

# Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador heterogéneo para la producción del biodiésel

## Synthesis and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as a heterogeneous catalyst to produce biodiesel

J.L. Alemán-Ramírez <sup>a,\*</sup>, D. K. Becerra-Paniagua <sup>b</sup>, S. Torres-Arellano <sup>b</sup>, P. J. Sebastián <sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), Universidad Nacional Autónoma de México, 62588, Temixco, Morelos, México.

<sup>b</sup> Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación del Estado de Chiapas, 29094, Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México.

### Resumen

En este trabajo, se elaboraron y caracterizaron nanopartículas metálicas de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sintetizadas por el método tradicional de coprecipitación seguido de un tratamiento térmico a 500 °C durante 1 hora a atmosfera ambiente, para ser empleadas como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel a partir del aceite de soya. Las propiedades texturales (BET) y morfológicas (SEM) de las nanopartículas indican que presentan un área superficial de 100.86 m<sup>2</sup>/g y una morfología superficial en forma de nanovarillas con abundante porosidad. El análisis DRX indico los planos (1 0 4) y (1 1 0) característicos de las nanopartículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El rendimiento máximo que alcanzó en la producción del biodiésel fue del 90 % bajo condiciones optimizadas. Una relación molar de metanol a aceite de soya de 15:1, con una carga de catalizador del 4 wt. %, y un tiempo de reacción de 240 min. La temperatura de reacción y la agitación fueron de 65 °C y 600 rpm. El catalizador basado en nanopartículas metálicas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser reutilizado durante 7 ciclos consecutivos hasta perder su actividad catalítica. El biodiésel producido de soya cumple con los valores establecidos por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM).

**Palabras Clave:** Catálisis heterogénea, hematita, óxido de hierro, transesterificación.

### Abstract

In this work, metallic hematite nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) synthesized by the traditional coprecipitation method followed by thermal treatment at 500 °C for 1 hour in an ambient atmosphere were prepared and characterized to be used as a heterogeneous catalyst to produce biodiesel from soybean oil. The textural (BET) and morphological (SEM) properties of the nanoparticles indicate a surface area of 100.86 m<sup>2</sup>/g and surface morphology in nanorods with abundant porosity. The XRD analysis showed the characteristic (1 0 4) and (1 1 0) planes of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. The maximum yield achieved in biodiesel production was 90% under optimized conditions with a molar ratio of methanol to soybean oil of 15:1, with a catalyst loading of 4 wt% and a reaction time of 240 min. The reaction temperature and stirring were 65 °C and 600 rpm. The catalyst based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal nanoparticles can be reused for seven consecutive cycles until it loses its catalytic activity. Biodiesel produced from soybeans meets the values established by the American Society for Testing and Materials (ASTM).

**Keywords:** heterogeneous catalysis, hematite, iron oxide, transesterification.

## 1. Introducción

El calentamiento global es ocasionado principalmente por la liberación y acumulación de diferentes gases de efecto invernadero tales como; el monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), gases fluorados y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que son liberados hacia la atmosfera tras la combustión de los combustibles fósiles. Estos atrapan el calor

en el interior elevando la temperatura interna del planeta (T. Kumar et al., 2023).

Las principales industrias generadoras de estos gases de efecto invernadero son: la industria petroquímica la cual genera un 33%, el sector del transporte (público y privado) con un 22.4% y un 99% proviene de la industria del plástico, esto se debe a que la gran mayoría de los productos que se producen

\*Autor para la correspondencia: alemanluis20@outlook.com

**Correo electrónico:** alemanluis20@outlook.com (José Luis Alemán-Ramírez), dkbp@ier.unam.mx (Dulce Kristal Becerra-Paniagua), soleydatorres@outlook.com (Soleyda Torres-Arellano), sjp@ier.unam.mx (Pathiyamattom Joseph Sebastián)

y comercializan provienen de los combustibles fósiles (Chen et al., 2022), (Yang et al., 2022).

En la actualidad, tanto gobiernos internacionales como la comunidad científica han propuesto combatir al calentamiento global a través de energías alternativas como son las energías renovables, destacando la energía solar (fotovoltaica), eólica, geotermia y la energía de la biomasa. Siendo esta última la de mayor interés en los últimos años, debido a que se pueden llegar a producir una serie de bioproductos sólidos, gaseosos y líquidos; como son el biocarbón, biogás, biohidrógeno, bioetanol y biodiesel. (Alemán-Ramírez et al., 2022a). Sin embargo, dentro de estos bioproductos se destaca el biodiésel. Debido a sus propiedades y características medioambientales que presenta, lo hace ser biodegradable y no corrosivo. Por otra parte, posee propiedades fisicoquímicas y de combustión similares al diésel (Nasim et al., 2023), lo que potencializa su aplicación.

El biodiésel, puede ser definido como un conjunto de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga. (Chattopadhyay & Sen, 2013). Se produce a partir de la reacción de transesterificación mediante el empleo de aceites vegetales, grasa de animales y de microorganismos unicelulares (microalgas), en presencia de un alcohol de cadena corta (metanol o etanol) y un catalizador (Alemán-Ramírez et al., 2023b) (Figura 1). Los catalizadores de mayor empleo en la producción de este biocombustible alternativo, son los catalizadores homogéneos (NaOH, KOH), enzimáticos (lipasas) y catalizadores heterogéneos químicos. (Nasim et al., 2023). Los catalizadores homogéneos han exhibido un rendimiento de triglicéridos a biodiesel del 97%, mientras que los catalizadores enzimáticos se caracterizan por alcanzar rendimientos bajos de hasta el 40-50% (Raheem et al., 2020).

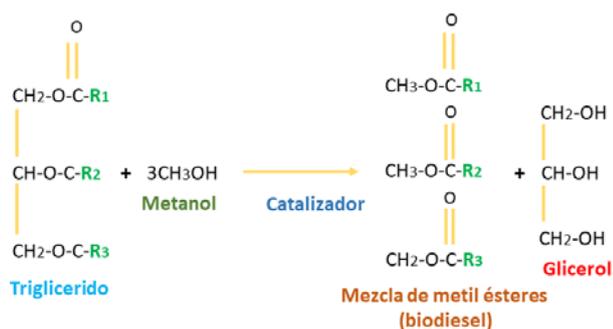


Figura 1: Reacción de transesterificación para la producción del biodiésel.

A pesar de ello, los catalizadores homogéneos y enzimáticos no son tan viables en la producción del biodiésel. Los primeros se caracterizan por consumirse en la reacción, además de ser altamente corrosivos, no amigables con el medio ambiente y grandes generadores de agua residual. Mientras que los enzimáticos, son lentos para conducir la reacción de transesterificación y poseen rendimientos de conversión bajos. Además que requieren equipos, medios para su crecimiento y conservación altamente costosos, incrementando los costos finales en la producción del biodiésel (Saetiao et al., 2023), (Pan et al., 2022). Se eligen los catalizadores heterogéneos en lugar de los otros por su menor costo de elaboración, resistencia a la corrosión, fáciles de separar del producto de

interés, alta capacidad de reutilización y por alcanzar altos rendimientos del 97% a 99%, superiores a los catalizadores homogéneos. (Monika et al., 2023).

En la literatura, se han reportado diversos catalizadores heterogéneos utilizados para conducir la reacción de transesterificación como son:  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ , óxido de grafeno,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BeO}$  y  $\text{RaO}$ . (Gupta et al., 2020). Estos compuestos han exhibido diferentes rendimientos de conversión de aceite a biodiésel, a tribuido principalmente a sus propiedades fisicoquímicas y morfológicas. En particular, los óxidos metálicos han sido investigados ampliamente por sus excelentes propiedades fisicoquímicas, estructurales, alta rentabilidad y abundancia de reserva en la corteza terrestre. (Lee et al., 2023). Un claro ejemplo de estos óxidos metálicos es la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que se encuentra abundante en la naturaleza y ha sido utilizada en diversos procesos industriales, de almacenamiento de energía, catalizador, absorción de algunos contaminantes presentes en el agua y es altamente estable en condiciones atmosféricas. (Tahir et al., 2023). Este óxido metálico se caracteriza por presentar una alta estabilidad química, fácil de fabricar mediante procesos simples como es la anodización, la deposición al vacío y el método hidrotermal. El objetivo principal del presente trabajo de investigación fue sintetizar y caracterizar las nanopartículas de óxido metálico de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y evaluar su actividad catalítica, a través de la reacción de transesterificación para la producción del biodiésel a partir del aceite de soya

## 2. Metodología

### 2.1. Lugar donde se llevó a cabo el experimento

El trabajo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Bioenergía y en el Laboratorio de Hidrógeno del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM). Localizado en el Municipio de Temixco, Morelos, México.

### 2.2. Materiales y reactivos

Los reactivos empleados para la síntesis de nanopartículas metálicas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que se utilizaron como catalizador heterogéneo para la producción del biodiésel fueron: cloruro de hierro hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck), hidróxido de sodio (NaOH, Fermont), alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , APPCROM), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , Meyer) y acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , Jalmek). Todos los reactivos fueron grado analítico y se emplearon tal como se recibieron de los proveedores establecidos en la Ciudad de México. El aceite de soya utilizado en la producción del biodiesel, se compró en un supermercado local. Se utilizó agua destilada y alcohol isopropílico para llevar a cabo la preparación de las soluciones y el lavado de las nanopartículas metálicas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### 2.3. Síntesis de las NPs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como catalizador heterogéneo.

Para sintetizar las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se siguió la metodología descrita por (Norouzi & Nezamzadeh-Ejhieh, 2020) con algunas modificaciones a dicho proceso. Con la ayuda de una balanza analítica (OHAUS Adventurer/ H-5276, E.U.A) se pesaron 6 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y se disolvieron en 150 mL de agua

desionizada y se mantuvo bajo agitación constante de 300 rpm, hasta obtener una mezcla homogénea. Para la fabricación y precipitación de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se utilizó el método tradicional de coprecipitación, donde se adicionó gota a gota la solución de NaOH a 5 M, a través de una bureta de 20 mL.

Durante este proceso la mezcla se mantuvo a una temperatura controlada de 80 °C durante 1 h. Posteriormente, las NPs fabricadas se lavaron en múltiples ocasiones con agua desionizada a 2700 rpm durante 15 min en un centrifuga (Solbat/C-40, México). Finalmente, el último lavado se llevó a cabo con  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . Luego, las NPs se colocaron en un crisol de porcelana y se introdujeron en un horno de convección forzada (RedLine by Binder, Alemania) a 80 °C durante 2 h. Al finalizar este tiempo, el crisol con las NPs se sometió a un proceso de calcinación mediante una mufla (Felisa FE-340, México) a 500 °C durante 1 h (Nusseif et al., 2022). El material granular obtenido se sometió a un proceso de molienda a través de un micromolino de bola vibratorio (Pulverisette 0/ Fritsch, Alemania) hasta obtener un polvo homogéneo. Las NPs se almacenaron en viales de vidrio color ámbar y se guardó hasta su posterior caracterización y aplicación en la reacción de transesterificación.

#### 2.4. Caracterización de las NPs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Para conocer las propiedades estructurales y morfológicas de las NPs  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se utilizaron las siguientes técnicas y métodos de caracterización. La morfología superficial se observó a través de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) a través de un FEI-TITAN-80-300 kV. El análisis elemental se llevó a cabo realizando un mapeo superficial de las NPs a través de un analizador por dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado al HRTEM. El análisis de fisisorción se llevó a cabo empleando un equipo Nova 2200e usando nitrógeno a 77 K. Las NPs fueron pretratadas (desgasificación) a 300 °C por 16 h. El área superficial y la distribución de los poros se determinaron a partir del análisis BET (Brunauer-Emmett Teller) y BJH respectivamente. Mientras tanto, la fase principal y la estructura cristalina se realizó a través del análisis de difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Rigaku modelo DMAX 2200 bajo radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5406$  Å, en el rango  $2\theta$  de 20–60°. El tamaño de cristal se determinó a través de la ecuación descrita por *Debye-Scherrer* expresada en la ecuación 1.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Dónde:  $D$  es el tamaño del cristalito (nm),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda = 0.154$  nm),  $k$  es el factor de forma (0.9),  $\beta = [(\text{FWHM})^2 - b^2]^{1/2}$ , FWHM es el ancho a la altura promedio del pico de difracción llamado,  $b$  es el error instrumental (0.101°),  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el patrón DRX. Los valores de  $\beta$  y  $\theta$  deben estar en radianes. (Becerra-Paniagua et al., 2023).

#### 2.5. Producción de biodiésel

La producción del biodiésel a partir del aceite de soya se llevó a cabo a través de la reacción de transesterificación. Para ello, se utilizó un reactor de tres cuellos de fondo redondo configurado de la siguiente manera: en el cuello medio se colocó un condensador de vidrio donde se recirculó agua fría con el objetivo de evitar la evaporación del metanol. En los cuellos, laterales se colocó un termómetro digital para monitorear la temperatura interna de la reacción, el otro cuello se habilitó para la toma de muestra durante y después de la reacción. El volumen de trabajo fue de 20 g de aceite de soya que se introdujeron en el reactor y se añadieron diferentes relaciones molares de metanol: aceite de soya de 6:1 a 15:1. Luego, se agregaron diferentes cantidades de catalizador de 1 wt. % a 5 wt. %. La reacción se inició cuando se alcanzó la temperatura de 65 °C, y se estableció con base a los resultados obtenidos anteriormente por otros investigadores (Mohammed et al., 2023), (Mulkan et al., 2023) y (Sulaiman et al., 2023). Permaneció constante junto con la agitación de 600 rpm durante todo el proceso de transesterificación para la producción del biodiésel. Mientras tanto, el tiempo de reacción se varió de 60 min a 300 min.

#### 2.6. Recuperación del catalizador

Al término de cada reacción de transesterificación, el catalizador heterogéneo sintetizado fue recuperado de la mezcla a través de un proceso de centrifugación a 2700 rpm durante 15 min (Solbat /C-40, México). El exceso de metanol se recuperó del biodiésel producido a través de un rotavapor rotatorio (Buchi/R210, E.U.A.) a una temperatura de 80 °C durante 30 min.

El biodiésel producido se guardó en recipientes de vidrio herméticos de color ámbar para su posterior análisis. El catalizador sintetizado se agitó y lavó con acetona en repetidas ocasiones, con la finalidad de retirar en la parte superficial trazas de triglicéridos no convertidos, biodiésel y otras impurezas propias de la reacción.

Posteriormente, el catalizador lavado se introdujo en un horno de secado (RedLine by Binder, E.U.A) a una temperatura de 110 °C durante 4 h, para su posterior reutilización en la reacción de transesterificación. Este procedimiento se utilizó en cada uno de los ciclos de transesterificación.

#### 2.7. Análisis de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel

El biodiésel producido se sometió a una serie de caracterizaciones fisicoquímicas para determinar sus propiedades establecidas por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM). Estas pruebas fueron, densidad, poder calorífico, viscosidad y pH. El rendimiento del biodiésel se determinó de acuerdo con la ecuación 2. (Alemán-Ramírez et al., 2021c).

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Biodiésel producido (g)}}{\text{Aceite crudo (g)}} \times 100 \quad (2)$$

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Análisis DRX

El análisis de difracción de rayos X fue una técnica de gran importancia en el presente estudio, ya que nos permitió caracterizar la naturaleza cristalográfica e identificar los parámetros cristalinos de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas. El espectro DRX de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se muestra en la Figura 2 en conjunto con el patrón de hematita pura (PDF 33-0664). Los resultados de DRX de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  muestran picos prominentes a  $33.22^\circ$  y  $35.62^\circ$  que corresponde a los planos (1 0 4) y (1 1 0), similares al archivo JCPDS 33-0664 confirmando así la formación de la fase trigonal de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y sin evidencia de otras fases. Estos resultados coinciden a los reportados por otros autores (V. Kumar et al., 2021), (Agarwal et al., 2021). Por otra parte, el tamaño de cristalito se calculó mediante la ecuación 1 a partir de los datos del análisis Rietveld (JADE 6.5) de las reflexiones (1 0 4) y (1 1 0) del espectro DRX, que representan el tamaño de cristal de hematita en el plano a-b y a lo largo del eje c respectivamente. (Liang et al., 2021). El tamaño de cristalino es de 19.17 nm para el plano a-b y 39.7 nm a lo largo del eje c.

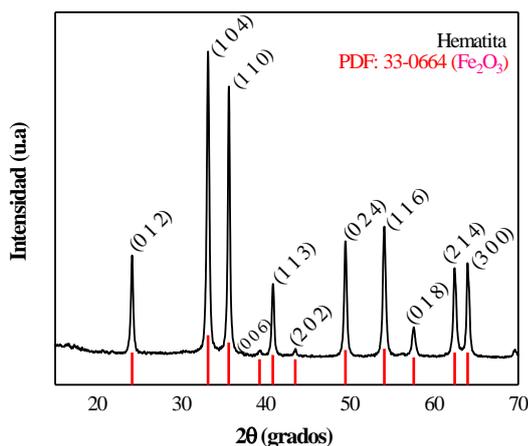


Figura 2: Diffractograma DRX de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2. Análisis SEM y EDS

La Figura 3 (a,b) muestra la morfología superficial de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durante su síntesis. Como puede observarse las NPs adquieren una morfología en forma de nanobarras de diferentes tamaños, no uniformes, altamente porosas y aglomeradas. En la Figura (c) se muestra la distribución del tamaño de partículas calculada para 50 NPs a partir de la Figura (b). Los resultados estadísticos demuestran la obtención de nanopartículas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  con una longitud promedio de nanobarras de  $516 \text{ nm} \pm 121 \text{ nm}$ , con un máximo de 858 nm y un mínimo de 277 nm con una distribución no homogénea, tampoco uniforme. La aglomeración de las NPs sintetizadas se puede observar en la Figura (a), ya que se forman partículas de más de 5  $\mu\text{m}$  de longitud que adquieren una forma 3D. Esto puede ser atribuido a las fuertes fuerzas de Van der Waals y a las atracciones magnéticas dipolo-dipolo entre las nanopartículas. (Dash et al., 2023). La morfología del tipo manobras es característico para la NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , la cual ha

sido reportada anteriormente por otros investigadores empleadas para diversos procesos. (Stanescu et al., 2023), (Popov et al., 2022), (Popov et al., 2021).

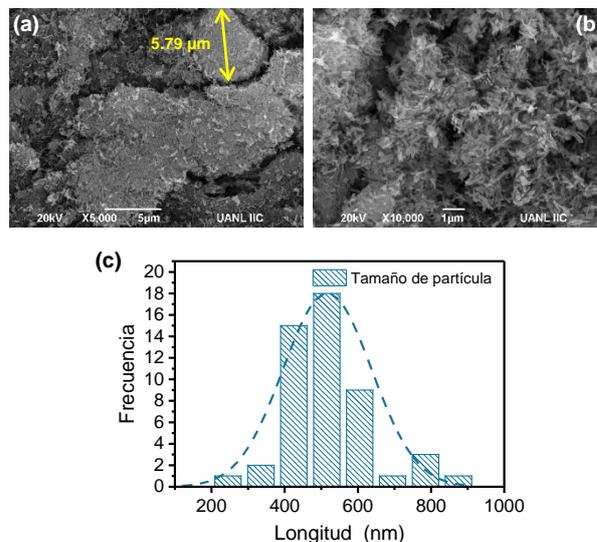


Figura 3. (a, b) Imágenes SEM superficiales de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; (c) Distribución del tamaño de NPs.

Mientras tanto, el análisis EDS (Figura 4) confirma la presencia de Fe y O en una concentración de 22.05 at.% y 73.69 at.%, respectivamente. Además, este análisis detectó la presencia de trazas de Na (4.24 at.%), esto puede ser atribuido al NaOH utilizado como agente precipitante durante la fabricación de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , el cual no se eliminó del todo durante los procesos de lavado. La presencia del Na en la estructura de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  podría alterar las propiedades optoelectrónicas de estas, sin embargo, para fines de catalizador heterogéneo para la producción del biodiésel no afecta al proceso catalítico. Tampoco a las propiedades texturales (BET), ni a las propiedades fisicoquímicas del biodiésel producido. Los valores anteriormente descritos se reportaron en % atómico (at.%).

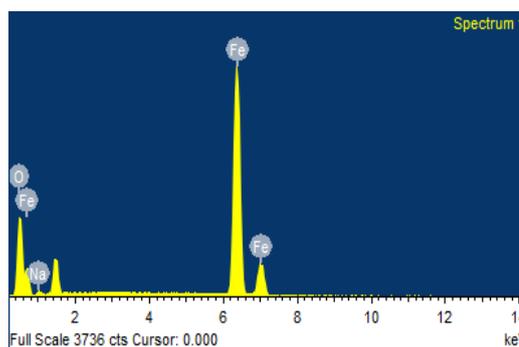


Figura 4: Diffractograma EDS del análisis elemental de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 3.3. Análisis BET

La naturaleza porosa y la superficie de las NPs influyen en las propiedades del material. (Meghana Navada et al., 2022). El área superficial BET que exhibieron las nanobarras de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sintetizadas fue de  $100.86 \text{ m}^2/\text{g}$  superior a lo reportado por (Karami et al., 2015) donde informaron un área superficial BET de  $53.14 \text{ m}^2/\text{g}$  para nanobarras de hematita. El volumen

de poro y el ancho medio de poro de las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  fue de 0.157 cc/g y 1.41 nm, respectivamente. No obstante, el diámetro de poro exhibido por nuestras NPs fue menor a lo informado por (Guo et al., 2021) donde reportaron un diámetro de poro de 32.85 nm.

Se ha observado que el volumen de los poros de las NPs incrementa con una disminución en el tamaño de las NPs debido a la formación de más poros intersticiales entre las NP más pequeñas (Lin & Haynes, 2010). Por otra parte, de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) podríamos deducir que nuestras NPs sintetizadas muestran una arquitectura macroporosa, la cual se encuentra dentro del rango de >50 nm.

### 3.4. Producción de biodiésel

#### 3.4.1. Efectos en la reacción de transesterificación

Los efectos que se utilizaron para evaluar la reacción de transesterificación para la producción del biodiésel a partir del aceite de soja se muestran en la Figura 3. Para evaluar el efecto de la carga del catalizador, la dosis de NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se varió del 1 wt. % al 5 wt. %, en función del peso del reactivo limitante que fue el aceite de soja. En la Figura 5 (a) se muestra el comportamiento que presentó el catalizador en la reacción, a medida que se incrementa la concentración del catalizador del 1 wt. %, 2 wt. % y del 3 wt. %, el rendimiento del biodiésel se incrementa tendencialmente del 80.5%, 82.08% y del 83.25%, respectivamente. El rendimiento máximo que se obtuvo con una carga de catalizador del 4 wt. % fue del 85.67%. Mientras que con un incremento del 5 wt. % el rendimiento de biodiésel se vio afectado disminuyendo este a 76.42%. Cuando se agrega una cantidad mayor de catalizador a la reacción catalítica puede ocasionar un incremento de la viscosidad del reactivo, dificultando la transferencia de masa del sistema de reacción, lo que finalmente conduce a un menor rendimiento del biodiésel. En conclusión, podemos decir que la mejor carga de catalizador es del 4 wt. % para conducir la reacción de transesterificación a partir del aceite de soja. (Zhao et al., 2021).

Por otro lado, en la Figura 5 (b) se muestra el efecto de la relación molar empleada para producir biodiésel. La reacción de transesterificación tradicional indica que se requieren de tres moles de alcohol por un mol de triglicérido para producir tres moles de biodiésel y como subproducto un mol de glicerol. Cuando se realizó un incremento gradual en la relación molar de metanol a aceite de soja de 6:1, 9:1 y 12:1 se observó un rendimiento paulatino entre las relaciones molares del 75.4%, 85.67% y del 87.78%, respectivamente. (Sakti La Ore et al., 2020) indicaron que cuando la relación molar tiende a ser baja, se observa que la fracción volumétrica del aceite tiende a hacer alta en la mezcla, por lo que el catalizador utilizado permanece en la fase oleosa.

Lo que indica que el aceite enmascara la superficie del catalizador reduciendo la formación de iones metoxi, reflejando un menor rendimiento en la producción de biodiésel. Con una relación molar de metanol a aceite de soja de 15:1 la producción del biodiésel mejoró obteniendo un rendimiento máximo del 90%. Sin embargo, cuando la relación molar se incrementó a 18:1 el rendimiento en la producción del

biodiésel disminuyó. Esto puede deberse principalmente a una dilución relativa del catalizador, al incremento de la solubilidad del aceite en la fase del producto y a la inducción de una reacción inversa. (Sundaramahalingam et al., 2021).

El tiempo de reacción se varió de 60 a 300 min como se observa en la Figura 5 (c). Se demuestra que con un tiempo de 60 min el rendimiento del biodiésel es del 77.4% esto se debe a que el tiempo no fue el suficiente para que el catalizador de hematita pudiera interactuar con los reactantes. Cuando el tiempo de reacción incrementó a 120 min y 180 min el rendimiento del biodiésel fue de 80% y 89.5 %, respectivamente. Con un tiempo de reacción de 240 min se observó un rendimiento máximo del 91%. Se debe recordar que la reacción de transesterificación de triglicéridos y metanol es una reacción de equilibrio reversible que favorece la formación de productos cuando se llega a incrementar el tiempo de reacción. Por lo tanto, cuando el tiempo transcurrió a 300 min el rendimiento del biodiésel exhibido fue del 77.7%. Este bajo rendimiento puede deberse principalmente a la formación de jabón o la formación de productos secundarios. (Aslan & Eryilmaz, 2020).

Finalmente, en la Figura 5 (d) se pueden observar los ciclos de reutilización que pudieron ser utilizadas las NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en la reacción de transesterificación para la producción del biodiésel a partir del aceite de soja. El catalizador heterogéneo de NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  exhibió suficiente heterogeneidad y se pudo reutilizar durante 7 ciclos consecutivos hasta que perdió sus propiedades catalíticas, fisicoquímicas y texturales logrando un rendimiento del 70% durante el séptimo ciclo. Por lo tanto, el catalizador heterogéneo sintetizado de NPs de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  confirmó tener una excelente actividad catalítica para la producción del biodiésel en condiciones heterogéneas a partir del aceite de soja.

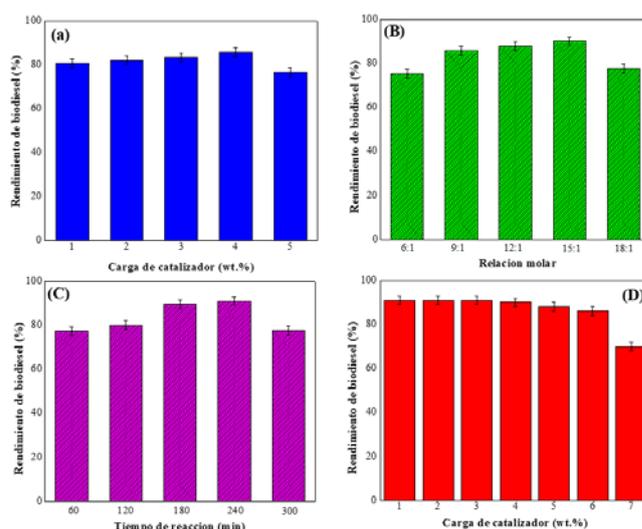


Figura 5. Efectos evaluados en la reacción de transesterificación: (a) efecto de la carga de catalizador (condiciones: metanol a aceite de soja de 9:1, temperatura de reacción 65 °C, tiempo de reacción 120 min; (b) efecto de la relación molar (condiciones: cantidad de catalizador del 4 wt%), temperatura de reacción de 65 °C, tiempo de reacción de 120 min; y (c) efecto del tiempo de reacción (condiciones: relación molar 15:1, carga de catalizador del 4 wt%, temperatura de reacción de 65 °C; (d) ciclo de reutilización (condiciones: metanol a aceite de soja de 15:1, tiempo de reacción 240 min, temperatura de reacción de 65°C, carga de catalizador de 4 wt. %).

### 3.5. Caracterización fisicoquímica del aceite de soya

Para que el biodiésel pueda ser considerado óptimo para su aplicación este debe de cumplir con el estándar internacional establecido por la ASTM. (Sajjadi et al., 2016). En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos de la caracterización fisicoquímica a la que fue sometido el biodiésel de soya transesterificado a partir de las NPs sintetizadas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como puede observarse los valores están dentro de los límites establecidos por la ASTM, lo que indica que el biodiésel sintetizado puede ser empleado en motores de combustión interna, sin que estos sufran daños en las partes internas del motor.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del biodiésel de soya.

Propiedades	Unidades	Valores ASTM	Biodiésel
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0.86-0.90	0.90
Viscosidad	mm <sup>2</sup> /s	1.90-6.0	5.33
Poder calorífico	MJ/kg	39.71	39.16
pH			7.02

## 4. Conclusiones

En resumen, los resultados de XRD revelan que las NPs de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se sintetizaron con éxito a través de un método de coprecipitación. Los espectros XRD confirman la formación exitosa de la fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de acuerdo con el patrón estándar de PDF 33-0664 de hematita pura. Los análisis EDS de las NPs revelaron la presencia de Fe (22.05 wt%) y O (73.69 wt%), presentando una morfología de nanobarras aglomeradas de diferentes tamaños. Un resultado importante fue que con esta ruta de síntesis se obtuvo un área BET dos veces mayor que los reportados en la literatura. Los efectos de la carga del catalizador, relación molar metanol: aceite de soya y el tiempo de reacción fueron evaluados para encontrar el rendimiento máximo de biodiésel. El catalizador heterogéneo de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibió un rendimiento máximo de biodiésel del 90 % bajo condiciones optimizadas. Lo que se sugiere que con una relación molar 15:1 (metanol: aceite de soya), un tiempo de reacción de 240 min, usando un 4 wt. % de catalizador a una temperatura de reacción de 65 °C por 120 min, se obtuvo el rendimiento máximo. Este estudio demuestra una alternativa para diseñar catalizadores rápidos y de bajo costo para mejorar el rendimiento de producción del biodiésel.

## Agradecimientos

Los autores (as) agradecen el apoyo técnico de la Mtra. María Luisa Ramón-García por XRD y a la Universidad Autónoma de Nuevo León, Departamento de Ecomateriales y Energía por el apoyo técnico de SEM.

## 5. Referencias

Agarwal, P., Preethi, J. B., & (2021). Direct thermal decomposition of FeCl<sub>3.6</sub>H<sub>2</sub>O in oleic acid forms hematite cube and nano octahedron structure with quasicrystalline and supercell symmetries for enhanced photoelectrochemical functionality. *Materials Chemistry and Physics*, 273 124977. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.124977.

Aleman-Ramírez, J. L., Moreira, J., Torres-Arellano, S., Longoria, A., Okoye, P. U., & Sebastian, P. J. (2021a). Preparation of a heterogeneous catalyst

from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production. *Fuel*, 284, 118983. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118983

Alemán-Ramírez, J. L., Okoye, P. U., Torres-Arellano, S., Mejía-Lopez, M., & Sebastian, P. J. (2022b). A review on bioenergetic applications of *Leucaena leucocephala*. *Industrial Crops and Products*, 182, 114847. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.114847

Aleman-Ramírez, J. L., Reyes-Vallejo, O., Okoye, P. U., Sanchez-Albores, R., Maldonado-Álvarez, A., & Sebastian, P. J. (2023c). Crystal phase evolution of high temperature annealed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CaO catalysts for biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 17(4), 843-858. DOI:10.1002/bbb.2478

Aslan, V., & Eryilmaz, T. (2020). Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH. *Energy*, 209, 118386. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118386

Becerra-Paniagua, D. K., Torres-Arellano, S., Martínez-Alonso, C., Luévano-Hipólito, E., & Sebastian, P. J. (2023). Facile and green synthesis of Cu/Cu<sub>2</sub>O composite for photocatalytic H<sub>2</sub> generation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 162, 107485. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107485

Chattopadhyay, S., & Sen, R. (2013). Fuel properties, engine performance and environmental benefits of biodiesel produced by a green process. *Applied Energy*, 105, 319-326. DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.01.003

Chen, M., Cui, Y., Jiang, S., & Forsell, N. (2022). Toward carbon neutrality before 2060: Trajectory and technical mitigation potential of non- CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions from Chinese agriculture. *Journal of Cleaner Production*, 368, 133186. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133186

Dash, P., Pattanayak, S., Majhi, M., & Nayak, B. (2023). Facile and controllable synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanostructures using GRA-APSO and ANN: Reaction performance optimization for haemotoxicity and MRI assessment. *Journal of Alloys and Compounds*, 957, 170383. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170383

Guo, T., Jiang, L., Wang, K., Li, Y., Huang, H., Wu, X., & Zhang, G. (2021). Efficient persulfate activation by hematite nanocrystals for degradation of organic pollutants under visible light irradiation: Facet-dependent catalytic performance and degradation mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 286, 119883. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.119883

Gupta, J., Agarwal, M., & Dalai, A. K. (2020). An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 88, 58-77. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.05.012

Karami, H., Ordoukhanian, J., & Nezhadali, A. (2015). Pulse galvanostatic synthesis of superparamagnetic hematite nanorods in the presence of external magnetic field. *Ceramics International*, 41(10), 14760- 14765. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.206

Kumar, T., Basakran, G. K., Marsuki, M. Z., Manickam Wash, A., Mohsin, R., Majid, Z. Abd., & Abdul Ghafir, M. F. (2023). Exploring socioeconomic and political feasibility of aviation biofuel production and usage in Malaysia: A thematic analysis approach using expert opinion from aviation industry. *Green Energy and Intelligent Transportation*, 2(5), 100111. DOI: 10.1016/j.geits.2023.100111

Kumar, V., Ahlawat, D. S., AarifUI Islam, S., & Singh, A. (2021). Ce doping induced modifications in structural, electrical and magnetic behaviour of hematite nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 272, 115327. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115327

Lee, S., Choi, S., Park, S. H., Cho, S. H., Sohn, W., Eom, T. H., Kim, Y., & Jang, H. W. (2023). Synthesis-in-place hydrothermal growth of hematite nanorods on patterned substrate for highly sensitive and rapid acetone detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 395, 134519. DOI: 10.1016/j.snb.2023.134519

Liang, Y., Jin, J., Xiang, Y., Wang, M., Xiong, J., Hou, J., & Tan, W. (2021). Insights into the improving mechanism of defect-mediated As(V) adsorption on hematite nanoplates. *Chemosphere*, 280, 130597. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130597

Lin, Y.-S., & Haynes, C. L. (2010). Impacts of Mesoporous Silica Nanoparticle Size, Pore Ordering, and Pore Integrity on Hemolytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 132(13), 4834-4842. DOI:10.1021/ja910846q

Meghana Navada, K., Nagaraja, G. K., Neetha D'Souza, J., Kouser, S., Ranjitha, R., Ganesha, A., & Manasa, D. J. (2022). Synthesis of phyto-functionalized nano hematite for lung cancer suppressive activity and paracetamol sensing by electrochemical studies. *Process Biochemistry*, 123, 76-90. DOI: 10.1016/j.procbio.2022.10.033

Mohammed, A. K., Alkhafaje, Z. A., & Rashid, I. M. (2023). Heterogeneously catalyzed transesterification reaction using waste snail shell for biodiesel production. *Heliyon*, 9(6), e17094.

- DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e17094
- Monika, Banga, S., & Pathak, V. V. (2023). Biodiesel production from waste cooking oil: A comprehensive review on the application of heterogeneous catalysts. *Energy Nexus*, 10, 100209. DOI: 10.1016/j.nexus.2023.100209
- Mulkan, A., Zulkifli, N. W. M., Husin, H., Ahmadi, Dahlan, I., & Syafii, S. (2023). Development of jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) peel waste as a new solid catalyst: Biodiesel synthesis, optimization and characterization. *Process Safety and Environmental Protection*, 177, 152-168. DOI: 10.1016/j.psep.2023.07.021
- Nasim, M. A. G., Khan, O., Parvez, M., & Bhatt, B. K. (2023). Optimizing ultrasonic reactor operating variables using intelligent soft computing models for increased biodiesel production. *Green Technologies and Sustainability*, 1(3), 100033. DOI: 10.1016/j.grets.2023.100033
- Norouzi, A., & Nezamzadeh-Ejehieh, A. (2020).  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O heterostructure: Brief characterization and kinetic aspect of degradation of methylene blue. *Physica B: Condensed Matter*, 599, 412422. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412422
- Nusseif, A. D., Abdul-Majeed, A. M., & Hameed, N. S. (2022). Synthesis and Characterization of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs/P-Si Heterojunction for High Sensitive Photodetector. *Silicon*, 14(4), 1817-1821. DOI: 10.1007/s12633-021-00971-2
- Pan, H., Xia, Q., Wang, Y., Shen, Z., Huang, H., Ge, Z., Li, X., He, J., Wang, X., Li, L., & Wang, Y. (2022). Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts. *Fuel Processing Technology*, 237, 107421. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107421
- Popov, N., Bošković, M., Perović, M., Zadro, K., Gilja, V., Kratočil Krehula, L., Robić, M., Marčič, M., Ristić, M., Musić, S., Stanković, D., & Krehula, S. (2021). Effect of Ru<sup>3+</sup> ions on the formation, structural, magnetic and optical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538, 168316. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168316
- Popov, N., Ristić, M., Kuncser, V., Zadro, K., Velinov, N., Badica, P., Alexandru-Dinu, A., Iacob, N., Kratočil Krehula, L., Musić, S., & Krehula, S. (2022). Influence of erbium doping on the structural, magnetic and optical properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 169, 110857. DOI: 10.1016/j.jpcs.2022.110857
- Raheem, I., Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., & Ibrahim, M. L. (2020). A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 91, 54-68. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.08.024
- Saetiao, P., Kongrit, N., Cheng, C. K., Jitjamnong, J., Direksilp, C., & Khantikulanon, N. (2023). Catalytic conversion of palm oil into sustainable biodiesel using rice straw ash supported-calcium oxide as a heterogeneous catalyst: Process simulation and techno-economic analysis. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100432. DOI: 10.1016/j.cscee.2023.100432
- Sajjadi, B., Raman, A. A. A., & Arandiyan, H. (2016). A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 63, 62-92. DOI: 10.1016/j.rser.2016.05.035
- Sakti La Ore, M., Wijaya, K., Trisunaryanti, W., Saputri, W. D., Herald, E., Yuwana, N. W., Hariani, P. L., Budiman, A., & Sudiono, S. (2020). The synthesis of SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> and Zr/CaO catalysts via hydrothermal treatment and their application for conversion of low-grade coconut oil into biodiesel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (5), 104205. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104205
- Stanescu, S., Stanescu, D., & Hitchcock, A. (2023). Scanning transmission X-ray spectromicroscopy: A nanotool to probe hematite nanorods for solar water splitting. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 265, 147334. DOI: 10.1016/j.elspec.2023.147334
- Sulaiman, N. F., Leong, Y. W., Lee, S. L., Toemen, S., & Bakar, W. A. W. A. (2023). Enhanced transesterification reaction using chromium-doped calcium oxide-based catalyst supported on alumina and its specification of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 293, 117556. DOI: 10.1016/j.enconman.2023.117556
- Sundaramahalingam, M. A., Karthikumar, S., Shyam Kumar, R., Samuel, K. J., Shajahan, S., Sivasubramanian, V., Sivashanmugam, P., Varalakshmi, P., Syed, A., Marraiki, N., Elgorban, A. M., Vinoth Kumar, R., & Ganesh Moorthy, I. (2021). An intensified approach for transesterification of biodiesel from *Annona squamosa* seed oil using ultrasound-assisted homogeneous catalysis reaction and its process optimization. *Fuel*, 291, 120195. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120195
- Tahir, M., Fakhar-e-Alam, M., Atif, M., Mustafa, G., & Ali, Z. (2023). Investigation of optical, electrical and magnetic properties of hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel and co-precipitation method. *Journal of King Saud University - Science*, 35(5), 102695. DOI: 10.1016/j.jksus.2023.102695
- Yang, F., Meerman, H., Zhang, Z., Jiang, J., & Faaij, A. (2022). Integral techno-economic comparison and greenhouse gas balances of different production routes of aromatics from biomass with CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Cleaner Production*, 372, 133727. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.133727
- Zhao, R., Yang, X., Li, M., Peng, X., Wei, M., Zhang, X., Yang, L., & Li, J. (2021). Biodiesel preparation from *Thlaspi arvense* L. seed oil utilizing a novel ionic liquid core-shell magnetic catalyst. *Industrial Crops and Products*, 162, 113316. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113316