperatura de fusión del hidróxido de sodio es alrededor de 320 °C, por encima de esta temperatura, la descomposición térmica implica la evaporación de agua adsorbida y la formación de óxido de sodio a 480 °C (Duval, 1957) . La pérdida final de peso (9.97 %) en el intervalo de temperaturas de 520-615 °C es atribuida posiblemente a la liberación de subproductos y la formación de la mezcla final de fases. Después de 615 °C, la masa del compuesto se mantiene constante. A partir de este análisis se tomó la temperatura de síntesis por estado sólido en 600 °C. Estudios sobre la síntesis de estado sólido del NaFeTiO_4 , han reportado la formación de la fase de 850 a 1000 °C por 4 a 24 h usando carbonato de sodio, el cual es estable arriba de 700 °C (Akieh et al., 2008; Mandal & Thakur, 2018; Shinde et al., 2020; H. Zhang et al., 2019). Los precursores usados en este estudio permiten la formación de la mezcla de fases a temperaturas y tiempos más bajos. La figura 30 muestra el proceso de síntesis del NaFeTiO_4 , obteniendo al final, un polvo fino rojizo.



Figura 30 Síntesis de NaFeTiO_4 por estado sólido

3.2.2 Síntesis del K_2FeO_4

El ferrato de potasio se sintetizó mediante el método de oxidación química reportado en la sección 2.2 y fue caracterizado por DRX para corroborar la síntesis del compuesto deseado y la presencia de impurezas. Sin embargo, la síntesis del K_2FeO_4 representa una limitante en tiempo y complejidad debido a que no se contaba con infraestructura adecuada que permitiera un secado rápido de la muestra para evitar su reducción de hierro VI a hierro III, por lo que se optó por adquirirlo de manera comercial con el fin de garantizar su pureza y una composición homogénea. La figura 31 muestra el proceso de síntesis que comienza por añadir hidróxido de potasio al hipoclorito de sodio, seguido de la adición de nitrato de hierro, la agitación manteniendo la temperatura cercana a los 4 °C. Cuando ocurre la oxidación del hierro III a hierro VI, el color de la solución pasa de café claro a púrpura oscuro. El precipitado es el K_2FeO_4 cristalizado el cual se recupera mediante filtración al vacío, secado y lavado con diferentes alcoholes.

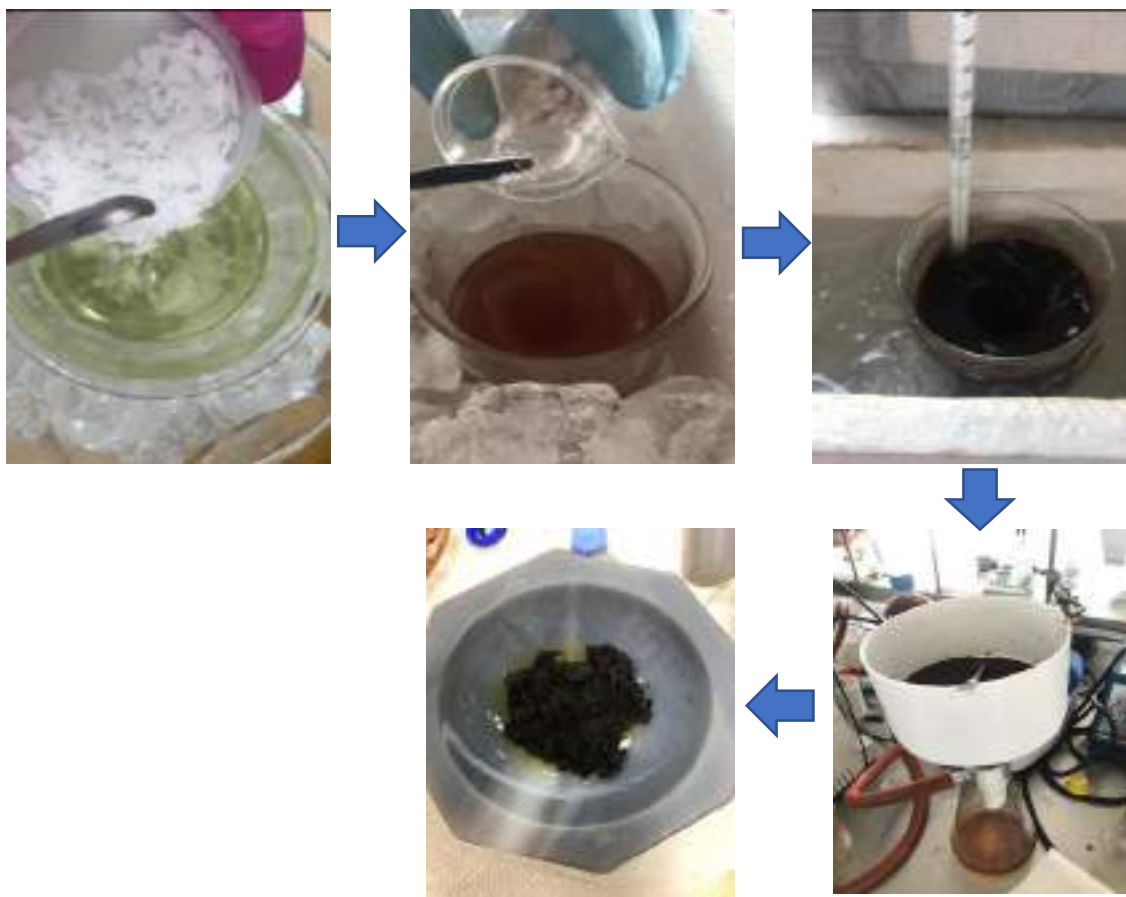


Figura 31 Síntesis del K_2FeO_4 por oxidación química

3.2.3 Caracterización por difracción de rayos x

NaFeTiO₄

En la figura 32 se observa el difractograma del ferrotitanato de sodio sintetizado. Se puede observar que el material está compuesto por 3 fases diferentes, NaFeTiO₄, Fe₂O₃ y FeTiO₃. El análisis semicuantitativo obtenido mediante el software Highscore X'pert fue el siguiente: NaFeTiO₄ 49 %, Fe₂O₃ 33 %, FeTiO₃, 18 %, lo que indica que no se logró obtener el compuesto puro, sin embargo, no se encontró rastro de los compuestos precursores. La ilmenita es un mineral de composición FeTiO₃, el cual tampoco ha sido reportado como catalizador heterogéneo para producción de biodiésel, por lo que es necesario continuar trabajando para obtener las fases puras y poder determinar con precisión a qué compuesto atribuir la actividad catalítica o si se trata de un fenómeno de co-catálisis.

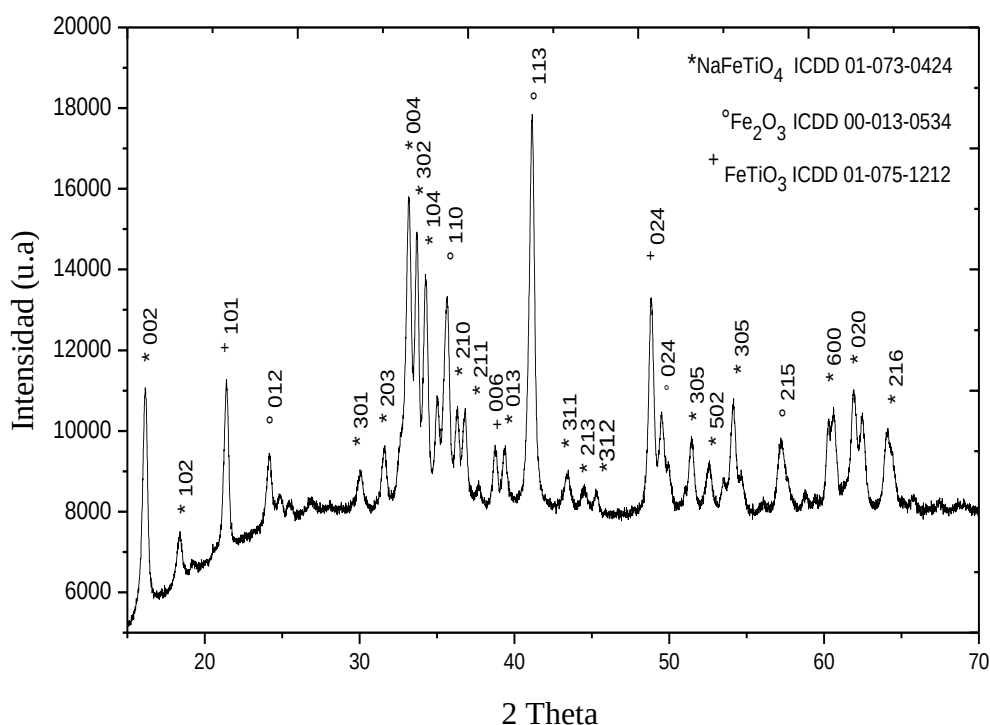


Figura 32 Difracción de rayos X del NaFeTiO₄



Los difractogramas del ferrato de potasio sintetizado y el ferrato de potasio adquirido comercialmente fueron analizados usando el software X'Pert HighScorePlus (PANalytical) y la base de datos PDF-4⁺ (JCPDS-ICDD). En la figura 33 aparece el difractograma de rayos X del ferrato de potasio sintetizado en laboratorio en donde se puede observar la presencia de dos compuestos, el K_2FeO_4 (PDF 01-070-1523) y K_5FeO_4 (PDF01-075-5672). El análisis semicuantitativo señala que la presencia de estos compuestos es de 72 y 28 % respectivamente, indicando la oxidación incompleta del hierro III.

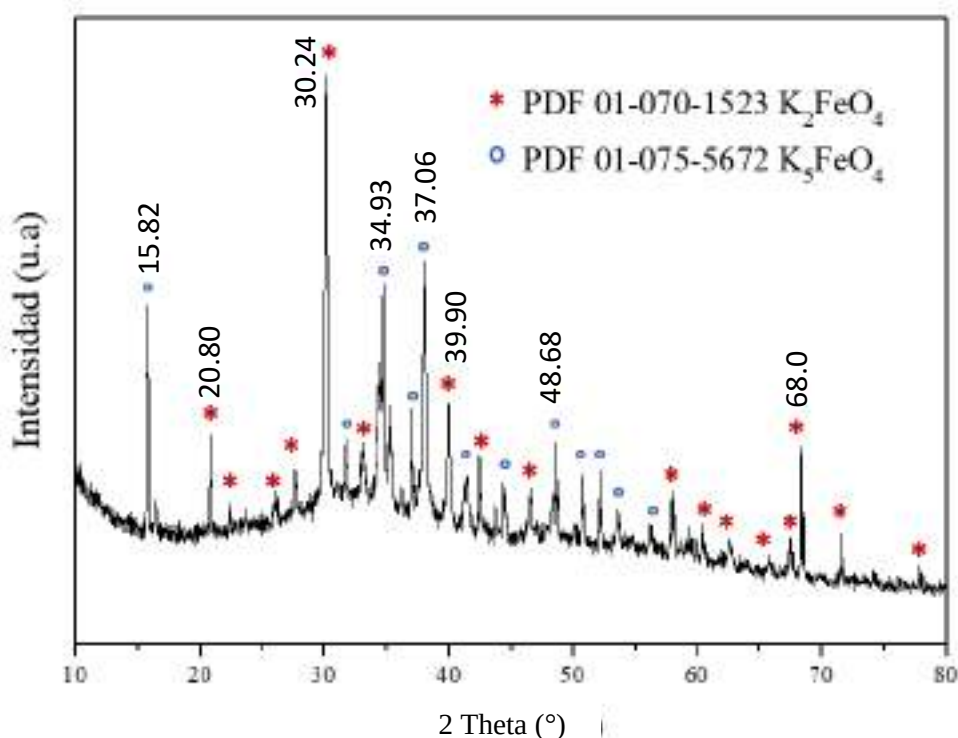


Figura 33 Difractograma de rayos x del K_2FeO_4 sintetizado

La figura 34 muestra el difractograma de rayos X del ferrato de potasio adquirido comercialmente. El patrón de DRX del ferrato de potasio muestra los principales picos característicos según el patrón de referencia ICDD 01-075-2468, lo que indica que la muestra sólida tiene una estructura ortorrómbica con un grupo espacial de Pnam: $a = 7,6900 \text{ \AA}$, $b = 10,3280 \text{ \AA}$ y $c = 5,8550 \text{ \AA}$. No se detectaron picos de otras fases o impurezas. Las discrepancias mínimas en las intensidades de los picos se deben posiblemente a las diferentes condiciones para la síntesis y cristalización de K_2FeO_4 .

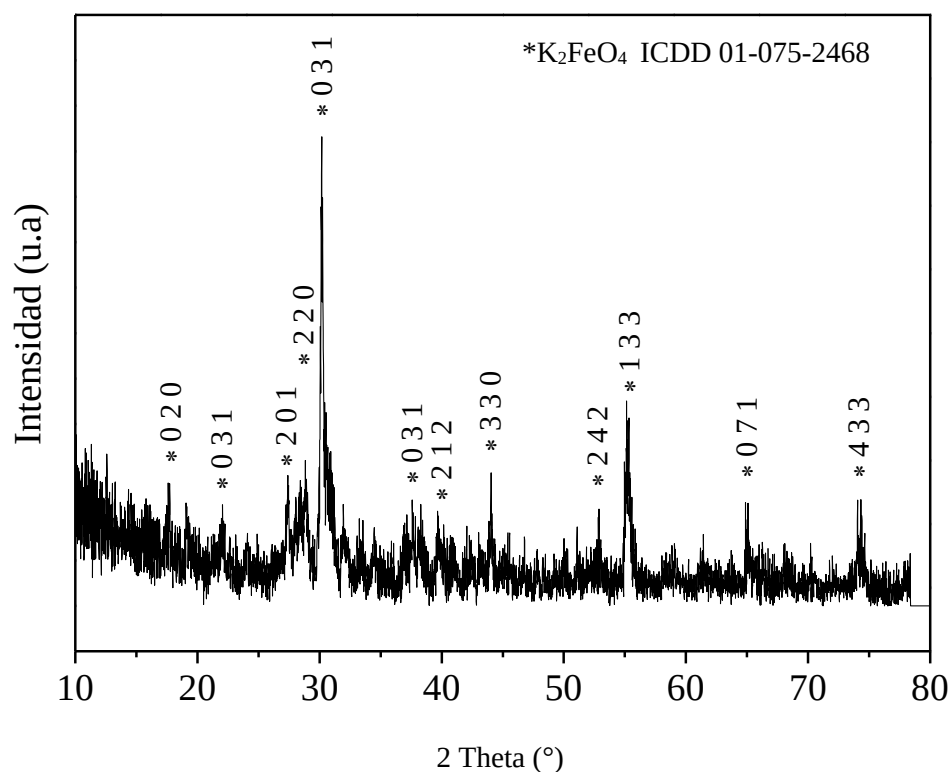


Figura 34 Difractograma de rayos X del K_2FeO_4 adquirido comercialmente

3.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido

La figura 35 incluye las microscopías electrónicas de barrido del $NaFeTiO_4$ sintetizado. Se puede observar que el catalizador está conformado por grandes aglomerados de aproximadamente $6\mu m$. La morfología predominante es de tipo aguja, lo cual ya ha sido reportado para este compuesto (H. Zhang et al., 2019). Se ha reportado que se obtienen estructuras amorfas cuando la síntesis de $NaFeTiO_4$ ocurre a temperaturas de $600-700\text{ }^{\circ}C$. La morfología tipo aguja se presenta a partir de los $800\text{ }^{\circ}C$ y la cristalinidad se define mejor en forma y tamaño a $900-1000\text{ }^{\circ}C$ (H. Zhang et al., 2019). Sin embargo, es posible que en el presente trabajo de investigación se hayan obtenido cristales tipo aguja a menor temperatura y menor tiempo de síntesis debido a la utilización de hidróxido de sodio y nitrato de hierro como precursores en vez de carbonato de sodio y óxido de hierro, los cuales necesitan temperaturas más altas para fundirse y poder reaccionar entre sí.

Las figuras 37 (a-b) y (c-d) muestran las microscopías electrónicas de barrido a 5000X y 10000X respectivamente del K_2FeO_4 adquirido comercialmente, las cuales muestran que el compuesto prístino está formado por una gran aglomeración de partículas con morfología de tipo esférico en

el intervalo de 1 a 5 μm . Además, se pueden observar estructuras laminares tanto en la superficie como en los espacios entre los granos

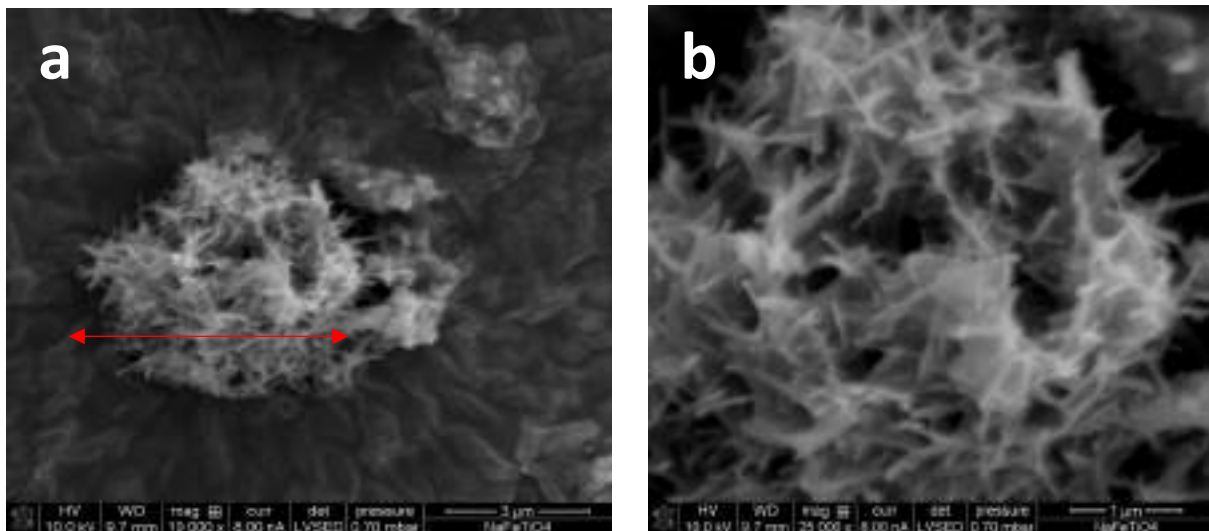


Figura 35 Imagen del NaFeTiO_4 a a) 10 000 X y b) 25 000X

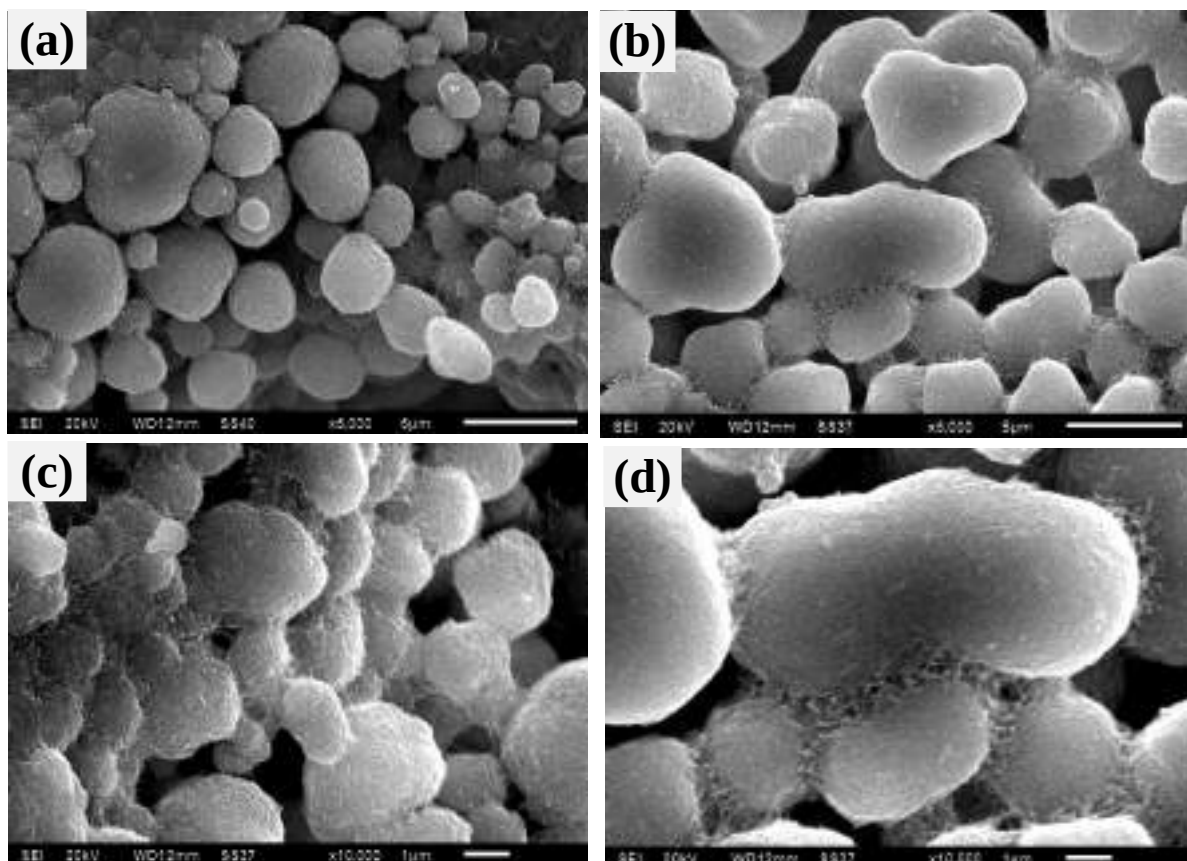


Figura 37 Micrografías del K_2FeO_4 a 5000x (a-b) y 10000x (c-d)

Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva.

La presencia de los elementos detectados en la difracción de rayos X se confirmó usando espectroscopía de rayos X de energía dispersiva, la cual es una técnica acoplada a MEB. Este análisis fue efectuado únicamente en la caracterización del K_2FeO_4 adquirido comercialmente debido a limitaciones técnicas, por lo que en la figura 38, el porcentaje en peso de O, K y Fe es 36.13 %, 36.57 % y 27.30 %, respectivamente, lo que es consistente con la composición estequiométrica esperada de K_2FeO_4 con una diferencia mínima de 7.63 %.

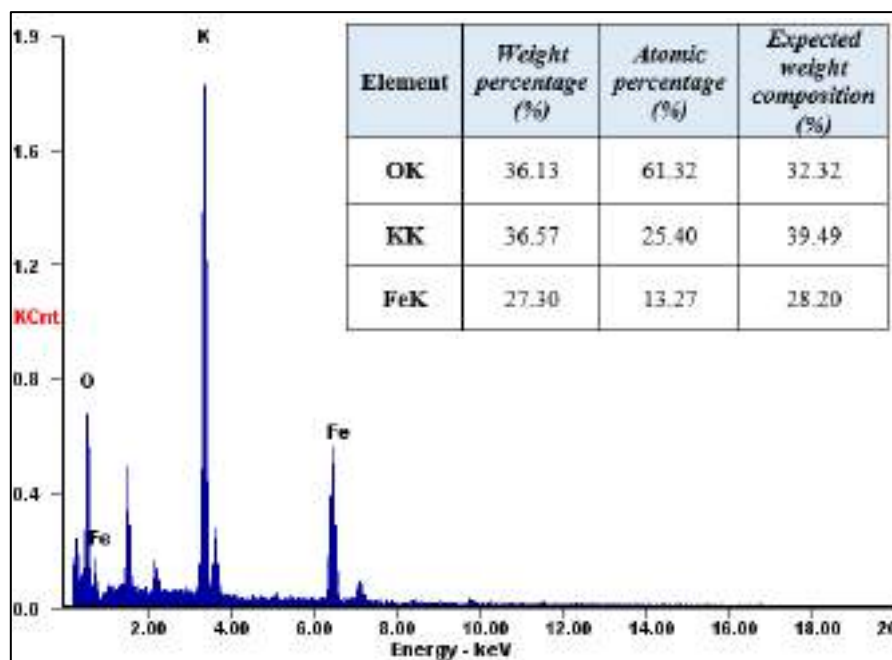


Figura 38 EDX del K_2FeO_4

3.2.5 Espectroscopía Ultravioleta visible

El espectro UV-Vis del ferrato de potasio acuoso se muestra en la figura 39. Se puede ver un pico de absorción máximo a 510 nm y dos picos de absorbancia mínimos a 395 y 675 nm, lo que es consistente con otros estudios reportados. Este espectro es distintivo de los iones tetraédricos de FeO_4^{2-} cuando el K_2FeO_4 se disuelve en agua (Lei et al., 2013; Li et al., 2005; Tan et al., 2012).

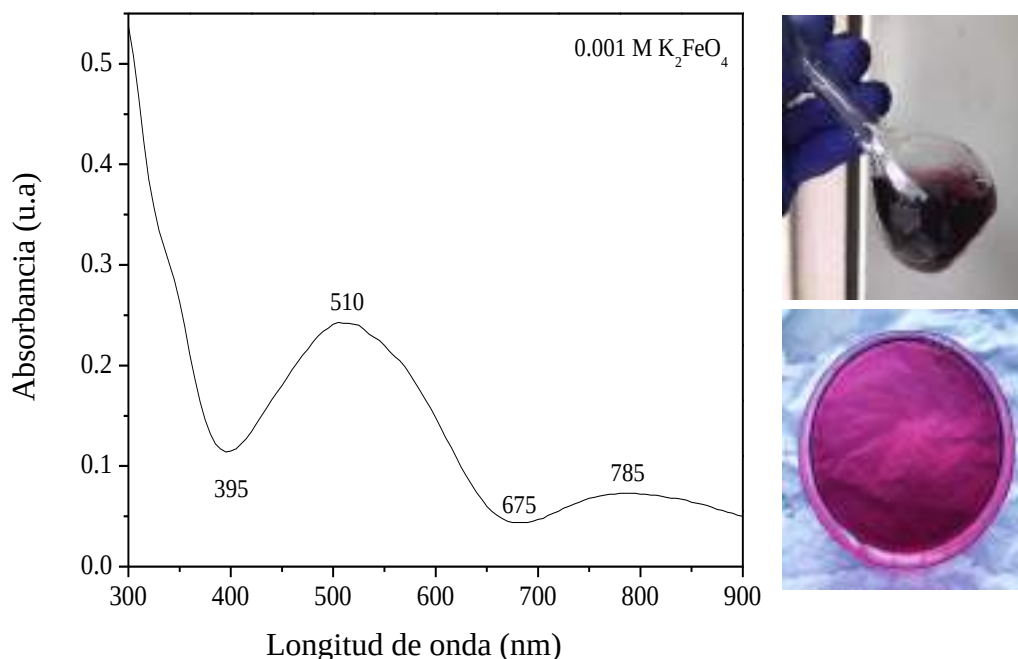


Figura 39 Espectro UV-Vis del catalizador en solución acuosa

3.3 Reacciones de transesterificación utilizando $NaFeTiO_4$ como catalizador

3.3.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción

La tabla 15 enlista las condiciones experimentales del diseño de Box Behnken y se colocó el porcentaje de rendimiento como variable de respuesta, estos valores fueron obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojo a través de interpolación usando una curva de calibración en el software Spectrum quant. La temperatura se fijó en $65^{\circ}C$ debido a que es el punto de ebullición del alcohol (metanol).

La figura 40 (izquierda) muestra el sistema de reacción el cual es mantenido a temperatura homogénea utilizando un baño de aceite, mientras que a la derecha se pueden apreciar los productos de reacción separados. Los ésteres metílicos quedan en la parte superior, mientras que el glicerol se sitúa en la parte intermedia y el catalizador en la parte inferior.



Figura 40 Reacciones de transesterificación usando NaFeTiO_4 como catalizador (derecha) y productos de reacción separados por centrifugación (derecha)

Los resultados señalan que la proporción molar metanol a aceite es la variable con mayor importancia para optimizar durante la producción de biodiésel usando este aceite, ya que su valor más alto (16) es común para las conversiones máximas obtenidas en el diseño experimental, (91.37 y 91.45 %). Sin embargo, la dosis de catalizador demuestra ser significativa, de lo contrario la reacción no se produce cuando esta variable está en el límite más bajo, independientemente de si aumenta la relación molar de metanol o la velocidad de agitación.

Por otro lado, la velocidad de agitación podría desempeñar un papel secundario ya que su disminución desde el límite máximo puede reducir la conversión de triglicéridos. En estas condiciones, las velocidades de agitación superiores a 412.5 RPM, porcentaje de catalizador superiores a 7.575 % p/p y relaciones molares de metanol: aceite alrededor de 16: 1 podrían definir la condición óptima para este sistema. Estos hallazgos revelan que la transesterificación heterogénea para producción de biodiésel está controlada por fenómenos de transporte de masa, en la transferencia del metanol desde el medio de reacción a la superficie del catalizador, o el ataque del ion metóxido a los carbonilos en los triglicéridos.

La carga del catalizador es alta para la condición óptima; Sin embargo, este requisito es necesario probablemente debido a las impurezas presentes en el aceite de *Jatropha curcas L.* a diferencia de la transesterificación típica realizada con aceites refinados, además de que no se cuenta con una fase pura, sino con una mezcla de fases en donde el Fe_2O_3 no es un material catalítico. En general, los aumentos de metanol y catalizador favorecen la interacción que forma el anión metóxido (CH_3O^-), que romperá los ácidos grasos del triglicérido para formar los ésteres metílicos.

Tabla 15 Diseño experimental de Box Behnken para las reacciones de transesterificación con aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C utilizando NaFeTiO₄ como catalizador

Experimento	Agitación (RPM)	K ₂ FeO ₄ (% p/p)	Relación molar metanol: aceite	Variable de respuesta Rendimiento (%)
1	412.5	7.575	11	78.52
2	412.5	7.575	11	78.59
3	700	0.15	11	0
4	412.5	0.15	6	0
5	412.5	15	16	91.45
6	125	7.575	16	68.31
7	700	7.575	16	91.37
8	700	15	11	88.74
9	700	7.575	6	79.93
10	125	0.15	11	0
11	412.5	0.15	16	0
12	412.5	15	6	79.40
13	125	7.575	6	3.77
14	125	15	11	83.97
15	412.5	7.575	11	76.25

La figura 41 muestra los sistemas de reacción mientras que la figura 42 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos de cada experimento. Estos 15 espectros fueron los utilizados para cuantificar el rendimiento de la reacción mediante la banda localizada en 1435 cm⁻¹, así como para comprobar que los ésteres metílicos estén debidamente separados del glicerol, que no se encuentre metanol remanente y que no haya formación de carboxilatos de sodio o jabones, los cuales pueden ser identificados en la región de 1560 cm⁻¹.



Figura 41 Reacciones de transesterificación

De acuerdo a la tabla 15, el porcentaje en peso de catalizador es la variable que más impacta en el proceso, ya que la conversión se reduce drásticamente usando el límite inferior, pero adicionando el límite superior, se obtiene mayor conversión (91.45 %, experimento 14). Un valor semejante se logra sólo con la mitad de catalizador añadido (91.37 % experimento 7), pero en ambos casos se usa el límite superior de metanol (16:1), por lo que también esta es una variable que influye considerablemente. La agitación también implica que conforme aumenta la velocidad se favorezca la homogenización de los reactivos y el catalizador el medio de reacción.

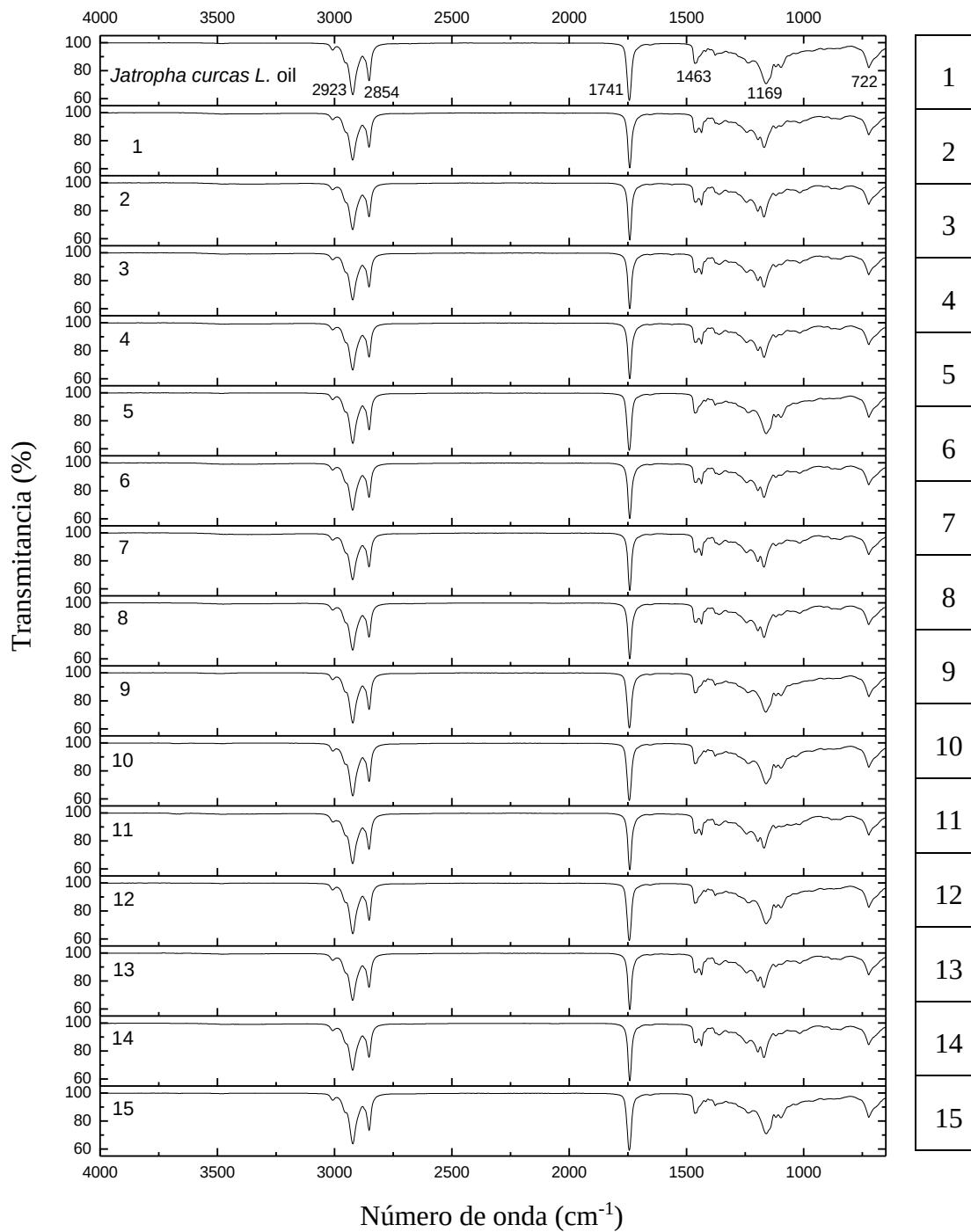


Figura 42 Espectros de infrarrojo de los ésteres metílicos producidos en los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Jatropha curcas L.* y NaFeTiO_4 como catalizador

En la tabla 16 se muestra el análisis de varianza, el modelo tiene un buen ajuste debido a que la R^2 es de 92.69 %, este valor indica la precisión del modelo para ajustar los datos.

Tabla 16 Análisis de varianza

	df	Suma de cuadrados	Media cuadrática	F	P
Modelo	9	20677.4	2297.5	7.05	0.022
RPM	1	1351.5	1351.5	4.15	0.097
K ₂ FeO ₄ (% p/p)	1	14754.6	14754.6	45.27	0.001
MeOH: aceite	1	968.4	968.4	2.97	0.145
Error puro	2	3.5	1.8		

El valor F (prueba de Fischer) se utiliza para evaluar si un grupo de variables independientes afecta la respuesta. Un valor F grande sugiere que el resultado es significativo ya que indica mayores diferencias entre las medias de la muestra. Se utiliza un valor p pequeño como evidencia en contra de la hipótesis nula. El porcentaje de catalizador es la variable independiente con mayor impacto en el rendimiento. Puede ser corroborado por el alto valor F (45.27) y el bajo valor p (0.001).

El valor F y el valor p muestran que la contribución a la conversión de cada variable se representa de la siguiente manera: Porcentaje de catalizador > velocidad de agitación > relación molar metanol: aceite.

Tres gráficas de contorno fueron incluidas en la figura 43 para mostrar la interacción entre los factores y cual combinación lleva a un mayor rendimiento de ésteres metílicos. La proporción molar metanol a aceite se fijó en el límite inferior (6), medio (11) y superior (16) porque es el factor que menos influencia tiene en la reacción acorde al análisis de la varianza. En la primera gráfica, no se puede obtener una conversión superior al 80 % independiente de si se aumenta la agitación o el porcentaje de catalizador. En la tercera gráfica, el área de máxima conversión es reducida, lo que significa que agregar cantidades superiores a 11:1 en proporción molar de metanol a aceite no produce un incremento en el rendimiento de la reacción dificulta la separación de los productos debido a la solubilidad del glicerol en el metanol y a la emulsión formada entre los productos. La zona de conversión máxima se encuentra cuando el catalizador y la velocidad de

agitación convergen cercanamente en los valores más altos mientras que la relación molar metanol: aceite se mantiene en valores medios.

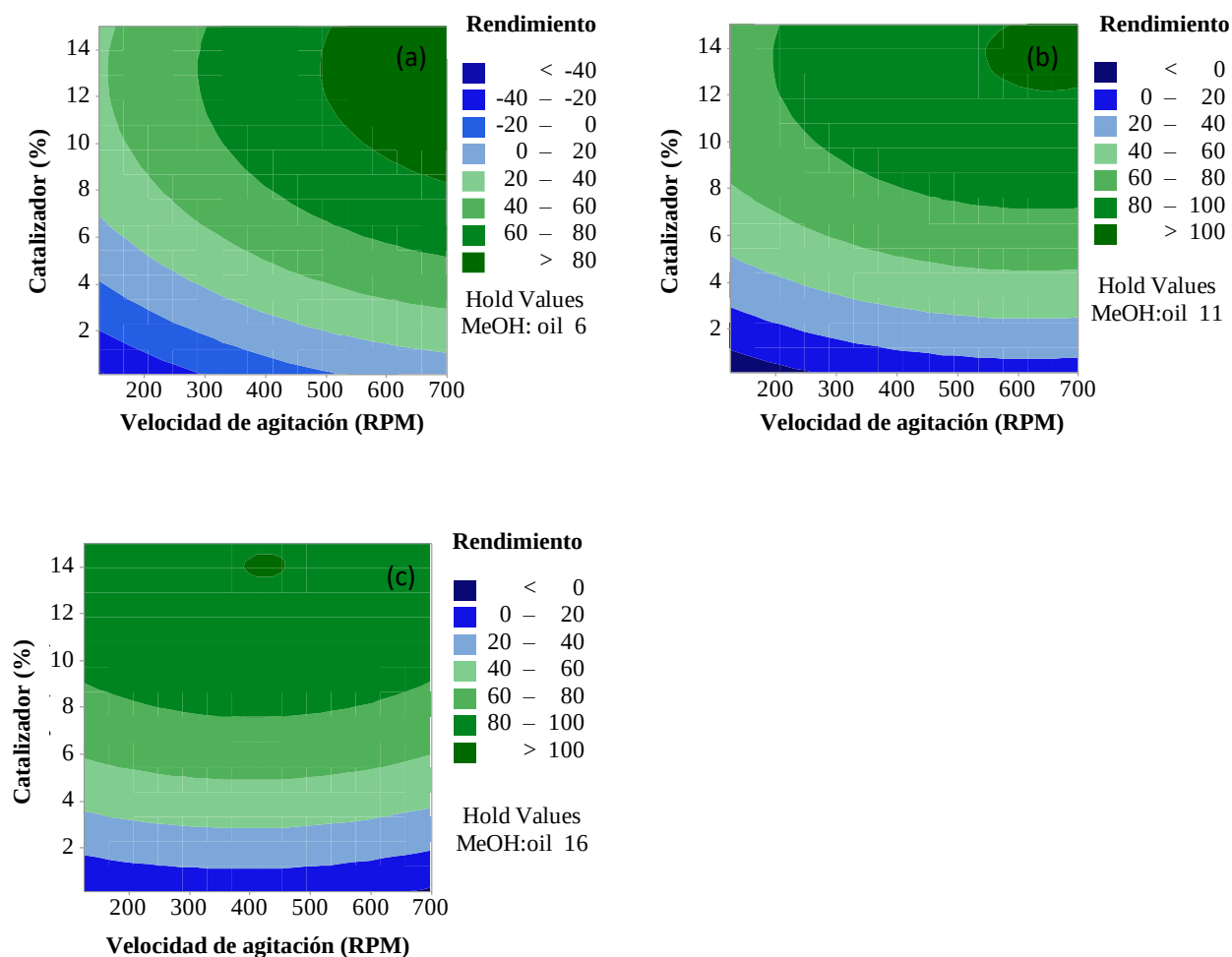


Figura 43 Gráficas de contorno describiendo la conversión en función de la velocidad de agitación y el porcentaje de catalizador manteniendo constante la relación molar metanol: aceite en sus niveles bajo, medio y alto.

3.3.2 Evaluación del tiempo de reacción

La figura 44 muestra los espectros de infrarrojo de los productos de las reacciones optimizadas de transesterificación usando las siguientes condiciones: Velocidad de agitación: 590 RPM, porcentaje de catalizador: 13.80 % p/p y relación molar metanol: aceite: 12.47:1. Se monitoreó el rendimiento mediante espectroscopía de infrarrojo a 15,30, 45, 60, 120 y 180 minutos. La figura 45 corresponde al porcentaje de rendimiento contra el tiempo para definir el tiempo en que la máxima conversión ocurre (1 hora). En la figura 41, las bandas características del biodiésel están

localizadas en 1435 cm^{-1} y 1197 cm^{-1} , que corresponden al enlace del metilo en el éster ($\text{CH}_3\text{-O-}$) y a la vibración H-C-O respectivamente. La banda en 1435 cm^{-1} tiende a intensificarse conforme el tiempo incrementa. El carbonil del ester (C=O) se puede observar a 1740 cm^{-1} . La banda localizada en 1098 cm^{-1} ($\text{O-CH}_2\text{-C}$) es visible en el espectro del aceite, pero no aparece en el producto de transesterificación, lo que también sugiere la conversión de los triglicéridos.

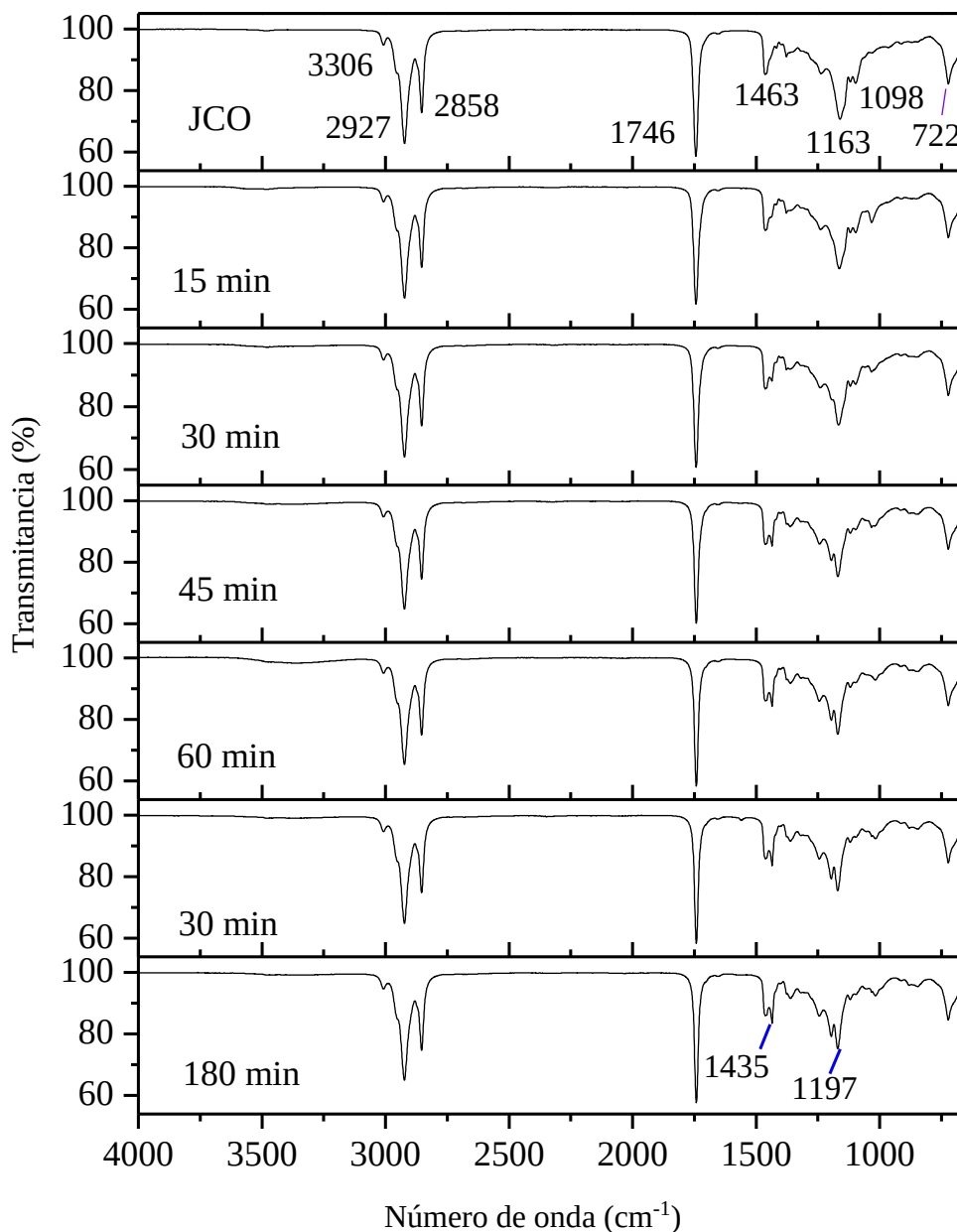


Figura 44 Espectros de infrarrojo de reacciones a 15, 30, 45, 60, 120 y 180 minutos utilizando las condiciones optimizadas por el diseño de Box-Behnken

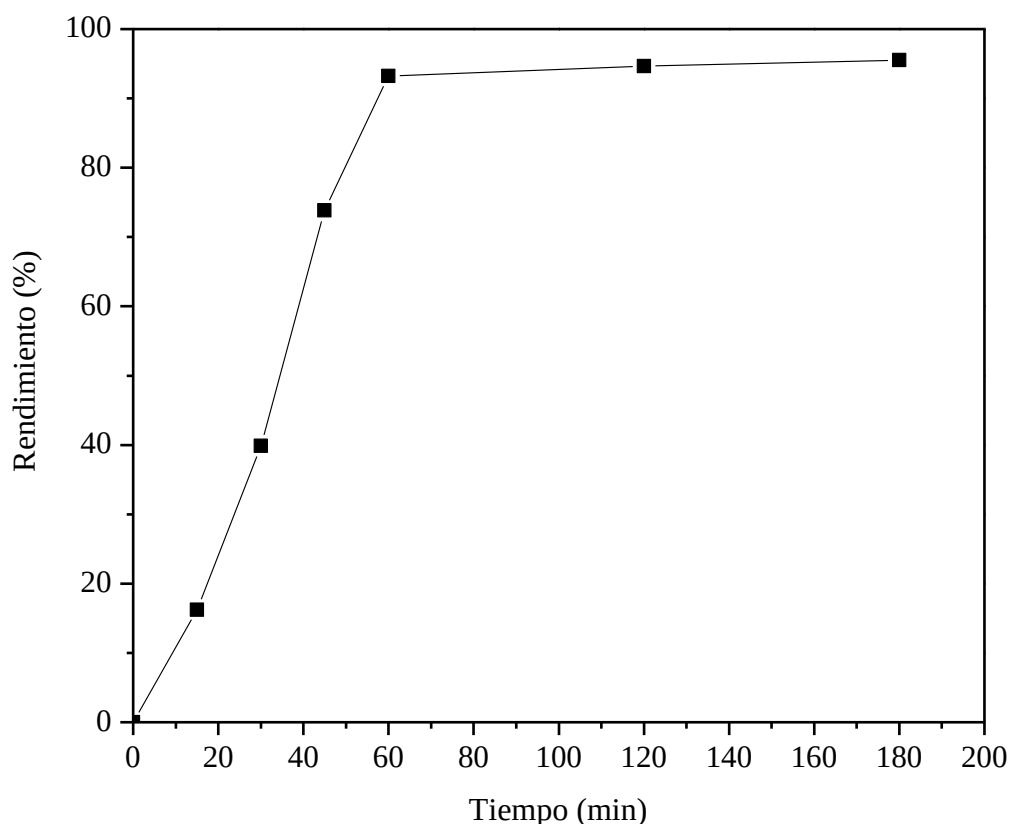


Figura 45 Conversión versus tiempo usando las condiciones optimizadas por el diseño de Box-Behnken

3.3.3 Pruebas de ciclado del catalizador

La figura 46 muestra la conversión obtenida durante la reutilización del catalizador por 5 ciclos de una hora cada uno. Se observa que el porcentaje de conversión disminuye de 93.24 % a 74.96 % del primer al segundo ciclo, mientras que, en el tercero, cuarto y quinto ciclo el rendimiento alcanzado es de 69.96, 53.67 y 47.54 % respectivamente. Algunos estudios han reportado el decaimiento de la actividad catalítica de 97.1 % a 38.5 % en el tercer ciclo usando aceite de *Glycine max* y titanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) con carbonato de sodio como catalizador. Mientras que otros autores han reportado que la actividad cae de 100 a 90 % en el tercer ciclo usando $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ como catalizador. Sin embargo, en ambos casos, la temperatura y la proporción molar metanol a aceite fueron más altos que los requeridos en el presente estudio.

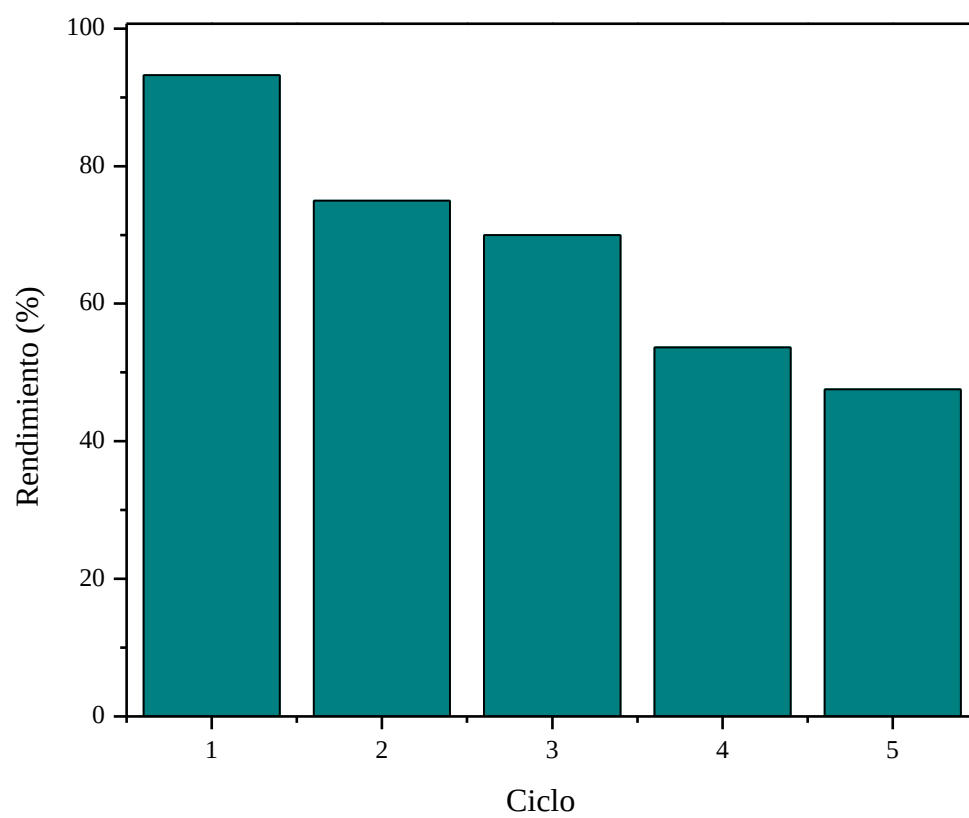


Figura 46 Porcentaje de conversión obtenido durante 5 ciclos.

3.4 Reacciones de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador

3.4.1 Determinación de condiciones óptimas de reacción.

Reacciones de transesterificación con aceite comercial de Glycine max

Como se explicó en la sección 2.4, se realizaron dos diseños experimentales de Box Behnken, uno a 65 °C y uno a temperatura ambiente. Cada diseño experimental consistió en 15 reacciones de transesterificación para analizar la influencia de las variables de reacción mencionadas a continuación: relación molar de metanol a aceite (6:1-16:1), velocidad de agitación (125- 700 RPM), y porcentaje de catalizador (0.15-6 % p/p). El rendimiento se obtuvo mediante espectroscopia de infrarrojo y se consideró como variable de respuesta. Se utilizó el software Minitab 17.0.1 para realizar el modelo de regresión, el análisis de varianza (ANOVA) y gráficos de contorno. Los experimentos y la variable de respuesta (rendimiento) se enumeran en la tabla 17.

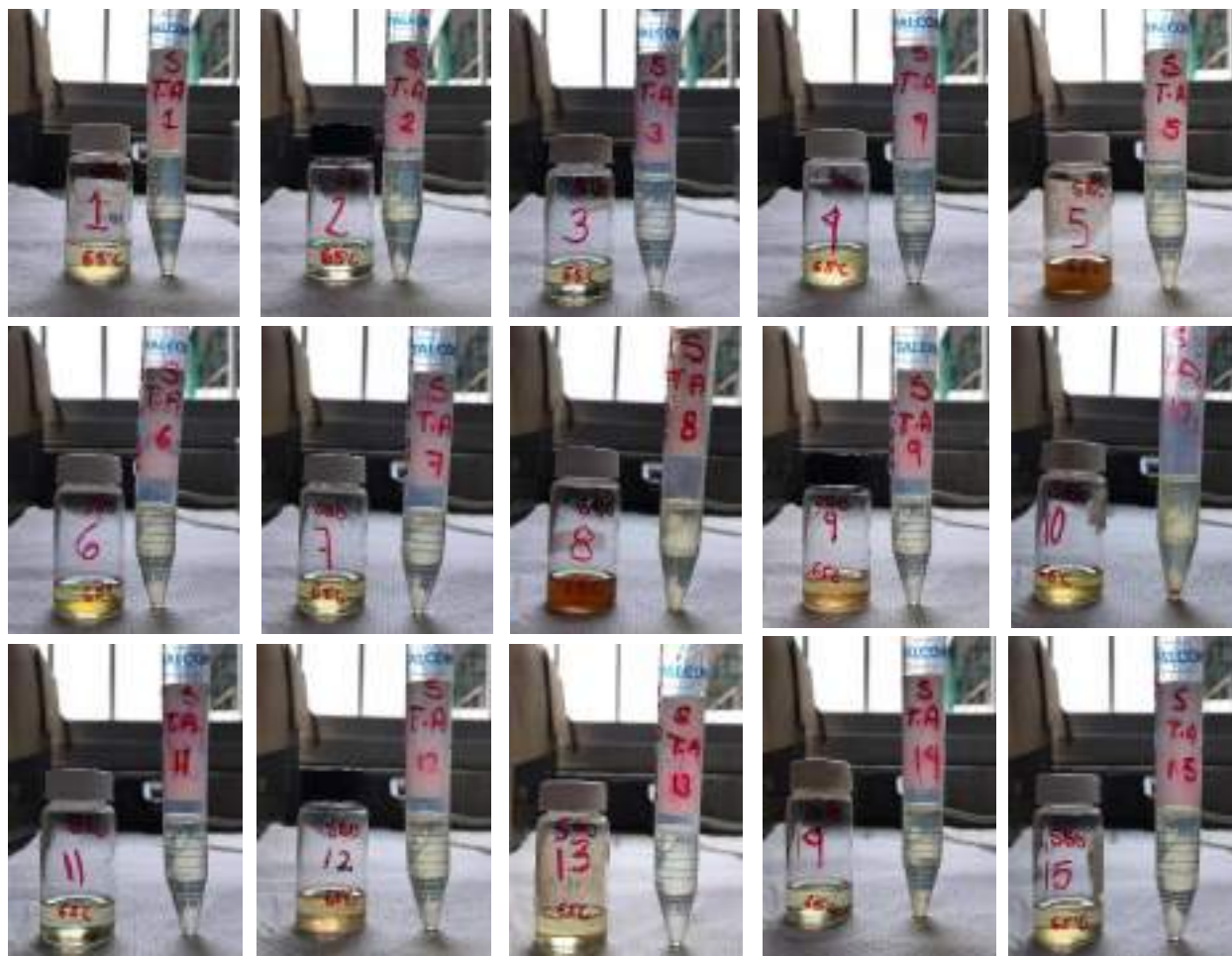


Figura 47 Experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de Glycine max

Tabla 17 Diseño experimental de Box Behnken para las reacciones de transesterificación con aceite de *Glycine max* a 65 °C y temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador

Experimento	Agitación (RPM)	K_2FeO_4 (% p/p)	Metanol: aceite (proporción molar)	<i>Glycine max</i> 65 °C Rendimiento (%)	<i>Glycine max</i> TA Rendimiento (%)
1	412.50	3.075	11:1	96.86	91.21
2	412.50	3.075	11:1	95.08	91.35
3	700	0.15	11:1	35.53	4.64
4	412.50	0.15	6:1	41.29	2.43
5	412.50	6.00	16:1	83.59	96.61
6	125	3.075	16:1	94.50	96.04
7	700	3.075	16:1	95.43	96.15
8	700	6.00	11:1	75.64	96.77
9	700	3.075	6:1	95.37	87.83
10	412.50	6.00	6:1	96.85	95.18
11	125	0.15	11:1	64.79	14.87
12	125	3.075	6:1	93.38	88.40
13	412.50	0.15	16:1	68.32	1.68
14	125	6.00	11:1	81.39	95.26
15	412.50	3.075	11:1	96.18	93.69
CO 65 °C	*293	3.28	16:1	97.21	-
CO TA	700	4.82	14.28:1	-	96.58

Los espectros de infrarrojo de cada experimento del diseño de Box-Behnken se encuentran en la figura 48 (reacciones a 65 °C) y en la figura 49 (reacciones a temperatura ambiente).

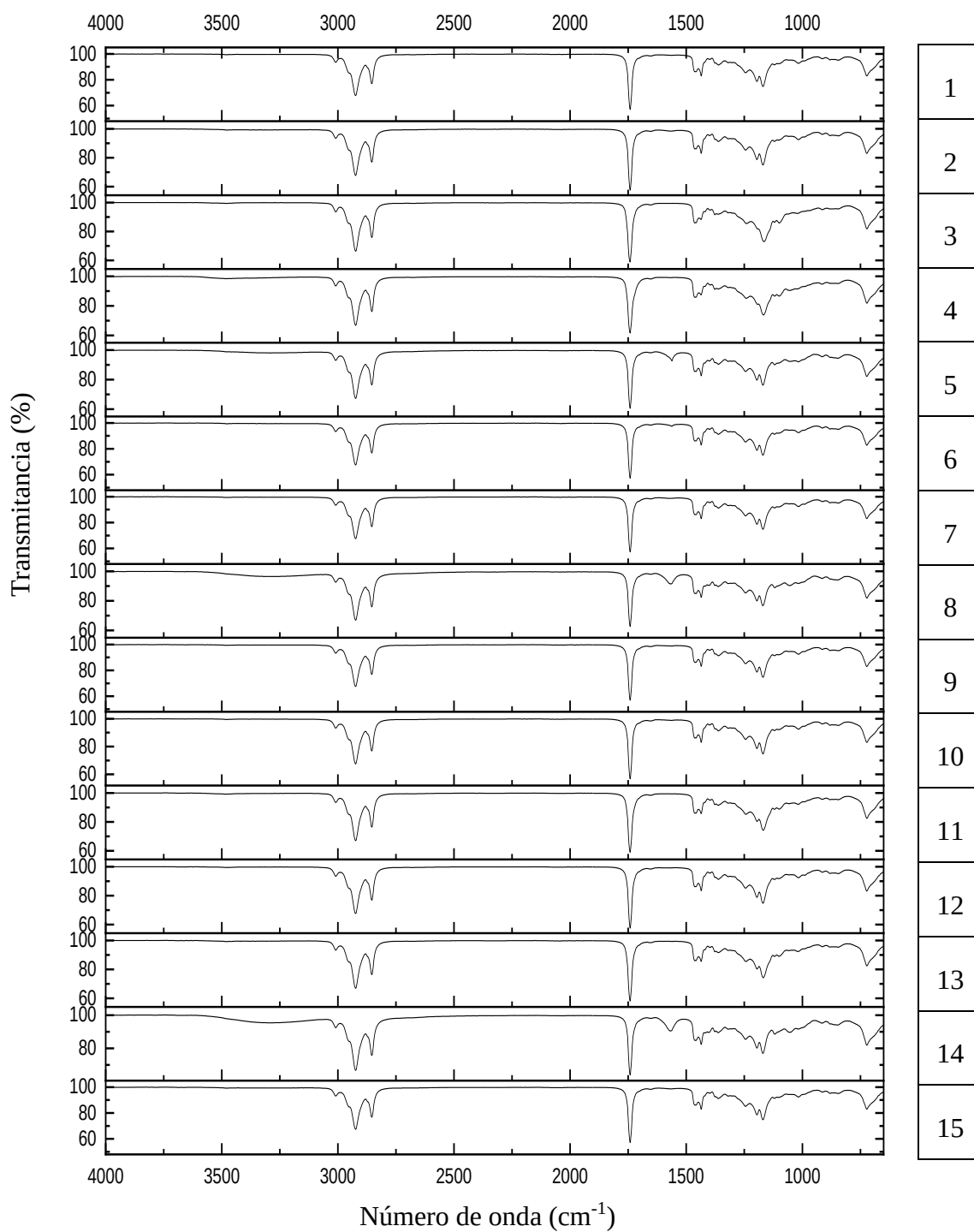


Figura 48 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box-Behnken utilizando aceite de Glycine max a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador

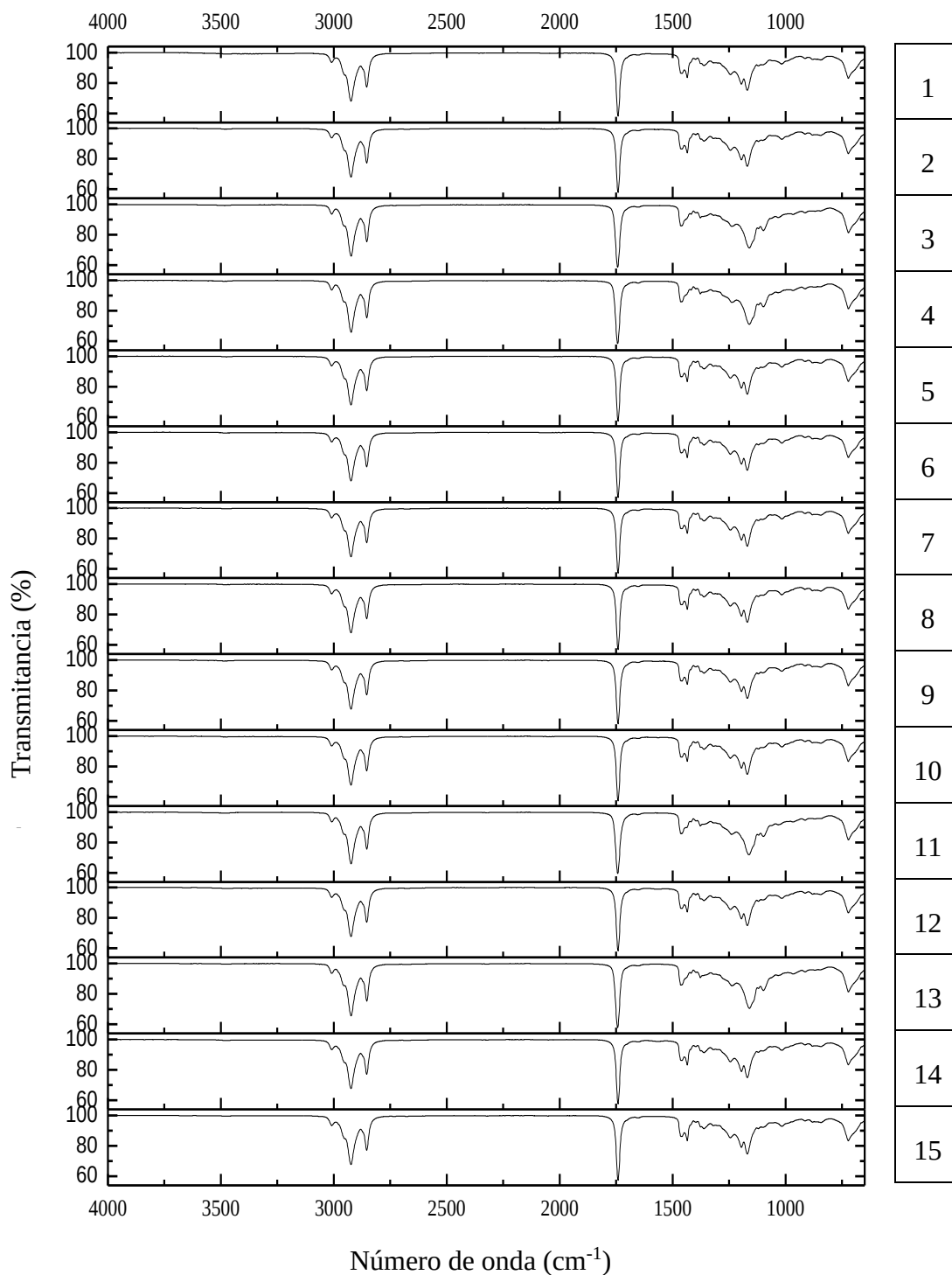


Figura 49 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Glycine max* a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

La señal ubicada en 1435 cm^{-1} corresponde a la flexión asimétrica del grupo éster metílico ($\text{CH}_3\text{-O-}$). El pico de 1197 cm^{-1} está relacionado con la vibración H-C-O . Estos dos picos aparecen tanto

en los FAMEs pero no en el aceites. Adicionalmente, no se observa en los FAMEs el pico correspondiente al enlace O-CH₂-C a 1098 cm⁻¹, lo cual también confirma el rendimiento del aceite en ésteres metílicos de ácidos grasos. No se detectaron señales a 1570 cm⁻¹ correspondientes a carboxilatos (COO-), lo que confirma la ausencia de jabones.

La correlación matemática entre las variables y el rendimiento viene dada por las siguientes ecuaciones polinómicas de segundo orden en términos de unidades no codificadas para cada sistema de reacción a 65 °C (1) y temperatura ambiente (2):

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & 442.5 + 0.0142 A + 29.50 B - 0.4 C - 0.000058 A^2 - 3.148 B^2 \\ & + 0.136 C^2 + 0.00699 AB - 0.00018 AC - 0.689 BC \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -2.8 - 0.0356 A + 43.13 B + 1.96 C + 0.000024 A^2 - 4.811 B^2 \\ & - 0.0778 C^2 + 0.00349 AB + 0.00012 AC + 0.037 BC \end{aligned} \quad (2)$$

Donde A es la velocidad de agitación, B es la dosis de catalizador y C es la proporción molar de metanol a aceite. Estas ecuaciones se utilizan para predecir el rendimiento de biodiésel mediante análisis de regresión múltiple utilizando el método de mínimos cuadrados.

Para el sistema de reacción a 65 °C se requiere una menor velocidad de agitación, debido probablemente a que la viscosidad del aceite disminuye cuando se aumenta la temperatura y la energía cinética favorece los fenómenos de difusión de los reactivos en el medio. Adicionalmente se requiere una mayor proporción de metanol para compensar los procesos de evaporación y condensación cuando se aplica calor a la reacción.

En el sistema de reacción a temperatura ambiente, se requiere una mayor cantidad de catalizador y una velocidad más alta de agitación debido a que la viscosidad del aceite es mayor y se necesita convección forzada para favorecer el contacto entre los reactivos, así como de una mayor disponibilidad de sitios activos en el catalizador.

Tabla 18 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de *Glycine max* a 65 °C y a temperatura ambiente

	df		Suma de cuadrados		Media cuadrática		F		P	
	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA
Modelo	9	9	5560.01	22656.1	617.78	2517.3	13.66	178.99	0.005	0.000
RPM	1	1	128.80	10.5	128.80	10.5	2.85	0.75	0.152	0.426
K ₂ FeO ₄ (% p/p)	1	1	2033.63	16218.4	2033.63	16218.4	44.98	1153.14	0.001	0.000
MeOH: aceite	1	1	27.97	34.6	27.97	34.6	0.62	2.46	0.467	0.178
Falta de ajuste	3	3	224.45	66.5	74.82	22.2	92.50	11.45	0.011	0.081
Error puro	2	2	1.62	3.9	0.81	1.9				

Por otro lado, el análisis ANOVA revela que la dosis de catalizador (K₂FeO₄ % p/p) presenta la influencia más significativa para maximizar el rendimiento en ambos sistemas (65 °C y TA). Esto se puede observar en el bajo valor de p (0.001 y 0.000) y el alto valor de F (44.98 y 1153.14) para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente respectivamente.

A partir del análisis de varianza (ANOVA), el cual se incluye en la tabla 18, es posible determinar el efecto que cada factor y sus interacciones poseen sobre el rendimiento de biodiésel. Los coeficientes de correlación para los experimentos a 65 °C y a TA fueron R²= 0.9609 y R₂= 0.9969, respectivamente. Ambos resultados están más cerca de la unidad, lo que indica una buena concordancia entre el modelo de predicción y los datos experimentales.

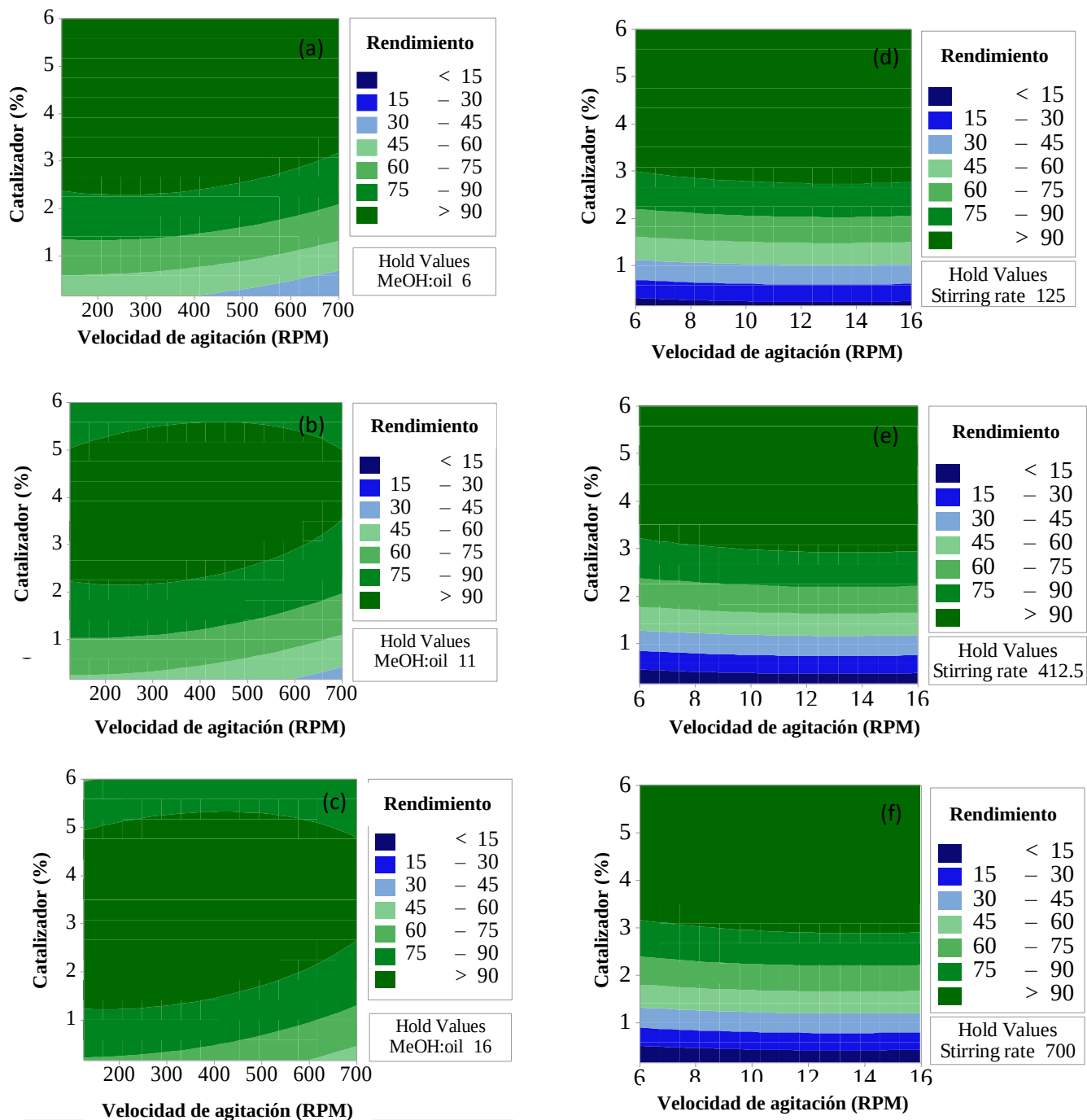


Figura 50 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Glycine max* y K_2FeO_4 como catalizador.

La influencia de la dosis del catalizador también se refleja en la caída del rendimiento para ambos sistemas de reacción cuando se emplea el límite inferior de esta variable independiente (0.150 % en peso). La interacción entre variables para cada sistema de reacción se indica en la figura 50,

que incluye 3 gráficos de contorno para cada conjunto de experimentos a 65 °C (a, b, c) y TA (d, e, f). A 65 °C, la proporción molar metanol: aceite se fijó en sus límites inferior (6:1), medio (11:1) y superior (16:1) ya que es la variable que menos afecta la reacción y se observó la interacción de la agitación y la dosis de catalizador. En (a), (b) y (c), se puede observar que el área de mayor rendimiento es más restringida cuando se usan agitaciones más altas en los valores medios y altos de la proporción metanol: aceite. Se pueden lograr conversiones cercanas al 100 % cuando la agitación está entre 200 y 500 RPM, y aproximadamente 3 % p/p para dosificación de catalizador. El modelo sugirió las siguientes condiciones de reacción cuando se utiliza aceite de *Glycine max* a 65 °C: 293.43 RPM, 3.28 % p/p de catalizador y proporción molar metanol a aceite de 16:1. Estas condiciones se probaron experimentalmente y se obtuvo un rendimiento de 95.85 % en una hora. A temperatura ambiente, la velocidad de agitación también se fijó en sus niveles inferior (125), medio (412.5) y superior (700) y se evaluó la interacción de la proporción molar metanol: aceite y la dosis de catalizador. Se puede observar que la zona de rendimiento máxima es más amplia en todo el rango de proporción molar de metanol a aceite en donde la dosificación de catalizador es superior al 3% p/p, independientemente de la velocidad de agitación aplicada. Las condiciones de reacción de acuerdo con el modelo estadístico para la reacción con aceite de *Glycine max* a temperatura ambiente son las siguientes: 700 RPM, 4.82 % p/p catalizador y 14.28:1 metanol: aceite, las cuales también fueron probadas experimentalmente obteniendo 98.35 % de rendimiento en una hora.

Reacciones de transesterificación con aceite de *Jatropha curcas* L.

Como se explica en la sección 2.4, la proporción molar metanol a aceite (6:1-16:1), la velocidad de agitación (125-700 RPM) y el porcentaje de catalizador (0.15-6 % p/p) fueron los factores seleccionados en el diseño experimental de Box Behnken, el cual constó de 15 experimentos en total para establecer las condiciones óptimas de la transesterificación del aceite para maximizar el rendimiento de ésteres metílicos utilizando aceite de *Jatropha curcas* L. en sistemas de reacción tanto a 65 °C como a temperatura ambiente (figura 51). La variable de respuesta (rendimiento) se obtuvo por espectroscopía FT-IR. Los resultados se enlistan en la tabla 19.



Figura 51 Experimentos del diseño de Box-Behnken utilizando aceite de *Jatropha curcas* L. y K_2FeO_4 como catalizador

Tabla 19 Diseño experimental de Box-Behnken para los sistemas de reacción con aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador

Experimento	Agitación (RPM)	K_2FeO_4 (% p/p)	Metanol: aceite (relación molar)	<i>Jatropha curcas</i> L. 65 °C Rendimiento (%)	<i>Jatropha curcas</i> L. TA Rendimiento (%)
1	412.50	3.075	11:1	96.73	81.40
2	412.50	3.075	11:1	96.84	83.91
3	700	0.15	11:1	9.53	0
4	412.50	0.15	6:1	0.00	0
5	412.50	6.00	16:1	96.52	92.15
6	125	3.075	16:1	97.34	91.09
7	700	3.075	16:1	96.22	83.90
8	700	6.00	11:1	95.62	94.91
9	700	3.075	6:1	95.37	64.28
10	412.50	6.00	6:1	96.32	93.58
11	125	0.15	11:1	0.00	0
12	125	3.075	6:1	94.95	37.93
13	412.50	0.15	16:1	17.33	0
14	125	6.00	11:1	96.61	89.65
15	412.50	3.075	11:1	97.50	83.95
CO 65 °C	*357	4.40	16:1	97.14	-
CO TA	357	5.29	14.89:1	-	96.39

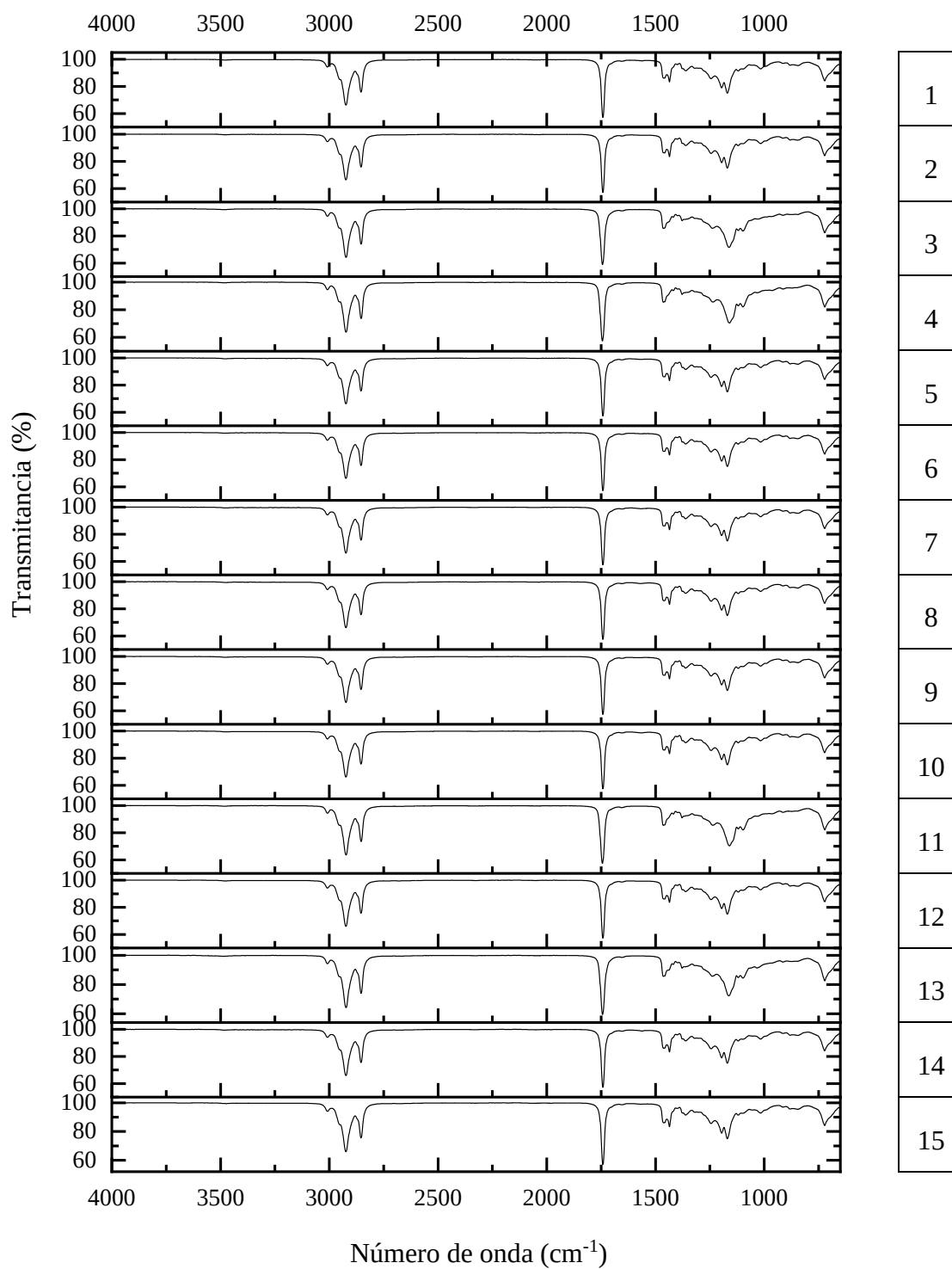


Figura 52 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador

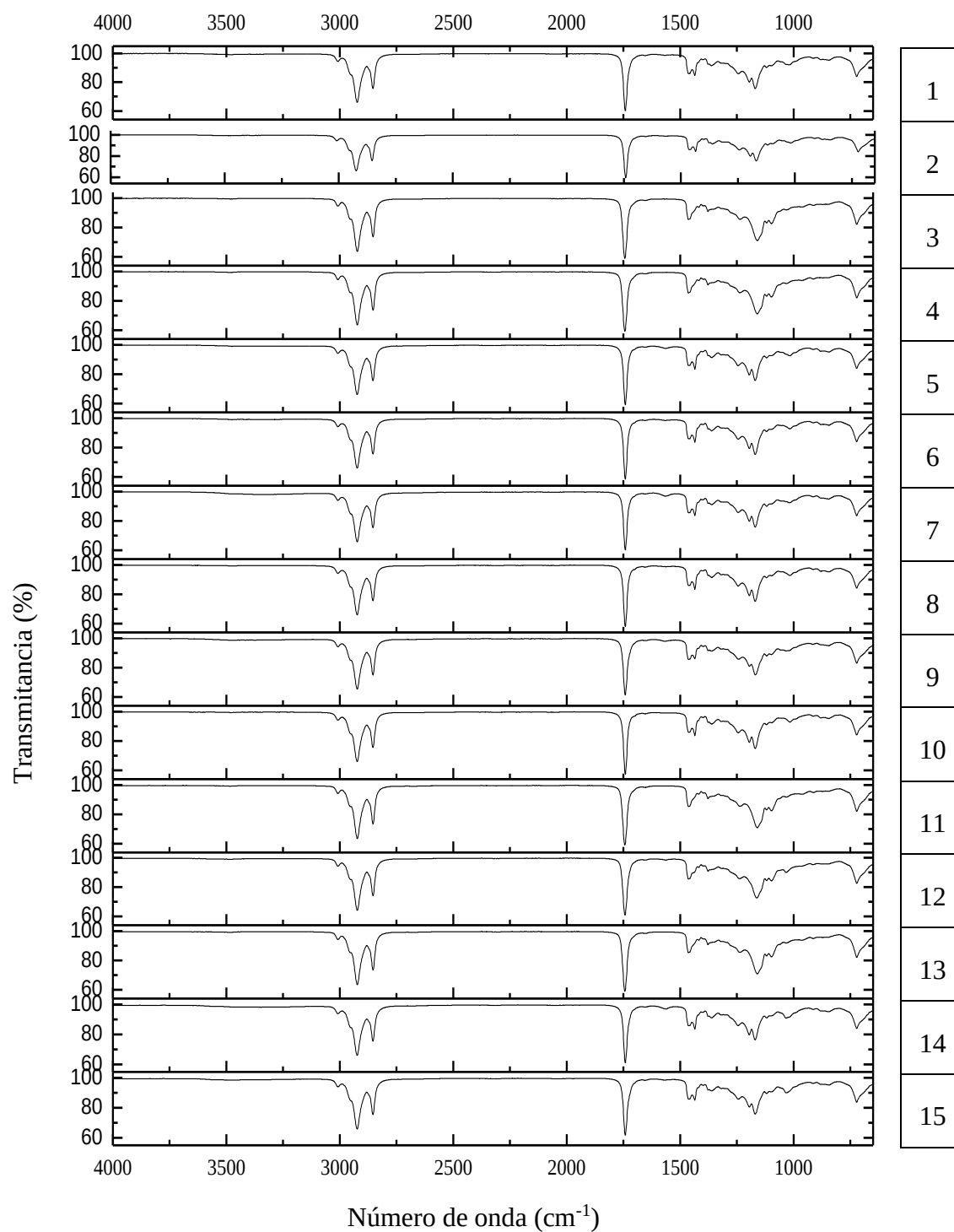


Figura 53 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Jatropha curcas* L. a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

Una vez obtenido el rendimiento, se utilizó el software Minitab 17.0.1 para optimizar estadísticamente las variables de reacción. Además, se obtuvieron análisis de varianza (ANOVA),

gráficos de optimización y gráficos de contorno. Los experimentos y la variable de respuesta se dan en la tabla 19. Las siguientes ecuaciones corresponden al modelo de regresión polinomial para las reacciones de transesterificación usando aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C (1) y a temperatura ambiente (2):

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -22.70 + 0.0317 A + 52.17 B + 1.07 C - 0.000019 A^2 - 5.261 B^2 \\ & + 0.0210 C^2 - 0.00313 AB - 0.00027 AC - 0.293 BC \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -95.2 + 0.1363 A + 36.50 B + 10.46 C - 0.000080 A^2 - 3.541 B^2 \\ & - 0.286 C^2 + 0.00156 AB - 0.00583 AC - 0.029 BC \quad (2) \end{aligned}$$

A partir del análisis de varianza (ANOVA), mostrado en la tabla 20, es posible determinar el efecto que cada factor de diseño y sus interacciones poseen sobre el rendimiento de biodiésel. Los coeficientes de correlación para los experimentos a 65 °C y a temperatura ambiente fueron $R^2 = 0.9982$ y $R^2 = 0.9701$, respectivamente. Ambos resultados están cerca de la unidad, lo que indica una buena concordancia entre el modelo de predicción y los datos experimentales.

Tabla 20 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C y a temperatura ambiente

	df		Suma de cuadrados		Media cuadrática		F		P	
	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA
Modelo	9	9	23751.0	21441.5	2639.0	2382.4	307.60	18.04	0.000	0.003
RPM	1	1	7.7	74.6	7.7	74.6	0.89	0.56	0.388	0.486
K ₂ FeO ₄ (% p/p)	1	1	16039.8	16850.6	16039.8	16850.6	1869.57	127.61	0.000	0.000
MeOH: aceite	1	1	54.0	693.4	54.0	693.4	6.29	5.25	0.054	0.071
Falta de ajuste	3	3	42.6	656	14.2	218.7	81.92	102.95	0.012	0.010
Error puro	2	2	0.3	4.2	0.2	2.1				

El coeficiente de correlación debe ser de al menos 0.80 para ser considerado aceptable (Rodríguez-Ramírez et al., 2020), por lo que los valores obtenidos en el presente estudio sugieren un buen ajuste para ambos modelos. En la tabla 20, el alto valor F para las reacciones a 65 °C (1869.57) y TA (127.61), así como el bajo valor p (0.000 y 0.001) para la dosis de catalizador, revelan que éste es el factor de mayor impacto en el rendimiento, al igual que en los sistemas de reacción cuando se utiliza aceite de *Glycine max*.

Los gráficos de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Jatropha curcas L.* se muestran en la figura 54. Para las reacciones a 65 °C (a, b y c), la zona de rendimiento máxima es más amplia en todo el rango de velocidad de agitación cuando la dosis de catalizador es superior al 3.5 % p/p. Las condiciones de reacción según el modelo estadístico (357.32 RPM, 4.40 % p/p de catalizador, y 16:1 metanol: aceite) dieron como resultado un 97.26 % de rendimiento. La agitación a altas velocidades o la adición de grandes cantidades de catalizador no aumenta el rendimiento para ambos sistemas de reacción, lo que es beneficioso ya que implica un ahorro económico debido al bajo consumo de energía y menor dosificación de catalizador.

Para las reacciones a temperatura ambiente (d, e y f), el área de rendimiento máxima se reduce si la velocidad de agitación es baja, incluso si se aumentan la dosificación de catalizador y la proporción molar de metanol: aceite. Sin embargo, una alta tasa de agitación también genera un impacto negativo en el rendimiento. En consecuencia, se requiere una velocidad de agitación media para minimizar cualquier limitación de transferencia de masa sin afectar la reacción.

El modelo sugirió las siguientes condiciones óptimas de reacción a temperatura ambiente: 357 RPM, 5.29 % p/p catalizador y 14.89:1 metanol: aceite, las cuales fueron probadas experimentalmente obteniendo 98.17 % de rendimiento.

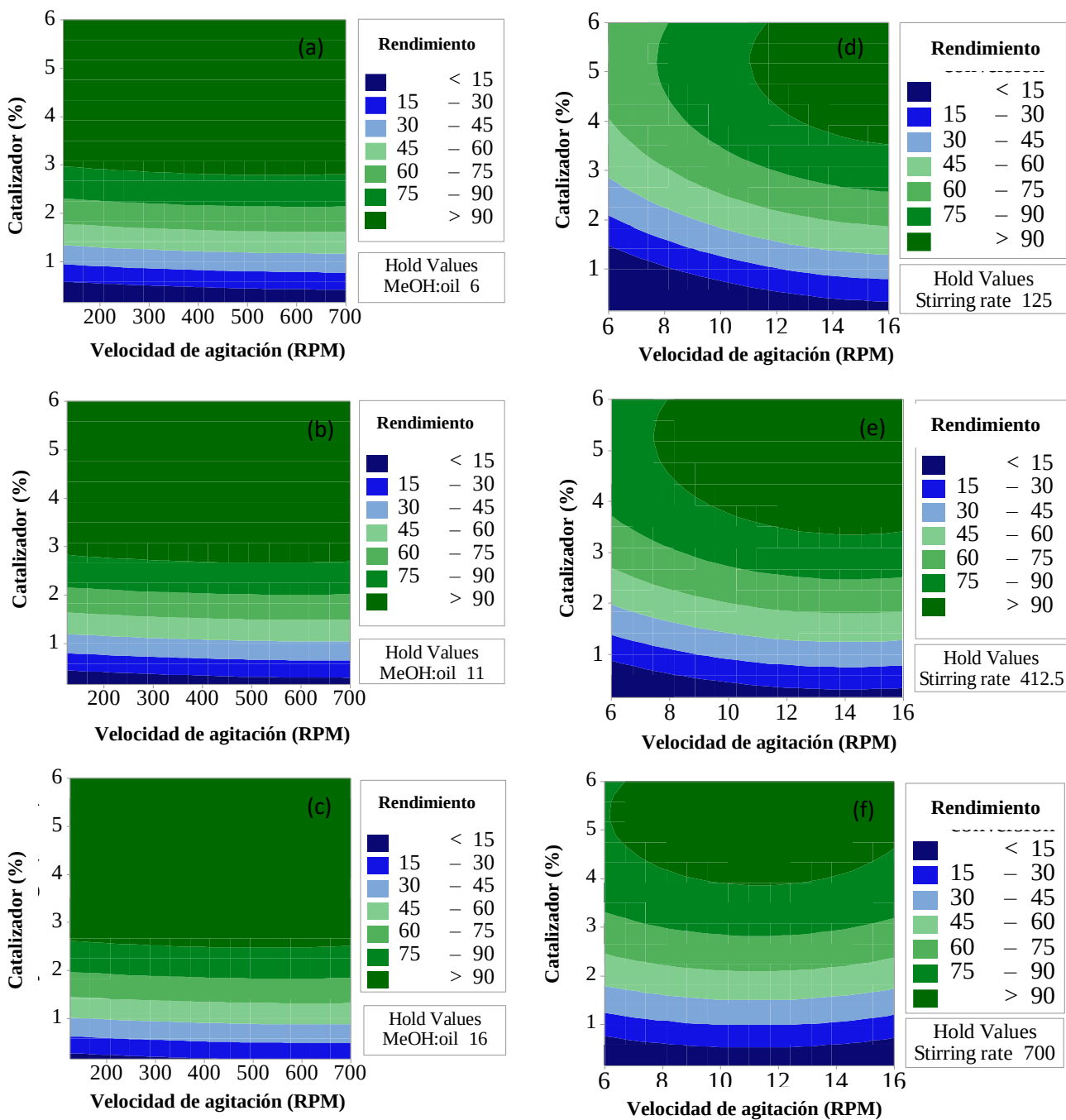


Figura 54 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Jatropha curcas* L. y K_2FeO_4 como catalizador

Reacciones de transesterificación con aceite de *Ricinus communis*

Se realizó un diseño experimental de Box-Behnken utilizando aceite de *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador para obtener la combinación óptima de parámetros que conduzcan a un máximo rendimiento. Los parámetros de reacción fueron la relación molar de metanol a aceite (6:1-16:1), la velocidad de agitación (125-700 RPM) y el porcentaje de catalizador (0.15-6 % p/p). En la figura 55 se incluyen imágenes de los ésteres metílicos producidos tanto a 65 °C como a temperatura ambiente. En la tabla 21 se muestran tanto los experimentos como el rendimiento obtenido cuantificado por FT-IR.



Figura 55 Experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador

Tabla 21 Diseño experimental de Box-Behnken para los sistemas de reacción con aceite de *Ricinus communis* a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.

Experimento	Agitación (RPM)	K_2FeO_4 (% p/p)	Metanol: aceite (relación molar)	<i>Ricinus communis</i> 65 °C Rendimiento (%)	<i>Ricinus communis</i> TA Rendimiento (%)
1	412.50	3.075	11:1	92.73	93.64
2	412.50	3.075	11:1	92.78	93.73
3	700	0.15	11:1	10.32	1.11
4	412.50	0.15	6:1	0	0
5	412.50	6.00	16:1	73.99	80.49
6	125	3.075	16:1	76.24	91.58
7	700	3.075	16:1	89.80	92.72
8	700	6.00	11:1	73.33	86.28
9	700	3.075	6:1	76.51	91.70
10	412.50	6.00	6:1	76.72	89.59
11	125	0.15	11:1	2.06	0
12	125	3.075	6:1	89.62	90.92
13	412.50	0.15	16:1	0	1.08
14	125	6.00	11:1	73.69	83.80
15	412.50	3.075	11:1	92.5913	92.66
CO 65 °C	*293	3.28	16:1		
CO TA	*357	4.40	16:1		

En las figuras 56 y 57 aparecen los espectros de infrarrojo de los 15 ésteres metílicos producidos de acuerdo con el diseño experimental tanto a 65 °C como a temperatura ambiente. Se puede apreciar que aparece una señal ancha en $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ debido al grupo OH presente en el carbono 12 de la cadena hidrocarbonada.

Se utilizó el software Minitab 17.0.1 para optimizar estadísticamente la reacción, obtener el análisis de varianza y los gráficos de contorno.

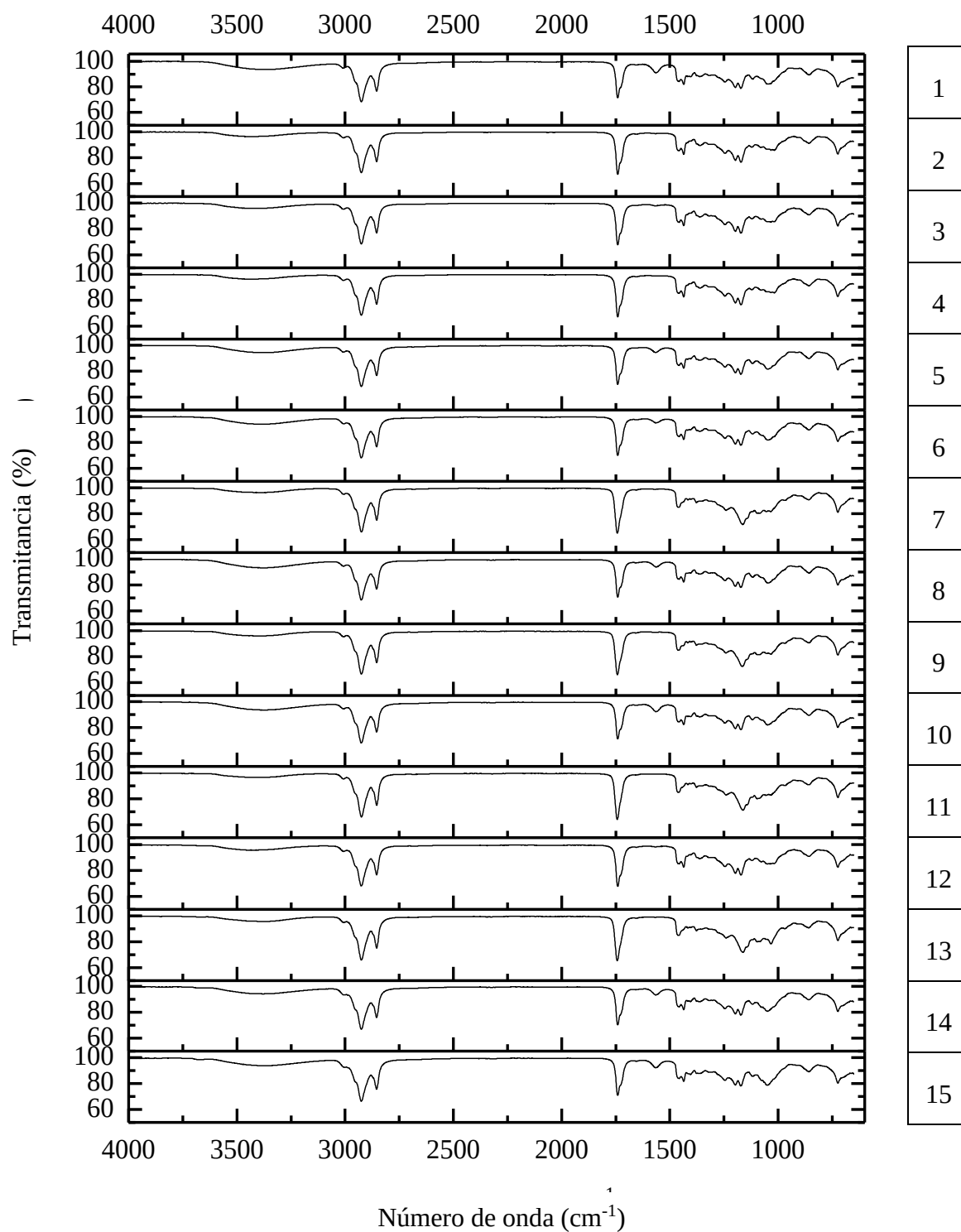


Figura 56 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Ricinus communis* a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador

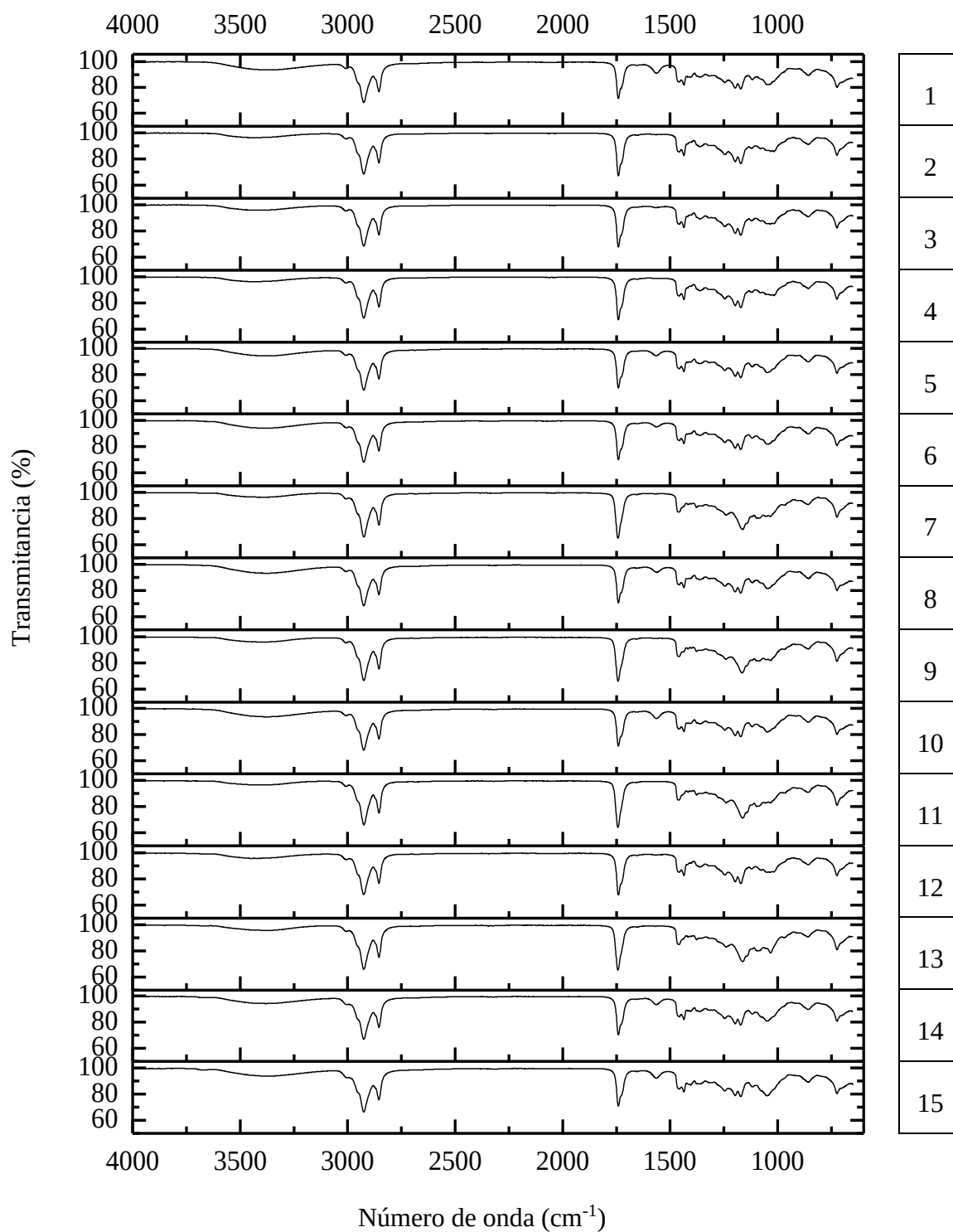


Figura 57 Espectros de infrarrojo de los experimentos del diseño de Box Behnken utilizando aceite de *Ricinus communis* a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

La Tabla 22 muestra el análisis de varianza para cada conjunto experimental a temperatura ambiente y 65 °C. Los coeficientes de correlación para el conjunto experimental realizado a 65 °C y a temperatura ambiente son 0.9995 y 0.9979 respectivamente. Este valor indica la precisión del modelo en el ajuste de los datos. El valor F (prueba de Fischer) se utiliza para evaluar si un grupo de variables independientes afectan la respuesta. Un valor F grande sugiere que el resultado es significativo ya que indica mayores diferencias entre las medias de la muestra. Se utiliza un valor p pequeño como evidencia en contra de la hipótesis nula. La dosificación de catalizador es la variable independiente con mayor impacto en el rendimiento. Puede ser corroborado por el alto valor F (1266.47, 5573.44) y el bajo valor p (0.000, 0.000) para ambos conjuntos experimentales a 65 °C y a temperatura ambiente, respectivamente.

Tabla 22 Análisis de varianza (ANOVA) de las reacciones de transesterificación con aceite de Jatropha curcas L. a 65 °C y a temperatura ambiente

	df		Suma de cuadrados		Media cuadrática		F		P	
	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA	65°C	TA
Modelo	9	9	19307	23511.3	2145.2	2612.4	267.56	1019.78	0.000	0.000
RPM	1	1	8.8	3.8	8.8	3.8	1.09	1.47	0.344	0.279
K ₂ FeO ₄ (% p/p)	1	1	10178.2	14277.5	10178.2	14277.5	1269.47	5573.44	0.000	0.000
MeOH: aceite	1	1	1.0	5.0	1.0	5.0	0.12	1.95	0.739	0.221
Falta de ajuste	3	3	40.1	12.1	13.4	4.0	1419.04	11.55	0.001	0.081
Error puro	2	2	0.0	0.7	0.0	0.3				

El valor F y el valor p muestran que la contribución al rendimiento de cada variable para el sistema a 65 °C se representa de la siguiente manera: dosis de catalizador > velocidad de agitación > proporción molar metanol a aceite. Cuando la temperatura aumenta en la reacción, la viscosidad del aceite se reduce, las interacciones moleculares entre los reactivos aumentan, lo que aumenta la velocidad de reacción. En otras palabras, las especies activas se consumen rápidamente para producir los ésteres metílicos, y la convección forzada es necesaria para facilitar el transporte del reactivo hacia la superficie catalítica para reemplazar las especies activas que participan en la formación de los ésteres metílicos. La viscosidad del aceite es mayor y las interacciones moleculares son menores sin calentamiento. Entonces, la velocidad de reacción es relativamente menor que las reacciones a 65 °C y el control de masa no es preponderante. Por esta razón, la relevancia de las variables para el sistema a temperatura ambiente es porcentaje de catalizador > proporción molar metanol a aceite > velocidad de agitación.

Las siguientes ecuaciones se obtuvieron mediante análisis de regresión múltiple utilizando el método de mínimos cuadrados y se utilizan para predecir el rendimiento de cada conjunto experimental a 65 °C (1) y a temperatura ambiente (2):

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento (\%)} = & -15.96 + 0.0085 A + 51.945 B + 1.065 C - 0.000010 A^2 - \\ & 5.8139 B^2 - 0.0324 C^2 + 0.000407 AB + 0.000061 AC - 0.1740 BC \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento (\%)} = & -19.91 - 0.0022 A + 49.06 B + 3.37 C - 0.000045 A^2 - \\ & 5.740 B^2 - 0.2367 C^2 - 0.00256 AB + 0.004640 AC - 0.0467 BC \quad (2) \end{aligned}$$

Donde A es la velocidad de agitación, B es la dosis de catalizador y C es la proporción molar de metanol a aceite.

Los gráficos de contorno (figura 58) muestran la relación o interacción de dos variables independientes y el efecto sobre la variable dependiente (rendimiento). La tercera variable independiente permanece fija en sus tres niveles. La variable fija fue la de menor impacto en la conversión para cada sistema. Dado que la transesterificación heterogénea ocurre en tres fases (metanol-aceite-catalizador), las altas velocidades de agitación promueven la transferencia de masa debido a un mayor contacto entre los reactivos que conduce a un aumento en la conversión. Sin embargo, una agitación excesiva reduce la proximidad de los reactivos en la superficie

catalítica, reduciendo la producción de éster metílico. Por otro lado, las bajas tasas de agitación están relacionadas con una baja conversión debido a una mala mezcla. La tabla ANOVA muestra que la velocidad de agitación tiene más influencia en el sistema de reacción a 65 °C que en los experimentos realizados a temperatura ambiente. Esto se puede explicar porque la temperatura reduce la viscosidad del medio y aumenta la velocidad de reacción, lo que conduce a una conversión rápida y, en consecuencia, disminuye la disponibilidad de especies activas que necesitan ser suministradas por convección forzada. En los gráficos de contorno se puede observar que la zona de conversión máxima en el sistema de reacción a 65 °C es más ancha a velocidades de agitación medias y se estrecha a velocidades de agitación bajas y altas.

Del análisis ANOVA, se identificó que la dosis de catalizador tiene la influencia más significativa en el rendimiento en comparación con otros parámetros de reacción debido a su bajo valor de p (0.000 y 0.000) y su alto valor de F (5573.44 y 1269.47) para los sistemas a TA y 65 °C respectivamente. A partir de los gráficos de contorno, se puede observar que la zona de conversión máxima a temperatura ambiente es más restringida y es más amplia cuando la temperatura de reacción se eleva a 65 °C. Esto es posible debido a la disminución de la viscosidad y al incremento de la energía cinética que favorece la movilidad de las especies activas en el medio de reacción. En ambos casos, la conversión cae debido a la ruptura de los ésteres metílicos y la producción de jabón cuando el K_2FeO_4 se agrega más del 6 % en peso. Para la reacción de transesterificación, 1 mol de aceite reacciona estequiométricamente con 3 moles de metanol. Se agrega un excedente de metanol para cambiar el equilibrio y promover la generación de productos debido a la reversibilidad de la reacción. De acuerdo con el análisis ANOVA, en las reacciones a 65 °C, la relación molar metanol a aceite es la variable que menos afecta el sistema de reacción. En consecuencia, los gráficos de contorno (figura 58 a-c) mantienen fija esta variable mientras se varía la velocidad de agitación y la dosis de catalizador. Estos gráficos de contorno muestran que la zona de conversión máxima es más ancha cuando la proporción molar de metanol a aceite se usa en el nivel medio. El rendimiento se reduce cuando se usa metanol en los niveles mínimo y máximo, ya que pequeñas cantidades de metanol conducen a una mala mezcla de los reactivos, pero un exceso de metanol incrementa la solubilidad del glicerol en los ésteres metílicos. Esto provoca dificultades en la separación del biodiesel. La proporción molar de metanol a aceite optimizada obtenida a partir de la metodología de superficie de respuesta es de 10.95:1 para las reacciones a 65 °C y de 6:1 para las reacciones a temperatura ambiente. A 65 °C, se necesita una

alta proporción molar de metanol a aceite y un condensador enfriado por agua para evitar la pérdida por evaporación de metanol que interrumpe la proporción molar de metanol a aceite. A temperatura ambiente, se requiere menos metanol porque una cantidad constante reacciona a una velocidad más baja que a 65 °C.

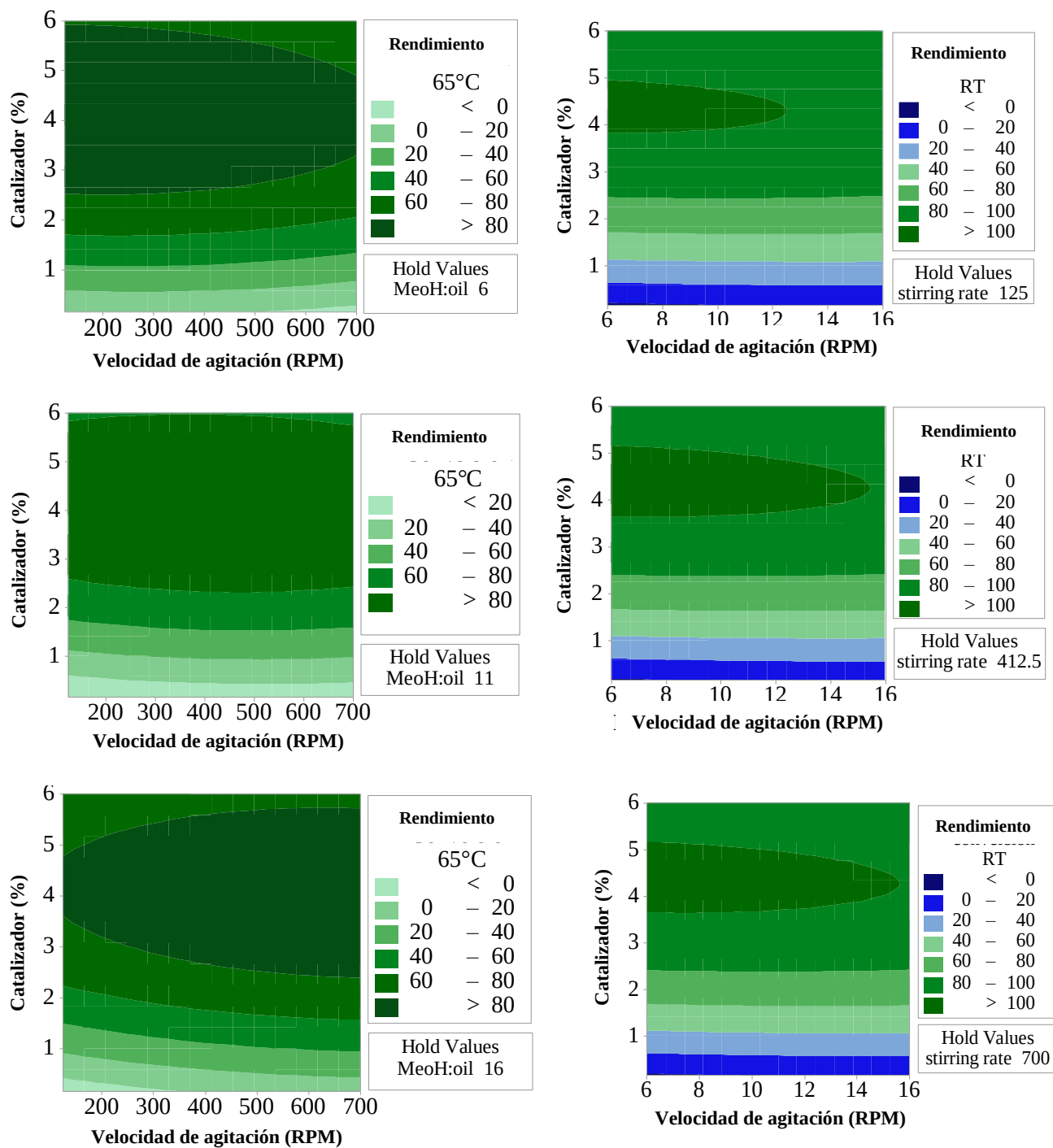


Figura 58 Gráficas de contorno para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador

A partir de la tabla de ANOVA y los gráficos de contorno se observó que la dosis de catalizador (valor p mínimo) tiene el efecto más significativo en el rendimiento de biodiésel, independientemente del aceite vegetal utilizado y del sistema de reacción (65 °C o temperatura ambiente) en comparación con los otros factores de reacción. Al aumentar la dosis de catalizador, aumenta el rendimiento de biodiésel debido a la mayor cantidad de sitios activos disponibles para la catálisis. Sin embargo, agregar el catalizador más allá del nivel óptimo, el rendimiento disminuirá debido a la hidrólisis de los ésteres que conducen a la formación de jabón, lo que se corroboró experimentalmente mediante la aparición de la banda característica de carboxilatos a 1570 cm^{-1} en espectroscopia infrarroja, que a su vez es reflejado en conversiones más bajas. También se puede inferir que el aceite de *Glycine max* refinado requiere menos catalizador, porque el aceite de *Jatropha curcas L.* y el aceite de *Ricinus communis* pueden contener impurezas o componentes como tococromanoles (tocoferoles y tocotrienoles), fitoesteres, aminoácidos o sacáridos que interfieren con el desempeño del catalizador y compiten por sitios activos contra la adsorción de metanol en la superficie del catalizador (Thi et al., 2018). Es necesaria una caracterización adicional para identificar estos componentes en los aceites crudos utilizados en el presente estudio para determinar su efecto sobre la inhibición o desactivación del catalizador.

Los gráficos de contorno para los sistemas a 65 °C muestran que se obtienen altas conversiones en todo el rango de agitación los tres tipos de aceite, sin embargo, las condiciones optimizadas indican que es preferible una velocidad de agitación baja ya que las velocidades de agitación altas podrían reducir el rendimiento debido a la reversibilidad de la reacción (Pandit & Fulekar, 2019).

3.5.2 Evaluación del tiempo de reacción

Evaluación del tiempo de reacción usando aceite de Glycine max.

En la sección anterior se obtuvieron las condiciones optimizadas de transesterificación para ambos sistemas de reacción a 65 °C (293.43 RPM, 3.28 % p/p catalizador y 16:1 metanol: aceite) y a temperatura ambiente (700 RPM, 4.82 % p/p catalizador y 14.28:1 metanol: aceite). Con estas condiciones se monitoreó el rendimiento a 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 min. A través de estos experimentos fue posible observar el progreso de la reacción para determinar el tiempo mínimo en el que se logra el máximo rendimiento. La Figura 50 muestra el rendimiento cuantificado por FT-IR en función del tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (b).

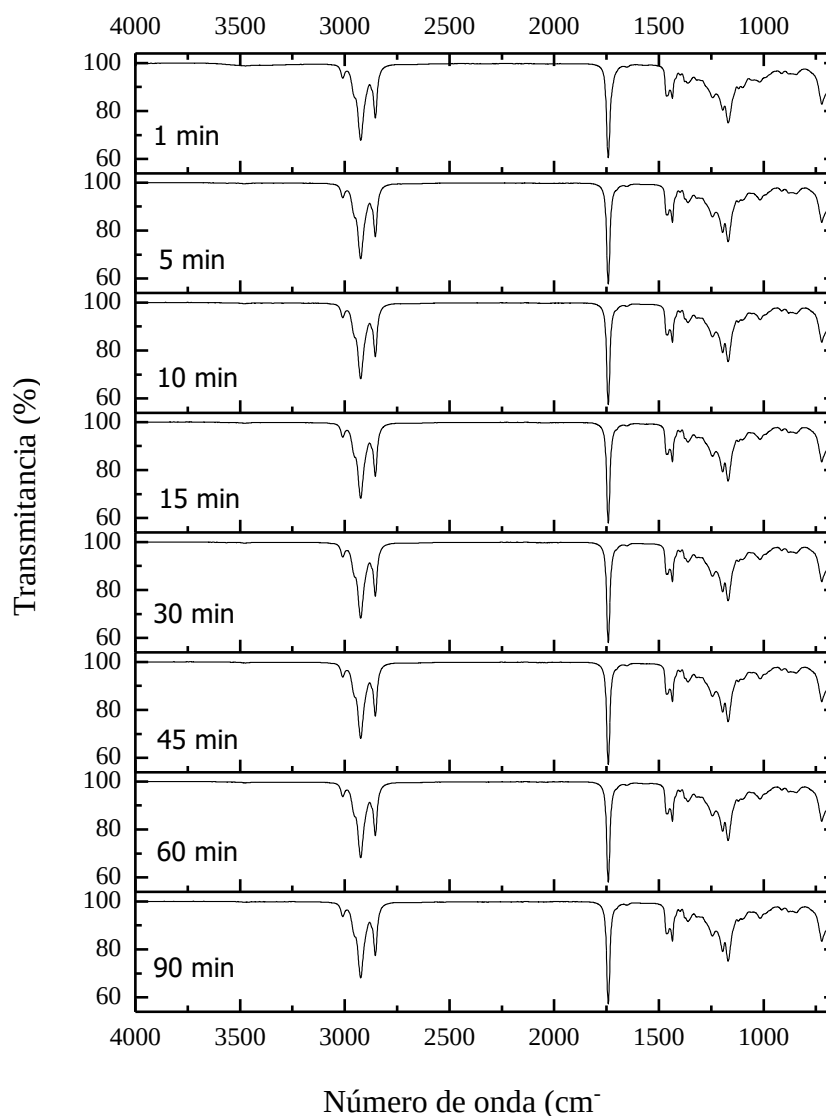


Figura 59 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de Glycine max a 65 °C

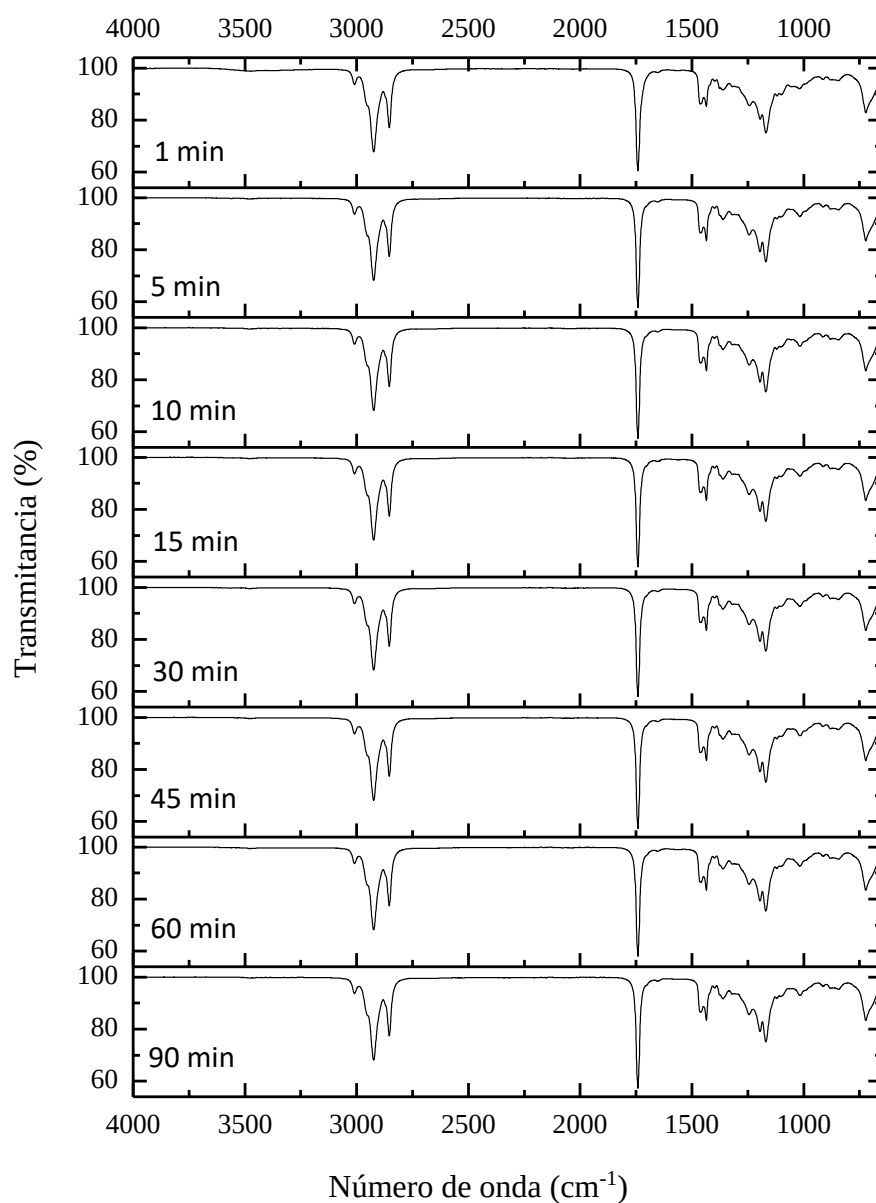


Figura 60 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de *Glycine max* a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

La figura 61 muestra el rendimiento cuantificado en el tiempo utilizando aceite de soya y K_2FeO_4 como catalizador. Se puede observar que en ambos casos se obtienen altas conversiones incluso en el primer minuto de reacción. Después de 5 minutos, no se observa variación significativa. La variación entre estos resultados se debe posiblemente a errores humanos y de medición porque estos experimentos se llevaron a cabo individualmente y las mediciones no son de un solo lote de reacción

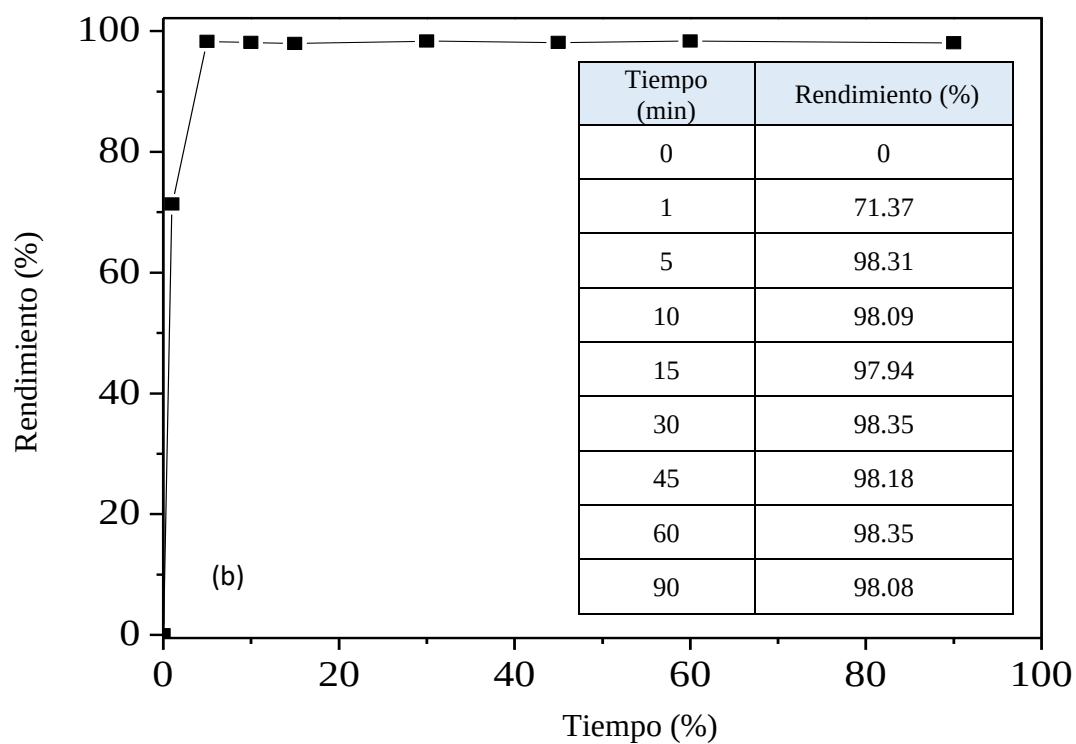
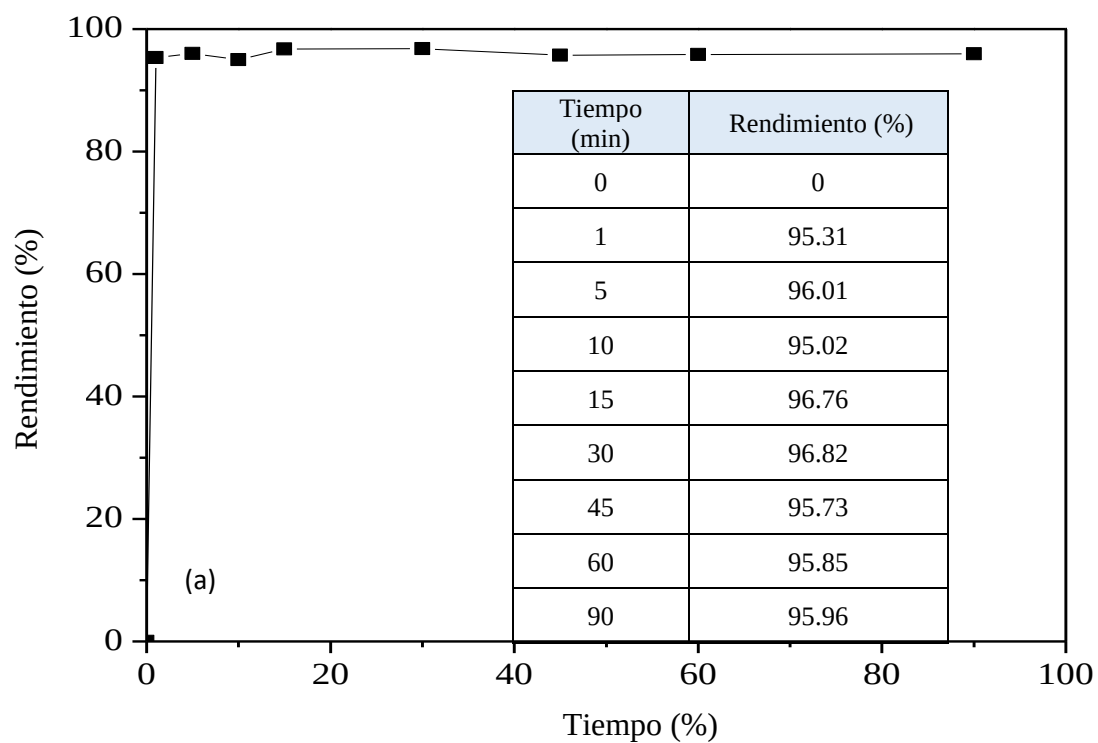


Figura 61 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de Glycine max y K_2FeO_4 como catalizador

Evaluación del tiempo de reacción usando aceite de *Jatropha curcas* L.

Una vez que se calcularon las condiciones optimizadas de la reacción a partir del BBD, se evaluó el progreso de la reacción a los 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 min con reacciones individuales para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Jatropha curcas* L.

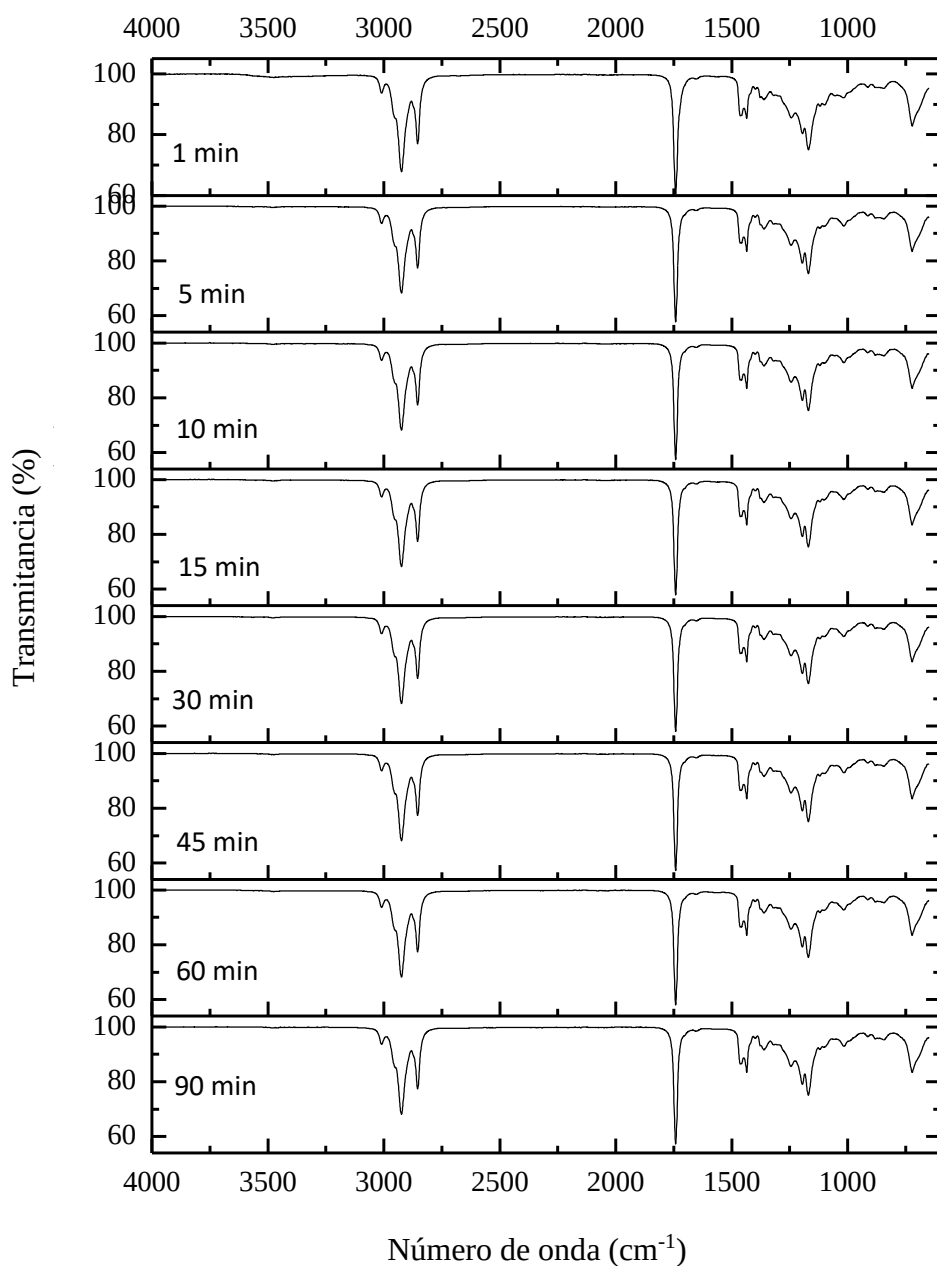


Figura 62 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de *Jatropha curcas* L. a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador

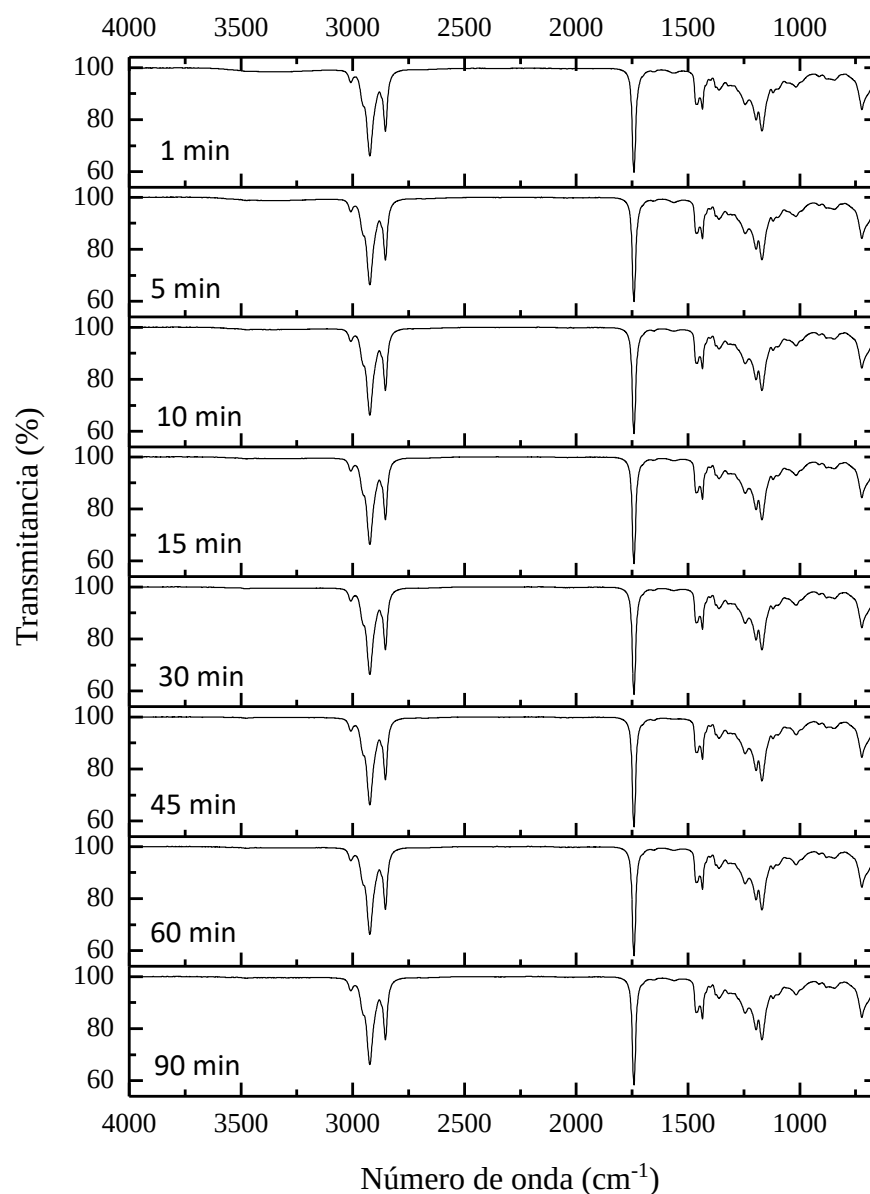


Figura 63 Espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de *Jatropha curcas L.* a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

La figura 64 indica el rendimiento en el tiempo utilizando aceite de *Jatropha curcas L.* y K_2FeO_4 como catalizador. Se puede observar que a 65 °C no hay variación significativa después de 5 minutos de reacción, mientras que, a temperatura ambiente, el rendimiento aumenta rápidamente en 5 minutos y luego aumenta lentamente, alcanzando el rendimiento máximo en 90 minutos (98.65 %). Sin embargo, se pueden lograr conversiones superiores al 98 % a partir de los 45 minutos para evitar un mayor gasto de energía debido a tiempos de agitación prolongado.

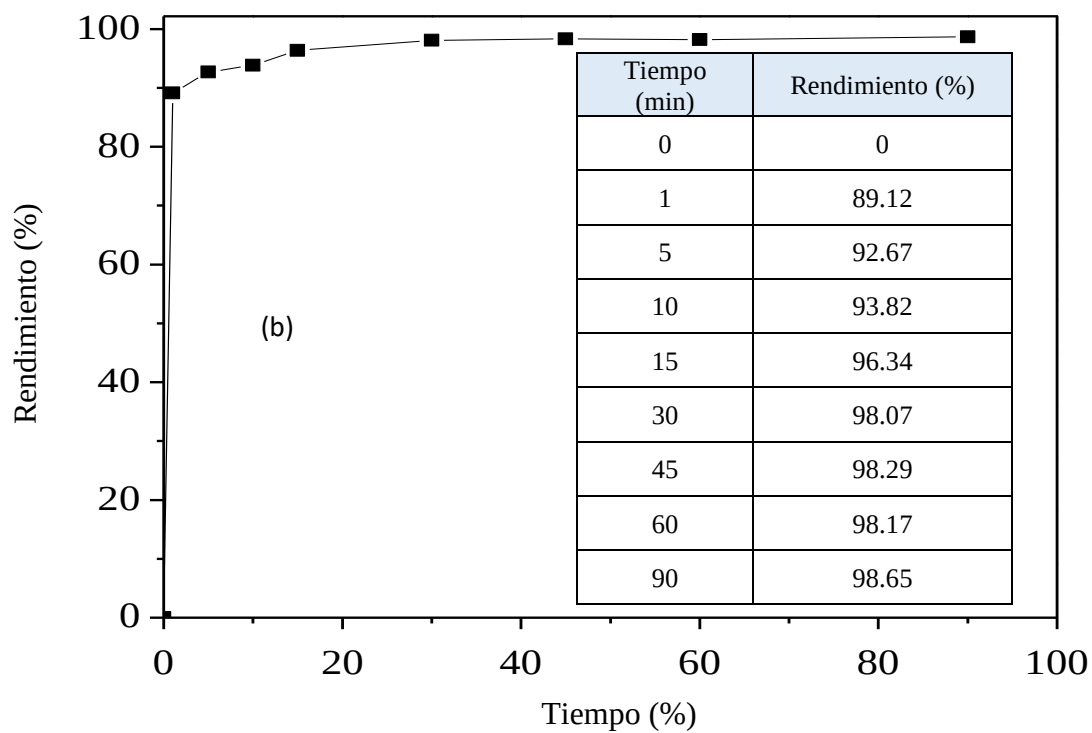
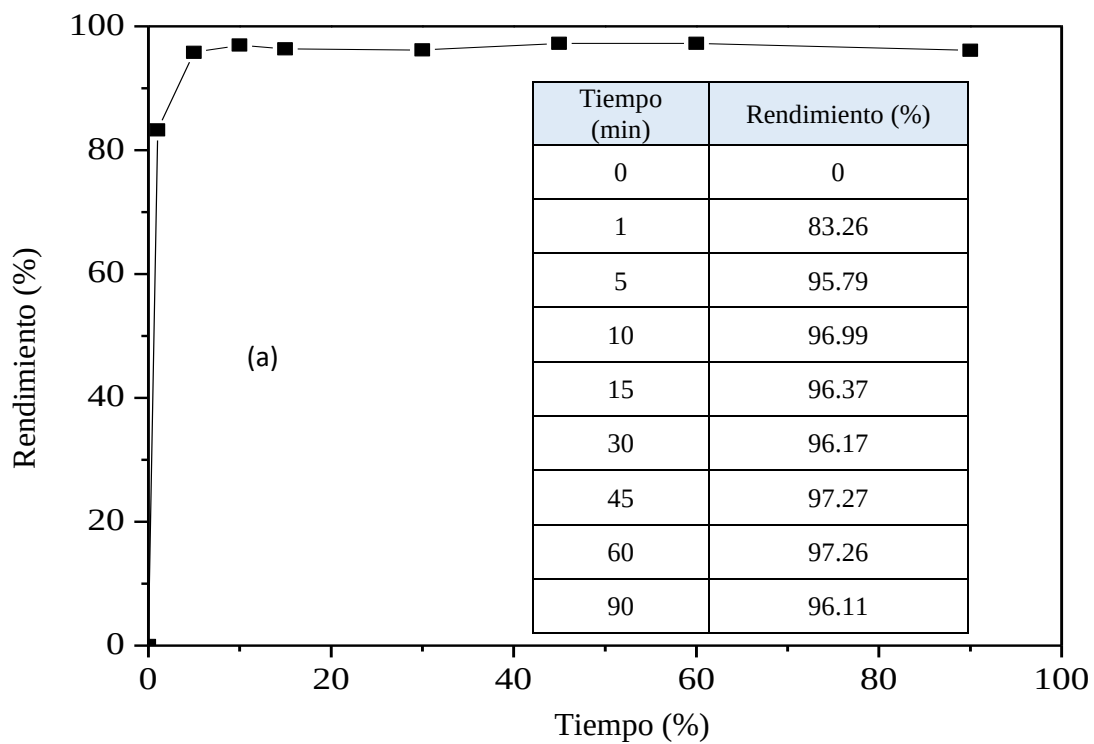


Figura 64 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de *Jatropha curcas* L. y K_2FeO_4 como catalizador

Evaluación del tiempo de reacción usando aceite de *Ricinus communis*

A partir del diseño experimental de Box Behnken descrito en el apartado anterior, las condiciones óptimas para cada sistema de reacción a 65 °C ya temperatura ambiente se establecieron de la siguiente manera: 433 RPM, 4.11 % p/p de catalizador, proporción molar de metanol a aceite 10.95:1; 476 RPM, 4.41 % p/p de catalizador, proporción molar de metanol a aceite 6:1. Se cuantificó el rendimiento de la reacción a los 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos usando las condiciones antes mencionadas para cada sistema de reacción para determinar el momento en que se produce el máximo rendimiento.

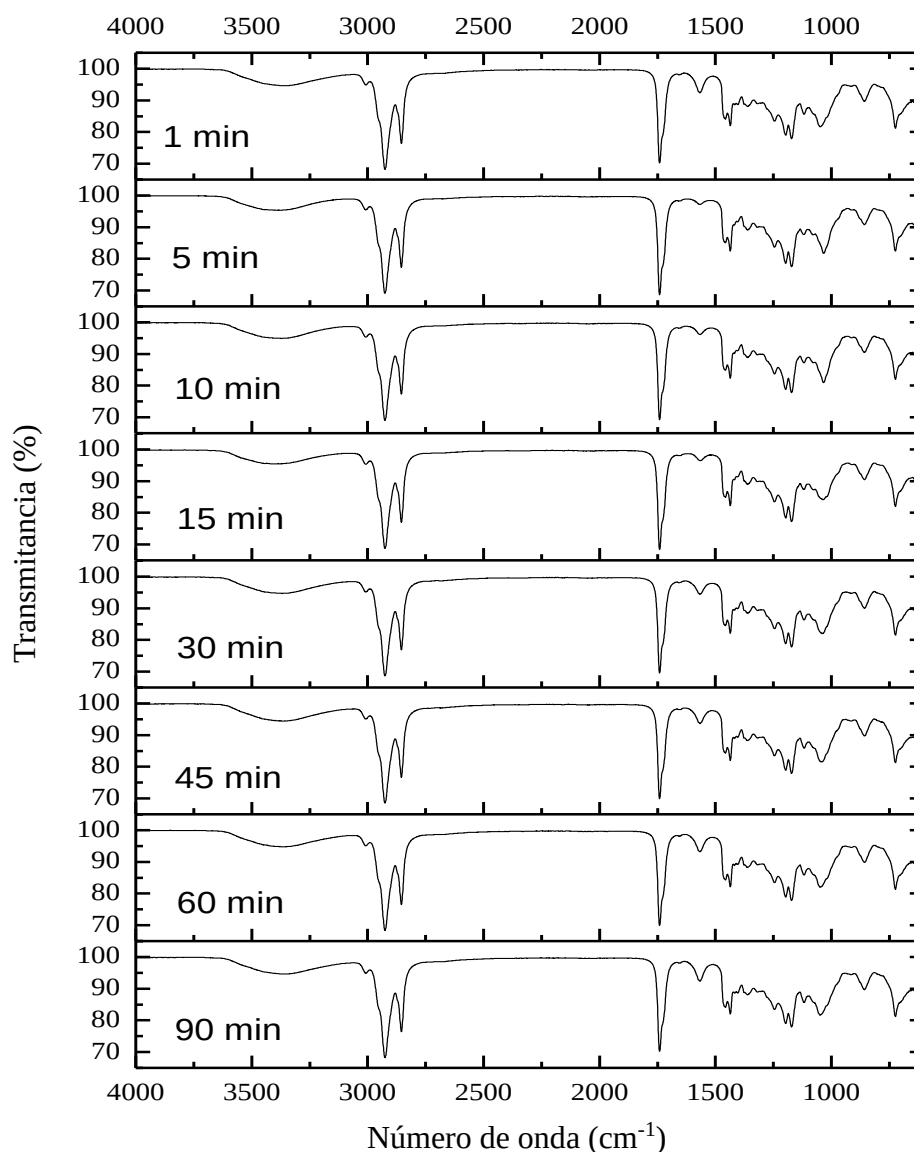


Figura 65 espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de *Ricinus communis* a 65 °C y K_2FeO_4 como catalizador

Los espectros de infrarrojo de las reacciones se muestran en las figuras 65 y 66 para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente respectivamente. Se puede observar que, a 65 °C, la señal de los carboxilatos o jabones, la cual se localiza en 1560 cm^{-1} aumenta con el tiempo, indicando que, con el tiempo, el rendimiento disminuye debido a la hidrólisis del éster metílico. A temperatura ambiente, esta señal no es tan evidente y sólo se observa un leve aumento en el tiempo.

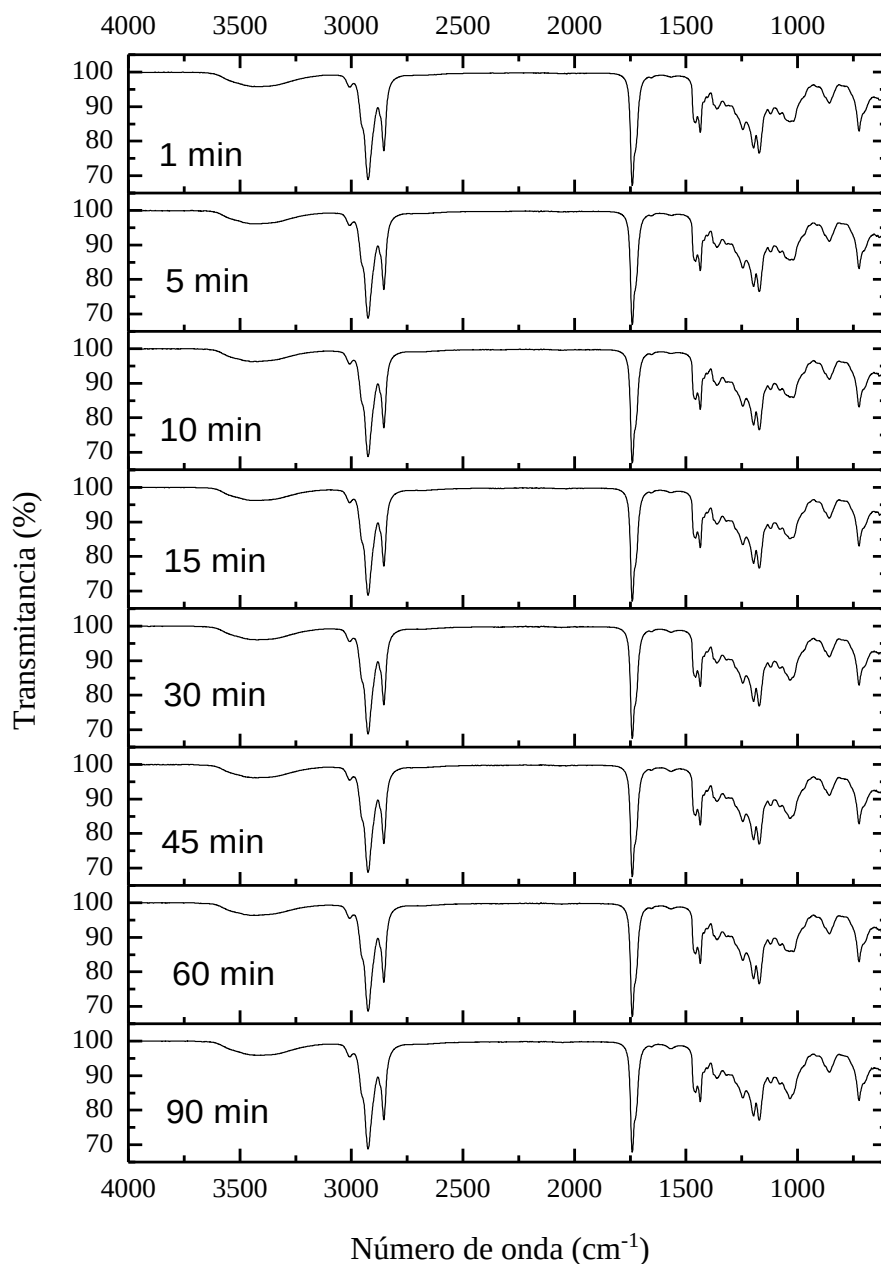


Figura 66 espectros de infrarrojo de ésteres metílicos producidos con aceite de *Ricinus communis* a temperatura ambiente y K_2FeO_4 como catalizador

La Figura 67 describe el rendimiento cuantificado por FT-IR a lo largo del tiempo para el sistema de reacción a 65 °C (a) y temperatura ambiente (b). El máximo rendimiento se logra en el primer minuto de reacción a 65 °C (92.40 %) y a temperatura ambiente (92.99 %). Estos valores son similares y no hay ninguna ventaja en aplicar calor a la reacción. A temperatura ambiente no hay una variación significativa en el rendimiento a lo largo del tiempo, pero en el sistema a 65 °C, el rendimiento disminuye posiblemente debido a la hidrólisis de los ésteres metílicos promovida por el calor y la descomposición del catalizador. Esto se ve más claramente de forma gráfica en la figura 67.

Es bien sabido que el incremento de la temperatura durante la transesterificación aumenta la rapidez de la reacción como consecuencia de las interacciones moleculares entre los reactivos. En este estudio particular, es preferible que el ferrato de potasio se use a temperatura ambiente para evitar la hidrólisis del éster metílico para formar impurezas de carboxilato. Además, la transesterificación a temperatura ambiente requiere menor cantidad de energía para calentamiento y recuperación de metanol y este proceso alcanza el mayor rendimiento en el menor tiempo. Estos factores impactan positivamente en los costos de producción y hacen que el proceso sea más asequible y viable.

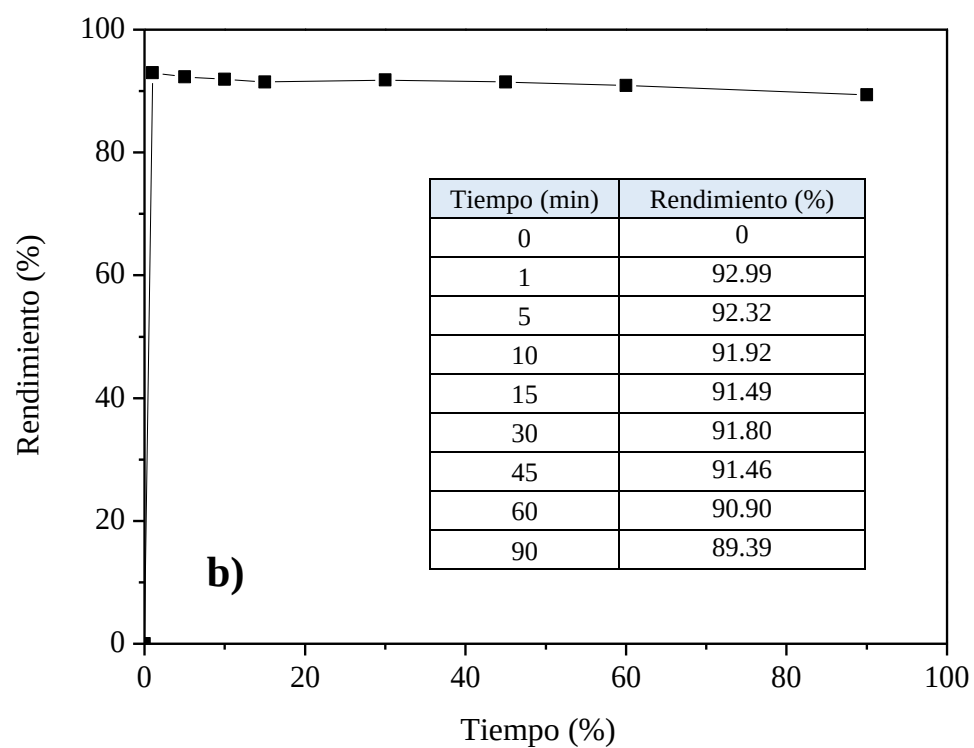
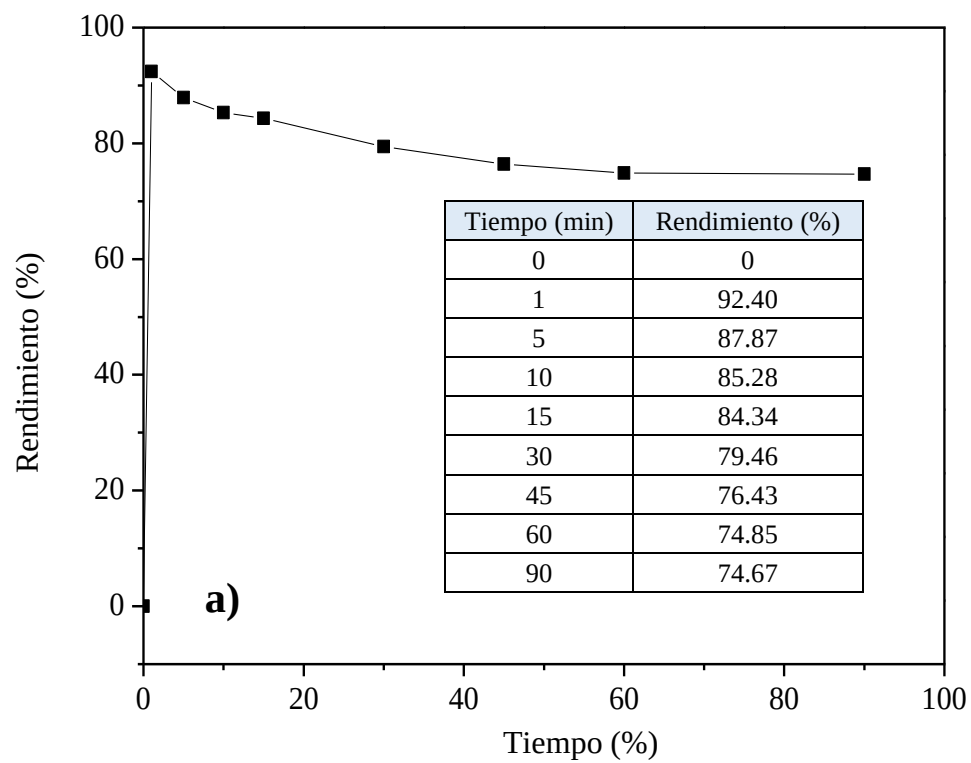


Figura 67 Rendimiento en el tiempo para las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (TA) usando aceite de *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador

3.5 Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis* producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.

3.5.1 Espectroscopía de infrarrojo

Las figuras 68, 69 y 70 muestran los espectros de infrarrojo de los aceites de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis*, y sus ésteres metílicos producidos utilizando las condiciones optimizadas resultantes del diseño experimental de Box-Behnken a 65 °C y a temperatura ambiente. Las bandas del éster metílico (CH_3-O-) y las vibraciones $H-C-O$ se pueden observar a 1435 y 1197 cm^{-1} , respectivamente, que son bandas representativas del biodiésel. Además, hay una banda correspondiente al enlace $O-CH_2-C$ a 1098 cm^{-1} , lo que presumiblemente indica el rendimiento de triglicéridos ya que es detectable en los espectros del aceite, pero está ausente en los FAMEs. En los FAMEs producidos a 65 °C aparece una señal débil alrededor de 1570 cm^{-1} , correspondiente al grupo COO^- de los carboxilatos (Esto implica una muy baja formación de jabón por la reacción de los iones de potasio con los ácidos grasos libres). A temperatura ambiente, no se detectaron estas señales a 1570 cm^{-1} , lo que confirma la ausencia de jabones.

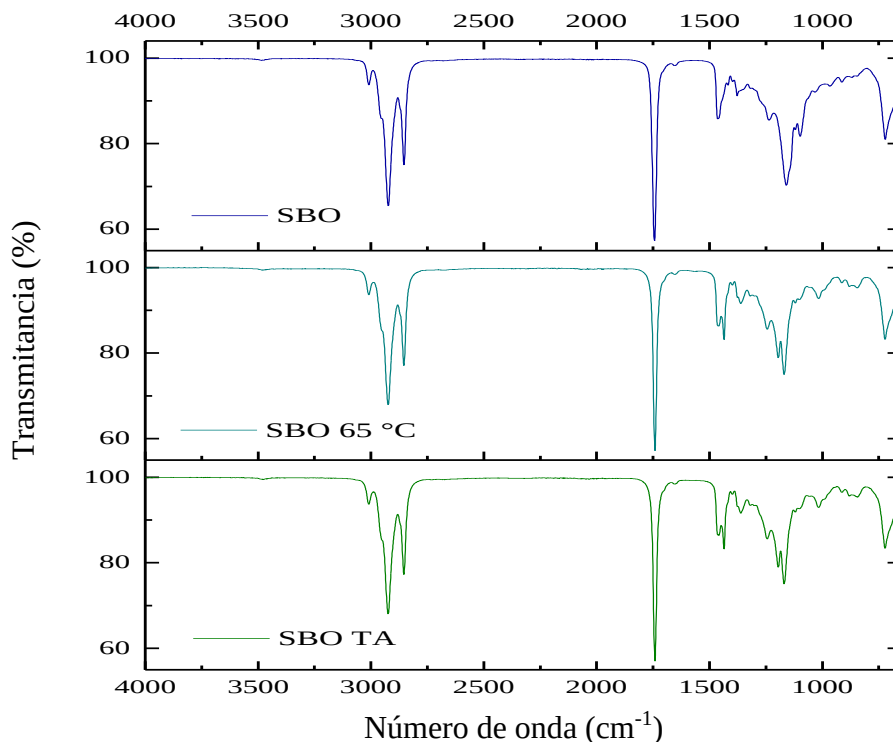


Figura 68 Espectros de FT-IR del aceite de *Glycine max* y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador

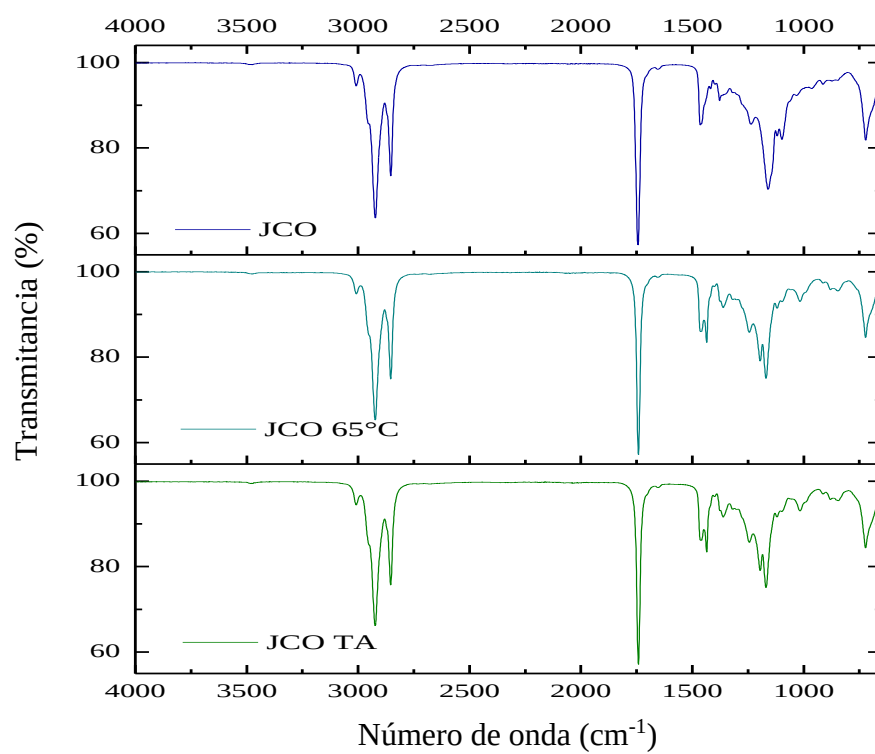


Figura 69 Espectros de FT-IR del aceite de *Jatropha curcas* L. y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.

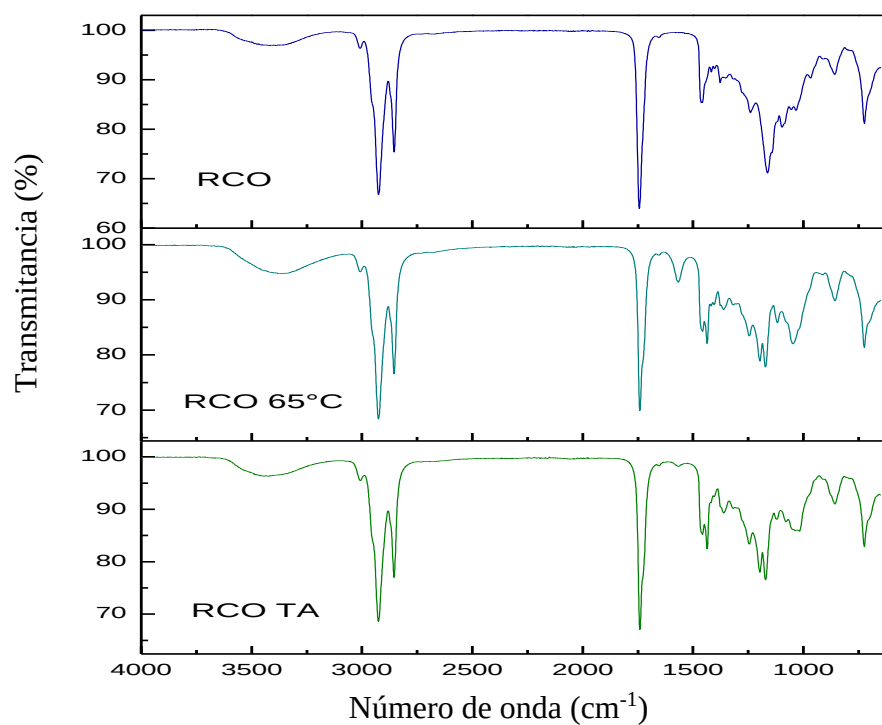


Figura 70 Espectros de FT-IR del aceite de *Ricinus communis* y sus ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador.

En la figura 70 se puede apreciar una señal amplia entre 3650 y 3100 cm^{-1} , la cual es causada por el grupo OH en el C-12 de la cadena del ácido ricinoléico. Sin embargo, a 1045 cm^{-1} , se puede ver otra banda correspondiente al grupo -OH en ambos FAMES, posiblemente debido a la presencia de glicerol por una separación ineficiente debido a la afinidad con los ésteres metílicos. Nuevamente se aprecia una señal a 1570 cm^{-1} en los FAMES producidos a 65 °C, indicando formación de jabón y confirmando que la hidrólisis de ésteres metílicos es promovida por el calentamiento.

3.5.2 Resonancia magnética nuclear de protón

Las figuras 71, 72 y 73 muestran los espectros de ^1H -NMR del aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis* y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador. Las señales en las regiones de 1274-1392 ppm están correlacionadas con el metilo en las cadenas de ácidos grasos. Las señales en 1672-1722 y 2438-2740 ppm se asignaron a protones en los metilenos de la cadena hidrocarbonada y a los protones unidos al doble enlace carbono-carbono, respectivamente. La señal típica asociada con los protones del éster metílico (OCH_3) aparece en 3.964-4.015 ppm. Esta señal es visible en los ésteres metílicos, pero está completamente ausente en el aceite vegetal. Las señales relacionadas con el acoplamiento de protones CH-CH_2 de los glicéridos se ubican en 4.515-4.666 ppm y aparecen exclusivamente en el espectro de los aceites vegetales, confirmando la producción de ésteres metílicos. El grupo vinilo (HC=CH) que se encuentra en las cadenas con insaturaciones se observa a 5.628-5.793 ppm.

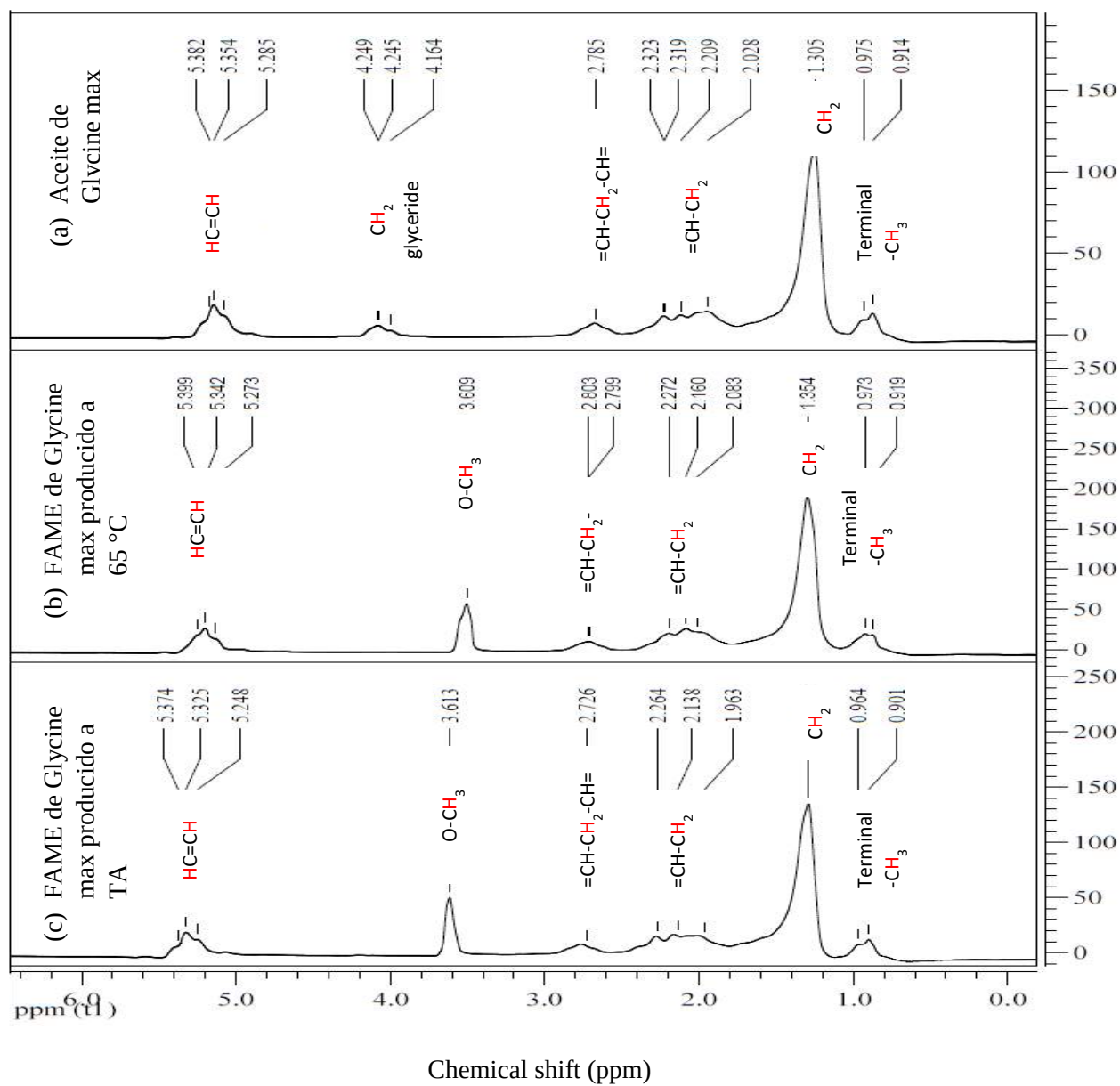


Figura 71 Espectro de ^1H -RMN del aceite de Glycine max y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador

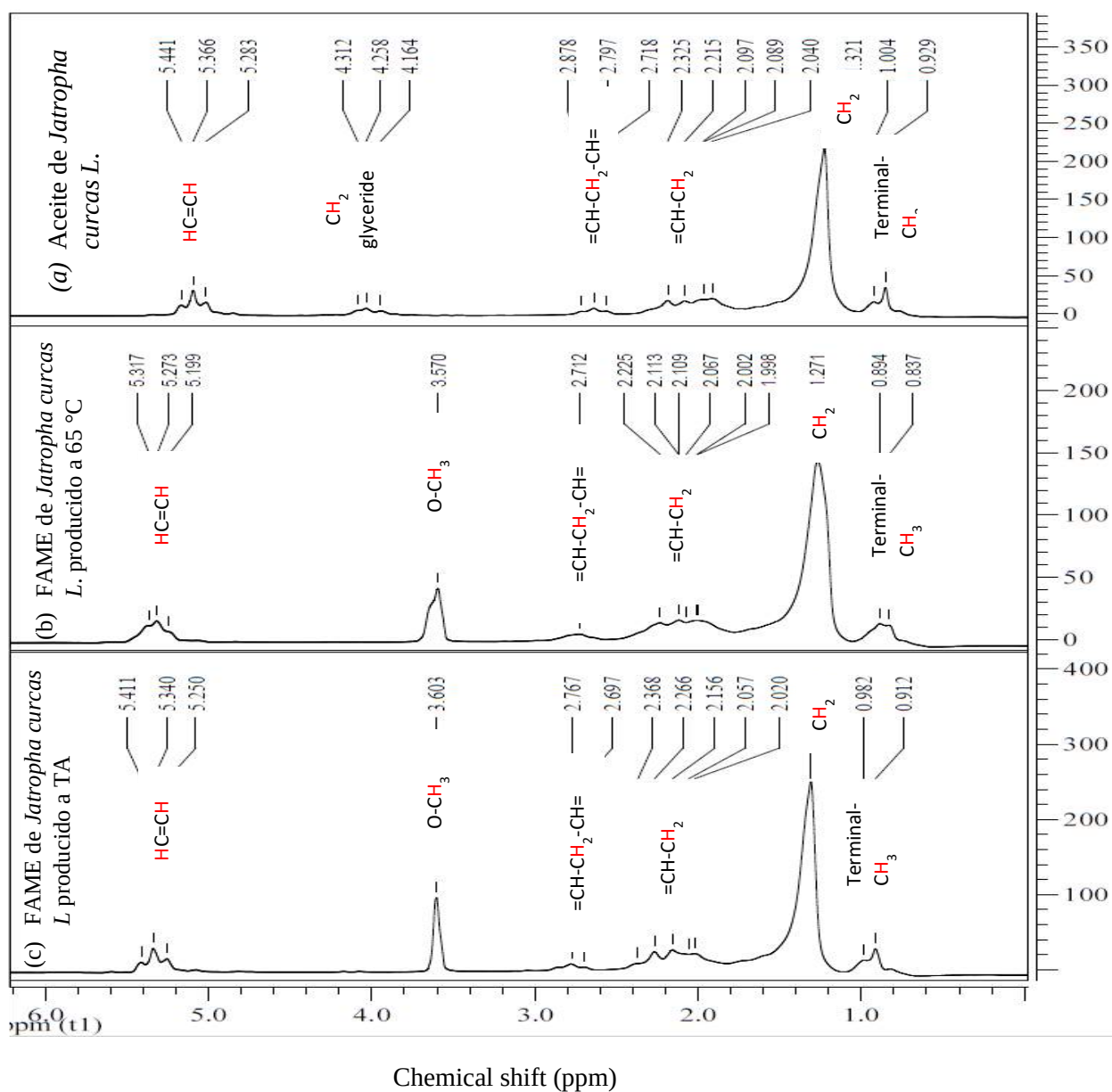


Figura 72 Espectro de ^1H -RMN del aceite de *Jatropha curcas* L. y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador

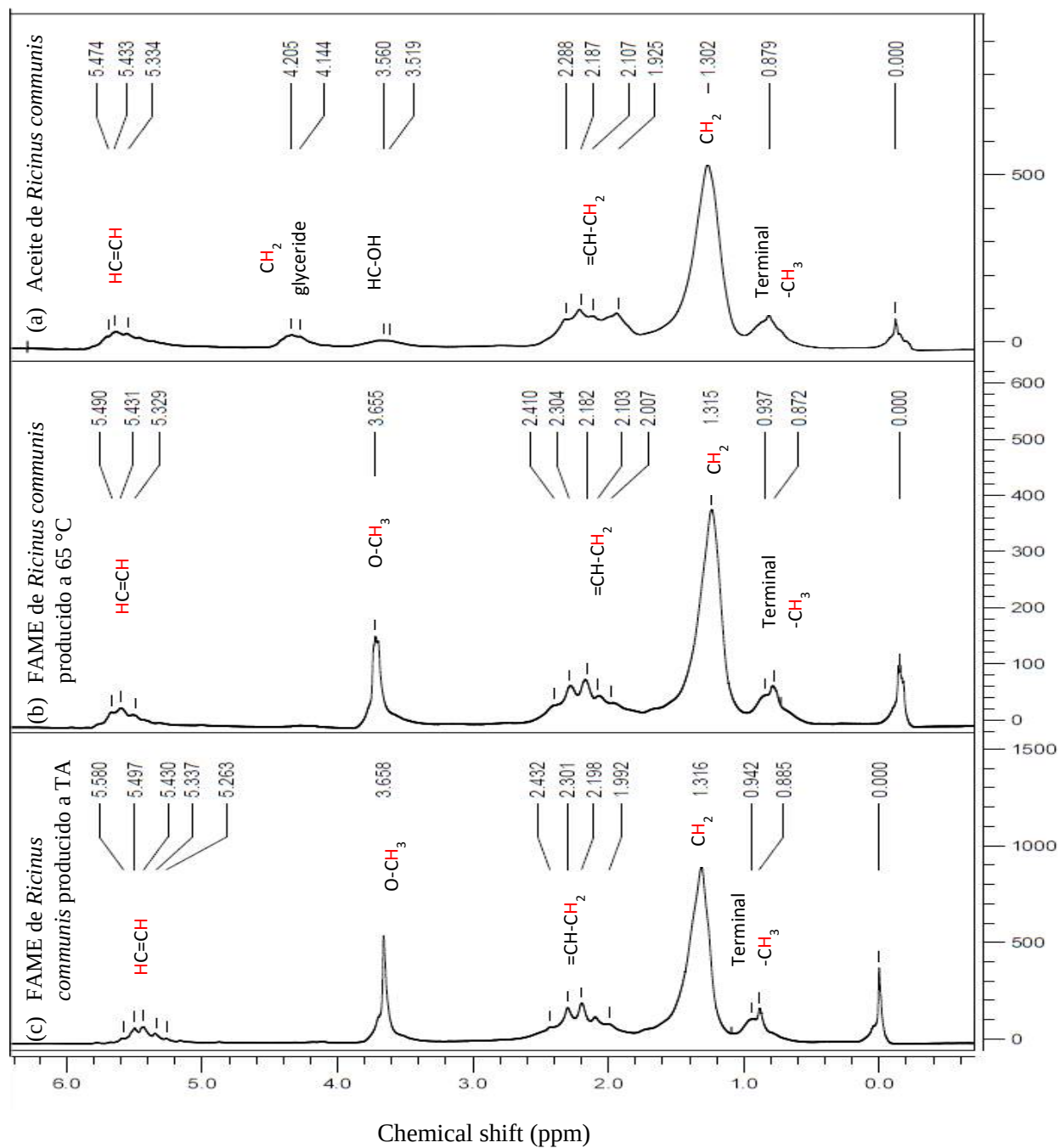


Figura 73 Espectro de ^1H -RMN del aceite de *Ricinus communis* y sus respectivos ésteres metílicos producidos a 65 °C y a TA utilizando K_2FeO_4 como catalizador

3.5.3. Caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos: Número ácido, Densidad, viscosidad, estabilidad oxidativa, punto de nube, punto de taponamiento en frío, punto de ignición y poder calorífico.

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de los ésteres metílicos se muestran en la tabla 23. También se incluyen los límites permisibles de la norma de calidad ASTM D6751. Como se observa, los ésteres metílicos cumplen con los requisitos de calidad. La viscosidad cinemática es crucial para el transporte adecuado del combustible desde el tanque hasta el motor. La transesterificación reduce la viscosidad de los aceites vegetales para mejorar la combustión, reducir las emisiones y evitar la obstrucción del filtro (Ayeter et al., 2015). La viscosidad aumenta la longitud de la cadena hidrocarbonada y se reduce con la insaturación. Los FAMES de *Jatropha curcas L.* presentan una mayor viscosidad que los de *Glycine max* debido a las características fisicoquímicas del aceite del que se producen. El biodiésel de higuera tiene una viscosidad más alta debido al grupo OH de la cadena hidrocarbonada, además, este grupo produce otras características como una alta estabilidad a la oxidación, alto punto de inflamación, bajo punto de enturbiamiento y bajo punto de fluidez.

El punto de inflamación indica la cantidad de alcohol remanente que no reaccionó en el biocombustible. Está relacionado con la seguridad durante el manejo y almacenamiento. Además, el punto de inflamación se reduce con el incremento de insaturaciones y aumenta con la el largo de la cadena de hidrocarburos (Carareto et al., 2012). Este valor es similar para todas las muestras, pero ligeramente inferior para los FAMES de *Ricinus communis*. El poder calorífico se refiere a la cantidad de energía emitida durante la oxidación completa o combustión. Este valor es menor en comparación con el diesel fósil como resultado del oxígeno incorporado en el biodiésel (Mairizal et al., 2020; Rahman et al., 2021). La norma ASTM D6751 no establece un poder calorífico mínimo para el biodiésel; sin embargo, es deseable un poder calorífico alto.

El biodiesel contiene diversos tipos de ácidos grasos insaturados los cuales son susceptibles a oxidación cuando están en contacto con el oxígeno atmosférico, produciendo peróxidos y ácidos carboxílicos. Estos compuestos son corrosivos y pueden provocar depósitos que pueden causar un mayor desgaste en las bombas de combustible del motor y los inyectores de combustible (Kumar, 2017; Westbrook et al., 2003). La estabilidad oxidativa de los FAMES de *Jatropha curcas L.* es

mayor que la de los de *Glycine max*, posiblemente debido a un mayor contenido de ácidos grasos saturados, que son más estables y menos susceptibles a la oxidación.

Tabla 23 Características fisicoquímicas de los ésteres metílicos de *Glycine max*, *Jatropha curcas* L. y *Ricinus communis* producidos a 65 °C y a temperatura ambiente

	Límites ASTM D6751	<i>Glycine</i> <i>max</i> 65°C	<i>Glycine</i> <i>max</i> TA	<i>Jatropha</i> <i>curcas</i> L. 65°C	<i>Jatropha</i> <i>curcas</i> L. TA	<i>Ricinus</i> <i>communis</i> 65 °C	<i>Ricinus</i> <i>communis</i> TA
Densidad (g/cm ³)	0.82-0.9	0.868	0.867	0.862	0.8631	0.82-0.9	0.9297
Viscosidad cinemática 40 °C (mm ² /s)	1.9-6.0	4.076	4.079	4.326	4.251	26.839	14.290
Flash point (°C)	130 min.	150	164	132	160	95	102
Poder calorífico (MJ/kg)	-	39.798	39.466	39.987	40.197	39.458	39.521
Estabilidad oxidativa (h RANCIMAT)	3.0 min.	4.42	2.53	5.87	3.75	20.72	22.78
Número ácido (mg KOH g ⁻¹)	0.5 max.	0.22	0.09	0.22	0.09	0.246	0.234
Punto de nube (°C)	Report	-1	1	1	2	-12	-13
Punto de escurrimiento (°C)	-	-3	-2	-1	-1	-15	-16

Un alto número ácido, como indicador de ácidos grasos libres, es indeseable ya que puede provocar la corrosión del motor de combustión interna. Aunque el aceite de *Jatropha curcas* L. tiene un alto índice de acidez, los FAMES resultantes tienen un índice de acidez tan bajo como los de *Glycine max*. De la caracterización, se puede inferir que los FAMES de *Glycine max* tienen un contenido más bajo de ácidos grasos saturados, lo que da como resultado no solo una viscosidad más baja, una estabilidad oxidativa más baja, sino también un punto de enturbiamiento y un punto de fluidez más bajos, como se esperaba. Esto se puede apreciar de forma gráfica en la figura 71. El ferrato de potasio es un oxidante fuerte que puede causar la oxidación de triglicéridos como reacción indeseable; sin embargo, los valores de estabilidad oxidativa cumplen con el estándar de calidad y no se observan otros efectos negativos. Los FAMES de *Glycine max* tienen menor estabilidad

oxidativa en comparación con su aceite de partida, por lo que se deben considerar estrategias como la reducción de la cantidad de catalizador sin afectar significativamente el rendimiento, o incluso la adición de antioxidantes para evitar la oxidación de cadenas alifáticas insaturadas.

Por último, los FAMES de *Ricinus communis* tienen la más estabilidad oxidativa, alto punto de inflamación, bajo punto de nube y bajo punto de fluidez debido al grupo OH de la cadena hidrocarbonada.

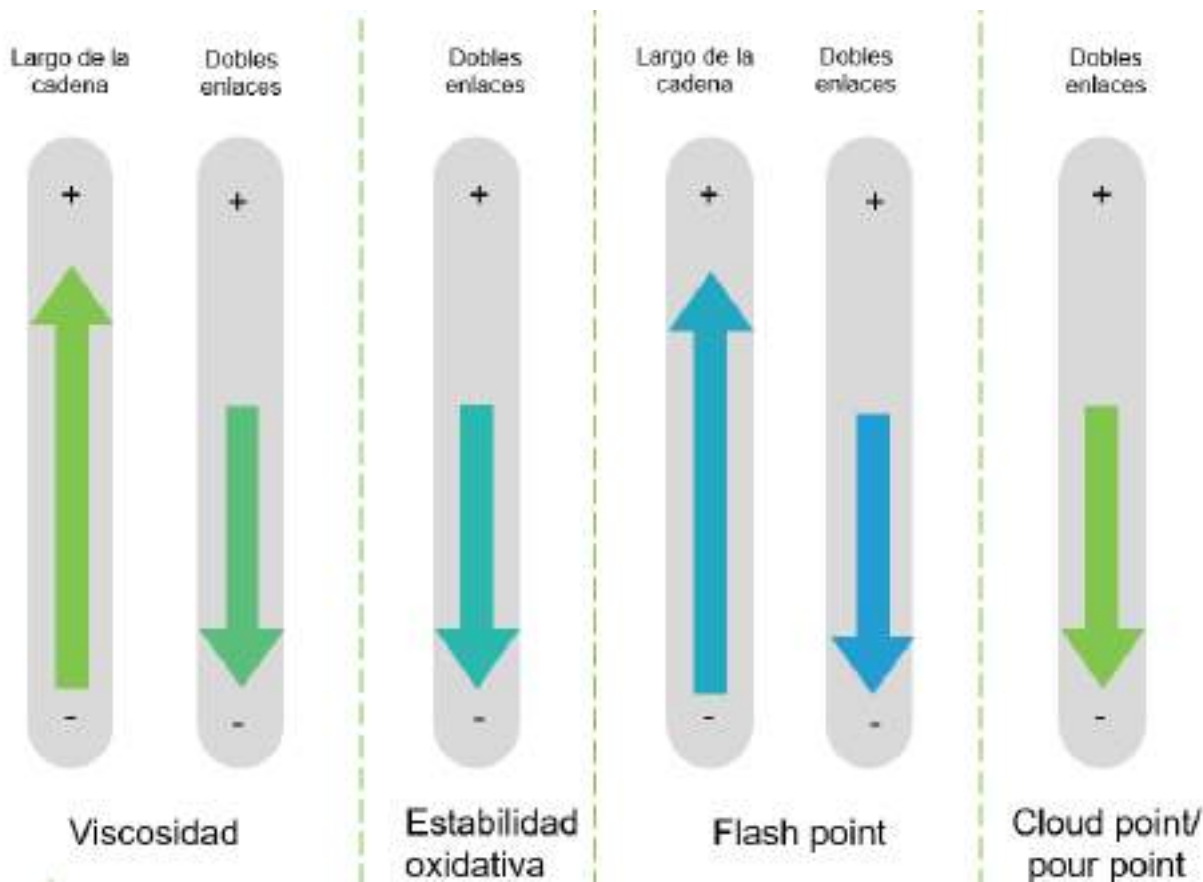


Figura 74 Variación de las propiedades fisicoquímicas de los FAMES en función del contenido de insaturaciones y largo de la cadena hidrocarbonada.

El análisis de cromatografía iónica de los FAMES de *Glycine max*, *Jatropha curcas L.*, y *Ricinus communis* se muestra en la tabla 24. Se reveló que se tienen concentraciones de potasio de 0.796 y 1.239 mg kg⁻¹ para los FAMES de *Glycine max* producidos a 65 °C y a temperatura ambiente respectivamente. Para los FAMES de *Jatropha curcas L.*, se tienen concentraciones de 0.815 y 0.758 mg kg⁻¹ para los sistemas de reacción a 65 °C y a temperatura ambiente respectivamente. La

EN 14 214 y la ASTM D 6751 permiten una concentración máxima de cationes total de 5 mg kg^{-1} , confirmando así que no está ocurriendo la lixiviación de potasio en los FAMES durante la reacción de transesterificación, a pesar de que se descompone el K_2FeO_4 . En el caso de los FAMES de *Ricinus communis*, se pueden observar altas concentraciones de $85.868 \text{ mg kg}^{-1}$ y $25.306 \text{ mg kg}^{-1}$, debido posiblemente a la mayor afinidad de los carboxilatos de potasio a los grupos OH de la cadena alifática del ácido graso y a la dificultad en la separación de éstos. Los carboxilatos de potasio pueden provocar problemas en la operación de los motores, por lo que se deben plantear estrategias de separación para poder utilizar los FAMES de *Ricinus communis*.

Tabla 24 Cationes en los ésteres metílicos de *Glycine max.*, *Jatropha curcas L.*, y *Ricinus communis*

Muestra	Sodio	Potasio	Magnesio	Calcio
<i>Glycine max</i> 65 °C	0.35	1.239	0.577	1.255
<i>Glycine max</i> TA	0.35	0.796	0.362	0.80
<i>Jatropha curcas L.</i> 65 °C	0.240	0.815	0.603	0.925
<i>Jatropha curcas L.</i> TA	0.317	0.758	0.385	0.679
<i>Ricinus communis</i> 65	0.287	85.868	0.204	0.559
<i>Ricinus communis</i> TA	0.326	25.306	0.693	1.297

3.6 Caracterización del catalizador gastado

Después de las reacciones de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador, se observó que el material sufrió cambios visibles en coloración y textura; por lo que los catalizadores usados o gastados en las reacciones a 65 °C y a temperatura ambiente se recuperaron y se lavaron varias veces con etanol para eliminar las impurezas orgánicas, se secaron a 70 °C durante 3 h y se caracterizaron por DRX y MEB-EDX para verificar la descomposición del compuesto inicial.

3.6.1 Difracción de rayos x

La figura 75 corresponde al catalizador gastado en las reacciones a 65 °C y está indexado a ferrita de potasio (KFeO_2) que cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico Pbca. El patrón de referencia

es ICDD 00-026-1319. La comparación de ambos difractogramas revela que el K_2FeO_4 se reduce de Fe (VI) a productos de Fe (III) como la ferrita de potasio ($KFeO_2$).

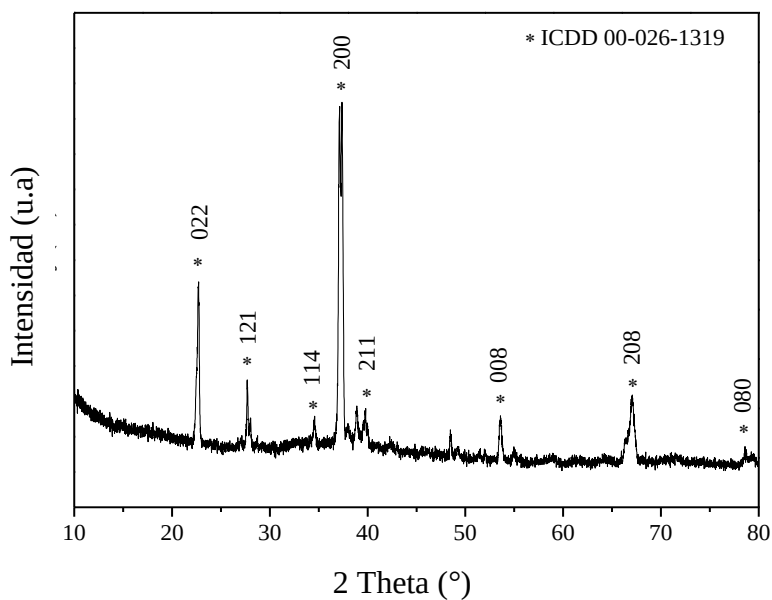


Figura 75 Difractograma del catalizador gastado resultante de las reacciones de transesterificación a 65 °C

El catalizador gastado obtenido en las reacciones a temperatura ambiente muestra los picos más intensos a 35.5° y 62.84° en 2θ , teniendo una buena concordancia con el patrón JCPDS No. 19-0629 que corresponde a magnetita ($Fe^{2+} Fe^{3+}_2O_4$). Este compuesto tiene una estructura de espinela inversa con una celda unitaria cúbica (figura 76).

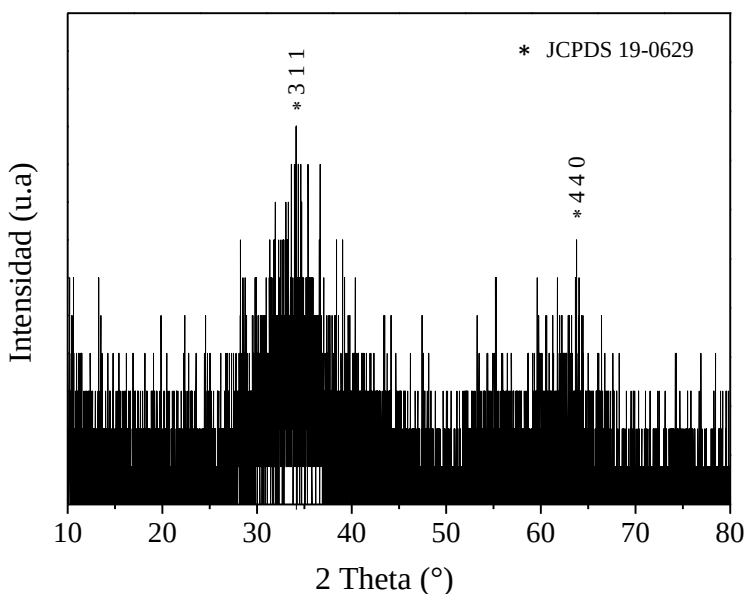


Figura 76 Difractograma del catalizador gastado resultante de las reacciones de transesterificación a temperatura ambiente

3.6.2 Microscopía electrónica de barrido

La figura 77 indica que el uso del K_2FeO_4 genera una transformación drástica de la textura del catalizador incluso después de la primera reacción de transesterificación. El catalizador gastado en las reacciones llevadas a cabo a 65 °C se modifica a una morfología heterogénea con formación de estructuras de grietas combinadas con áreas planas (a) y (b). Presumiblemente, esto corresponde a un precipitado de Fe (III) junto con la adsorción de FFAs contenidos en los aceites, glicerol y otros productos de reacción. De acuerdo con la difracción de rayos X, (a) y (b) corresponde al $KFeO_2$. En la figura 77 (c) y (d) se puede observar que en las reacciones a temperatura ambiente, el catalizador gastado consiste en octaedros de magnetita en el rango de 6-8 (μm) y algunos cristales amorfos y de bordes redondeados.

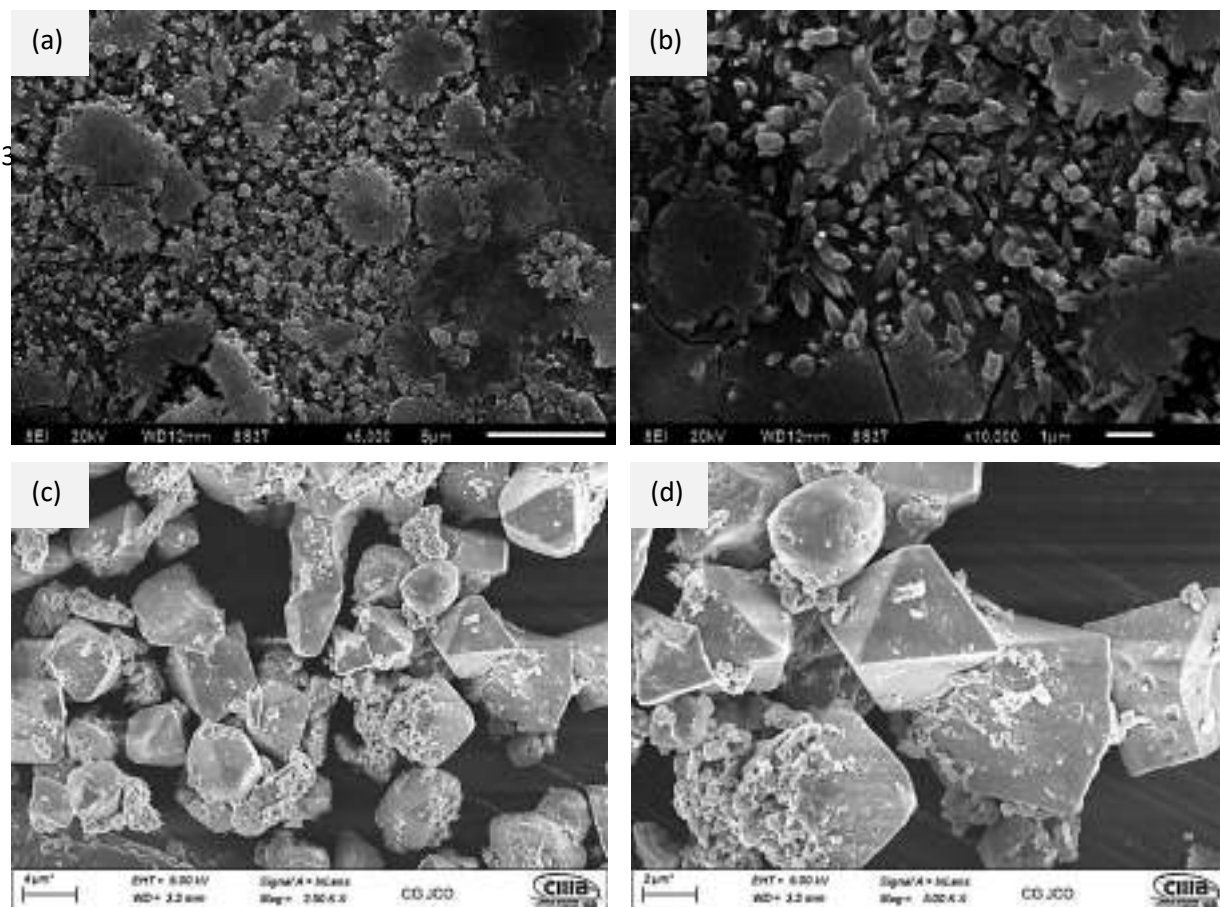


Figura 77 Micrografías del catalizador gastado en las reacciones a 65 °C (a-b) y a temperatura ambiente (c-d)

3.6.3 Análisis de rayos X de energía dispersiva

Los elementos identificados en el análisis de DRX se confirmaron empleando análisis de rayos X de energía dispersiva. Este análisis se muestra en la figura 78 para el catalizador gastado obtenido de las reacciones a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (b).

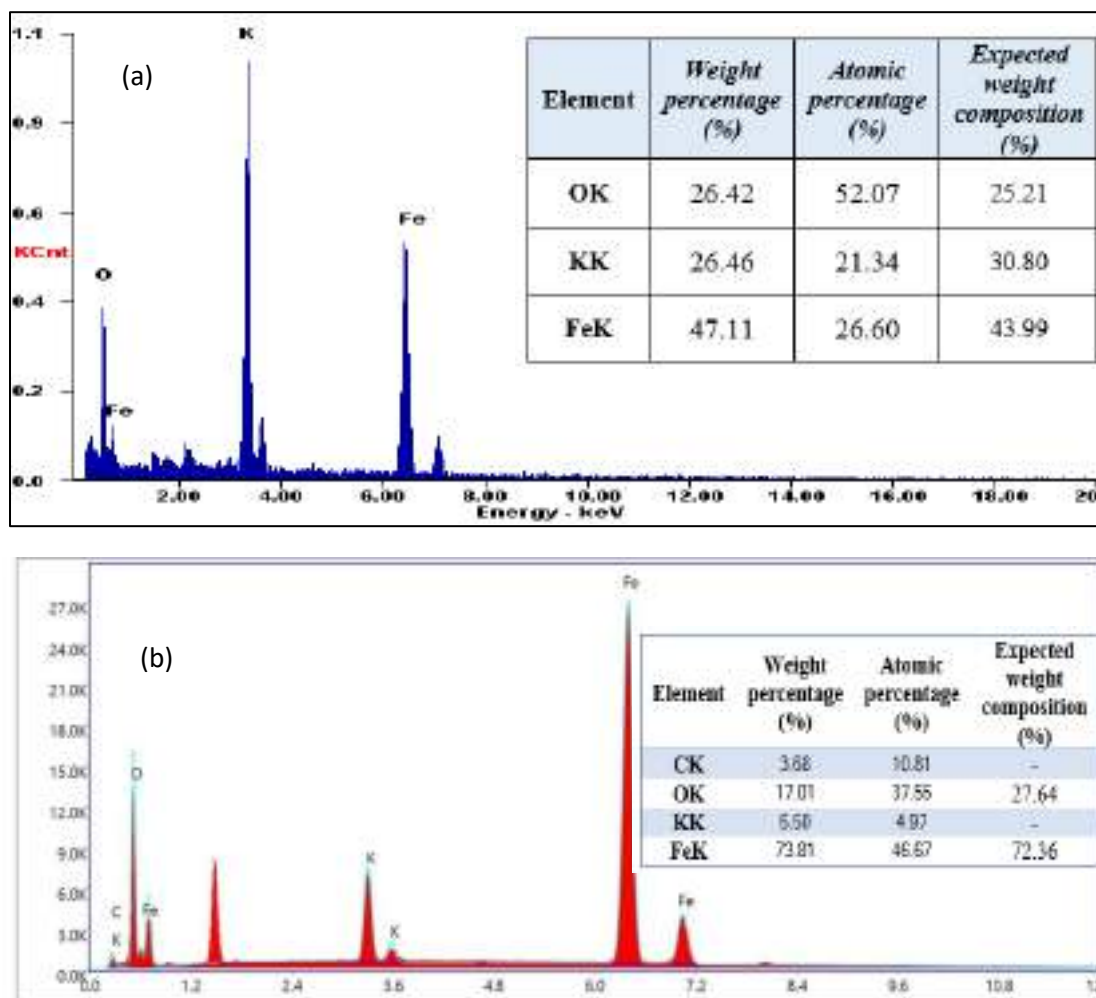


Figura 78 Análisis de rayos x de energía dispersiva para el catalizador gastado obtenido a 65 °C (a) y a temperatura ambiente (b)

En la figura 78 (a) el porcentaje en peso del oxígeno, potasio y hierro es 26.42 %, 26.46 % y 47.11 %, lo que sugiere la descomposición de K_2FeO_4 en $KFeO_2$. En la figura 78 (b) la composición del oxígeno y hierro es 17.01 y 73.81 % respectivamente. También se detectaron carbono (3.68 %) y potasio (5.50 %), lo que indica la presencia de otros productos de descomposición que contienen potasio.

La caracterización del catalizador gastado demostró que el compuesto de hierro hexavalente inicial se reduce a un estado de oxidación más estable. Para explicar esta descomposición catálisis, se presenta un mecanismo de reacción propuesto en la sección 3.7

3.7 Propuesta de mecanismo de reacción

Los mecanismos de catálisis básica homogénea en transesterificación de ácidos grasos se basan en la formación de iones metóxido (CH_3O^-) a partir de la abstracción del protón del grupo OH del metanol. El ion metóxido efectúa un ataque nucleofílico en el carbono carbonilo del triglicérido para producir un intermedio tetraédrico inestable, donde el doble enlace se vuelve un enlace simple y el oxígeno se carga negativamente. El electrón de este oxígeno se transfiere al oxígeno en el esqueleto de glicerol, liberando así el éster metílico. Esta secuencia ocurre dos veces más para formar tres ésteres metílicos y una molécula de glicerol (D.-W. Lee et al., 2009). De manera análoga, los catalizadores heterogéneos que consisten en óxidos metálicos logran la formación del ion metóxido por la atracción del oxígeno del grupo OH al sitio ácido de Lewis (el catión metálico) en la superficie del catalizador, mientras que el protón es atraído al sitio básico de Bronsted (anión de oxígeno) (Endalew et al., 2011b; S. Sharma et al., 2018b). En este sentido, se conoce dos mecanismos heterogéneos de transesterificación: Eley-Rideal (ER) y Langmuir-Hinshelwood (LH). El mecanismo de sitio único ER consiste en la adsorción de una de las especies en los sitios activos del catalizador y su reacción con el otro reactivo en el medio, mientras que, en el mecanismo LH de sitio dual, la reacción ocurre cuando ambos reactivos (metanol y triglicéridos) se adsorben en la superficie activa del catalizador, seguido de la desorción del producto (Endalew et al., 2011b).

El presente estudio propone la formación del radical metóxido ($\text{CH}_3\text{O}^\bullet$) en el ferrato de potasio mediante la abstracción de un electrón del enlace OH, lo que podría resultar en una reacción mucho más rápida debido a la mayor reactividad de los radicales en comparación con el ion metóxido (CH_3O^-). Con respecto a la formación del radical metóxido ($\text{CH}_3\text{O}^\bullet$), (Kamachi et al., 2016) estudiaron la oxidación del metanol por el ion ferrato (FeO_4^{2-}) y iones ferrato protonados (HFeO_4^- , H_2FeO_4) utilizando cálculos de DFT en medio acuoso, centrándose en la abstracción de un átomo de hidrógeno de los enlaces O–H o C–H del metanol (mecanismo de extracción directa). Se

concluye que el ferrato protonado posee una mayor capacidad oxidante que el ferrato no protonado, siendo capaz de activar tanto el enlace C-H como el enlace O-H del metanol. El $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ se forma cuando un grupo oxo de ferrato protonado extrae un átomo de hidrógeno del grupo OH del metanol.

Recientemente (Ohta et al., 2001) informaron que la oxidación del metanol por ferrato de potasio desprotonado se lleva a cabo mediante la activación de enlaces C-H y O-H a través de dos mecanismos diferentes (por ejemplo, mecanismos de adición-eliminación y abstracción directa). En el primer mecanismo, los enlaces C-H y O-H del metanol se activan mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno a través de un ligando oxo o hidroxilo de ferrato diprotonado. En el mecanismo de abstracción directa, la oxidación del metanol puede iniciarse a través de la abstracción directa de un átomo de hidrógeno del enlace O-H o C-H, ramificándose en diferentes vías hasta el rendimiento del metanol en formaldehído. Se concluyó que los primeros pasos en los mecanismos de adición-eliminación y abstracción directa son viables de acuerdo a la energía de activación. Estos estudios teóricos han confirmado la producción de $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ por especies de ferrato, sin embargo, no se ha proporcionado evidencia experimental al respecto. En este aspecto, estas evaluaciones teóricas fueron simuladas en la fase acuosa y no pueden ser transferidas completamente a solventes orgánicos de interés experimental para producir biodiésel, como se propone en el presente estudio.

El mecanismo de reacción según esta hipótesis fue propuesto en las figuras 79 y 80. Los principales fundamentos del mecanismo de reacción se sustentan en el conocimiento actual de la reactividad del ferrato de potasio y su proceso de reducción, tal como indican teóricamente (Kamachi et al., 2016; Ohta et al., 2001). La novedad del K_2FeO_4 para producir biodiésel en un tiempo realmente corto es de interés científico para iniciar el análisis del mecanismo de reacción. Para simplificar el modelo, solo se consideraron los iones libres en la solución metanólica, pero se supone que se extrapolan al medio de reacción.

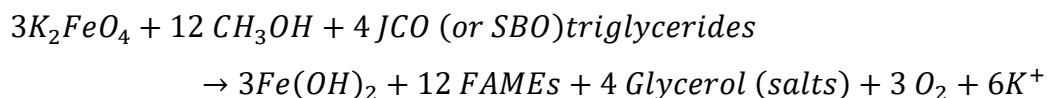
La figura 79 describe el mecanismo de reducción del ion ferrato. Para empezar, se consideró un anión ferrato completamente solvatado, donde el metanol interactúa con los oxígenos del anión a través de puentes de hidrógeno. La ecuación 1 muestra el primer paso en el mecanismo de reducción: la formación del ferrato diprotonado. Se sabe que el ion ferrato puede estabilizarse en medios alcalinos pero no en medios ácidos, descomponiéndose rápidamente, lo que sugiere que la

protonación inicia la reacción de reducción en cadena (Li et al., 2005; Sofer et al., 2016) liberando dos aniones metóxido en el proceso. La ecuación 2 (Fig. 79) muestra la formación del hierro (IV) el cual es altamente inestable y altamente reactivo el cual es producido por auto-reducción de hierro a través de una fuerte atracción de los electrones resonantes de sus dobles enlaces de oxígeno. Esto puede causar un tirón de cadena a través del enlace de hidrógeno con la molécula de metanol, liberando dos radicales metóxido a la solución. Como el hierro (IV) es muy inestable, se reducirá a hidróxido de hierro (II) mediante la liberación de dos radicales peroxi como se muestra en la ecuación 3. Este compuesto se puede observar experimentalmente en la reacción de producción de oxígeno del ferrato de potasio en agua como un cambio evidente de una solución púrpura a una solución verde esmeralda, oxidándose rápidamente a óxido de hierro (III) si se deja expuesta al aire (Bartzatt et al., 1985). En ciertas reacciones básicas, como la que se describe actualmente, el óxido-hidróxido de hierro se puede desprotonar para formar el anión $[\text{FeO}_2]^{-1}$, cristalizando en la fase KFeO_2 como se demuestra en el patrón de difracción XRD. La reacción general se observa en la ecuación 4, que muestra tres productos reactivos principales: el radical hidroxilo el radical metóxido y el anión metóxido.

La figura 80 presenta la reacción de transesterificación vía radicales libres. Como los radicales libres son electrófilos fuertes, pueden atacar fácilmente el doble enlace de oxígeno del triglicérido, produciendo un compuesto intermediario, lo cual se observa en la ecuación 5. El radical libre puede revertir esta reacción o puede continuar con la reacción rompiendo el enlace C-O del triglicérido, formando un éster metílico de ácido graso y un radical libre de diglicérido (ecuación 6). Esta reacción de radicales libres solo puede proceder limitada por los radicales libres existentes en la solución (ecuación 7) (Corro, 2013).

Durante los experimentos de transesterificación, se observaron burbujas de oxígeno, lo que significa que el desprendimiento de oxígeno continua, aunque el medio de reacción no tiene agua. Esto puede explicarse por un ataque de los radicales peroxi a los radicales vivos de la molécula de glicérido, extrayendo el electrón, formando la molécula de dioxígeno, y dejando sus protones en la solución, posiblemente formando la molécula de glicerol. Finalmente, la transesterificación convencional participa en la reacción ya que también se forma el anión metóxido, este mecanismo de reacción se ha explicado exhaustivamente (Rodríguez-Ramírez et al., 2020).

La ecuación química final se puede describir de la siguiente manera:



El ferrato de potasio se puede considerar como un pseudocatalizador ya que está irreversiblemente involucrado en la reacción y el material de partida no se puede regenerar fácilmente una vez que la reacción ha terminado. Sin embargo, su naturaleza heterogénea en la reacción sigue siendo una gran ventaja en la purificación del producto final, además de su muy alta actividad en la reacción de transesterificación de aceites. Quizás, el alto potencial de oxidación del par redox FeO_4^{2-}/Fe^{3+} (2.2 V frente al electrodo de hidrógeno estándar (V. K. Sharma, 2002) es la característica distintiva del sistema de ferrato con alta actividad para formar $CH_3O\bullet$, actuando como un ácido de Lewis. Esta capacidad de oxidación no se puede encontrar fácilmente en condiciones tratables con otros pares redox en disolventes orgánicos. Además, los altos potenciales de oxidación por encima de 2 V logrados con pares redox formados a bajo costo no son fáciles de encontrar en la ciencia de los materiales, lo cual es un requisito en el presente sistema. Sin embargo, el costo moderado del K_2FeO_4 y el corto tiempo de residencia hace que su uso sea asequible a mayores escalas para producir este biocombustible en un solo ciclo, con precios competitivos frente a procesos homogéneos que utilizan NaOH.

Aunque existe evidencia experimental cualitativa, la simulación DFT y la detección experimental de especies radicales involucradas en esta hipótesis son necesarias para demostrar completamente la validez de esta variante de reacción de transesterificación inexplorada, que puede ofrecer un nuevo enfoque para una producción de biodiésel más rápida y limpia. Esta será la motivación de un próximo análisis debido a la complejidad que implica detectar estos radicales e intermedios reactivos (de corta duración) durante el curso del mecanismo de transesterificación utilizando K_2FeO_4 como catalizador heterogéneo.

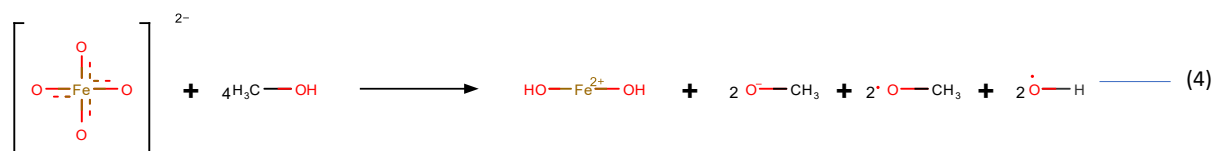
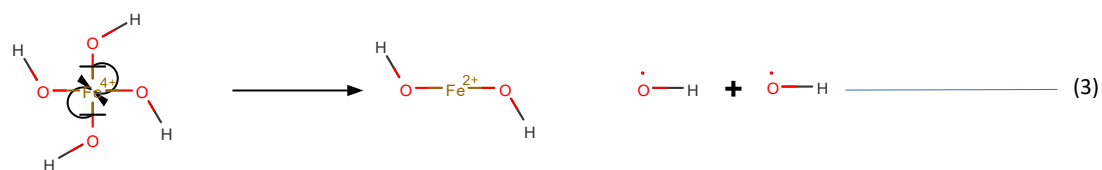
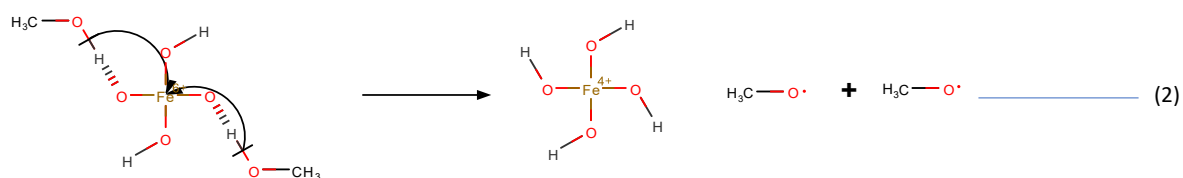
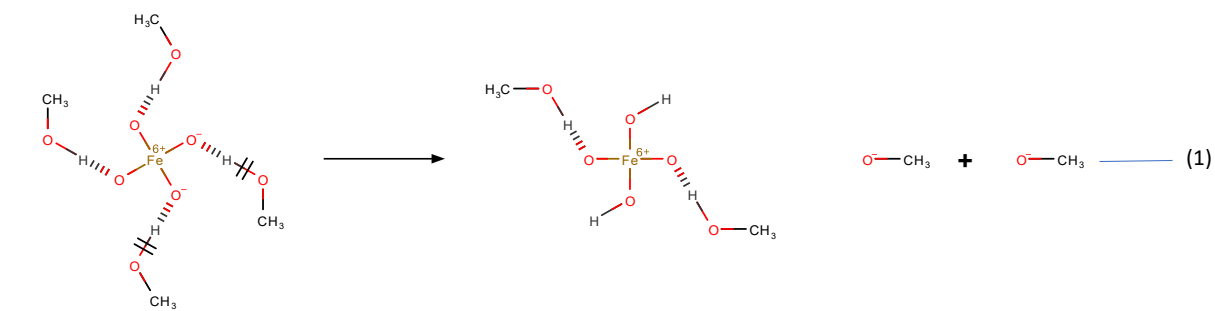


Figura 79 Mecanismo de reducción de ferrato para formar especies activas

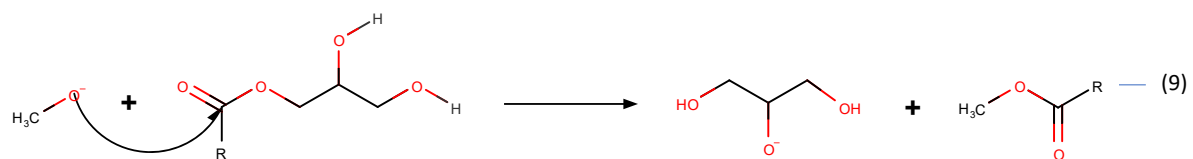
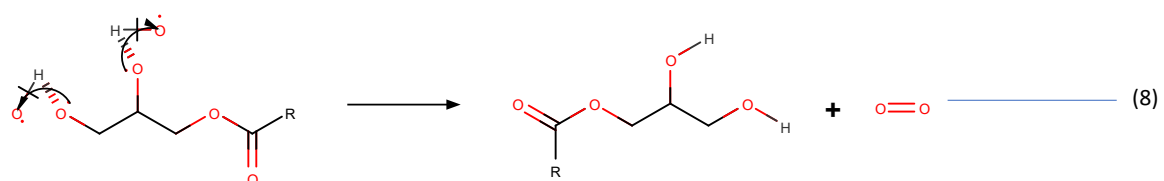
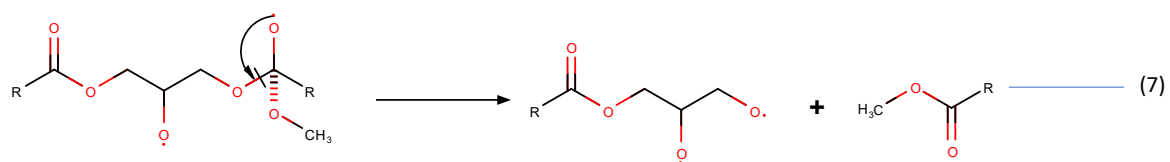
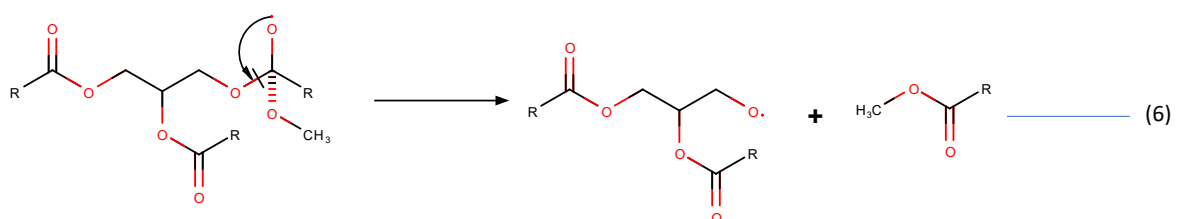
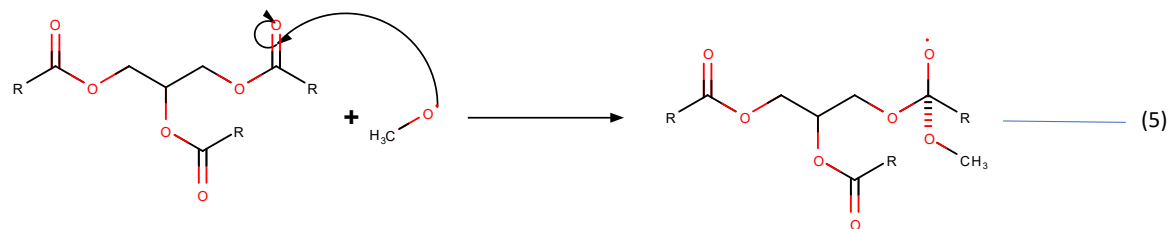


Figura 80 Mecanismo de transesterificación propuesto por especies activas formadas por interacción del K_2FeO_4 y el metanol

3.8 Caracterización de la glicerina cruda

La glicerina es un compuesto líquido viscoso de fórmula $C_3H_8O_3$ con aplicaciones en la industria cosmética, farmacéutica, alimenticia, etc. Debido a su nula toxicidad y sus características incoloras e inodoras (Wurzel, 2005). Es un coproducto de la transesterificación debido a que forma parte de la “columna vertebral” de los triglicéridos. Para poder ser valorizado requiere tener una alta pureza, la cual puede ser afectada por el contenido de sales y carboxilatos producidos por lixiviación del metal alcalino del catalizador y reacción con los FFAs, además de la cantidad de metanol, triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos no reaccionados, así como ésteres metílicos por una separación ineficiente. En la figura 81 se muestran los espectros de infrarrojo del glicerol grado reactivo y el glicerol proveniente de la reacción optimizada de transesterificación usando aceite de *Jatropha curcas* L y $NaFeTiO_4$ como catalizador.

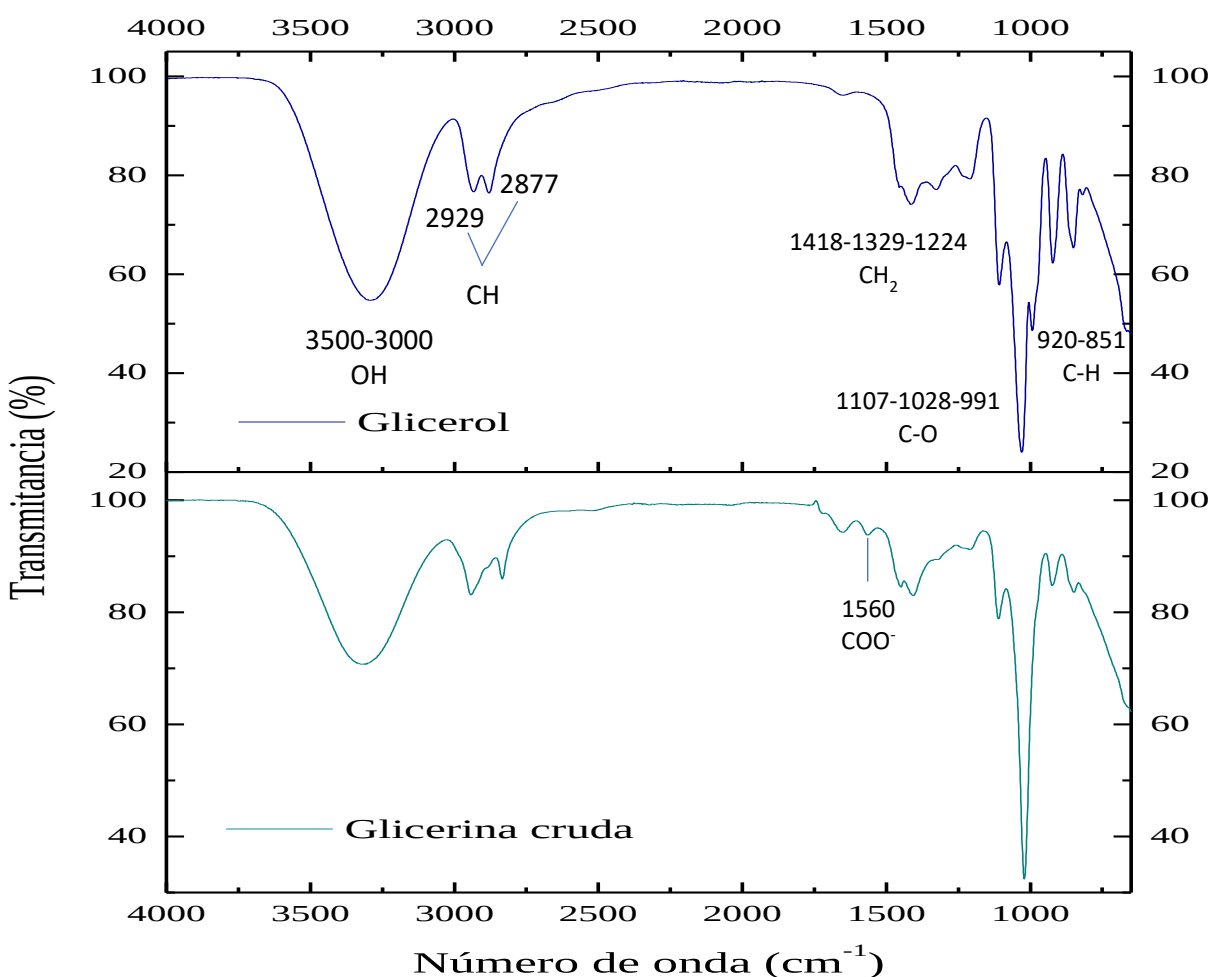


Figura 81 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* L. y $NaFeTiO_4$ como catalizador.

La tabla 25 enlista los grupos funcionales identificados mediante espectroscopía de infrarrojo y el número de onda asignado. Como se puede observar, no se detectan ésteres metílicos o triglicéridos remanentes en la glicerina cruda, sin embargo, se detecta una pequeña señal localizada en 1560 cm^{-1} la cual corresponde al grupo carboxilo COO^- que indica la presencia de carboxilatos de sodio.

Tabla 25 Bandas identificadas en los espectros de infrarrojo del glicerol grado reactivo y la glicerina cruda

Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional	Grupo funcional
3300	Vibración de tensión	OH
2929-2870	Vibración de tensión (simétrica y asimétrica)	C-H
1740	Vibración de tensión	C=O
1560	Vibración de tensión (asimétrica)	COO^-
1107-1030-991	Vibración de tensión	C-O

En la figura 82, 83 y 84 se muestran los espectros de infrarrojo del glicerol grado reactivo y la glicerina cruda producida de la transesterificación a 65 °C y a temperatura ambiente usando aceite de *Glycine max*, *Jatropha curcas L.*, y *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador.

Se puede observar que independientemente el tipo de aceite, en todos los casos hay presencia de carboxilatos de potasio debido a la intensa señal localizada en 1560 cm^{-1} . También se detectan señales que corresponden al grupo carbonilo (C=O) debido posiblemente a una ineficiente separación de triglicéridos o ésteres metílicos. En este sentido, la glicerina cruda producida con el NaFeTiO_4 posee una menor cantidad de residuos indeseados por lo cual su purificación sería más sencilla. Aparentemente las señales de carboxilatos son menores en la figura 84, sin embargo, la escala es diferente debido a la escala. No se cuenta con un análisis cuantitativo de carboxilatos, por lo cual, mediante simple observación no es posible detectar diferencias significativas entre la cantidad de jabones en los ésteres metílicos producidos utilizando K_2FeO_4 como catalizador.

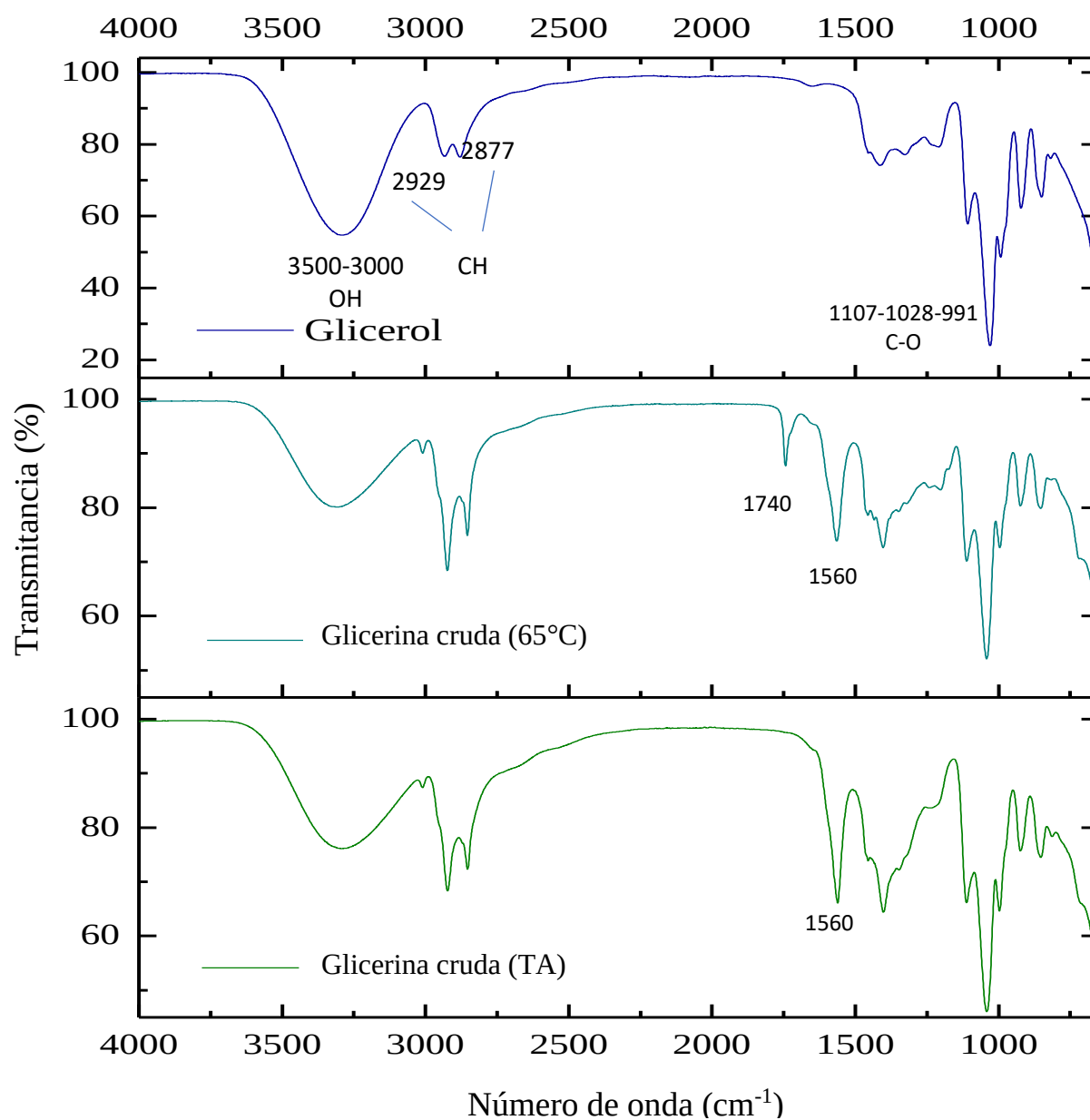


Figura 82 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de *Glycine max* y K_2FeO_4 como catalizador.

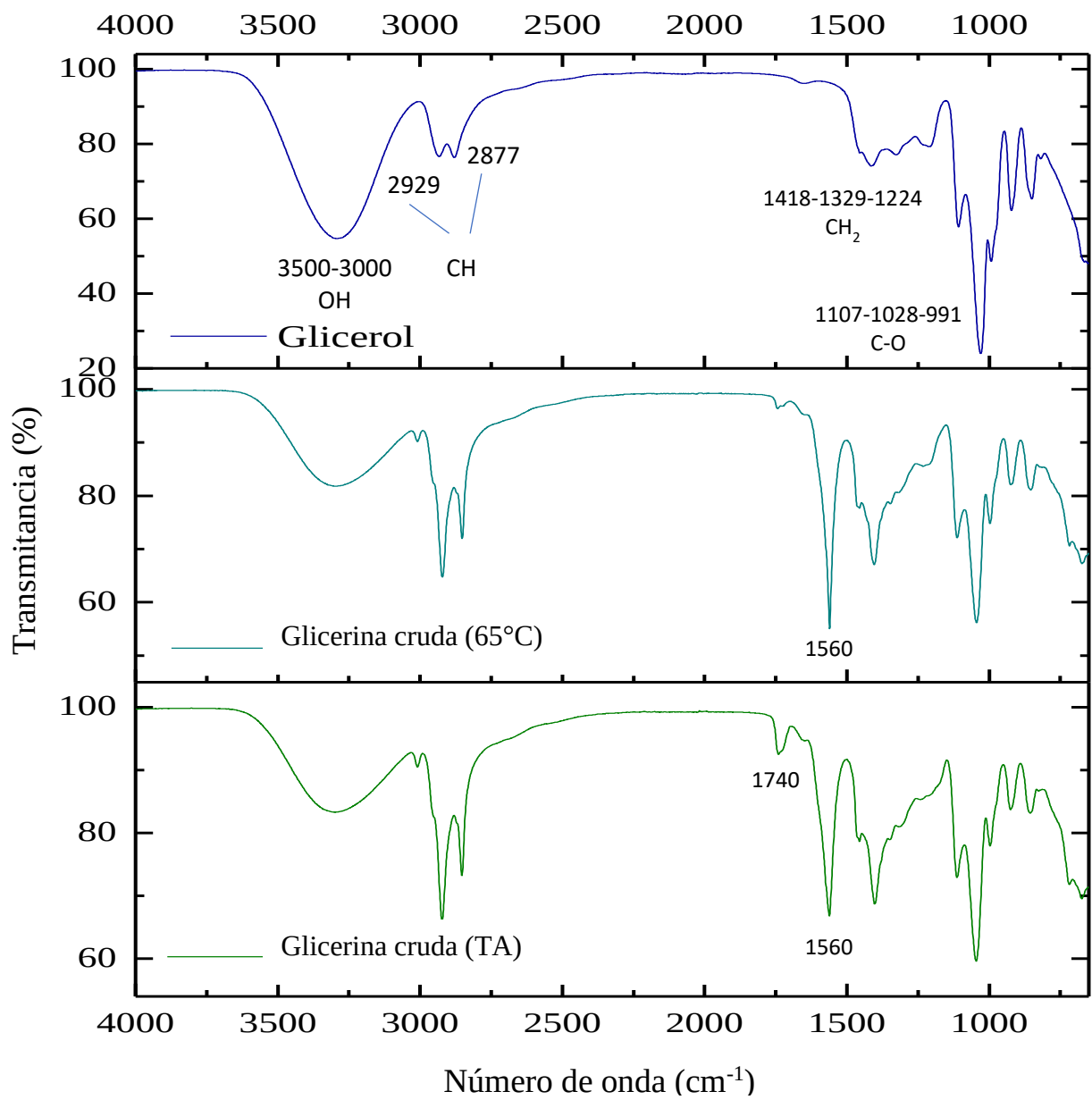


Figura 83 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de *Jatropha curcas* L. y K_2FeO_4 como catalizador.

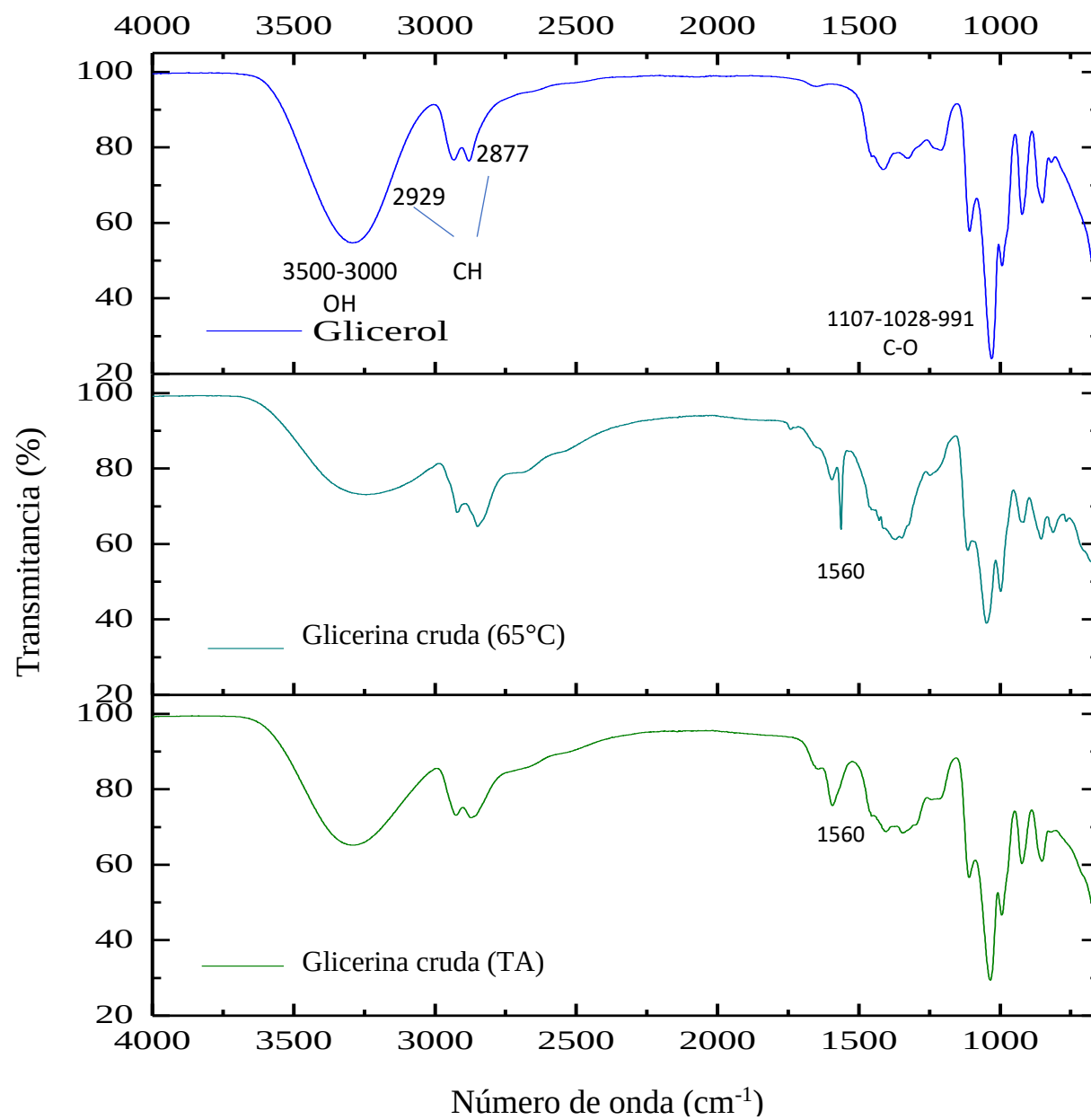


Figura 84 Glicerina cruda producida de la transesterificación de aceite de *Ricinus communis* y K_2FeO_4 como catalizador.

Conclusiones

En el presente estudio se comprobó la actividad catalítica de dos compuestos, el ferrotitanato de sodio (NaFeTiO_4) y el K_2FeO_4 en la transesterificación heterogénea utilizando 3 diferentes aceites vegetales (*Glycine max*, *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis*). Adicionalmente se efectuó la optimización de la reacción de transesterificación para cada tipo de aceite, obteniendo rendimientos superiores al 97 % utilizando K_2FeO_4 como catalizador, demostrando el cumplimiento de la hipótesis planteada.

A partir de la caracterización del ferrotitanato de sodio se evidenció que se sintetizó un composite más que un material puro ($\text{NaFeTiO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$), el cual es de bajo costo y demostró servir como catalizador en la obtención de biodiésel utilizando aceite de *Jatropha curcas L.* Se utilizó un diseño Box-Behnken (BBD) para realizar la optimización estadística de la reacción de transesterificación. Con este material, se obtuvo un rendimiento máximo del 93.24 % utilizando las siguientes condiciones: 12.47:1 proporción molar metanol: aceite, 13.80 % en peso de catalizador y 590 RPM. Durante la prueba de reutilización del NaFeTiO_4 se encontró que el rendimiento disminuye de 93.24 % a 47.54 % en el quinto ciclo. Sin embargo, la ciclabilidad de este material representa ventajas sobre el K_2FeO_4 , el cual se descompone en el primer ciclo. No obstante, este último presenta características más destacables al demostrar un alto desempeño catalítico en la transesterificación utilizando tres aceites vegetales diferentes (*Glycine max*, *Jatropha curcas L.* y *Ricinus communis*) tanto a 65 °C como a temperatura ambiente, alcanzando altos rendimientos desde el primer minuto de reacción. Debido a limitaciones técnicas no se pudieron realizar análisis y caracterizaciones con el NaFeTiO_4 gastado para determinar las razones de inactivación del catalizador, como lixiviación de sitios activos o adsorción de reactivos o supproductos sobre la superficie del catalizador. Tampoco se tuvo la oportunidad de caracterizar el FAME producido con este catalizador por los requerimientos ASTM D6751.

A pesar de que la síntesis del K_2FeO_4 fue exitosa, la baja pureza y complejidad del método ameritaron el adquirir comercialmente el compuesto con una mayor pureza con el fin de descartar contribución de impurezas en el rendimiento. Al determinar el tiempo óptimo de reacción utilizando K_2FeO_4 como catalizador, se observó que se logran rendimientos de 95.31 %, 83.26 % y 90.94 % para el aceite de *Glycine max*, de *Jatropha curcas L.* y de *Ricinus communis*

respectivamente en el primer minuto de reacción a 65 °C, mientras que a temperatura ambiente los rendimientos para estos tres tipos de aceite son de 71.37 %, 89.12 % y 92.99 % respectivamente. Esto puede indicar que la formación de radicales metóxido, el ataque a los triglicéridos, y la consiguiente formación de ésteres metílicos se produce muy rápidamente acorde al mecanismo de reacción propuesto en la sección 3.7.

El K_2FeO_4 es un catalizador de ciclo único ya que se descompone en ferrita de potasio ($KFeO_2$) y a magnetita (Fe_3O_4) en las reacciones llevadas a cabo a 65 °C y a temperatura ambiente respectivamente, sin embargo, su alta actividad catalítica y su corto tiempo de reacción podrían verse reflejados en la reducción del consumo de energía asociado al calentamiento y agitación del sistema de reacción, incluso en un sistema en continuo, lo que podría disminuir los costos totales de obtención de biodiésel. Asimismo, el moderado costo del K_2FeO_4 hace asequible su uso a mayor escala para producir este biocombustible. No obstante, las reacciones a temperatura ambiente presentan mayores ventajas asociadas a menor formación de carboxilatos de potasio y simplicidad en la reacción al no requerir sistemas de condensación de metanol ni aplicación de calentamiento. En ningún caso se detectó formaldehído o cetonas en el metanol recuperado, indicando que el catalizador no produce una oxidación completa del metanol. Aún con el fuerte poder oxidante del ferrato de potasio, la calidad del biodiésel no se ve afectada, cumpliendo en calidad con la norma ASTM D6751. Estos factores hacen que el ferrato de potasio sea un buen candidato para producir biodiésel de una manera ambientalmente amigable a gran escala en un solo ciclo, lo que lo hace competitivo frente a la reacción de transesterificación convencional con NaOH.

Sugerencias y perspectivas

- Los experimentos realizados en el presente estudio permitieron determinar las condiciones optimizadas en la reacción de transesterificación para 3 tipos de aceites vegetales tanto a 65 °C como a temperatura ambiente utilizando K_2FeO_4 como catalizador, concluyendo que, independientemente del tipo de aceite, es preferible llevar a cabo las reacciones a temperatura ambiente. Un estudio posterior podría ser dedicado al diseño de un reactor de transesterificación en continuo y a temperatura ambiente, dado que las conversiones más altas ocurren en los primeros minutos de reacción. Esto puede representar una contribución importante en reducir el consumo energético y el costo global del proceso.
- El K_2FeO_4 gastado difícilmente puede regresar al estado de oxidación del compuesto inicial, por lo que se recomienda revalorizar estos compuestos para otras aplicaciones. Se está investigando la aplicación de la ferrita de potasio ($KFeO_2$) como cátodo en baterías de ion-potasio; como fotoánodo para celdas solares sensibilizadas por colorante, como absorbente magnético para remoción de metales, como catalizador para deshidrogenación, etc. (Machala et al., 2015; Sichumsaeng et al., 2022; G. Singh et al., 2019).
- Por otro lado, el mayor uso de la magnetita (Fe_3O_4) es para la fabricación de acero. Otras aplicaciones de la magnetita son como catalizador en el proceso Haber para fabricar amoníaco, como pigmento para pinturas y cerámicas, y como micro y nanopartículas magnéticas para una variedad de procesos y materiales. (*Magnetite*, s/f).
- Se requieren estudios experimentales y teóricos para comprobar el mecanismo de transesterificación vía radicales libres. Estudios posteriores pueden estar dirigidos al uso de atrapadores de radicales y simulación para este fin.
- Se necesita llevar a cabo un balance de consumo energético y un análisis económico a fondo para identificar con certeza qué sistemas de reacción generan un ahorro energético mayor y cómo esto impacta en los costos de obtención de biodiésel.

Referencias

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M. R., & Najafi, G. (2012). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>
- Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., & Endut, A. (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1040–1051.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>
- Adewale, P., Dumont, M.-J., & Ngadi, M. (2016). Enzyme-catalyzed synthesis and kinetics of ultrasonic assisted methanolysis of waste lard for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 284, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.053>
- Akieh, M. N., Lahtinen, M., Väisänen, A., & Sillanpää, M. (2008). Preparation and characterization of sodium iron titanate ion exchanger and its application in heavy metal removal from waste waters. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 640–647.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.049>
- Amalia, S., Khalifah, S. N., Baroroh, H., Muiz, A., Rahmatullah, A., Aini, N., Hs, M. R. A., Umam, M. N., Isnaini, I. A., & Suryana, R. (2019). Biodiesel production from castor oil using heterogeneous catalyst KOH/zeolite of natural zeolite Bandung Indonesia. *AIP Conference Proceedings*, 2120(1), 080016. <https://doi.org/10.1063/1.5115754>
- Andrade, T. A., Errico, M., & Christensen, K. V. (2017). Influence of the reaction conditions on the enzyme catalyzed transesterification of castor oil: A possible step in biodiesel production. *Bioresource Technology*, 243, 366–374. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.118>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics.

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070–2093.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M. N. (2013). The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(1), 14–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.009>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2010). High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 1999–2008.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.020>
- Avila-Soler, E., García-Salazar, J. A., Valtierra-Pacheco, E., Avila-Soler, E., García-Salazar, J. A., & Valtierra-Pacheco, E. (2018). Competitividad de la producción de *Jatropha curcas* en la región de La Frailesca, Chiapas, México. *Madera y bosques*, 24(2).
<https://doi.org/10.21829/myb.2018.2421608>
- Ayetor, G. K., Sunnu, A., & Parbey, J. (2015). Effect of biodiesel production parameters on viscosity and yield of methyl esters: *Jatropha curcas*, *Elaeis guineensis* and *Cocos nucifera*. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1285–1290. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.09.011>
- Bartzatt, R., Tabatabai, A., & Carr, J. (1985). Kinetics of Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols by Potassium Ferrate. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 15(9), 1171–1187. <https://doi.org/10.1080/00945718508059400>
- Baskar, G., Aberna Ebenezer Selvakumari, I., & Aiswarya, R. (2018). Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. *Bioresource Technology*, 250, 793–798.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.010>
- Buasri, A., & Loryuenyong, V. (2017). Application of waste materials as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil via microwave irradiation. *Materials Today: Proceedings*, 4(5, Part 2), 6051–6059. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.093>

- Cabello, C., Rincón, S., & Zepeda, A. (2017). Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel. *Afinidad*, 74(577), Article 577.
<https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320756>
- Carareto, N. D. D., Kimura, C. Y. C. S., Oliveira, E. C., Costa, M. C., & Meirelles, A. J. A. (2012). Flash points of mixtures containing ethyl esters or ethylic biodiesel and ethanol. *Fuel*, 96, 319–326.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.025>
- Chen, C., Cai, L., Shangguan, X., Li, L., Hong, Y., & Wu, G. (s/f). Heterogeneous and efficient transesterification of *Jatropha curcas* L. seed oil to produce biodiesel catalysed by nano-sized SO₄2−/TiO₂. *Royal Society Open Science*, 5(11), 181331. <https://doi.org/10.1098/rsos.181331>
- Chozhavendhan, S., Vijay Pradhap Singh, M., Fransila, B., Praveen Kumar, R., & Karthiga Devi, G. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1–2, 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2020.04.002>
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. En *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. American Cancer Society. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Cornejo, M. M. F., & Estrada, urbano O. (2012). *Caracterización de aceite de higuera (Ricinus communis) de dos variedades silvestres para la producción de biodiesel en la región del Valle de Mezquital, Hidalgo*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS.
- Corro, G. (2013). *Biodiesel production from Jatropha curcas crude oil using ZnO/SiO₂ photocatalyst for free fatty acids esterification*. 9.
- Dahiya, A. (2014). *Bioenergy: Biomass to Biofuels*. Academic Press.
- Demirbas, A. (2008). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. *Energy Conversion and Management*, 49(1), 125–130.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002>

- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>
- Du, L., Ding, S., Li, Z., Lv, E., Lu, J., & Ding, J. (2018). Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, 173, 728–734. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.07.053>
- Du, L., Li, Z., Ding, S., Chen, C., Qu, S., Yi, W., Lu, J., & Ding, J. (2019). Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. *Fuel*, 258, 116122. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116122>
- Duval, C. (1957). Sur la stabilité thermique des étalons analytiques.iv. *Analytica Chimica Acta*, 16, 221–225. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)89918-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)89918-3)
- Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011a). Heterogeneous catalysis for biodiesel production from Jatropha curcas oil (JCO). *Energy*, 36(5), 2693–2700. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.02.010>
- Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011b). Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3787–3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- Georgogianni, K. G., Katsoulidis, A. P., Pomonis, P. J., & Kontominas, M. G. (2009). Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, 90(5), 671–676. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.12.004>
- González Ávila, A., García Mariscal, K. de la P., Hernández García, M. A., Rico Ponce, H. R., Hernández Martínez, M., Solís Bonilla, J. L., & Zamarripa Colmenero, A. (2011). *Guía para cultivar Higuierilla (Ricinus communis L.) en Jalisco*. <http://biblioteca.inifap.gob.mx:8080/jspui/handle/123456789/3447>

- Gongora-Canul, C., Martínez-Sebastian, G., Uc Varguez, A., & Puc, G. (2018). *El cultivo de Jatropha curcas L. en el Sureste de México*.
- González, E. A. Z., García-Guaderrama, M., Villalobos, M. R., Dellamary, F. L., Kandhual, S., Rout, N. P., Tiznado, H., & Arizaga, G. G. C. (2015). Potassium titanate as heterogeneous catalyst for methyl transesterification. *Powder Technology*, 280, 201–206.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.030>
- Green, J. R., Korol, N., & Slivka, M. (2018). Potassium Ferrate. En *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (pp. 1–2). American Cancer Society. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rp212.pub2>
- Guo, S., Ge, Y., & Na Jom, K. (2017). A review of phytochemistry, metabolite changes, and medicinal uses of the common sunflower seed and sprouts (*Helianthus annuus* L.). *Chemistry Central Journal*, 11. <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0328-7>
- Hari, T. K., & Yaakob, Z. (2017). Effect of calcination temperature on the application of sodium zirconate solid base catalyst for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. *International Journal of Green Energy*, 14(14), 1163–1171. <https://doi.org/10.1080/15435075.2016.1253573>
- Hashmi, S., Gohar, S., Mahmood, T., Nawaz, U., & Farooqi, H. (2016). Biodiesel Production by using CaO-Al₂O₃ Nano Catalyst. *International Journal of Engineering Research*, 2(3), 7.
- Hellier, P., Ladommatos, N., & Yusaf, T. (2015). The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression ignition combustion and emissions. *Fuel*, 143, 131–143.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.021>
- Hernández, R. R. (2013). *COMPETITIVIDAD DE LA HIGUERILLA (Ricinus communis) PARA BIOCOMBUSTIBLE EN RELACIÓN A LOS CULTIVOS ACTUALES*. 32, 306–318.
- Hernández-Hipólito, P., García-Castillejos, M., Martínez-Klimova, E., Juárez-Flores, N., Gómez-Cortés, A., & Klimova, T. E. (2014). Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. *Catalysis Today*, 220–222, 4–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.003>

- Hernández-Hipólito, P., Juárez-Flores, N., Martínez-Klimova, E., Gómez-Cortés, A., Bokhimi, X., Escobar-Alarcón, L., & Klimova, T. E. (2015). Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. *Catalysis Today*, 250, 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.025>
- Hou, X., Li, C., Xu, H., & Xu, L. (2017). NaFeTiO₄ nanorod/multi-walled carbon nanotubes composite as an anode material for sodium-ion batteries with high performances in both half and full cells. *Nano Research*, 10(10), 3585–3595. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1569-4>
- Igbum, O. G., Luter, L., Ande, S., Okoronkwo, M., & Nwadinigwe, C. (2012). Effects of Transesterification Variables on the Characteristics of the Methyl Esters Obtained from Four Virgin Tropical Seed Oils in Nigeria. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2, 230–246. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2014/2081>
- Ismail, S., Ahmed, A. S., Anr, R., & Hamdan, S. (2016). Biodiesel Production from Castor Oil by Using Calcium Oxide Derived from Mud Clam Shell. *Journal of Renewable Energy*, 2016, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/5274917>
- Ivanenko, O., Shabliy, T., & Nosachova, Y. (2020). Application of Potassium Ferrate in Water Treatment Processes. *Journal of Ecological Engineering*, 21(7), 134–140. <https://doi.org/10.12911/22998993/125438>
- Jabbari, H., & Noroozi Pesyan, N. (2017). Production of biodiesel from jatropha curcas oil using solid heterogeneous acid catalyst. *Asian Journal of Green Chemistry*, 1(1), 16–23. <https://doi.org/10.22631/ajgc.2017.46511>
- Juan, J. C., Kartika, D. A., Wu, T. Y., & Hin, T.-Y. Y. (2011). Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource Technology*, 102(2), 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.093>

- Kamachi, T., Miyanishi, M., & Yoshizawa, K. (2016). DFT Study on the pH Dependence of the Reactivity of Ferrate(VI). En *Ferrites and Ferrates: Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation* (Vol. 1238, pp. 473–487). American Chemical Society.
<https://doi.org/10.1021/bk-2016-1238.ch018>
- Keera, S. T., El Sabagh, S. M., & Taman, A. R. (2018). Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(4), 979–984. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.02.007>
- Khiratkar, A. G., Balinge, K. R., Patle, D. S., Krishnamurthy, M., Cheralathan, K. K., & Bhagat, P. R. (2018). Transesterification of castor oil using benzimidazolium based Brønsted acid ionic liquid catalyst. *Fuel*, 231, 458–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.127>
- Klinkaew, N., Sukjit, E., & Dolwichai, T. (2020). Crude Castor Oil as Blend Component in Diesel/Ethanol Fuel Blend: Combustion Characteristics and Exhaust Emissions. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 717(1), 012003. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/717/1/012003>
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Koh, M. Y., & Mohd. Ghazi, T. I. (2011). A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2240–2251.
- Kumar, N. (2017). Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, 190, 328–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>
- Lee, D.-W., Park, Y.-M., & Lee, K.-Y. (2009). Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia*, 13(2), 63–77. <https://doi.org/10.1007/s10563-009-9068-6>
- Lee, H. V., Juan, J. C., Yun Hin, T.-Y., & Ong, H. C. (2016). Environment-Friendly Heterogeneous Alkaline-Based Mixed Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production. *Energies*, 9(8), 611. <https://doi.org/10.3390/en9080611>

- Lei, B., Zhou, G., Cheng, T., & Du, J. (2013). Synthesis of Potassium Ferrate by Chemical Dry Oxidation and Its Properties in Degradation of Methyl Orange. *Asian Journal of Chemistry*, 25(1), 27–31. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.11685>
- Li, C., Li, X. Z., & Graham, N. (2005). A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate. *Chemosphere*, 61(4), 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.027>
- Lin, Y.-C., & W. Huber, G. (2009). The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 68–80. <https://doi.org/10.1039/B814955K>
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., & Goodwin, J. G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353–5363. <https://doi.org/10.1021/ie049157g>
- Lu, Y., Zhang, Z., Xu, Y., Liu, Q., & Qian, G. (2015). CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel. *Bioresource Technology*, 190, 438–441. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.046>
- Luo, H., Hu, Y., Wang, R., Fan, W., & Nan, G. (2018). Regeneration of caprolactam-based Brønsted acidic ionic liquid during transesterification of Jatropha oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 130, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.037>
- Machala, L., Filip, J., Prucek, R., Tucek, J., Frydrych, J., Sharma, V. K., & Zboril, R. (2015). Potassium Ferrite (KFeO₂): Synthesis, Decomposition, and Application for Removal of Metals. *Science of Advanced Materials*, 7(3), 579–587. <https://doi.org/10.1166/sam.2015.2143>
- MacLeod, C. S., Harvey, A. P., Lee, A. F., & Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 135(1–2), 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.014>

Magnetite. (s/f). American Chemical Society. Recuperado el 24 de mayo de 2022, de

<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/m/magnetite.html>

Mairizal, A. Q., Awad, S., Priadi, C. R., Hartono, D. M., Moersidik, S. S., Tazerout, M., & Andres, Y. (2020).

Experimental study on the effects of feedstock on the properties of biodiesel using multiple linear regressions. *Renewable Energy*, 145, 375–381.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.067>

Mandal, B., & Thakur, A. (2018). Evaluation of NaFeTiO₄ as an electrode for energy storage application.

Ionics, 24, 1065–1074. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2281-9>

Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67, 1225–1236.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>

Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Pang, Y. L. (2017). Investigation of carbon-based solid acid catalyst from *Jatropha curcas* biomass in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 144, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.038>

Marinković, D. M., Stanković, M. V., Veličković, A. V., Avramović, J. M., Miladinović, M. R., Stamenković, O. O., Veljković, V. B., & Jovanović, D. M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1387–1408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>

Martínez, A., Mijangos, G. E., Romero-Ibarra, I. C., Hernández-Altamirano, R., Mena-Cervantes, V. Y., & Gutiérrez, S. (2018). A novel green one-pot synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* seeds by basic heterogeneous catalysis. *Journal of Cleaner Production*, 196, 340–349.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.241>

- Martínez-Klimov, M. E., Ramírez-Vidal, P., Roquero Tejeda, P., & Klimova, T. E. (2019). Synergy between sodium carbonate and sodium titanate nanotubes in the transesterification of soybean oil with methanol. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.027>
- Mazumdar, P., Singh, P., Babu, S., Siva, R., & Harikrishna, J. A. (2018). An update on biological advancement of *Jatropha curcas* L.: New insight and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 91, 903–917. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.082>
- Medina-Juárez, L. A., González-Díaz, P., Gámez-Meza, N., Ortega-García, J., Moreno-Varela, A. B., Bringas-Alvarado, L., & Angulo-Guerrero, O. (1998). Effects of processing on the oxidative stability of soybean oil produced in Mexico. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(12), 1729–1733. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0324-0>
- Melnikov, P., Nascimento, V. A., Arkhangelsky, I. V., Zanoni Consolo, L. Z., & de Oliveira, L. C. S. (2014). Thermal decomposition mechanism of iron(III) nitrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1), 145–151. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3339-1>
- Meloni, D., Perra, D., Monaci, R., Cutrufello, M. G., Rombi, E., & Ferino, I. (2016). Transesterification of *Jatropha curcas* oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 184, 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.038>
- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.019>
- Montero, G., Stoytcheva, M., Coronado, M., García, C., Cerezo, J., Toscano, L., Vázquez, A. M., & A. León, J. (2015). An Overview of Biodiesel Production in Mexico. *Biofuels - Status and Perspective*. <https://doi.org/10.5772/59400>

- Mubofu, E. B. (2016). Castor oil as a potential renewable resource for the production of functional materials. *Sustainable Chemical Processes*, 4(1), 11. <https://doi.org/10.1186/s40508-016-0055-8>
- Mueller-Buschbaum, H., & Frerichs, D. (1993). Zur Existenz des $\text{Ca Fe}_2 \text{O}_4$ -Typs von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Na A}_{3+} \text{M}_{4+} \text{O}_4$. Röntgenstrukturanalysen von Na Fe Ti O_4 und $\text{Na}_{0.7} (\text{Fe, Al})_{0.7} \text{Ti}_{1.3} \text{O}_4$. <http://www.crystallography.net/cod/2002628.html>
- Mumme, W. G., & Reid, A. F. (1968). Non-stoichiometric sodium iron titanate, $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $0.90 > x > 0.75$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 24(5), 625–631. <https://doi.org/10.1107/S0567740868002955>
- National Biodiesel Board, U. (2020). Chapter 35—Fuel quality policy. En A. Dahiya (Ed.), *Bioenergy (Second Edition)* (pp. 727–728). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815497-7.00035-X>
- Navas, M. B., Ruggera, J. F., Lick, I. D., & Casella, M. L. (2020). A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and reusable heterogeneous catalysts. *Bioresources and Bioprocessing*, 7(1), 4. <https://doi.org/10.1186/s40643-019-0291-3>
- Niju, S., Rabia, R., Sumithra Devi, K., Naveen Kumar, M., & Balajii, M. (2020). Modified Malleus malleus Shells for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: An Optimization Study Using Box–Behnken Design. *Waste and Biomass Valorization*, 11(3), 793–806. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0520-6>
- Ohta, T., Kamachi, T., Shiota, Y., & Yoshizawa, K. (2001). A theoretical study of alcohol oxidation by ferrate. *The Journal of Organic Chemistry*, 66(12), 4122–4131. <https://doi.org/10.1021/jo001193b>
- Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., & Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225–1236. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>

- Ong, H. R., Khan, M. M. R., Yousuf, A., Hussain, N. A., & Cheng, C. K. (2015). Synthesis and characterization of a CaFe_2O_4 catalyst for oleic acid esterification. *RSC Advances*, 5(121), 100362–100368. <https://doi.org/10.1039/C5RA17857F>
- Ovando-Medina, I., Adriano-Anaya, L., Vázquez-Ovando, A., Ruiz-González, S., Rincón-Rabanales, M., & Salvador-Figueroa, M. (2013). Genetic Diversity of *Jatropha curcas* in Southern Mexico. En B. Bahadur, M. Sujatha, & N. Carels (Eds.), *Jatropha, Challenges for a New Energy Crop: Volume 2: Genetic Improvement and Biotechnology* (pp. 219–250). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4915-7_12
- Pabón, L. C., & Hernández-Rodríguez, P. (2012). Chemical importance of *Jatropha curcas* and its biological, pharmacological and industrial applications. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 17(2), 194–209.
- Panchal, B., Chang, T., Qin, S., Sun, Y., Wang, J., & Bian, K. (2019). Process optimization using novel acidic ionic liquids and the kinetics modeling of methyl esters using *Jatropha curcas* oil with dimethyl carbonate. *Fuel*, 258, 116165. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116165>
- Pandey, B. (2012). *STATE-OF-THE ART REPORT ON TECHNOLOGY FOR PRODUCING RARE METALS IN INDIA*.
- Pandit, P. R., & Fulekar, M. H. (2019). Biodiesel production from microalgal biomass using CaO catalyst synthesized from natural waste material. *Renewable Energy*, 136, 837–845. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.047>
- Patel, V. R., Dumancas, G. G., Kasi Viswanath, L. C., Maples, R., & Subong, B. J. J. (2016). Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production. *Lipid insights*, 9, 1–12. <https://doi.org/10.4137/LPI.S40233>

- Perkins, E. G. (1995). Chapter 2—Composition of Soybeans and Soybean Products. En D. R. Erickson (Ed.), *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization* (pp. 9–28). AOCS Press.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-935315-63-9.50006-1>
- Quispe, C. A. G., Coronado, C. J. R., & Carvalho Jr., J. A. (2013). Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
- Rahman, S. M. A., Fattah, I. M. R., Maitra, S., & Mahlia, T. M. I. (2021). A ranking scheme for biodiesel underpinned by critical physicochemical properties. *Energy Conversion and Management*, 229, 113742. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113742>
- Rai, P. K., Lee, J., Kailasa, S. K., Kwon, E. E., Tsang, Y. F., Ok, Y. S., & Kim, K.-H. (2018). A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environmental Research*, 160, 420–448. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.016>
- Redondo-Cuevas, L., Castellano, G., Torrens, F., & Raikos, V. (2018). Revealing the relationship between vegetable oil composition and oxidative stability: A multifactorial approach. *Journal of Food Composition and Analysis*, 66, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.12.027>
- Reyero, I., Arzamendi, G., & Gandía, L. M. (2014). Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(8), 1519–1530. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.11.017>
- Riegelhaupt, E., Odenthal, J., & Janeiro, L. (2018). *Diagnóstico de la situación actual del biodiésel en México y escenarios para su aprovechamiento*. 129.
- Rodríguez-Ramírez, R., Romero-Ibarra, I., & Vazquez-Arenas, J. (2020). Synthesis of sodium zincsilicate ($\text{Na}_2\text{ZnSiO}_4$) and heterogeneous catalysis towards biodiesel production via Box-Behnken design. *Fuel*, 280, 118668. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118668>

- Roli, N. F. M. (2014). *Kinetic Study of Esterification of Fatty Acids Over Calcium Ferrite Catalyst* [PhD Thesis]. UMP.
- Román-Figueroa, C., Olivares-Carrillo, P., Paneque, M., Palacios-Nereo, F. J., & Quesada-Medina, J. (2016). High-yield production of biodiesel by non-catalytic supercritical methanol transesterification of crude castor oil (*Ricinus communis*). *Energy*, *107*, 165–171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.136>
- Roy, T., Sahani, S., & Sharma, Y. C. (2020). Green synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* oil (castor seed oil) using potassium promoted lanthanum oxide catalyst: Kinetic, thermodynamic and environmental studies. *Fuel*, *274*, 117644. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117644>
- Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., & Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: A review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, *5*(122), 101023–101044. <https://doi.org/10.1039/C5RA09862A>
- Sahu, G., Saha, S., Datta, S., Chavan, P., & Naik, S. (2017). Methanolysis of *Jatropha curcas* oil using K_2CO_3/CaO as a solid base catalyst. *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY*, *41*(6), 845–861.
- Salar-García, M. J., Ortiz-Martínez, V. M., Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J., de los Ríos, A. P., & Hernández-Fernández, F. J. (2016). Analysis of optimal conditions for biodiesel production from *Jatropha* oil in supercritical methanol: Quantification of thermal decomposition degree and analysis of FAMES. *The Journal of Supercritical Fluids*, *112*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.02.004>
- Salinas, D., Guerrero, S., Cross, A., Araya, P., & Wolf, E. E. (2016). Potassium titanate for the production of biodiesel. *Fuel*, *166*, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.127>
- Sánchez-Arreola, E., Martín-Torres, G., Lozada-Ramírez, J. D., Hernández, L. R., Bandala-González, E. R., & Bach, H. (2015). Biodiesel production and de-oiled seed cake nutritional values of a Mexican

- edible *Jatropha curcas*. *Renewable Energy*, 76, 143–147.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.017>
- Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L. M., Tepale-Ochoa, N., González-Coronel, V. J., Ramos-Cassellis, M. E., Machorro-Aguirre, D., & Valente, J. S. (2013). Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. *Fuel*, 110, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.078>
- Sano, N., Yamada, K., Tsunauchi, S., & Tamon, H. (2017). A novel solid base catalyst for transesterification of triglycerides toward biodiesel production: Carbon nanohorn dispersed with calcium ferrite. *Chemical Engineering Journal*, 307, 135–142.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.010>
- Setyaningrum, D., Riyanto, S., & Rohman, A. (2013). Analysis of corn and soybean oils in red fruit oil using FTIR spectroscopy in combination with partial least square. *International Food Research Journal*, 20, 1977–1981.
- Sharma, S., Saxena, V., Baranwal, A., Chandra, P., & Pandey, L. M. (2018a). Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. *Materials Science for Energy Technologies*, 1(1), 11–21.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.05.002>
- Sharma, S., Saxena, V., Baranwal, A., Chandra, P., & Pandey, L. M. (2018b). Engineered nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production. *Materials Science for Energy Technologies*, 1(1), 11–21.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.05.002>
- Sharma, V. K. (2002). Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research*, 6(2), 143–156. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00119-8](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00119-8)

- Shinde, D. S., Bhange, P. D., Arbuj, S. S., Kim, J.-Y., Bae, J.-H., Nam, K.-W., Tayade, S. N., & Bhange, D. S. (2020). NaFeTiO₄: A novel visible light active photocatalyst for water splitting and environmental remediation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(15), 8605–8617. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.083>
- Sichumsaeng, T., Phromviyo, N., Pinitsoontorn, S., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., & Maensiri, S. (2022). Synthesis, characterization and magnetic properties of KFeO₂ nanoparticles prepared by a simple egg white solution route. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 29(1), 128–135. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2194-x>
- Singh, B. R. (1999). Basic Aspects of the Technique and Applications of Infrared Spectroscopy of Peptides and Proteins. En *Infrared Analysis of Peptides and Proteins* (Vol. 750, pp. 2–37). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0750.ch001>
- Singh, G., Kaur, T. P., & Tangra, A. K. (2019). Novel KFeO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cell. *Materials Research Express*, 6(11), 1150f5. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab507a>
- Sofer, Z., Luxa, J., Jankovský, O., Sedmidubský, D., Bystroň, T., & Pumera, M. (2016). Synthesis of Graphene Oxide by Oxidation of Graphite with Ferrate(VI) Compounds: Myth or Reality? *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 55(39), 11965–11969. <https://doi.org/10.1002/anie.201603496>
- Solis Bonilla, J. L., Martinez Valencia, B. B., Ponce, H. R. R., Granier, J. A. B., Avendaño Arrazate, C. H., & Zamarripa Colmenero, A. (2019). Doña Aurelia: Nuevo cultivar de piñón para el trópico de México. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 10(8), 1919–1925. <https://doi.org/10.29312/remexca.v10i8.1940>
- Speakman, S. A. (s/f). *Basics of X-Ray Powder Diffraction*. 97.

- Sudsakorn, K., Saiwuttikul, S., Palitsakun, S., Seubsai, A., & Limtrakul, J. (2017). Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil using strontium-doped CaO/MgO catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2845–2852. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.033>
- Tan, X. M., Ji, F. Y., Wang, X. D., & Zhang, G. Z. (2012). Preparation of Potassium Ferrate and Ferrate(VI) Oxidation of Phenanthrene. *Advanced Materials Research*, 518–523, 784–789. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.518-523.784>
- Taufiq-Yap, Y. H., Lee, H. V., Hussein, M. Z., & Yunus, R. (2011). Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel. *Biomass and Bioenergy*, 35(2), 827–834. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.11.011>
- Taufiq-Yap, Y. H., Teo, S. H., Rashid, U., Islam, A., Hussien, M. Z., & Lee, K. T. (2014). Transesterification of *Jatropha curcas* crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Energy Conversion and Management*, 88, 1290–1296. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.075>
- Thi, H. T., Le, B. A., Le, H. N. T., Okitsu, K., Imamura, K., Takenaka, N., Luu, B. V., & Maeda, Y. (2018). Screening of fatty acids, saccharides, and phytochemicals in *Jatropha curcas* seed kernel as their trimethylsilyl derivatives using gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 1102–1103, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2018.10.009>
- Toral, O. C., Iglesias, J. M., Montes de Oca, S., Sotolongo, J. A., García, S., & Torsti, M. (2008). *Jatropha curcas* L., una especie arbórea con potencial energético en Cuba. *Pastos y Forrajes*, 31(3), 1–1.
- Torrenes-Espinoza, G., Miranda, B. C., Vega-Baudrit, J., & Mata-Segreda, J. F. (2017). Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. *Energy*, 140, 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.122>
- Wani, S. P., Chander, G., Sahrawat, K. L., Srinivasa Rao, Ch., Raghvendra, G., Susanna, P., & Pavani, M. (2012). Carbon sequestration and land rehabilitation through *Jatropha curcas* (L.) plantation in

- degraded lands. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 161, 112–120.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2012.07.028>
- Wei, Y.-L., Wang, Y.-S., & Liu, C.-H. (2015). Preparation of Potassium Ferrate from Spent Steel Pickling Liquid. *Metals*, 5(4), 1770–1787. <https://doi.org/10.3390/met5041770>
- Westbrook, S. R., Institute, S. R., & Antonio, S. (2003). *Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel: September 2003—May 2005*. 43.
- Wurzel, K. A. (2005). Glycerol. En P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)* (pp. 449–451). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369400-0/00457-9>
- Xue, B., Luo, J., Zhang, F., & Fang, Z. (2014). Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe_2O_4 – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst. *Energy*, 68, 584–591.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.082>
- Yusop, R. (2013). Physical and Chemical Properties Analysis of Jatropha curcas Seed Oil for Industrial Applications. *International Journal of Chemical Science and Engineering*, 7.
- Zhang, H., Li, M., Zhou, Z., Shen, L., & Bao, N. (2019). Microstructure and Morphology Control of Potassium Magnesium Titanates and Sodium Iron Titanates by Molten Salt Synthesis. *Materials*, 12(10), 1577. <https://doi.org/10.3390/ma12101577>
- Zhang, Q., Li, H., & Yang, S. (2018). Facile and Low-cost Synthesis of Mesoporous Ti–Mo Bi-metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production from Esterification of Free Fatty Acids in *Jatropha curcas* Crude Oil. *Journal of Oleo Science*, 67(5), 579–588. <https://doi.org/10.5650/jos.ess17231>
- Zhang, Q., Saleh, A. S. M., Chen, J., Sun, P., & Shen, Q. (2014). Monitoring of thermal behavior and decomposition products of soybean oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(1), 19–29. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3283-0>

