



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
QUÍMICO BIOLÓGICAS



---

**“Evaluación del Potencial Catalítico de Oxo-tetrazinc-diterpenos en  
Reacciones de Transesterificación”**

**TESIS**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA

QFB. KARINA ZAMUDIO JAIME

ASESORES

D.Q. MARIO ARMANDO GÓMEZ HURTADO

D.Q. GABRIELA RODRÍGUEZ GARCÍA

MORELIA, MICHOACÁN, FEBRERO DE 2020

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Química de Productos Naturales del Instituto de Investigaciones Químico Biológicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo bajo la asesoría del D.Q. Mario Armando Gómez Hurtado y la D.Q. Gabriela Rodríguez García, con apoyo económico de la CIC-UMSNH y con la beca de CONACYT 892267.

## ***Dedicatoria***

*A mis padres **Héctor** y **Magdalena***

*Por mostrarme el valor de luchar por lo que quiero y las satisfacciones que se obtienen mediante el esfuerzo y dedicación, por siempre apoyarnos a mis hermanas y a mí en los proyectos académicos y personales que nos hemos propuesto. Por querernos y ser tan buenos padres.*

*A mis hermanas **Yajahira** y **Claudia***

*Por formar parte fundamental en mi vida y en todos mis proyectos, por estar siempre que las necesito.*

*Por ser mi motor siempre.*

## **Agradecimientos**

A CONACYT por la beca otorgada para este proyecto.

Al D.Q. Mario Armando Gómez Hurtado y la D.Q. Gabriela Rodríguez García por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, la confianza que tuvieron en mí al asignarme el proyecto de investigación, las enseñanzas académicas y personales.

A mi comité tutorial D.C. Rosa Elva Norma del Río Torres, D.C. David Morales Morales, D.C. Yliana López Castro por sus enseñanzas y observaciones y tiempo aportado a lo largo de todo el proyecto.

A todos los compañeros de la mesa de trabajo M.C. Lirenny Quevedo, M.C. Ana Karen Villagómez, QFB. Antonio Ferreira, MC. Mayra Alejandra Martínez, QFB. Luis Donaldo Silva, D.C. Héctor Arreaga, por los buenos momentos, las enseñanzas y sobre todo la amistad.

A Cristian Iván Zavala por el apoyo que siempre me proporcionaste, la motivación y la compañía.

# Índice

Abreviaturas y símbolos .....	i
Resumen .....	ii
Abstract .....	iii
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes .....</b>	<b>3</b>
2.1. Terpenos .....	3
2.2. Incorporación de metales a compuestos orgánicos .....	5
2.3. Materias primas para la producción de biodiesel .....	5
2.4. Condiciones de reacción para la producción de biodiesel .....	11
<b>3. Justificación .....</b>	<b>15</b>
<b>4. Objetivos .....</b>	<b>15</b>
4.1. Objetivo general .....	15
4.2. Objetivos específicos .....	15
<b>5. Resultados y discusión .....</b>	<b>16</b>
5.1. Materias primas .....	16
5.2. Reacciones de transesterificación .....	24
5.3. Recuperación de catalizadores .....	32
<b>6. Conclusión .....</b>	<b>38</b>
<b>7. Parte experimental .....</b>	<b>39</b>
7.1. Reactivos, disolventes y equipos .....	39
7.2. Aceites empleados .....	40
7.3. Obtención de ligantes naturales .....	40
7.4. Síntesis de complejos de coordinación .....	41
7.5. Obtención de biodiesel .....	42
7.6. Columna cromatográficas .....	43
<b>8. Bibliografía .....</b>	<b>44</b>

## Abreviaturas y símbolos

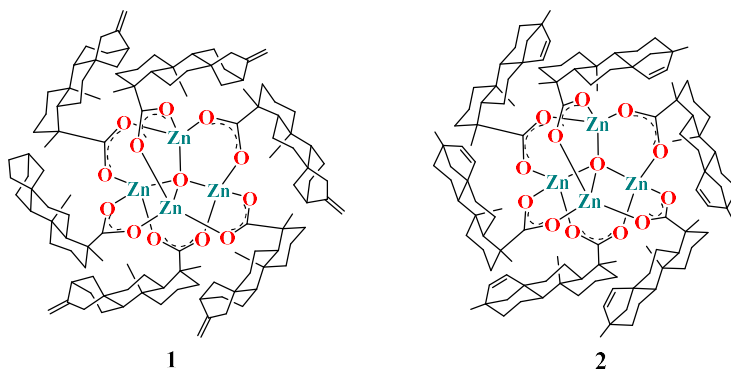
<	Menor que
>	Mayor que
°C	Grado Celsius
AcOEt	Acetato de etilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
D	Doble
Da	Doble ancha
FAME	Ésteres metílicos de ácido graso
FDA	Administración de alimentos y medicamentos
FFA	Ácidos grasos libres
G	Gramo
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
H	Hora
HC	Cavitación hidrodinámica
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
Kg	Kilogramo
MeOH	Metanol
mg	Miligramo
MHz	Mega Hertz
mL	Mililitro
mm <sup>2</sup>	Milímetro cuadrado
MS	Agitación mecánica
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
PU	Cavitación ultrasónica
RMN de <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
Rpm	Revoluciones por minuto
S	Segundo
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
δ	Desplazamiento químico

## Resumen

Debido a la creciente demanda de combustibles de origen fósil y la disminución de sus reservas que ha generado la necesidad de crear fuentes alternativas de energía, entre las que se encuentra el biodiesel el cual puede ser obtenido de la reacción de transesterificación de aceites vegetales mediante alcohol y catalizador los cuales pueden ser homogéneos o heterogéneos según la fase en la que se encuentren.

Recientemente se ha realizado el estudio de reactividad de terpenos naturales en química de coordinación obteniendo los cluster  $(\mu_4\text{-oxo})\text{-hexakis}(\mu_2\text{-kaurenato})\text{-tetra-zinc(II)}$  (**1**) y  $(\mu_4\text{-oxo})\text{-hexakis}(\mu_2\text{-beyerenato})\text{-tetra-zinc(II)}$  (**2**), las cuales son compuestos con potencial aplicación catalítica.

En el presente trabajo se describe la purificación y caracterización del ácido kaurenico (**6**) y ácido beyerenico (**7**), la obtención y caracterización de sus respectivos complejos de coordinación (**1** y **2**), su aplicación como catalizadores en reacciones de transesterificación así como la optimización de las condiciones de reacción para la obtención del 98% de FAME; valor que se encuentra por arriba de lo establecido por la norma EN 14214.



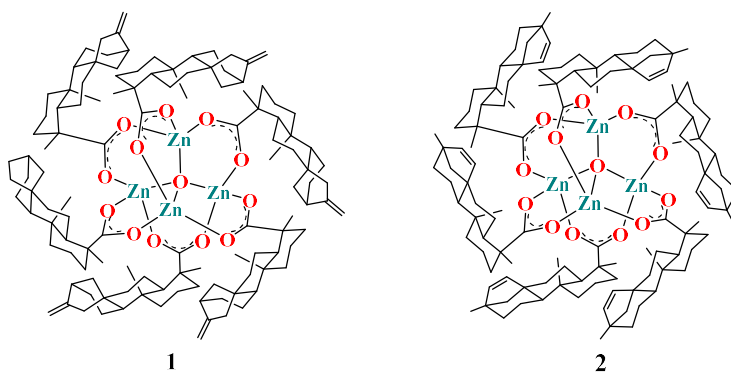
**Palabras clave:** Cluster, catalizador, transesterificación, FAME, norma EN 14214

## Abstract

Due to the increasing demand for fossil fuels and the decrease in their reserves that has generated the need to create alternative energy sources, among which is biodiesel, it can be obtained from the transesterification of vegetable oils through alcohol and a homogeneous or heterogeneous catalysts depending on the phase they are in.

The study of natural terpenes in coordination chemistry has been carried out to obtain the ( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -kaurenato)-tetra-zinc(II) (**1**) and ( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -beyerenato)-tetra-zinc(II) (**2**), which can have catalytic activity in transesterification reactions.

In the present work describe the purification and characterization of kaurenoic acid (**6**) and beyerenic acid (**7**), the obtaining and characterization of its coordination compounds (**1** and **2**) its catalyst in transesterification reactions and the study of reaction conditions for obtaining 98% of FAME, a value that is above what is established by EN 14214.



**Keywords:** Cluster, catalyst, transesterification, FAME, standart EN 14214

# 1. Introducción

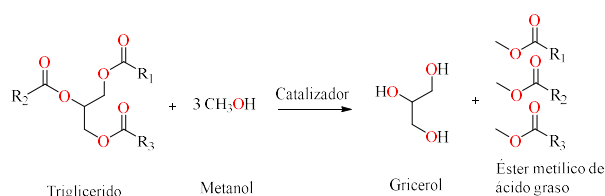
Desde la revolución industrial las fuentes de energía fósiles naturales (gas natural, carbón, petróleo), clasificadas como no renovables, fueron la solución a los problemas que enfrentaba la humanidad usándolos como la principal fuente de energía, el crecimiento en el uso de estos ha aumentado la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico el cual es un gas de efecto invernadero y que juega un papel clave en el cambio climático global (Vooradi *et al.*, 2019; Olah *et al.*, 2018). Debido a su alta demanda se puede percibir la inestabilidad de precios y la inseguridad del abasto como amenazas crecientes (Roberts 2005), por lo que se ha convertido en un tema de preocupación. Recientemente la Agencia Internacional de Energía (AIE) propuso el objetivo de estabilizar el aumento de la temperatura global promedio a 2 °C para hacer frente a este problema (Kwan *et al.*, 2018) ya que sugiere la probabilidad de que las emisiones de CO<sub>2</sub> se dupliquen para 2050 si las tendencias actuales persisten (Fulton *et al.*, 2013).

Por lo cual se requiere encontrar sustitutos adecuados y sostenibles (Ambata *et al.*, 2018); las fuentes no convencionales pueden constituir el 25% de la energía primaria utilizada en 2030 (Child *et al.*, 2018) estas son renovables, están presentes en abundancia en la naturaleza y generan mucho menos contaminación a lo largo de sus ciclos de vida, incluyen la energía solar, eólica, desechos biológicos, aguas termales, mareas y biomasa (Vooradi *et al.*, 2019) (materia orgánica no fosilizada) de donde por transformación física, química o microbiológica se pueden obtener biocombustibles sólidos (pélets, briquetas, carbón vegetal), gases (biogás y syngas) y líquidos (bioetanol y biodiesel) (Velásquez *et al.*, 2018).

El uso del biodiesel como combustible vegetal ha sido plasmado en la historia por el inventor alemán Rudolf Christian Carl Diesel que en 1900 presentó su motor de combustión interna en la Exposición Mundial en París, Francia, usando aceite de maní como combustible. Diesel pudo demostrar que su motor funcionaba perfectamente con aceites vegetales, la idea detrás de eso era permitir a los agricultores producir sus propios combustibles para hacer funcionar sus motores "diesel". Entonces, contrariamente a la creencia popular, el motor no fue desarrollado para ser alimentado exclusivamente con combustible diesel y en realidad fue alimentado con aceites vegetales durante muchos años.

Las principales ventajas del biodiesel son que es un combustible renovable, reduce la dependencia del combustible fósil, reduce la emisión de contaminantes del aire (Stauffer *et al.*, 2007) y puede ser usado en cualquier motor diésel sin modificación (Mofijur *et al.*, 2016).

La reacción de transesterificación se ha empleado para generar múltiples compuestos de interés (**Esquema 1.1**), quizá la más representativa es aquella empleada para la síntesis de biodiesel a partir de aceites vegetales, estas reacciones se llevan a cabo en tres pasos, es reversible (Marwaha *et al.*, 2018), requiere de alcohol y catalizadores así como también necesita ser purificado del exceso de alcohol, catalizador residual, grasas que no reaccionaron, jabón, metales y glicerol, debido a que las impurezas influyen negativamente en la calidad del biodiesel, puede ser lavado en húmedo (agua, agua y solvente orgánico o ácido mineral y agua) donde se elimina con éxito el glicerol y jabón pero genera una gran cantidad de aguas residuales y necesita secarse al finalizar, lo que conlleva grandes costos y tiempo (catálisis homogénea básica), también puede ser lavado en seco (resinas de intercambio iónico) las cuales no eliminan completamente el glicerol y metanol por lo que podría no cumplir con la norma EN 14214 y generar desechos sólidos, por lo cual se ha comenzado con la búsqueda de nuevos métodos de purificación (Sander *et al.*, 2018) así como catalizadores donde la purificación sea posiblemente suprimida.



**Esquema 1.1.** Transesterificación de triglicéridos.

A partir de ácido kaurenico y ácido beyerenico se obtuvo al ( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -kaurenato)-tetra-zinc(II) (**1**) y ( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -beyerenato)-tetra-zinc(II) (**2**) (**Figura 2.1**), dos cúmulos metálicos de zinc, los cuales se constituyen por un centro oxo-tetrazinc al que se coordinan seis moléculas terpénicas de manera bidentado-puente, generando estructuras con alto grado de simetría (Nava 2016; Gómez *et al.*, 2017). Cabe destacar que este es el primer estudio de reactividad de terpenos naturales en química de coordinación, el cual pudiera tener actividad catalítica en reacciones de transesterificación.

## 2. Antecedentes

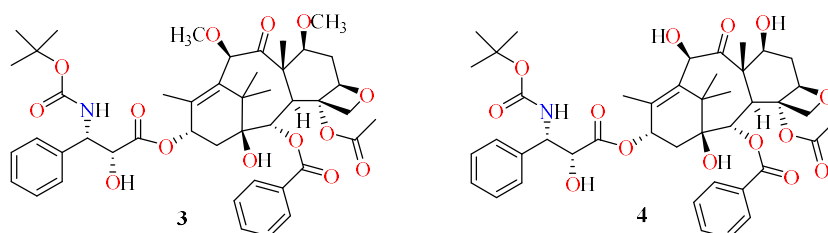
### 2.1. Terpenos

El conjunto de reacciones químicas que tienen lugar en un organismo constituye el metabolismo. La mayor parte del carbono, nitrógeno y de la energía termina en moléculas comunes a todas las células, necesarias para su funcionamiento. Estas moléculas son aminoácidos, nucleótidos, azúcares y lípidos, las cuales forman parte del metabolismo primario. Además de este metabolismo, las plantas destinan una cantidad significativa del carbono asimilado y de la energía a la síntesis de una amplia variedad de moléculas orgánicas que no parecen tener una función directa en procesos fotosintéticos, respiratorios, asimilación de nutrientes, transporte de solutos o síntesis de proteínas, carbohidratos o lípidos y que se denominan metabolitos secundarios (Ávalos 2009). Las rutas biosintéticas que forman parte del metabolismo secundario suelen estar restringidas a estadios específicos del desarrollo de cada tipo de organismo, células especializadas y períodos de estrés causados por la deficiencia de nutrientes o por el ataque de microorganismos.

Atendiendo a las vías biosintéticas que les dan origen, los compuestos secundarios se dividen en tres grandes grupos: fenoles alcaloides y terpenos (Reyes-Blas *et al.*, 2019), estos últimos poseen una amplia gama de aplicaciones como saborizantes, fragancias, colorantes, insecticidas, intermediarios sintéticos, entre otras (Dewick 2009) y se clasifican según el número de unidades de isopreno, las cuales están compuestas por cinco átomos de carbono (Beyer *et al.*, 1987; Taiz *et al.*, 2006):

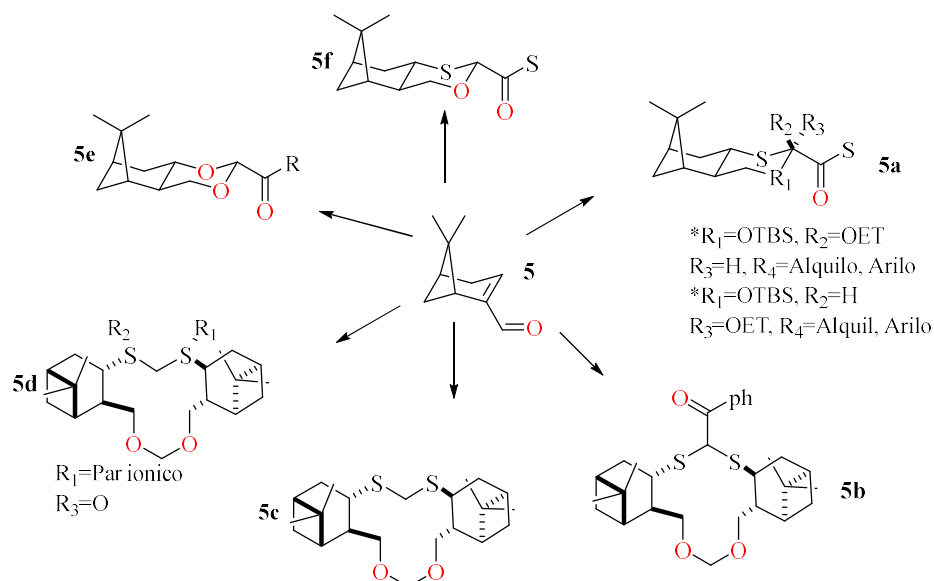
- Monoterpenos: 10 carbonos (2 unidades de isopreno)
- Sesquiterpenos: 15 carbonos (3 unidades de isopreno)
- Diterpenos: 20 carbonos (4 unidades de isopreno)
- Triterpenos: 30 carbonos (6 unidades de isopreno)
- Tetraterpenos: 40 carbonos (8 unidades de isopreno)
- Politerpenos:  $[C_{5n}]$ , (>8 unidades de isopreno)

Estos productos naturales están ampliamente distribuidos en el reino vegetal y han sido explorados en estudios demostrando que la complejidad estructural de los terpenos y sus propiedades biológicas están relacionadas, y a través derivatizaciones químicas se han obtenido varios fármacos con mejor actividad terapéutica que los compuestos originales. El Cabazitaxel (**3**); taxano semisintético derivado de 10-deacetylbaccatin III, que se extrae de las agujas de tejo europeas, **3** tiene un amplio rango antitumoral, usado como alternativa a la resistencia a docetaxel (**4**) que presentaron los pacientes (Vrignaud *et al.*, 2013) (**Figura 2.1.1**).



**Figura 2.1.1.** Fármacos con amplio rango antitumoral.

Moléculas activas ópticamente y de fácil acceso como lo es el (1*R*)-(-)-mirtenal, (**5**) son usadas para la síntesis de auxiliares quirales (**Figura 2.1.2**) debido a la importancia del control de la estereoquímica en procesos asimétricos (Mendoza 2009).



**Figura 2.1.2.** Auxiliares quirales preparados a partir de (1*R*)-(-)-mirtenal.

Actualmente los recursos naturales continúan siendo una fuente de materiales y sustancias para satisfacer las necesidades de la humanidad. Muchos de estos productos naturales están ampliamente distribuidos en el reino vegetal, cuyas características químicas estructurales brindan la posibilidad de emplearlos en la síntesis química, incluyendo la formación de compuestos de coordinación con centros metálicos afines, como se ha descrito con moléculas terpénicas o isoprenoides (Ang *et al.*, 2006).

## **2.2. Incorporación de metales a compuestos orgánicos**

Con la incorporación de metales en sus estructuras se ha observado que algunos compuestos orgánicos con actividad biológica al ser utilizados como ligandos y coordinarse a un centro metálico potencializan o modifican esa actividad (Angulo 2007). En la mayoría de los casos, la incorporación de heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno en los esqueletos favorecieron su coordinación a los diversos centros metálicos; observando la afinidad de ligandos *O*-donadores hacia el Zn que es un elemento muy abundante (85% en todo el cuerpo) y esencial (Li *et al.*, 2015).

La importancia y aplicación de compuestos de coordinación, inorgánicos y organometálicos puede resaltarse poniendo como ejemplo el catalizador de Ziegler-Natta que es usado para polimerizar propileno y etileno, obteniéndose materiales plásticos (Castro *et al.*, 1987). Así como también se han aplicado para resolver problemáticas ambientales, debido a los límites legislativos cada vez más estrictos sobre la concentración de azufre en combustibles fósiles en muchos países, se ha impulsado el interés en la industria de refinación para el desarrollo de nuevos procesos capaces de permitir productos amigables con el medio ambiente, estos esfuerzos están dirigidos al desarrollo de mejores catalizadores, empleando metales de transición como el molibdeno, cobalto, níquel, aluminio, titanio, entre otros (Guevara 2007).

## **2.3. Materias primas para la producción de biodiesel**

La producción de biodiesel es relativamente de fácil fabricación (Stauffer *et al.*, 2007) y puede ser producido a partir de una amplia variedad de recursos (Lay *et al.*, 2009);

seleccionando las materias primas de acuerdo a la disponibilidad y clima de cada país (Suthar *et al.*, 2019).

- Microalgas; tercera generación (Sander *et al.*, 2018)
- Residuos grasos animales (Rivera *et al.*, 2009); segunda generación
- Aceites de cocina desechado (Murcia *et al.*, 2003); segunda generación
- Aceites vegetales (Pereda *et al.*, 2003); primera generación (**Tabla 2.3.1**);

En las semillas oleaginosas el aceite se encuentra contenido en vacuolas intracelulares cuyas paredes están formadas por polisacáridos del tipo celulósico. En el tejido celular también se encuentra presente la pectina, responsable de la coherencia e integridad de la estructura, además de otras proteínas, siendo la presencia de estas sustancias variable al depender del tipo de planta de que se trate, el aceite vegetal se encuentra unido a estas macromoléculas y los procesos convencionales de extracción se basan en la extrusión de la semilla o fruto oleaginoso que lo contiene.

Los procesos de obtención de grasas vegetales de forma tradicional:

- Mecánicos (prensado)
- Químicos (uso de solvente)
- Aquellos que incluyen una combinación de los dos.

En los procesos químicos la posterior separación del aceite de la mezcla resultante (miscela), compuesta por solventes e impurezas, se realiza a través de evaporación y condensación del solvente, la refinación, destilación y desodorización del aceite crudo completan este proceso, haciendo el producto apto para el consumo humano. Para este procedimiento de preferencia se emplea el *n*-hexano, debido a su solubilidad, bajos costos y facilidad de recuperación (Alba 2015), como es el caso de la extracción de aceite de canola que se lleva a cabo mediante hexanos a temperatura constante de 50 °C y para eliminar los restos de hexanos se lleva la miscela a 105 °C (Sánchez *et al.*, 2015).

Los aceites vegetales ricos en ácidos grasos mono y polinsaturados son más sensibles a la oxidación por la presencia de oxígeno y a altas temperaturas produciendo fácilmente rancidez hidrolítica u oxidativa que induce cambios químicos importantes de los aceites que pueden afectar directamente en la calidad del aceite comestible, especies radicalarias de

oxígeno pueden causar daños irreversibles al reaccionar con moléculas biológicas, tales como ADN, proteínas o lípidos así como también se asocian al riesgo de sufrir hipertensión (Duran *et al.*, 2015) debido a esto la Administración de Drogas y Alimentos (FDA) publicó una propuesta de ley donde menciona que todos los alimentos deben mencionar en su aparatado nutricional la cantidad de ácidos grasos trans (AGT) que contienen y que no debe de superar 0.5g/100g (Ortiz *et al.*, 2003).

**Tabla 2.3.1.** Materias primas para la producción de biodiesel (Benjumea *et al.*, 2009).

Materia prima	Nombre común	Nombre científico
Aceites convencionales	Colza	<i>Bassica naus</i>
	Soya	<i>Glycine max</i>
	Girasol	<i>Helianthus annuus</i>
	Palma	<i>Elais guisneensis</i>
Aceites alternativos	Cardo	<i>Cynara cardunculus</i>
	Piñon	<i>Jatropha curcas</i>
	Mostaza	<i>Bassica carinata</i>
	Camelina	<i>Camelina sativa</i>
	Caucho	<i>Hevea brasiliensis</i>
	Coco	<i>Cocos nucifera</i>
	Higuerilla	<i>Ricinus communis</i>
	Cártamo o alazor	<i>Carthamus tinctorius</i> , <i>Pongamia pinnata</i>

En el caso del aceite de oliva se lleva a cabo la extracción del aceite mediante procesos mecánicos (Moreno *et al.*, 2016) en el cual existe una buena relación entre ácidos grasos insaturados y saturados lo que lo hace un aceite manejable para ser usado en reacciones de transesterificación. A continuación, se muestra la composición de ácidos grasos del aceite de oliva (Tabla 2.3.2).

**Tabla 2.3.2.** Composición de ácidos grasos de los aceites de oliva (Kaleci *et al.*, 2016).

Ácido graso	Cultivar <i>Brava</i> : (Reboredo <i>et al.</i> , 2018)	Cultivar <i>Mansa</i> : (Reboredo <i>et al.</i> , 2018)	Referencia: EU Regulation 1348/2013	Zambiasi <i>et al.</i> , 2007
Mirístico (C14:0)	0.02 ± 0.00	0.01 ± 0.01	≤ 0.03	
Palmítico (C16:0)	14.7 ± 0.50	9.80 ± 0.40	7.50-20.00	10.84
Palmitoleico (C16:1)	1.50 ± 0.08	0.60 ± 0.02	0.30-3.50	0.92
Margárico (C:17:0)	0.20 ± 0.02	< 0.10 ± 0.01	≤ 0.30	0.84
Margaricoleico (C17:1)	0.40 ± 0.03	<0.10 ± 0.01	≤0.30	0.21
Estearico (C18:0)	1.80 ± 0.10	3.40 ± 0.10	0.50-5.00	3.59
Oleico (C18:1)	67.80 ± 1.00	77.30	55.00-83.00	75.55
Linoleico (C18:2)	12.00 ± 0.50	7.50 ± 0.20	2.50 -21.00	7.01
Linolénico (C18:3)	1.00 ± 0.07	0.60 ± 0.55	≤ 1.00	0.66
Araquídico (C20:0)	0.30 ± 0.01	0.40 ± 0.01	≤ 0.60	0.50
Eicosanoico (C20:1)	0.20 ± 0.01	0.30 ± 0.01	≤0.40	0.32
Behénico (C22:0)	< 0.10 ± 0.01	0.10 ± 0.01	≤ 0.20	0.15
Lignocérico (C24:0)	< 0.10 ± 0.01	< 0.10 ± 0.01	≤ 0.20	0.06
<i>trans</i> -Oleico isómero C18:1 T	< 0.01 ± 00	< 0.01 ± 0.00	≤ 0.05	
<i>trans</i> -Linoleico + <i>trans</i> -linolénico <i>Cis</i> -13,16 docosadienoico (C22:2)	<0.01 ± 0.00	<0.01 ± 0.00	≤ 0.05	0.05

El uso de aceites vegetales para la producción y explotación de biocombustibles no compite con la producción de alimentos (Piloto *et al.*, 2008), es el caso de *Jatropha curcas*, de la cual las hojas y tallos son tóxicos para animales, pero especialmente de la semilla se puede extraer el aceite con propiedades similares al este aceite palma (Openshaw 2000), también es el caso de las semillas de *C. eriostachys* (Stewart *et al.*, 1992) las cuales han sido reportadas como fuente potencial para la producción de biodiesel (Pamatz-Bolaños *et al.*, 2018), necesitando de un alcohol de bajo peso molecular (Verma *et al.*, 2016; Syakirah *et al.*, 2016), por lo que se pueden describir en términos del alcohol reaccionante, como:

- Metanólisis-metilésteres (metanol)
- Etanólisis-etilésteres (etanol)
- Isopropanólisis-isopropilésteres (isopropanol), etc.

Durante la reacción de transesterificación generalmente se forma una emulsión, en la metanólisis esta emulsión desciende rápidamente formándose una capa rica en glicerol quedándose en la parte superior otra zona rica en éster metílico. En cambio, en la etanólisis esta emulsión es estable y complica mucho la separación y purificación de los ésteres etílicos (Benjumea *et al.*, 2009). Según Rashid la reacción de metanólisis del aceite de maíz fue más rápida en comparación con la etanólisis (Rashid *et al.*, 2012).

Los catalizadores para la producción de biodiesel pueden ser homogéneos o heterogéneos, según la fase en que se encuentren. Por su capacidad de actuar químicamente pueden clasificarse en ácidos y básicos (Verma *et al.*, 2016; Dhawane *et al.*, 2016) (**Tabla 2.3.3**).

**Tabla 2.3.3.** Tipo de catalizadores utilizados en la obtención de biodiesel (Cabello *et al.*, 2017).

Tipos de catalizadores	Ejemplos de catalizadores
Ácidos homogéneos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Básicos homogéneos	KOH y NaOH
Ácidos heterogéneos	Zeolitas, resinas sulfónicas, SO <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> y catalizadores a base de carbono
Básicos heterogéneos	MgO, CaO y Na/NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Enzimáticos	Lipasas, Candida, Penicillium y Pseudomonas

En la catálisis enzimática los productos obtenidos pueden ser fácilmente separados, además que las enzimas requieren menos cantidad de alcohol para llevar a cabo la reacción de transesterificación, disminuyendo así el uso de disolventes (Cabello *et al.*, 2017).

La mayor parte del biodiesel comercial se produce mediante catalizadores básicos **homogéneos**, este catalizador tiene como características:

- Bajas relaciones aceite:metanol (Syakirah *et al.*, 2016).
- Aceleración de la reacción a baja temperatura y presión.
- Velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos (Verma *et al.*, 2016).

Sin embargo, la reacción que se ve afectada por el contenido de ácidos grasos libres (FFA) un contenido mayor a 2 mg KOH/g con presencia de agua podría dar lugar a la formación de jabones (Fangrui *et al.*, 1999; Hincapié *et al.*, 2011), los compuestos alcalinos tienen algunos inconvenientes; ya que deben ser neutralizados, dando lugar a las aguas residuales (Sayid *et al.*, 2016), no pueden reutilizarse, favorecen la formación de emulsiones estables que dificultan la separación de los Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos (FAME, por sus siglas en inglés), se obtiene glicerol como una solución acuosa de baja pureza (Arzamendi *et al.*, 2007).

Por otro lado, los catalizadores **heterogéneos** que tienen como características:

- Insolubilidad en el medio de reacción (Saadiah *et al.*, 2016).
- Larga vida de duración.
- Resistencia a altas temperaturas (Konwar *et al.*, 2018).
- Gran área superficial (Sahani *et al.*, 2019).
- Mayor facilidad en las etapas de separación y purificación.
- Posibilidad de producción de glicerina de alta pureza (la formación de jabones prácticamente se suprime).
- Posibilidad de recuperación (Barrera *et al.*, 2008; Albis *et al.*, 2005); según Becerra, el catalizador básico CaO se sometió a 5 ciclos de reacción y se observó que no perdió su actividad, alcanzando conversiones del mismo orden (> 90%) en todos los ciclos (Becerra *et al.*, 2010).

Se tienen las desventajas que requiere relaciones molares mayores alcohol:aceite (9:1 a 68-1) (Rocha *et al.*, 2019), y se pueden obtener porcentajes de conversión bajos de hasta 26% debido a una baja actividad catalítica (Cabello *et al.*, 2017), lo que obliga a un alto consumo de energía para lograr un aumento de la temperatura de reacción (Kiss *et al.*, 2010; Haziratul *et al.*, 2017) así como presiones de reacción altas (Rodríguez *et al.*, 2011). para lograr porcentajes de conversión de 91% (Vujicic *et al.*, 2010).

Se han reportado una amplia variedad de catalizadores heterogéneos usados en el proceso de transesterificación, tales como óxidos de metales alcalinos y alcalino térreos (MgO, CaO, SrO y BaO); son compuestos metálicos básicos donde se genera este sitio por la presencia del ion metálico (catión) el cual se comporta como un ácido de Lewis y el ion oxígeno negativo (anión) como un sitio básico de Brønsted (Castellar *et al.*, 2012; Hincapié *et al.*, 2011).

Una opción dentro de éstos catalizadores es el ZnO, el cual es considerado como un catalizador ácido y de acuerdo a estudios descritos, permite obtener rendimientos de reacción hasta del 82% (Jitputti *et al.*, 2006).

Actualmente, la catálisis heterogénea se encuentra en investigación dado que, a pesar de obtener conversiones altas, los costos del catalizador son elevados, lo cual hace que se estén desarrollando nuevas opciones de menor costo (Gebremariam *et al.*, 2018), fáciles de regenerar y de bajo impacto ambiental (Rojas *et al.*, 2009).

#### **2.4. Condiciones de reacción para la producción de biodiesel**

La reacción de transesterificación se puede llevar a cabo mediante variables del proceso: al incrementarse la **temperatura** el rendimiento aumenta y el tiempo de reacción se reduce, se recomienda que la temperatura no exceda el punto de ebullición del alcohol, porque se vaporiza y forma burbujas que limitan la reacción en las interfases alcohol/aceite/biodiesel (Rojas *et al.*, 2009).

Se ha reportado que se requiere **relaciones molares de metanol** mayores a la estequiométrica (3:1) (Murillo 2004) para obtener un alto grado de conversión (Bournay *et al.*, 2005), debido a que es una reacción reversible el exceso de metanol desplaza el equilibrio hacia la dirección de la formación del éster (Rashid *et al.*, 2012). Las relaciones están asociada con el tipo de catalizador utilizado (Riveros *et al.*, 2006; Freedman *et al.*, 1986); en la metanólisis de aceite de soya, girasol, maní, algodón y aceite de freír utilizado la relación molar óptima en catálisis básica (KOH) es 6:1 (rendimientos > 93%); En la alcoholisis ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), en dos etapas del aceite de tabaco se utilizó una relación molar de 18:1 en la 1<sup>ra</sup> etapa, y 6:1 en la 2<sup>da</sup> (rendimiento 91%); Esto indica que la catálisis ácida requiere mayor

relación molar que la catálisis básica (Tomasevic *et al.*, 2003; Veljkovic *et al.*, 2006; Rojas *et al.*, 2009).

Las **concentraciones de catalizador** varían de acuerdo al tipo de catálisis que se emplea; se han reportado concentraciones de 1% efectivas en catálisis homogénea (Verma *et al.*, 2016) y de 5% para la catálisis heterogénea (Dhawane *et al.*, 2016).

Los **tiempos** de la reacción de transesterificación son importantes ya que es una reacción reversible y por lo tanto existe un límite de conversión, si se supera se puede eliminar el producto de reacción (Qiu *et al.*, 2010).

Para mejorar las interacciones entre las interfases se han usado **co-disolventes** como el THF, *n*-hexano, di-isopropiléter, acetona, tolueno, logrado su disminución y de las emulsiones que se forman con el aumento de la agitación (Zhou *et al.*, 2003; Sahani *et al.*, 2018).

Dentro de las alternativas aplicables en la reacción se encuentra el uso de diferentes tecnologías para la intensificación del proceso, implementando **condiciones supercríticas** donde se requieren temperaturas superiores a 310 °C mediante ausencia de catalizador con tiempos cortos (25 minutos) obteniendo rendimientos de 77%-96% (He *et al.*, 2007).

El uso de **Microondas** ha resultado ser más eficiente que el calentamiento convencional ya que ofrece velocidades de reacción muy rápidas (1-10 minutos) (Leadbeater *et al.*, 2006); requiriendo aproximadamente la mitad de energía que se consumía el método de agitación mecánica.

Mediante la **cavitación ultrasónica** (PU) se requieren de tiempos cortos (30 minutos) pero los ultrasonidos de mayor potencia pueden formar emulsiones que afectan al sistema. La **cavitación hidrodinámica** (HC) ofrece la ventaja de PU además de ser fácil de escalar, ambas tecnologías tenían rendimientos similares (Ji *et al.*, 2006).

Se tiene opciones de bajo costo de mantenimiento y operación como el **mezclador estático** pero el proceso de mezclado es lento, así como las reacciones.

La velocidad de reacción es rápida mediante **micro-canal** al mejorar la transferencia de calor y masa mediante una alta superficie y corta distancia de difusión.

Los **reactores** han mostrado tiempos de reacción y consumo de energía menor en comparación con la agitación mecánica (Fatt *et al.*, 2016) pero la rapidez con que se lleva a cabo la reacción puede estar limitada por la transferencia de masa entre los aceites y el alcohol debido a que son inmiscibles (Qiu *et al.*, 2010).

Al no ser eficiente el uso combinado de estas variables del proceso y de las alternativas tecnológicas no puede completarse la reacción, obteniendo diglicéridos y monoglicéridos que afectan la calidad del biodiesel ya que para poder salir al mercado debe cumplir propiedades fisicoquímicas y de composición (**Tabla 2.4.1**) establecidos por el comité europeo de normalización.

La reacción de transesterificación incluye la recuperación de los reactivos sin reaccionar, purificación de los ésteres, separación del catalizador y del glicerol de los productos; obteniéndolo en 10% en peso, con respecto de la cantidad de aceite utilizado, generalmente con impurezas como alcohol, metales pesados y agua que debe ser purificado antes de sus usos convencionales como: cosméticos, jabones, productos farmacéuticos (26%), resinas alquídicas (6%), comida y bebida (8%); tabaco (4%), películas de celulosa (3%), ésteres de propilenglicol (12%), ésteres (11%), papel (1%), reventa (12%), Otros usos (12%) (Johnson *et al.*, 2006); recientemente se han reportado nuevas alternativas de usos como la formación de nano partículas de glicerina-loratadina para mejorar la biodisponibilidad de la misma eliminando las afectaciones renales y hepáticas que se pueden llegar a presentarse (Abou *et al.*, 2017). Ha mostrado ser un buen disolvente en reacciones de multicomponentes por sus propiedades de disolver sustratos orgánicos, ser biodegradable, renovable y reciclable lo hace un disolvente verde que no es tóxico, por lo que la glicerina no se consideraría como un desecho de reacción (Jun *et al.*, 2011).

De manera preliminar la capacidad catalítica de **1** y **2** en reacciones de transesterificación del tricaprilato de glicerina con metanol fue explorada, generando rendimientos de reacción del 83% para el complejo **1** y 87% para el complejo **2**, lo que propicia la pertinencia de profundizar en estudios de esta clase para establecer su potencial catalítico en la obtención de biodiesel (Nava 2016).

**Tabla 2.4.1.** Normas técnicas del biodiesel (Agudeleo 2007).

Propiedades fisicoquímicas	EN 14214	Composición	EN 14214
Densidad a 15°C (g / cm <sup>3</sup> )	0.86-0.90	Metanol (% masa)	<0.2
Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> / s)	3.5-5.5	Contenido en éster (% masa)	>96.5
Destilación 95% (°C)	---	Monoglicéridos (% masa)	<0.8
Punto de ignición (°C)	>101	Diglicéridos (% masa)	<0.2
POFF (CFPP) (°C)	0 /-10 /-20	Triglicéridos (% masa)	<0.2
Contenido en azufre (% masa)	<0.001	Glicerol libre (% masa)	<0.02
Residuo carbonoso conrad del 100% del combustible del 10% residual de destilado (% masa)	<0.3	Glicerol total (% masa)	<0.25
Cenizas (sulfato) (% masa)	<0.02	Índice de Iodo	<120
Agua (mg / kg)	<500	Metil éster de ác. linoleico (% masa)	12
Contaminantes totales (mg / kg)	<24	Ácidos insaturados $\geq 4$ (% masa)	1
Corrosión al cobre (3h / 50°C)	1	Fósforo (mg/kg)	<10
Número de cetano	>51	Metales alcalinos del grupo I (Na, K) (mg/kg)	<5
Índice de neutralización (mg KOH / kg)	<0.5	Metales alcalinos del grupo II (Ca, Mg) (mg/kg)	<5
		Estabilidad a la oxidación a 110 °C (Horas)	6

### 3. Justificación

Debido a la importancia de la generación de nuevas fuentes de combustible se pretende ensayar reacciones de transesterificación para la obtención de biodiesel utilizando complejos de coordinación a partir de productos naturales.

### 4. Objetivos

#### 4.1. Objetivo general

Evaluar el potencial catalítico de los oxo-tetrazinc-diterpenos **1** y **2** en reacciones de transesterificación de aceites vegetales de distinta procedencia.

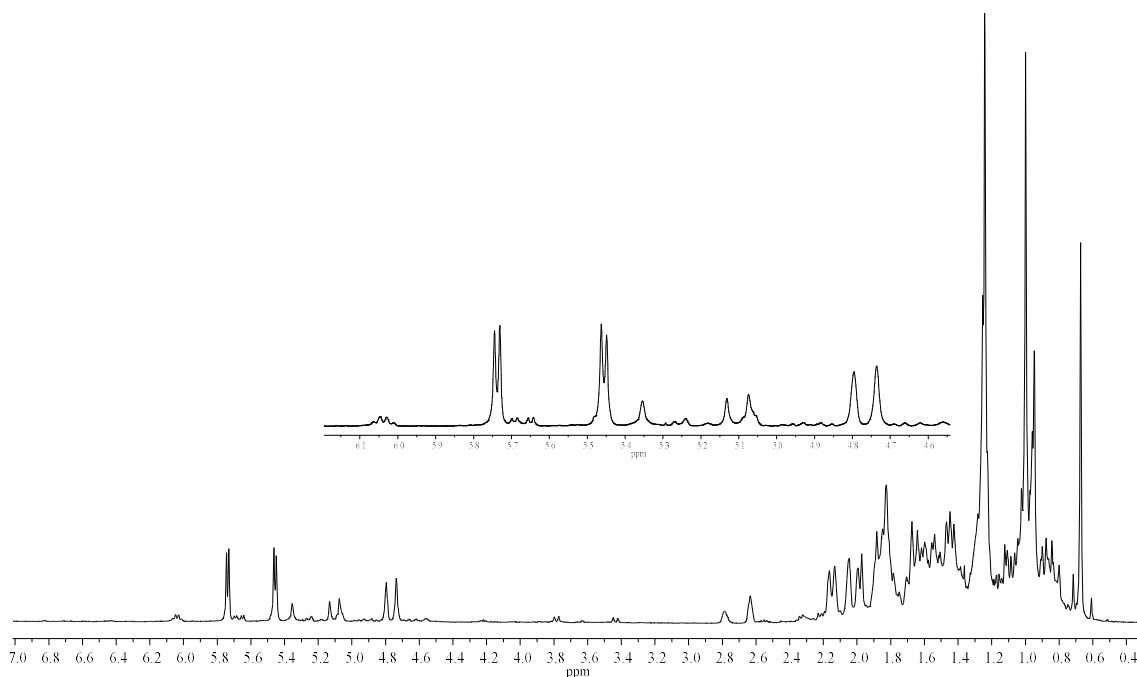
#### 4.2. Objetivos específicos

- Obtener al ácido kaurenoico (**6**) y de ácido beyerenoico (**7**) a partir de especies vegetales.
- Sintetizar los complejos de oxo-tetrazinc-diterpénicos **1** y **2**.
- Ensayar y optimizar reacciones de transesterificación de aceites de *Olea europea* (oliva) y *Brassica napus* (canola) empleando **1** y **2** como catalizadores.
- Caracterizar los productos de transesterificación.
- Determinar el número de ciclos catalíticos de **1** y **2** en las reacciones de transesterificación.

## 5. Resultados y discusión

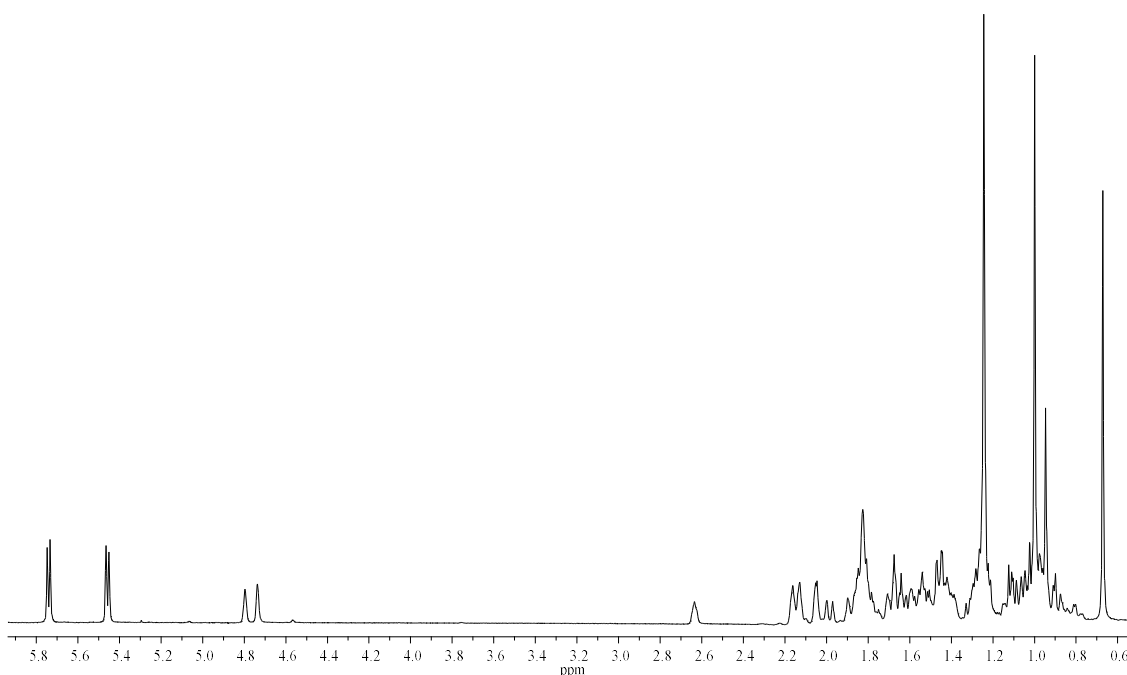
### 5.1. Materias primas

A partir de 1.7 kg de raíz de *Perymenium buphthalmoides* se realizaron maceraciones con hexanos mediante reflujos por 6 horas, por triplicado, obteniendo 30 g de una miel amarilla del cual se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.1**) que permitió visualizar señales en la región de los protones vinílicos de  $\delta$  6.25 a  $\delta$  4.50, así como señales en la región de los protones alifáticos de  $\delta$  3.00 a  $\delta$  0.40 lo que confirmó la presencia de los diterpenos ácido kaurenico (**6**) y ácido beyerenoico (**7**) como compuestos mayoritarios.



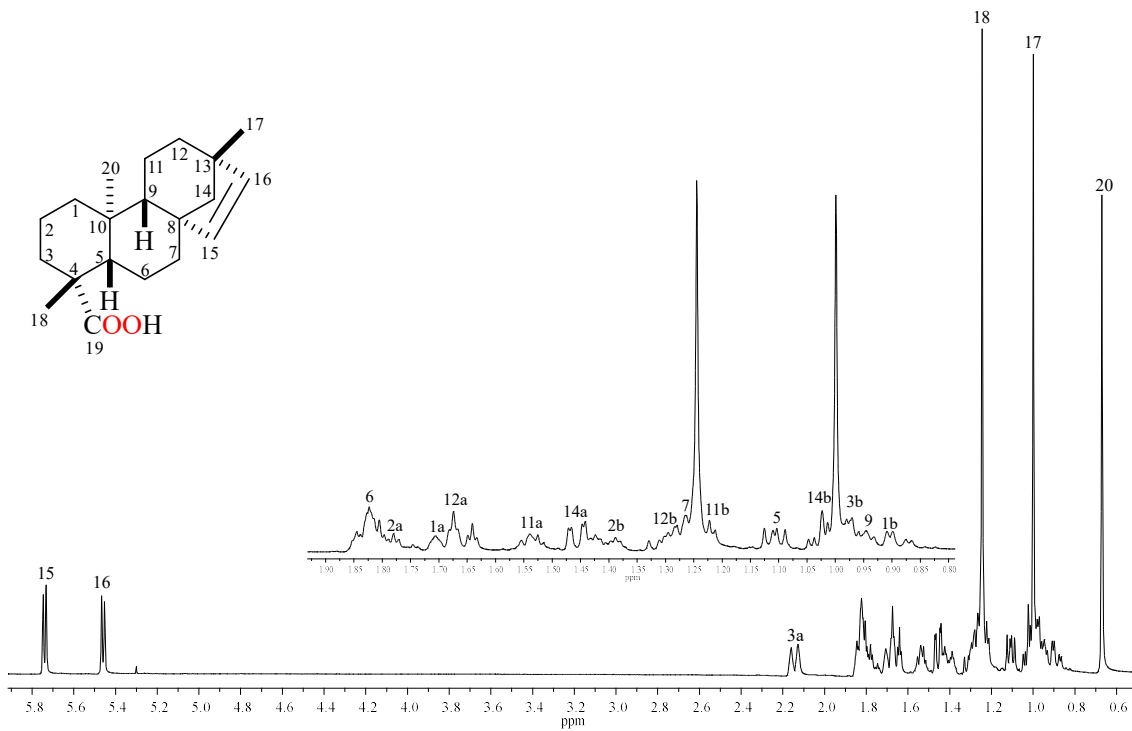
**Figura 5.1.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del extracto hexánico de raíz de *P. buphthalmoides*.

Teniendo el extracto hexánico de raíz se procedió a la separación en columna cromatográfica de la totalidad del extracto obteniendo 8 g de sólidos cristalinos con punto de fusión de 170-175  $^\circ\text{C}$ . Se sometió a RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.2**) con el cual se logró visualizar claramente las señales en la región de los protones vinílicos de  $\delta$  6.25 a  $\delta$  4.50 características de ácido kaurenico (**6**) y ácido beyerenoico (**7**).

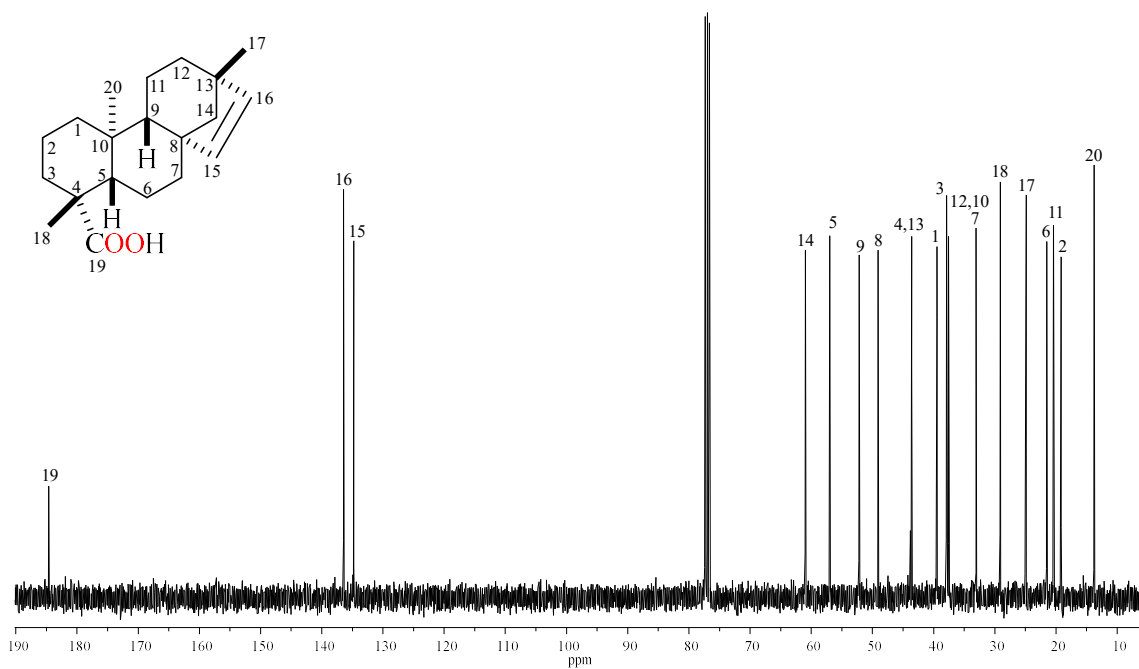


**Figura 5.1.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de isómeros.

Se tomaron 1.5 g de isómeros previamente purificados y se sometieron a columna cromatográfica con gel de sílice impregnada con  $\text{AgNO}_3$  obteniendo 514 mg de un sólido cristalino con punto de fusión de 160-161 °C. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.3**) se observó en  $\delta$  5.74 y  $\delta$  5.46 se observaron dos señales dobles correspondientes a los protones vinílicos H-15 (d,  $J = 8$  Hz) y H-16 (d,  $J = 8$  Hz), en  $\delta$  2.15 la señal correspondiente para el hidrógeno H-3 (da,  $J = 12$  Hz), se encontraron las señales simples de los tres metilos de la molécula en  $\delta$  1.24 ( $\text{CH}_3$ -18),  $\delta$  1.00 ( $\text{CH}_3$ -17) y en  $\delta$  0.67 ( $\text{CH}_3$ -20). En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 5.1.4**) se observaron 20 señales características de un esqueleto diterpénico; una señal característica de carbonilo de ácido en  $\delta$  183.2 (C-19), en  $\delta$  136.5 (C-16) y  $\delta$  134.8 (C-15) se encontraron dos señales de carbonos de doble enlace, las señales de los carbonos cuaternarios se ubicaron en  $\delta$  49.1 (C-8),  $\delta$  43.7 (C-4),  $\delta$  43.6 (C-13) y  $\delta$  37.5 (C-10), las señales de carbonos de metilos se observaron en  $\delta$  24.9 (C-17),  $\delta$  29.9 (C-18) y  $\delta$  13.8 (C-20) correspondiente al ácido beyerenico (**7**), de la misma columna se logró obtener 300 mg de ácido kaurenico (**6**) (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017).

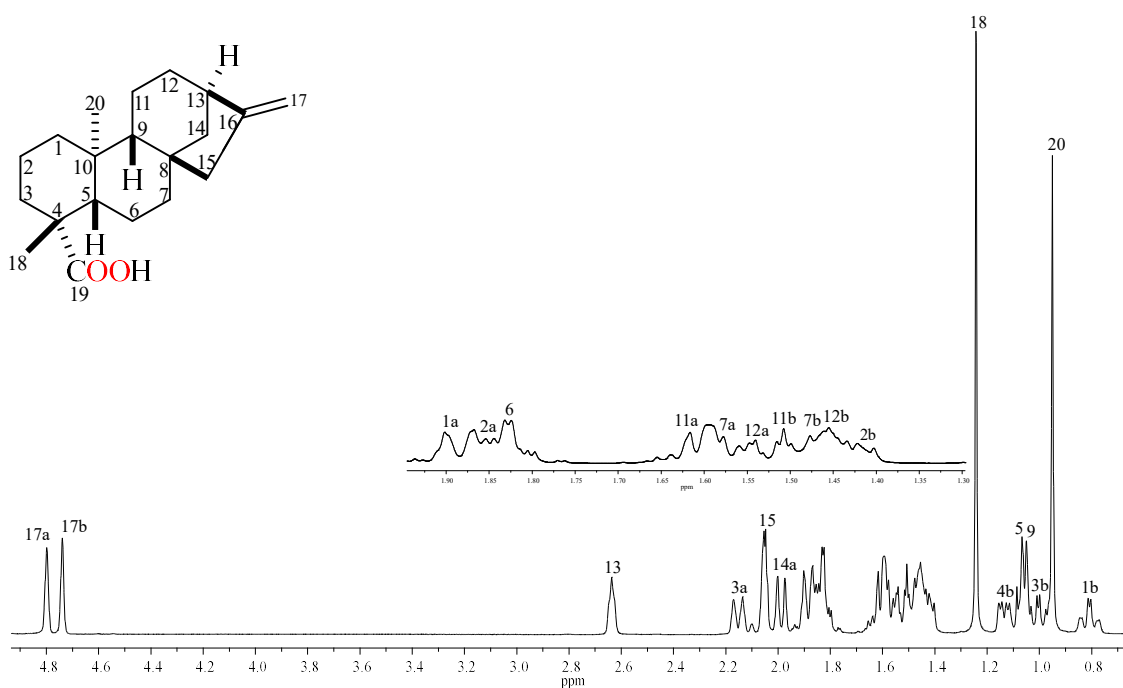


**Figura 5.1.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del ácido beyerenico (7).

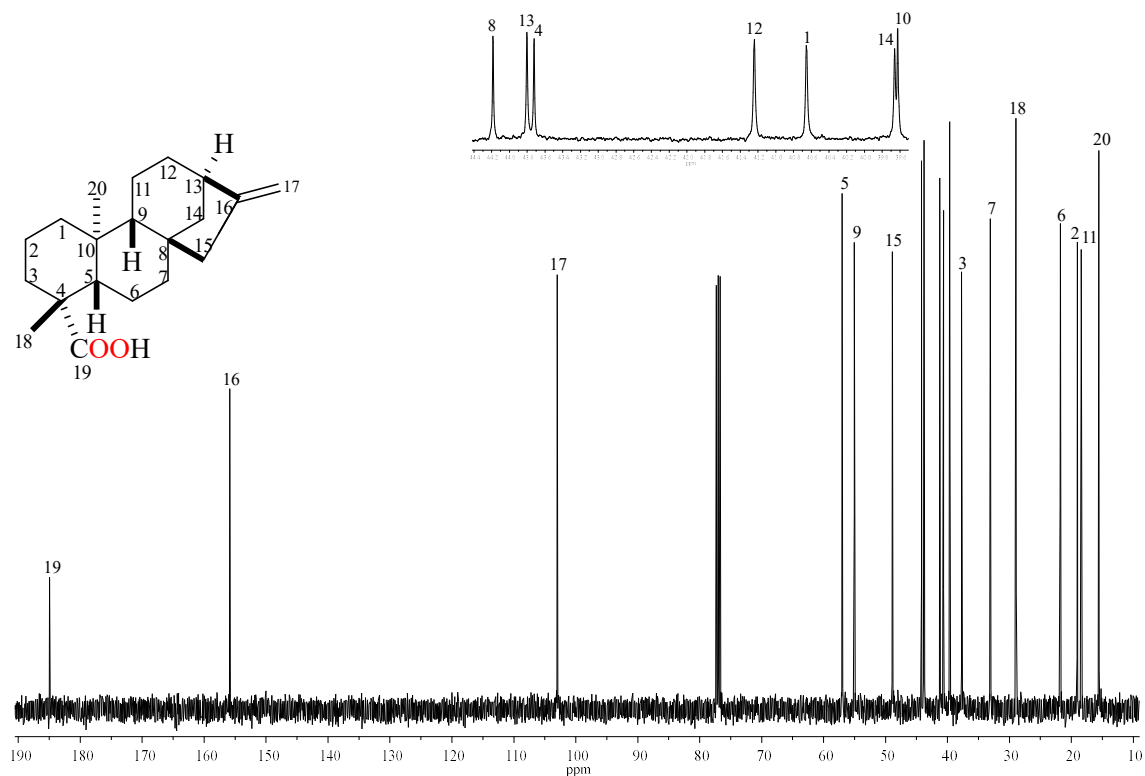


**Figura 5.1.4.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del ácido beyerenico (7).

A partir de *Lasianthaea aurea* se obtuvo el extracto hexánico de raíz de los cuales 8 g se sometieron a separación en columna cromatográfica obteniendo 4 g de sólidos cristalinos con punto de fusión de 142-144 °C. En su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.5**) se observaron dos señales simples en  $\delta$  4.80 y  $\delta$  4.74 características de los protones del doble enlace exocíclico H-17a y H-17b, respectivamente; la señal simple ancha en  $\delta$  2.64 fue correspondiente al hidrógeno alílico H-13, y las señales simples de los metilos en  $\delta$  1.24 ( $\text{CH}_3$ -18) y  $\delta$  0.95 ( $\text{CH}_3$ -20). En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 5.1.6**) se observaron 20 señales características de un esqueleto diterpénico, de las cuales se identificó en  $\delta$  183.6 (C-19) una señal típica de carbonilo de ácido, en  $\delta$  155.9 (C-16) y  $\delta$  103.0 (C-17) se encontraron dos señales pertenecientes a carbonos de dobles enlaces, en  $\delta$  57.0 a  $\delta$  15.6 se observaron las señales correspondientes al resto del esqueleto de ácido kaurenico (**6**) (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017).

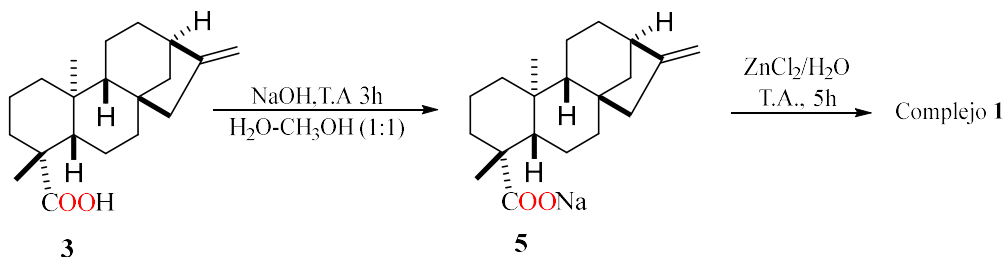


**Figura 5.1.5.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del ácido kaurenico (**6**).



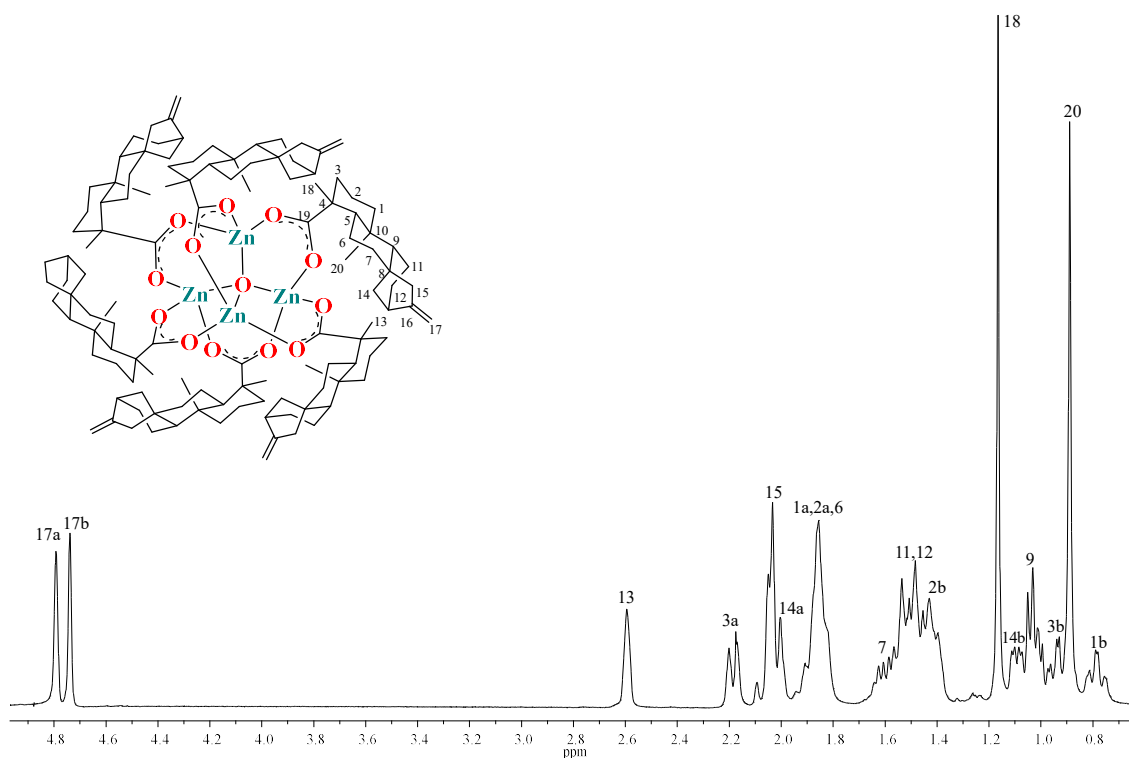
**Figura 5.1.6.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del ácido kaurenoico (**6**).

Mediante las caracterizaciones espectroscópicas se confirmó la obtención del ácido kaurenoico (**6**) y ácido beyerenoico (**7**) por lo que se llevó a cabo la síntesis de **1** mediante la metodología reportada por el grupo de trabajo (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (**Figura 5.1.7**):

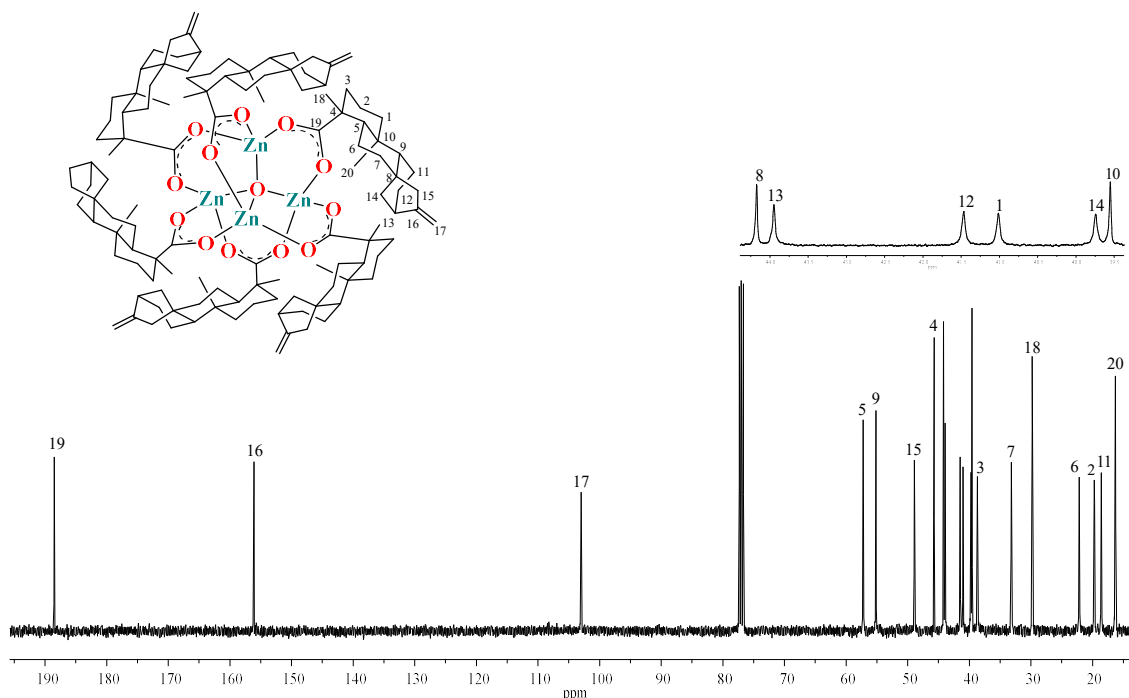


**Figura 5.1.7.** Secuencia de reacción para obtener a **1**.

A partir de 1 g de ácido kaurenico (**6**) que se hizo reaccionar con la metodología reportada (**Figura 5.1.7**) se obtuvieron 800 mg de un sólido cristalino con punto de fusión de 172-174 °C, observando en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.8**) en  $\delta$  4.79 y  $\delta$  4.74 las señales simples anchas de los protones vinílicos H-17a y H-17b comprobando que la estructura continua integra al término de la reacción de coordinación. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 5.1.9**) se observaron 20 señales; en  $\delta$  188.4 se observó la señal del C-19 desplazada a frecuencia mayores debido a la coordinación al zinc. Al obtener su espectro de IR se ubicaron las bandas de tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato en 1580 y 1414  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente ( $\Delta=166 \text{ cm}^{-1}$ ) que sugirió la coordinación bidentada puente y la banda de tensión Zn-O en 529  $\text{cm}^{-1}$  que comprueba la obtención de **1** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017).

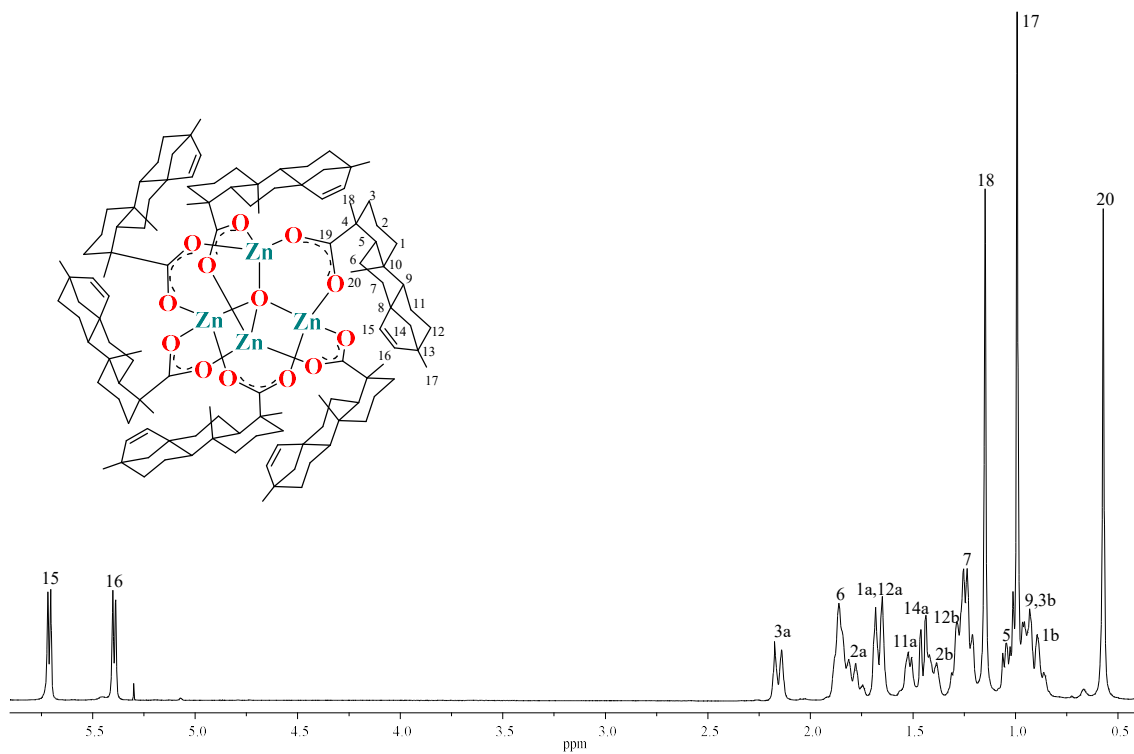


**Figura 5.1.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **1**.

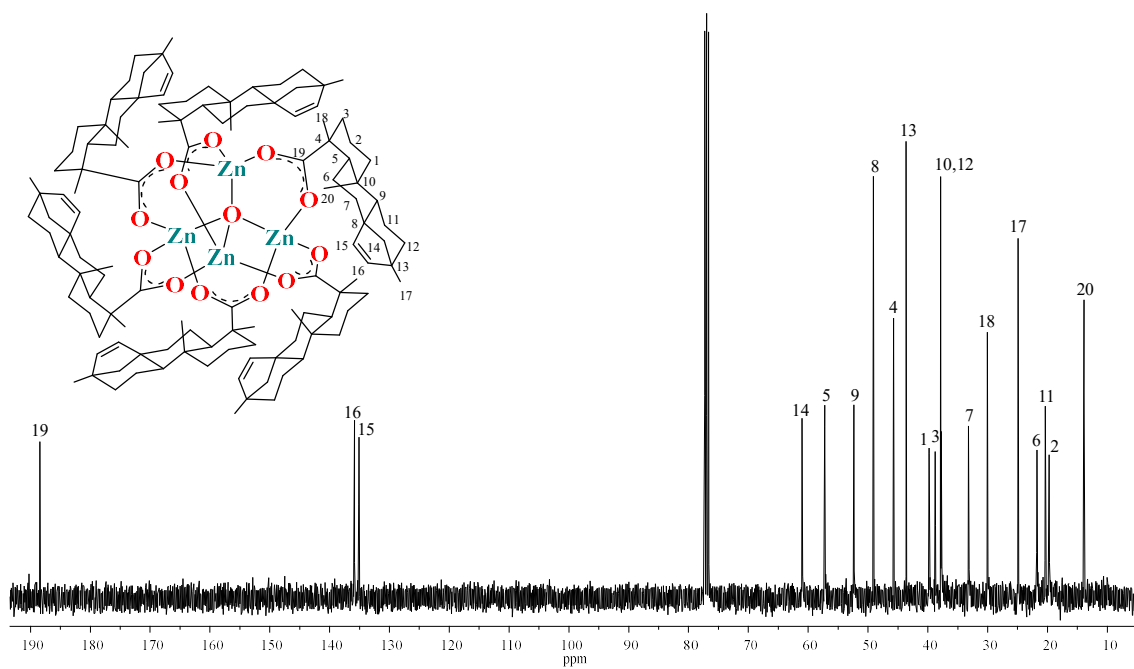


**Figura 5.1.9.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **1**.

Para obtener al complejo **2** se hizo reaccionar 410 mg de ácido beyerenoico (**7**) siguiendo la secuencia de reacciones reportada (**Figura 5.1.7**), obteniendo 280 mg de un sólido cristalino con punto de fusión  $>200\text{ }^\circ\text{C}$ , apreciando en su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.10**) dos señales dobles en  $\delta$  5.71 y  $\delta$  5.39 correspondiente a los protones H-15 (d,  $J = 4$  Hz) y H-16 (d,  $J = 4$  Hz), respectivamente, indicando que la estructura no fue afectada por las condiciones aplicadas. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 5.1.1**) 20 señales fueron encontradas; resaltando la señal del C-19 desplazada a campo bajo en  $\delta$  188.4. Mediante el análisis de IR se observaron las bandas de tensión asimétrica y simétrica del grupo carboxilato en  $1588$  y  $1416\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente comprobando mediante el  $\Delta$  ( $172\text{ cm}^{-1}$ ) la coordinación bidentada puente, con la aparición de la banda de tensión Zn-O en  $534\text{ cm}^{-1}$  se confirmó la obtención de **2** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017).

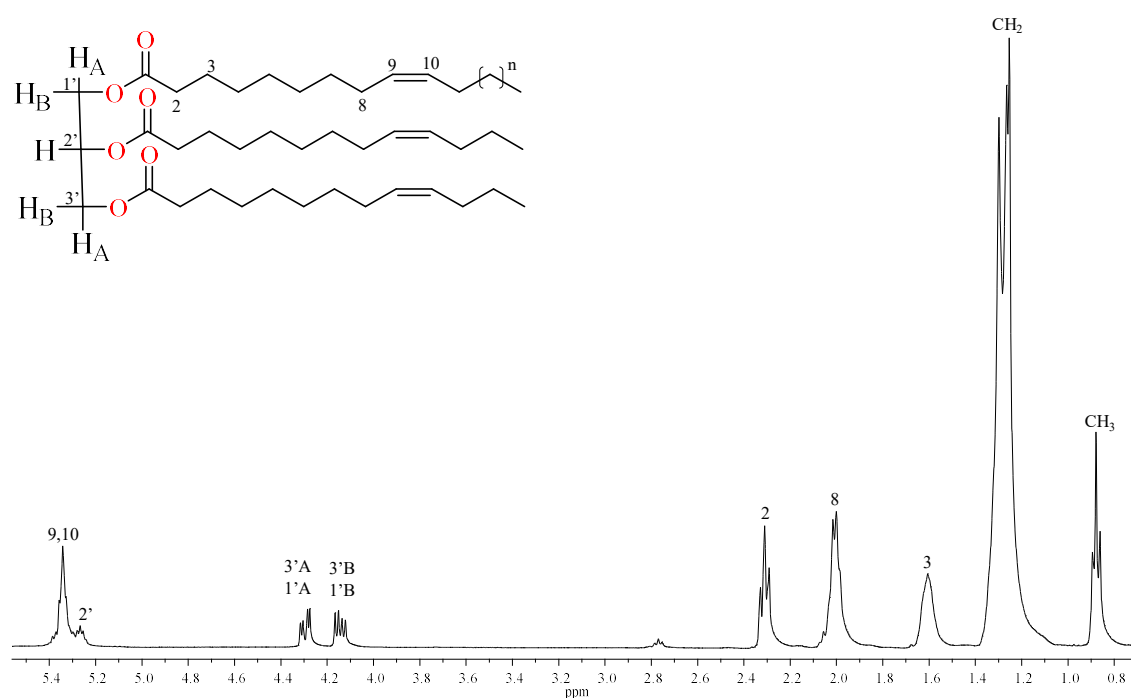


**Figura 5.1.10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **2**.



**Figura 5.1.11.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del complejo **2**.

Una vez teniendo los complejos **1** y **2** y para comenzar con las reacciones de transesterificación se corroboró la viabilidad del aceite de oliva (Carbenoll®), mediante RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.1.12**) donde se observaron las señales características de triglicéridos de ácidos grasos, que son indispensable para este tipo de transesterificaciones.

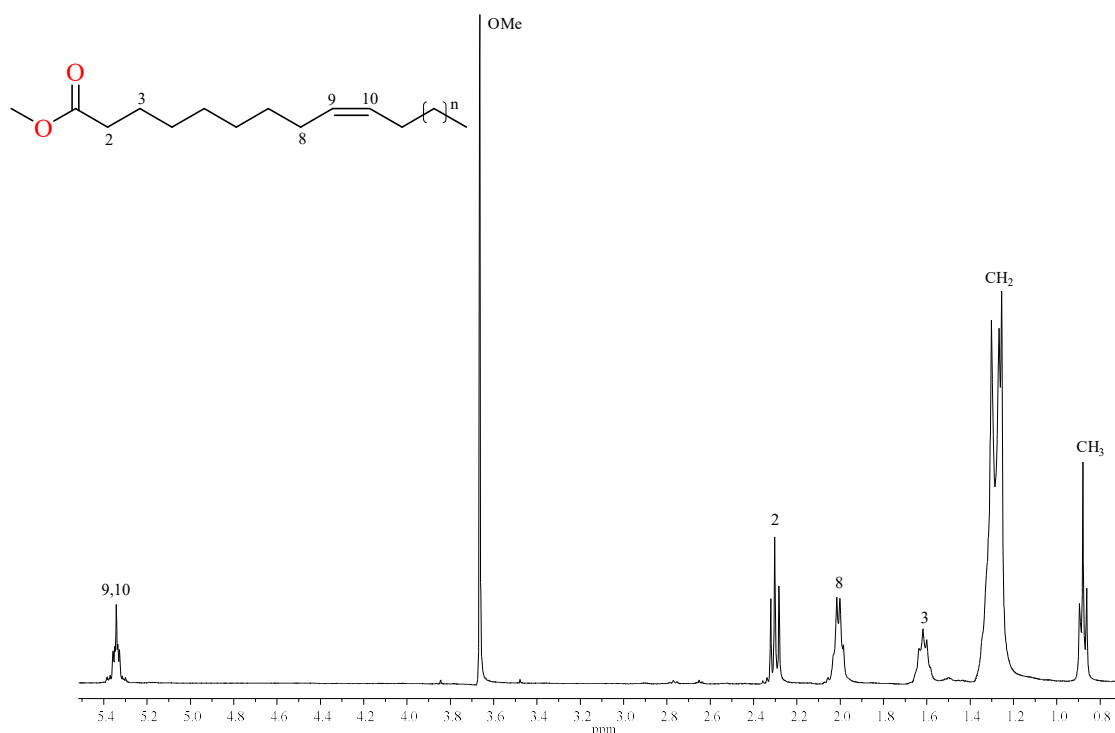


**Figura 5.1.12.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  de aceite de oliva.

## 5.2. Reacciones de transesterificación

Teniendo caracterizado el aceite de oliva y para valorar la factibilidad de la reacción de transesterificación, se usó catálisis homogénea básica ya que es el tipo de catalizador usado por excelencia para la obtención de biodiesel, se empleando una relación molar 1:6 aceite- $\text{CH}_3\text{OH}$ , 1% de  $\text{NaOH}$ , 2 horas de reacción a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (Pamatz-Bolaños *et al.*, 2018), transcurrido el tiempo de la reacción se formaron dos fases las cuales se separaron; donde la fase superior se encuentra la mezcla de FAME y la fase inferior el glicerol formado (Torossi 2006), se analizó la mezcla de FAME mediante RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.2.1**) se observaron las señales características de ácido graso, pudiendo observar en  $\delta$  3.66 la señal simple de OMe

característica de biodiesel, logrando un rendimiento de 86% con lo que se corroboró que el aceite es apto para establecer el potencial catalítico de los complejos **1** y **2** en reacciones de transesterificación.



**Figura 5.2.1.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub> de FAME mediante catálisis homogénea básica.

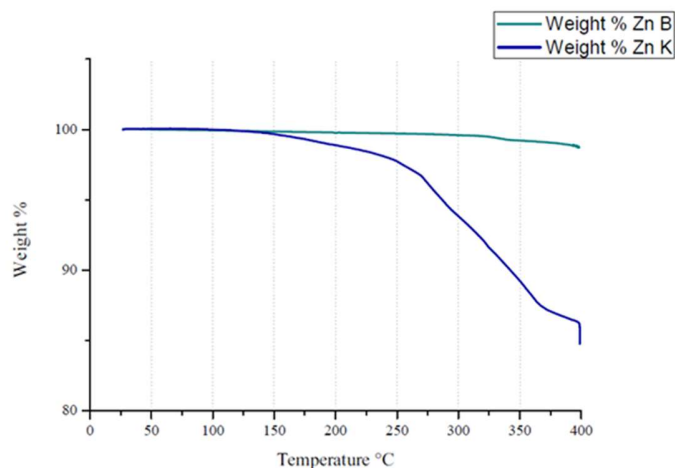
Los ensayos de catálisis de transesterificación se iniciaron con el complejo **1** colocando el aceite junto con metanol a 60 °C con relaciones molares aceite-metanol variadas, concentraciones de catalizador y tiempos variados de reacción, se aprecia en la **Tabla 5.2.1**. Cabe destacar que el catalizador mostró baja solubilidad en las reacciones, sugiriendo un comportamiento heterogéneo. Como puede observarse, altas concentraciones de metanol permitieron rendimientos de hasta 41% cuando se empleaban concentraciones de catalizador de 5%. De igual manera, puede apreciarse que en los intentos para promover homogeneidad del medio de reacción adicionando THF tuvo influencia negativa, ya que probablemente se generaría competencia entre el metanol para llegar a los sitios activos del complejo. A pesar de que se emplearon tiempos largos y concentraciones altas de catalizador los rendimientos

fueron bajos para ser considerado el complejo **1** como un potencial catalizador para la obtención de biodiesel.

Con base en lo anterior, condiciones de reacción típicas para reacciones de transesterificación empleando catalizadores heterogéneos fueron consideradas. Para establecer los límites de estabilidad térmica de los complejos **1** y **2** se realizaron análisis termogravimétricos (TGA), como se parecía en la **Gráfica 5.2.1**, donde puede observarse estabilidad para ambos compuestos entre 25-200 °C, por lo que la viabilidad de las estructuras no se encuentra comprometida al usar estas temperaturas en el rango encontrado para intentar incrementar los rendimientos de reacción.

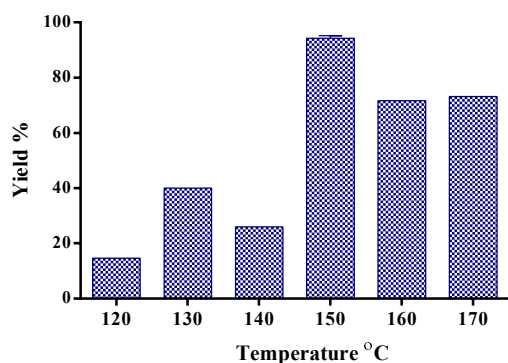
**Tabla 5.2.1** Reacciones de transesterificación de aceite de oliva a 60 °C con modificaciones en la cantidad de catalizador y relaciones molares aceite-CH<sub>3</sub>OH.

Entrada	Aceite:MeOH	Catalizador %	Tiempo	Rendimiento
1	1:30 p/p	5%	6 h	32%
2	1:3 p/p	5%	6 h	36%
3	1:6 p/p	5%	6 h	28%
4	1:30 v/v	5%	6 h	27%
5	1:40 v/v	5%	10 h	37%
6	1:50 v/v	5%	11 h	41%
7	1:60 v/v	5%	12 h	36%
8	1:10 v/v	2.5%	12 h	34%
9	+ 10% THF 1:20 v/v	2.5%	12 h	32%
10	1:23 p/p + 10% THF	2.5%	12 h	4%
11	1:26 p/p + 10% THF	2.5%	12 h	3%
12	1:13 p/p + 10% THF	2.5%	12 h	3%
13	1:16 p/p + 10% THF	2.5%	12 h	2%
14	1:26 v/v + 10% THF	2.5%	12 h	2%

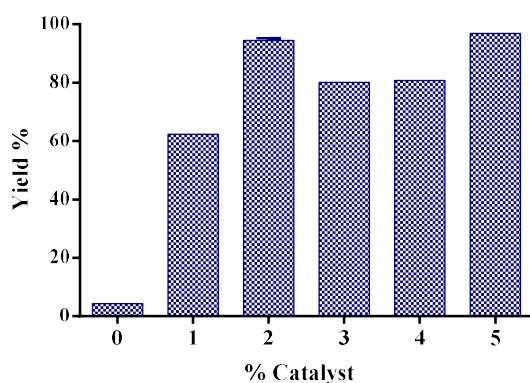


**Gráfica 5.2.1.** TGA de complejos **1** y **2**.

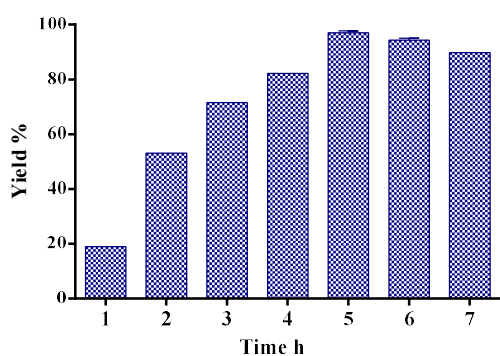
Corroborada la estabilidad de los complejos **1** y **2** mediante TGA, se aumentó la temperatura de reacción realizando experimentos de 120 a 170 °C y con ello un incremento de la presión a 20 bar de N<sub>2</sub> para mantener el metanol en estado líquido, un 2% del complejo **1**, por 6 horas, se incrementó la cantidad de metanol a una relación molar aceite-CH<sub>3</sub>OH 1:100 ya que los mejores rendimientos anteriores (60 °C) se lograron mediante cantidades altas de metanol y este puede ser fácilmente recuperado (**Tabla 5.2.1**). Se aplicó agitación de 640-650 rpm en todos los experimentos. Los resultados de transesterificación mostraron que el mejor rendimiento (95%) se podía obtener con 150 °C (**Gráfica 5.2.2**) el cual se encuentra dentro de las temperaturas reportadas para los catalizadores heterogéneos (65-200 °C) (Verma *et al.*, 2016). Una vez establecida la temperatura de reacción, se continuó con la optimización de las concentraciones del catalizador a emplear, tomando un rango de 0 a 5% (**Gráfica 5.2.3**). Los experimentos mostraron que la mejor concentración es del 2%. Concentraciones menores al 2% no son favorables para la actividad del catalizador posiblemente por la falta de sitios catalíticos en relación, mientras que las cantidades mayores de catalizador podrían tener competencia por interacciones intermoleculares favorecidas entre ellos, propiciando rendimientos bajos. El tiempo de reacción también fue optimizado evaluando esta variable en el rango de 1 a 7 horas (**Gráfica 5.2.4**), observándose claramente la cinética de la reacción, revelando que a partir de 5 horas comienza la posible reversibilidad de la reacción (Qiu *et al.*, 2010) por lo que se tomó como el tiempo óptimo de 5 horas con el que se lograron buenos rendimientos (97 %).



**Gráfica 5.2.2.** Reacciones de transesterificación de aceite de oliva con modificaciones de temperatura de reacción.

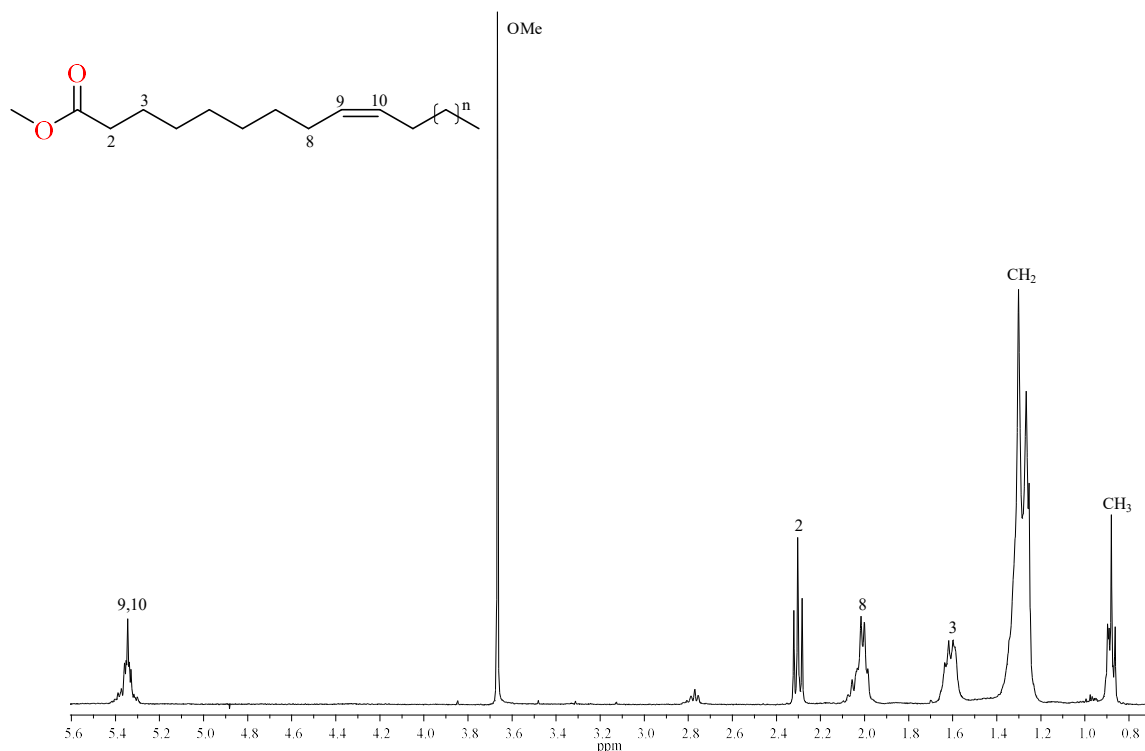


**Gráfica 5.2.3** Reacciones de transesterificación de aceite de oliva con modificaciones de concentración de catalizador.



**Gráfica 5.2.4.** Reacciones de transesterificación de aceite de oliva con modificaciones de tiempo de reacción.

El análisis de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de transesterificación (**Figura 5.2.3**) mostró las señales esperadas de los ésteres metílicos de ácido grasos (FAME). De igual manera, en el espectro de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.2.4**) del sedimento de la reacción aparecieron las señales características de glicerol (Govindaraju *et al.*, 2000).



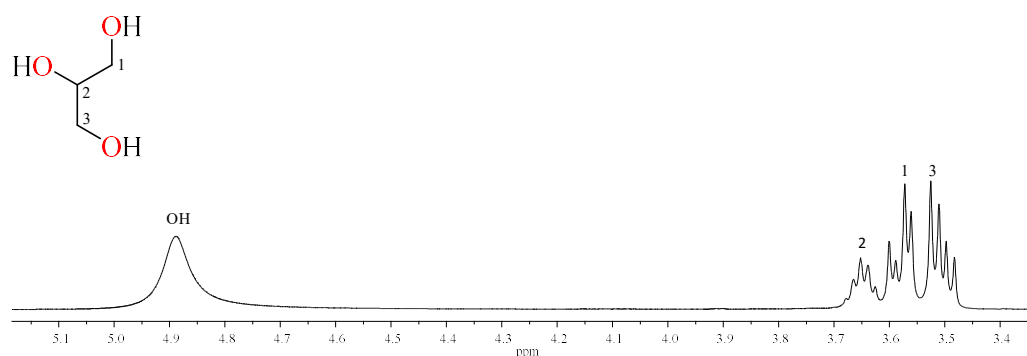
**Figura 5.2.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub> de FAME de aceite de oliva.

Mediante datos obtenidos de RMN se confirmó la obtención de los productos esperados y con ello la optimización de las condiciones de reacción por lo que se realizaron experimentos usando al compuesto **1** y aceite de canola obteniendo rendimiento de 97%.

Los estudios de catálisis con el complejo **2** se llevaron a cabo empleando las mejores condiciones de reacción establecidas con el complejo **1**. Fueron obtenidos rendimientos de 96% y 95% usando aceite de oliva y canola, respectivamente. Lo que sugiere que los compuestos **1** y **2** tienen la misma actividad catalítica e independiente del aceite con el cual se lleve a cabo la obtención de biodiesel.

Se ha descrito que las reacciones de transesterificación se pueden llevar a cabo sin catalizador (He *et al.*, 2007) por lo que se evaluó la actividad que presenta la temperatura llevando a cabo ensayos mediante ausencia catalizador, obteniendo bajos rendimientos, corroborando que no es suficiente el intercambio de masa generada por la temperatura (150 °C) requiriendo a los compuestos **1** y **2** para lograr rendimientos altos.

Debido a que la composición del núcleo oxo-tetrazinc de los complejos **1** y **2** es similar a un catalizador heterogéneo reportado como es el ZnO que reporta rendimientos de hasta 86.1% (usando el 3%, 4 horas a 200 °C, bajo 350 rpm, con presión de 50 bar N<sub>2</sub> una relación molar aceite-metanol de 1:6) (Jitputti *et al.*, 2006) fue interesante llevar a cabo la comparación de las especie catalíticas. Logrando rendimientos menores a los reportados, debido seguramente a se usaron condiciones de reacción más suaves, así como una menor concentración del catalizador, lo que sugiere que las condiciones usadas para los compuestos **1** y **2** se llevan a cabo con ahorro de energía y hace notar la gran importancia que tienen para la actividad catalítica los ligantes diterpenicos que constituyen a los complejos. (**Tabla 5.2.2**). Con los resultados obtenidos se realizó análisis estadístico mediante ANOVA-Bonferroni obteniendo alta significancia entre los catalizadores usados: ++++p<0.001, 0% vs 2% ZnO y \*\*\*\*p<0.001, 2 % ZnO vs 2% **1**.



**Figura 5.2.4.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H a 400 MHz en CD<sub>3</sub>OD de glicerina.

**Tabla 5.2.2.** Reacciones de transesterificación de diferentes aceites y catalizadores.

Aceite	<b>1</b>	<b>2</b>	ZnO	Sin catalizador
Oliva	97%****	96%****	16%++++	3%
Canola	97%	95%	17%	4%

Teniendo el biodiesel de aceite oliva catalizado por el compuesto **1** fue evaluada la composición de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) mediante GC-MS obteniendo como mayoritario al ácido oleico y en porcentajes similares a lo que marca la literatura. Se

encontraron bajas concentraciones de ácido palmítico pero altas de ácido tridecanoico, que podría ser su producto de degradación ya este es un ácido graso de cadena de carbonos impar. Se obtuvieron concentraciones de ácido linolénico que cumplen con la norma EN 14214 (Agudeleo 2007) así como un 1.90% de compuestos desconocidos que se puede atribuir al compuesto **1** (Tabla 5.2.3). Con base en esto se obtuvo un 98% de FAME el cual se encuentra dentro de la norma EN 14214 (Agudeleo 2007) y se calculó un 92% de rendimiento de biodiesel.

**Tabla 5.2.3** Composiciones de FAME de aceite de oliva usando al complejo **1** como catalizador comparándolo con lo reportado (wt%).

Ácido graso	Experimental	Dehghan <i>et al.</i> , 2019	Knothe 2013
Ácido oleico (C18:1)	62.47	72.06	64.6
Ácido tridecanoico (C13)	22.50		
Ácido palmitoleico (C16:1)	8.61	1.26 ± 0.03	1.7
Ácido palmítico (C16:0)	1.95	15.81 ± 0.03	14.5
Ácido linolénico (C18:3)	1.34	0.47	0.6
Ácido caprilico (C8:0)	0.48		
Ácido heptanoico (C7:0)	0.05		
Ácido pelargónico (C9:0)	0.04		
Metil 15-metilhexadecanoato (C17)	1.95		
9-Octadecino (C18)	0.14		
2(E)-Decenal (C10)	0.09		
2-Undecenal (C11)	0.07		
Ácido azelaaldehídico (C10)	0.07		
(E,E)-2,4-Decanedienal (C10)	0.05		
exo-Tricyclo[5.3.1.0(2.6)]undecano (C11)	0.05		
Hexano (C6)	0.03		
Octano (C8)	0.03		
Diclorometano	0.02		
Octanol (C8)	0.02		
Ácido decanoico (C10)	0.02		
Ácido nanónico (C9)	0.02		
Pentano (C10)	0.02		
Heptano (C7)	0.02		
Tirosol (C8)	0.01		
Compuestos desconocidos	1.90		
Ácido esteárico (C18)		1.35±0.22	
Ácido linoleico (C18:2)		8.88	15.3
Ácido esteárico (C18)			2.8
Ácido araquídico (C19)			0.5

### 5.3. Recuperación de catalizadores

Al corroborar mediante GC-MS que el compuesto **1** estaba disuelto en el biodiesel se intentó su separación debido a que podría afectar en las características de calidad de biodiesel además que la recuperación es una propiedad significativa en los catalizadores, se realizaron filtraciones de FAME con carbón activado, sílice, celita, alumina y gel de sílice impregnada con  $\text{AgNO}_3$  a temperatura ambiente y con una previa agitación con baño de hielo se filtró en sílice, alumina, carbón activado y se realizaron intentos de cristalización mediante sembrado, no obstante, ninguna técnica resultó exitosa.

Continuando con los intentos de recuperación del complejo **1** se realizó separación del crudo de reacción en columna cromatográfica obteniendo un sólido correspondiente al ácido kaurenico e *iso*-kaureno (**8**) cuya caracterización fue posible mediante RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 5.3.1) donde se pudo observar en  $\delta$  5.06 la señal del hidrógeno H-15 del *iso*-kaureno, en  $\delta$  4.80 y  $\delta$  4.74 las señales simples de doble enlace exocíclico de ácido kaurenico H-17a y H-17b, respectivamente. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 5.3.2) se encontró en  $\delta$  184.9 la señal de carbonilo C-19 de ácido kaurenico (**6**) y de *iso*-kaureno (**8**).

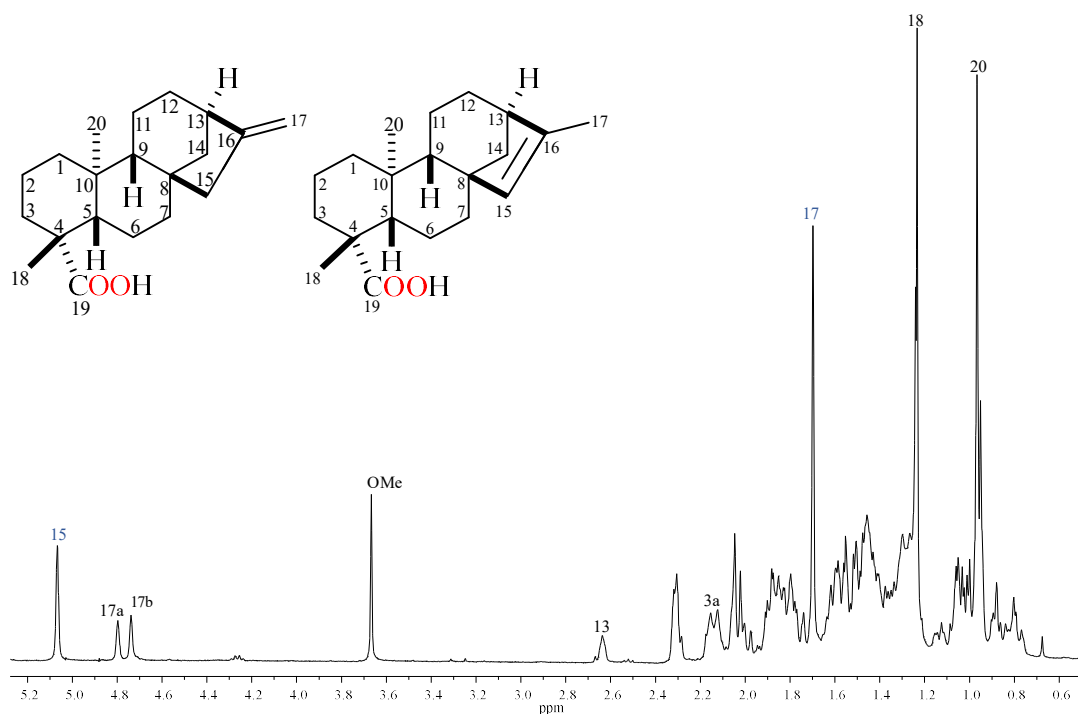
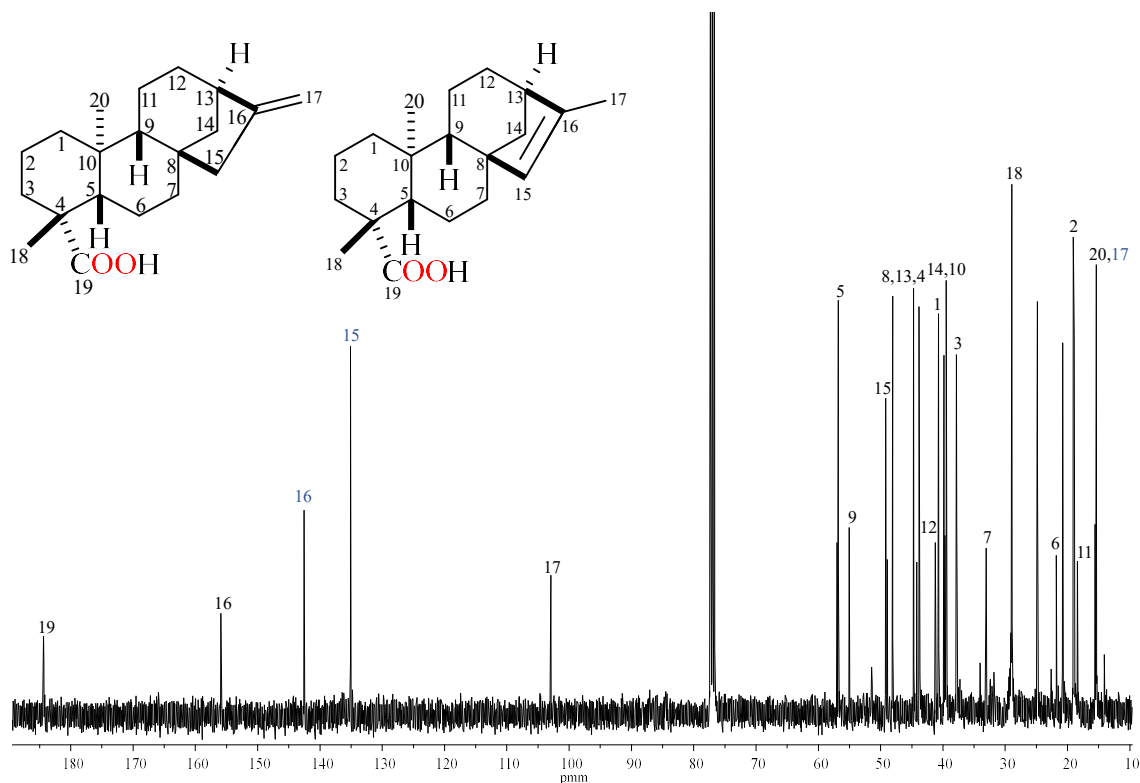


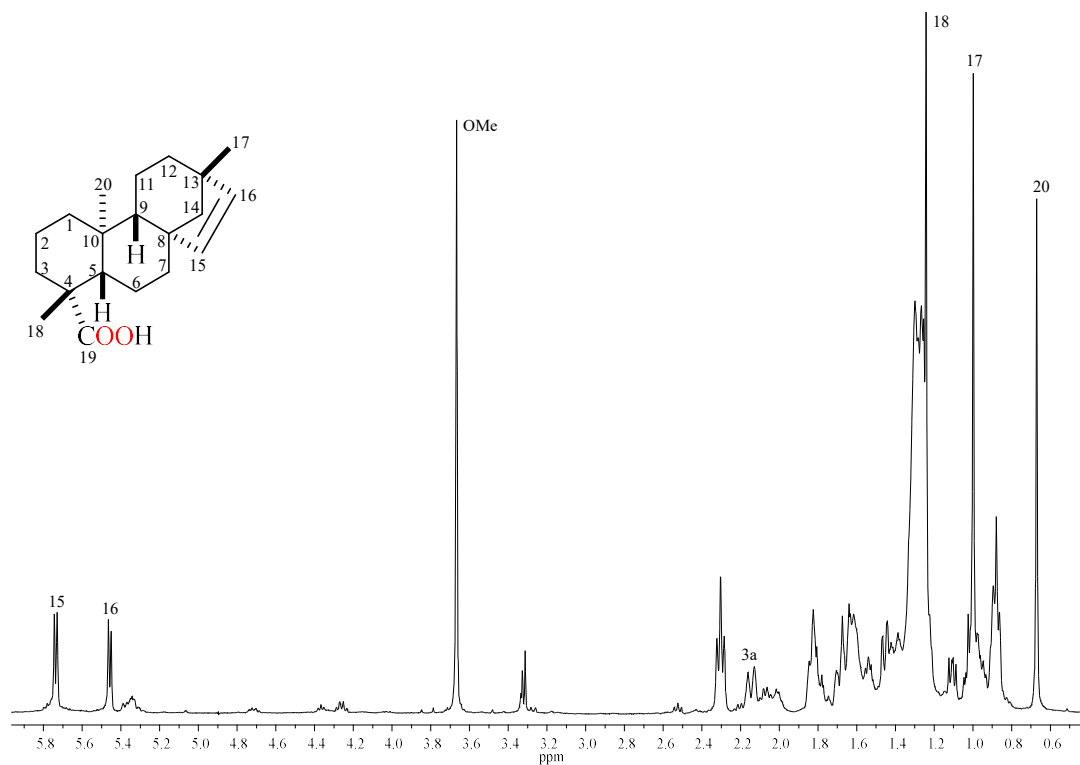
Figura 5.3.1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  de compuestos **6** y **8** recuperado.



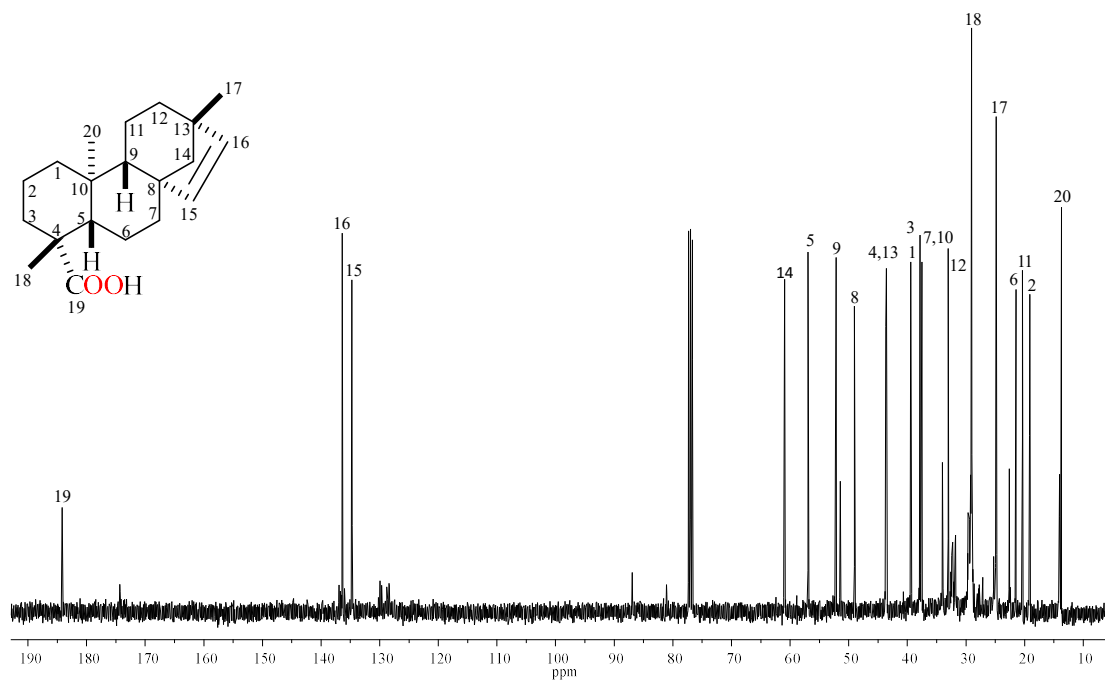
**Figura 5.3.2.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto **6** y **8** recuperado.

Ya que el complejo **2** también se obtuvo disuelto en el biodiesel se realizó el proceso anterior para lograr la recuperación obtenido un sólido correspondiente al ácido beyerenoico, al cual se realizó RMN de  $^1\text{H}$  (**Figura 5.3.3**) donde se observó en  $\delta$  5.74 (1H, d,  $J = 4$  Hz) y  $\delta$  5.46 (1H, d,  $J = 4$  Hz) la señal doble de hidrógeno vinílico H-15 y H-16 respectivamente. En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (**Figura 5.3.4**) se pudo apreciar en  $\delta$  184 la señal del carbonilo C-19.

Indicándonos que la separación mediante cromatografía no es algo viable ya que la acidez de gel de sílice favorece la descoordinación de los complejos.



**Figura 5.3.3.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$  de complejo **7** recuperado.



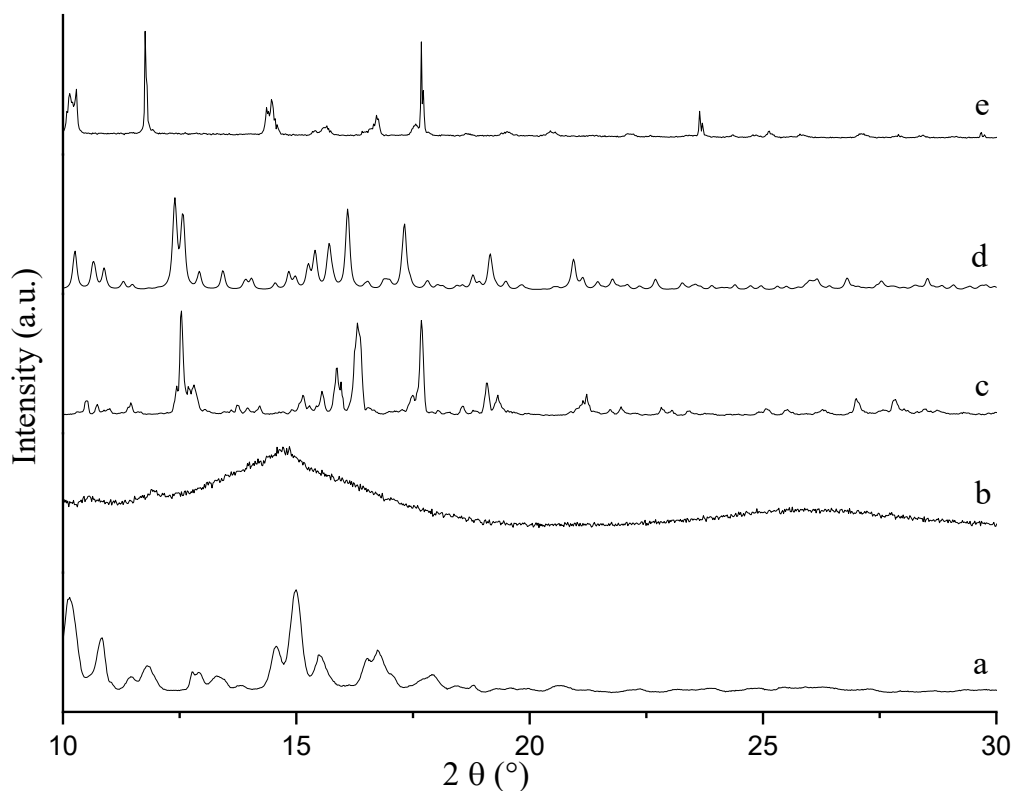
**Figura 5.3.4.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del compuesto **7** recuperado.

Como alternativa para la recuperación de los catalizadores se decidió realizar la cristalización de **1** mediante las condiciones reportadas (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) que consideran una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  (1:1:1), previo a la reacción de transesterificación de aceite de canola. El rendimiento de reacción fue el esperado (93%), y en el medio de reacción se observó un sólido precipitado 29 mg (48%), que fue aislado mediante decantación y lavado con acetona. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  corresponden a lo reportado para **1** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) confirmando la factibilidad de recuperarlo.

Por lo anterior, distintas técnicas de cristalización fueron empleadas con la intención de mejorar el rendimiento de recuperación de **1**. El complejo **1** generó cristales al emplear  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Hexanos-AcOEt}$  (2:1:1), sin embargo, no fue posible su precipitación tras su acción catalítica, lo que sugiere que la propiedad de recuperación del catalizador podría relacionarse con el polimorfismo (Caldeira *et al.*, 2019) de los complejos por lo que se realizó análisis de rayos X de polvos al catalizador **1** incluyendo el compuesto que no se cristalizó, los cristalizados y el recuperado.

Los patrones de XRD del sólido que no fue cristalizado y el cristalizado mediante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Hexanos-AcOEt}$  (2:1:1) (**Figura 5.3.5 a** y **Figura 5.3.5 b**), exhibieron señales que coinciden con sistemas amorfos lo que podría estar relacionado a la disolución del compuesto **1** en el biodiesel. El análisis del patrón DRX del compuesto que se cristalizó con el sistema  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  (1:1:1) (**Figura 5.3.5 c**) mostró señales altas y delgadas que corresponden a un sistema cristalino y que tiene una alta semejanza con el difractograma calculado a partir de los datos de rayos X de mono cristal previamente descrito (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (**Figura 5.3.5 d**) sugiriendo que al aumentar el grado de cristalinidad del compuesto la recuperación se favorece. El patrón del sólido recuperado (**Figura 5.3.5 e**), mostró algunas transformaciones lo que sugiere que de conservarse todo el sistema cristalino se llegaría a recuperar el 100% del complejo.

La presencia del polimorfo adecuado, en este caso cristalizado con el sistema de disolventes antes mencionado (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017), propicia la recuperación de **1**, este sería hasta donde sabemos el primer caso donde el polimorfismo afecte las características de los catalizadores para la obtención de biodiesel.



**Figura 5.3.5.** Patrones DRX del compuesto **1**. Polvo que no se cristalizó a), cristalizado mediante  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexanos-AcOEt (2:1:1) b), cristalizado usando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CHCl}_3$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  (1:1:1) c), calculado a partir de los datos de rayos X de monocristal d), recuperado e).

Con el propósito de evaluar la viabilidad del catalizador recuperado se realizaron reacciones de transesterificación de aceite de oliva usando catalizador reciclado al 2% (11 mg), previamente cristalizado. Tras el proceso de reacción fue posible recuperar el 27% del catalizador empleado. El rendimiento de transesterificación fue de 75%, lo que puede atribuirse al escalamiento a menores lotificaciones de reacción.

En el intento por incrementar el porcentaje de catalizador recuperado, se optó por promover la cristalización de **1** (49 mg) en el crudo de reacción mediante sembrado de cristales (5.9 mg), recuperando ahora el 58% (34 mg) del compuesto **1**, lo que sugiere la posibilidad de aumentar los porcentajes de recuperación de **1** modificando algunos otros factores, por ejemplo, mediante métodos de enfriamiento, escalamiento de la reacción, o de ser necesario el uso de un soporte heterogéneo.

Para lograr la recuperación del complejo **2** se realizó una reacción de transesterificación de aceite de canola usando el complejo cristalizado mediante las condiciones reportadas (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) que consideran una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN (4:1) donde se pudo recuperar 17 mg (28%) del catalizador como un sólido. Los datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C corresponden a lo reportado para **2** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) sugiriendo la factibilidad de recuperarlo.

## 6. Conclusión

Mediante el aislamiento del ácido kaurenoico (**6**) y ácido beyerenoico (**7**) se logró obtener los complejos **1** y **2** así como su aplicación en reacciones de transesterificación de aceite de oliva y canola para la obtención de biodiesel.

Con la optimización de las condiciones de reacción de transesterificación se lograron rendimientos de 98% de FAME de aceite de oliva el cual se encuentra dentro de lo establecido por la norma EN 14214, que además se llevan a cabo mediante ahorro de energía.

Los ligantes que constituyen los complejos de coordinación son parte importante en la actividad de **1** y **2** evidenciándolo mediante la comparación de una especie semejante al núcleo oxo-tetrazinc, ambos presentan los mismos valores de transesterificación independientes del aceite que se use.

Se obtuvo glicerina de alta pureza que al no ser contaminada por el catalizador puede ser usada sin previa purificación, los FAME se obtienen con alta pureza con lo que se evita la generación de aguas residuales que producen los catalizadores homogéneos convencionales y en consecuencia los costos de producción son menores.

El polimorfismo presente en el compuesto **1** es la propiedad clave en la recuperación del catalizador siendo esta una característica sin precedentes en la producción de biodiesel y plantea la posibilidad de reinvestigar a aquellos catalizadores descritos con alto potencial de aplicación industrial.

Los complejos aquí estudiados representan sustancias sustentables aplicables a la obtención de energías renovables.

## 7. Parte experimental

### 7.1. Reactivos, disolventes y equipos

El  $\text{ZnCl}_2$  y el  $\text{NaOH}$  fueron adquiridos de la casa comercial Fermont, mientras que el  $\text{AgNO}_3$ , se adquirió de Sigma-Aldrich, el  $\text{ZnO}$  se adquirió de J.T. Baker.

Los reactivos anteriores fueron usados sin recibir un tratamiento posterior.

El resto de los disolventes utilizados durante el proceso fueron destilados en el laboratorio. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Scientific y no están corregidos.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se midieron en un equipo Varian Mercury Plus 400, a 400 MHz y 100 MHz, respectivamente, usando  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{CD}_3\text{OD}$  como disolventes y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros fueron procesados en el software MestReNova.

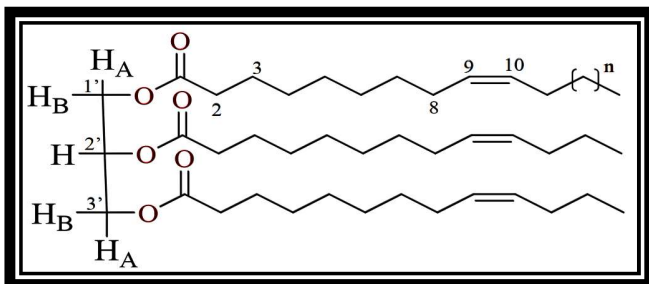
Los ensayos de actividad catalítica se realizaron en un sistema de 6 reactores por lote de acero, marca Parr Serie 5000 provisto de un software para el control automático del proceso.

El perfil FAME fue obtenido en un cromatógrafo de gases 7890A (Agilent Technologies), equipado con una columna capilar DB-5MS (60 m x 250  $\mu\text{m}$  de diámetro, 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor de fase, Agilent Technologies) acoplado a un detector de espectrometría de masas cuadrupolar modelo 5975C (Agilent Technologies cuadrupolar) operando en modo de ionización por impacto electrónico (70 eV). La identificación de los compuestos volátiles se realizó comparando con los espectros de la base de datos NIST/EPA/NIH. Realizado en el Centro de Investigación en Ciencias Aplicadas y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional (CICATA-IPN).

Los experimentos de termogravimetría se realizaron con el analizador térmico simultáneo (STA) 6000, con una velocidad de calentamiento de 4  $^\circ\text{C}/\text{min}$  en un rango de temperaturas 25-400  $^\circ\text{C}$  y una velocidad de enfriamiento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$  en un rango de temperatura de 400-25  $^\circ\text{C}$  con un flujo de nitrógeno de 20 mL/min.

Los experimentos de rayos X de polvos se realizaron en un equipo Bruker LYNXEYE diffractometer D8 Advance DAVINCI, con una potencia de 40 Kev, usando un tubo de cobre en un ángulo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  -  $80^\circ$ .

## 7.2. Aceites empleados



El aceite de canola fue adquirido de Vita® (Canadá) y el aceite de oliva fue adquirido de Carbenoll® (España). En ambos aceites se detectó la presencia de triglicéridos. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 5.34

(1H, m, H-9), 5.34 (1H, m, H-10), 5.27 (1H, m, H-2') 4.29 (1H, dd,  $J = 4.0, 8.0$  Hz, H-1') 4.14 (1H, dd,  $J = 8.0, 8.0$  Hz, H-3'), 2.31 (1H, t,  $J = 8$  Hz, H-2), 2.01 (1H, m, H-8), 1.61 (1H, m, H-3), 1.28 (nH, m,  $\text{CH}_2$ ) 0.88 (3H, t,  $J = 8$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

## 7.3. Obtención de ligantes naturales

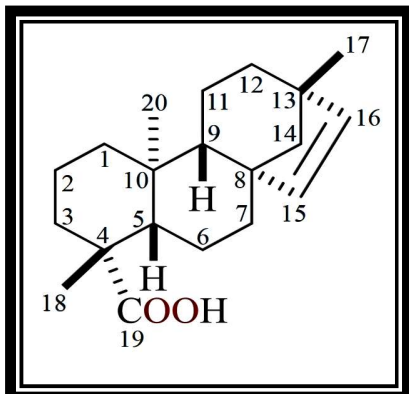
Se colectó *Perymenium buphthalmoides* y *Lasianthaea aurea* en 2018 en el km 3.5 de la carretera Tiripetío–Villa Madero en la tenencia Santa María, en Morelia Michoacán. Las plantas se secaron a la sombra durante 15 días a temperatura ambiente y posteriormente se separó en sus distintas partes (flores, hojas, tallos y raíces).

### Ácido beyerenoico (7)

Un lote de 1.730 kg de raíz de *Perymenium buphthalmoides* se cortó y molió, posteriormente se sometió a reflujo durante 6 horas en 2.5 L de hexanos, por triplicado, obteniendo 30 g una miel amarilla.

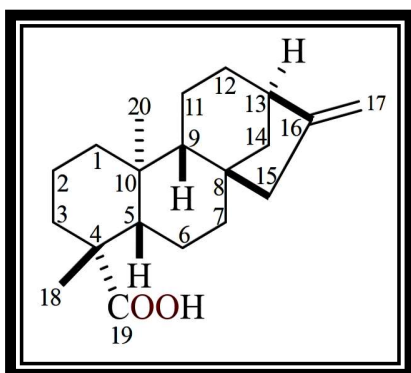
La totalidad del lote se sometió a purificación en cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil mezclas de hexanos-AcOEt (9:1), se eluyeron 8 fracciones de 100 mL cada una, en la fracción 4-7 se obtuvo 8.0318 g un sólido blanco que correspondía a la mezcla de compuestos ácido kaurenoico (6) y ácido beyerenoico (7) los cuales se lavaron con hexanos.

Posteriormente se tomaron 1.5 g para purificación en cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice (15 g) impregnada con  $\text{AgNO}_3$  al 20% (2.7 g) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 mL) y como fase móvil  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -  $\text{AcOEt}$  (9:1), se hicieron lavados a las fracciones con una  $\text{NaHSO}_3$  en 30 mL agua y 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , obteniendo 0.5140 g de **7** con un punto de fusión de 160-161 °C el cual se analizó mediante RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  datos que corresponden a los reportados en el grupo de trabajo (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (ver en resultados).



### Ácido kaurenoico (**6**)

A partir de extracto hexánico de raíz de *Lasianthaea aurea* se obtuvo una 8g de una miel

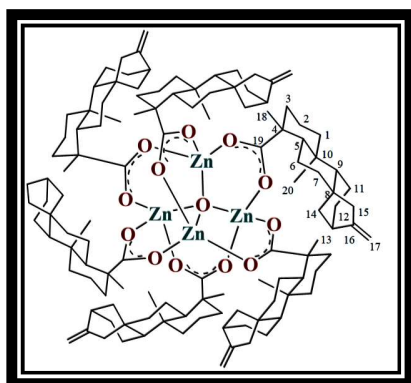


la cual se sometió a purificación en cromatografía columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil mezclas de hexanos- $\text{AcOEt}$  (9:1), eluyendo 10 fracciones de 100 mL, en la fracción 6-8 se obtuvo 4 g de un sólido blanco cristalino los cuales se lavaron con hexanos, con un punto de fusión de 142-144 °C, se analizó mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  datos que corresponden a los reportados en el grupo de trabajo

(Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (ver en resultados).

## 7.4. Síntesis de complejos de coordinación

### ( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -kaurenato)-tetra-zinc(II) (**1**)

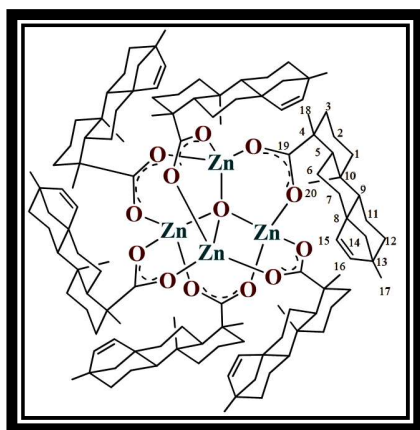


Ácido kaurenoico (**6**) (1 g, 3.30 mmol) en 50 mL de  $\text{MeOH-H}_2\text{O}$  (1:1) se agitó por 15 minutos y se añadió  $\text{NaOH}$  (0.1319 g, 3.29 mmol) la cual se agitó por 3 h a temperatura ambiente, posteriormente se añadió  $\text{ZnCl}_2$  (0.2249 g, 1.64 mmol) disueltos en 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  agitando por 5 h, la reacción se extrajo con hexanos, se evaporó en rotavapor y se lavó el sólido con acetona,

obteniendo 800 mg de un sólido blanco con punto de fusión de 172-174 °C y con un rendimiento de 96%. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  corresponden a los reportados en el grupo de trabajo para **1** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (ver en resultados).

#### **( $\mu_4$ -oxo)-hexakis( $\mu_2$ -beyerenoato)-tetra-zinc(II) (**2**)**

Ácido beyerenico (**7**) (0.4110 g, 1.35 mmol) en 20 mL de MeOH-H<sub>2</sub>O (1:1) se agitó por 15 minutos y se añadió NaOH (0.0542g, 1.35 mmol) la cual se agitó por 3 h a temperatura



ambiente, posteriormente se añadió ZnCl<sub>2</sub> (0.0925 g, 0.67 mmol) disueltos en 25 mL de H<sub>2</sub>O agitando por 5 h, la reacción se extrajo con hexanos, se evaporó en rotavapor y se lavó el sólido con acetona, obteniendo 0.2809 g de un sólido blanco cristalino con punto de fusión de >200 °C y con un rendimiento de 79%. Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  corresponden a los reportados en el grupo de trabajo para **2** (Gómez-Hurtado *et al.*, 2017) (ver en resultados).

#### **Cristalizaciones de complejo**

Complejo **1** (0.8247 g) cristalizado mediante (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Hexanos-AcOEt (2:1:1) (50 mL-25 mL-25 mL respectivamente). Complejo **1** (0.1162 g) cristalizado mediante (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH (1:1:1) (6 mL cada disolvente). Complejo **2** (0.100 g) cristalizado mediante (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>CN (4:1) (8 mL-2 mL).

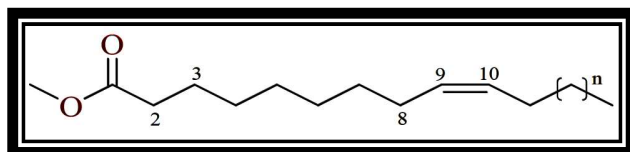
#### **7.5. Obtención de biodiesel**

Se colocaron 5 g (5.64 mmol) de *Olea europea* (oliva) con metanol a 60 °C con agitación magnética, posteriormente se agregó el complejo **1** ó NaOH respectivamente, transcurrido el tiempo de la reacción se dejó separar las fases y a la fase superior se evaporó el metanol remanente a presión reducida.

Las reacciones con temperaturas de 120-170 °C se realizaron en un sistema de reactores de acero de la marca Parr Serie 5000, los experimentos se realizaron con 3 g (3.28 mmol) de aceite colocándolo primero, posteriormente se agregó el complejo **1**, **2**, y ZnO

respectivamente y una relación aceite-metanol 1:100 que se colocó por último, se purgo con nitrógeno y se aplicó agitación de 640-650 rpm, se indicó al equipo la temperatura de reacción y transcurrido el tiempo de la reacción se realizó un enfriamiento súbito en baño de hielo y se despresurizó el sistema, se concentró el metanol remanente a presión reducida obteniéndose dos fases.

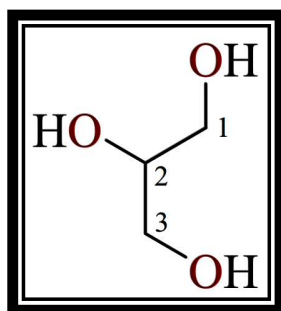
### FAME



La superior correspondió a la mezcla de FAME. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 5.42 (1H, m, H-9),

5.42 (1H, m, H-10), 3.67 (3H, s, OMe), 2.30 (1H, t,  $J=8.0$  Hz, H-2), 2.01 (1H, m, H-8), 1.62 (1H, m, H-3), 1.28 (nH, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.88 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ).

### Glicerina



Las fases inferiores correspondieron a glicerina, se lavaron con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$  (ppm): 4.89 (1H, s, OH), 3.65 (2H, m, H-2), 3.58 (1H, dd,  $J=4.0, 4.0$  Hz, H-1), 3.50 (2H, dd,  $J=8.0, 8.0$  Hz, H-3).

### 7.6. Columna cromatográficas

Se realizó separación de FAME de aceite de oliva catalizado por el complejo **1** en columna cromatográfica utilizando gel de sílice 60 como fase estacionaria y como fase móvil 500 mL de hexanos, hexanos-AcOEt (95:5), hexanos-AcOEt (9:1) obteniendo 47 mg de un sólido.

Se realizó el mismo procedimiento de separación para el complejo **2** obteniendo 65 mg de un sólido.

## 8. Bibliografía

- Abou A., Hamd M., Abdellatif A.; Formulation of Novel Glycerin Nanoparticles for Enhancement the Solubility of Loratadine; Application to Transdermal Hydrogel Delivery System, *Journal of J Nanomedicine & Nanotechnology* (2017) 8: 3-6
- Agudeleo J., Lapuerta M., Rodriguez J.; Comparison of motor performance using biodiesel from different raw materials, *Palmas* (2007) 28: 53-62
- Alba G.; Aceites vegetales, hacia una producción sostenible, *El Hombre y la Máquina* (2015) 46: 9-19
- Albis A., Parra J., Sánchez F.; Transesterificación del aceite de palma con metanol por catálisis heterogénea, *Revista de ingeniería e investigación* (2005) 25: 71-77
- Ambata I., Srivastava V., Sillanpää M.; Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review (2018) 90: 356-369
- Ang W. H., Daldini E., Scolaro C., Scopelliti R., Juillerat J. L., Dyson P. J.; *Inorganic Chemistry* (2006) 45: 9006-9013
- Angulo J.; Síntesis de ligandos n, o y s dados y sus complejos metálicos, *Revista de la Sociedad de Química del Perú* (2007) 73: 249-258
- Arzamendi G., Campo I., Arguinarena E., Sanchez M., Montes M., Gandía L.; Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH, *Chemical Engineering Journal* (2007) 134: 123-130
- Ávalos A., Pérez E.; Metabolismo secundario de plantas, *Reduca (Biología), Serie Fisiología Vegetal* (2009) 2: 119-145
- Barrera D., Camargo G., Molano M., Giraldo L., Moreno J.; Evaluación de catalizadores de óxido de zinc y su actividad catalítica en la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, *Afinidad LXV* (2008) 536: 299-305
- Becerra M., Centeno A., Giraldo S.; Búsqueda de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiesel, *Información Tecnológica*, (2010) 21: 57-66

- Benjumea P., Agudelo J., Ríos L.; Biodiésel. Producción, calidad y caracterización, Universidad de Antioquia, 1<sup>st</sup> edición, Colombia (2009)
- Beyer H., Walter W.; Manual de química orgánica, Ed Reverté, 19<sup>th</sup> edición, España (1987)
- Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge J.; New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catalysis Today* (2005) 106: 190-192
- Cabello C., Rincónb S., Zepedaa A.; Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel, *Afinidad LXV* (2017) 577: 51-59
- Caldeira T., Guimaraes D., Lacerda D., Mussel W., Yoshida M., De Souza j.; Polymorphic characterization and implications on biopharmaceutics properties of potential anti-inflammatory drug candidate eremantholide C from *Lychnophora trichocarpha* (Brazilian Arnica), *Royal Pharmaceutical Society, Journal of Pharmacy and Pharmacology*, (2019) 71: 910-919
- Castellar G., Angulo E., Cardozo B.; Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos, *Prospect* (2014) 12: 90-104
- Castro C., Eguren L., Korswagen R.; Catalizadores ziegler-natta utilizados para polimerizar propileno y etileno, *Revista de Química* (1987) 1: 5-13
- Child M., Koskinen O., Linnanen L., Breyer C.; Sustainability guardrails for energy scenarios of the global energy transition, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2018) 91: 321-334
- Dewick M.; *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*, Wiley, Estados Unidos de América, 3<sup>rd</sup> edición (2009)
- Dhawane S., Kumar T., Halder G.; Biodiesel synthesis from *Hevea brasiliensis* oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method, *Renewable Energy* (2016) 89: 506-514

- Dhawane S., Kumar T., Halder G.; Biodiesel synthesis from *Hevea brasiliensis* oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method, *Renewable Energy* (2016) 89: 506-514
- Durán S., Torres J., Sanhueza J.; Aceites vegetales de uso frecuente en Sudamérica: características y propiedades, *Nutrición Hospitalaria* (2015) 1: 11-19
- Eevera T., Rajendran K., Saradha S.; Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions, *Renewable Energy* (2009) 34: 762-765
- Fangrui Maa., Hanna M.; Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology* (1999) 70: 1-15
- Fatt L., Jaromír J., Yusup S., Bokhari A., Majeed M.; A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production* (2016)
- Freedman B., Royden O., H. Pryde B., H. Pryde E.; Transesterification Kinetics of Soybean Oil, *JAACS* (1986) 63: 1375-1380
- Fulton L., Lah O., Cuenot F.; Transport Pathways for Light Duty Vehicles: Towards a 2°Scenario, *Sustainability* (2013) 5: 1863-1874
- Gebremariam S., Marchetti J.; Economics of biodiesel production: Review. *Energy Conversion and Management* (2018) 168: 74-84
- Gómez-Hurtado M., Nava-Andrade K., Villagómez-Guzmán A., Del Río R., Andrade-López N., Alvarado-Rodríguez J., Martínez-Oteo D., Morales-Morales D., Rodríguez-García G.; Facile characterization of 14-oxo tetrazinc clusters of beyerenoic and kaurenoic acids, *Tetrahedron Letters* (2017) 58: 1112-1116
- Govindaraju V., Young K., Maudsley A.; Proton NMR chemical shifts and coupling constants for brain metabolites, *NMR Biomed* (2000) 13: 129-153
- Guevara A., Bacaud R, Vrinat M.; Highly active NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity, *Applied Catalysis A: General* (2007) 328: 99-108

- Haziratul H., Chyuan H., Masjuki H., Lim S., Lee H.; A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2017) 67: 1225-1236
- He H., Wang T., Zhu S.; Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process, *Fuel* (2007) 86: 442-447
- Hernández J., Acevedo J., Francisco C., Posso R.; Evaluación de rutas alternativas de aprovechamiento de la glicerina obtenida en la producción de biodiésel: una revisión, *Ingeniería y Desarrollo, Universidad del Norte* (2015) 33: 126-148
- Hincapié G., Moreno A., López D.; Transesterification of crude castor oil by heterogeneous Catalysts-Preliminary study, *Dyna* (2011) 169: 176-181
- Ji J., Wang j., Li Y., Yu Y., Xu Z.; Continuous production of biodiesel fuel from vegetable Ultrasonics (2006) 44: 411-414
- Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigitt P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P.; Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal* (2006) 116: 61-66
- Johnson D., Taconib K.; The Glycerin Glut: Options for the Value-Added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production, *Environmental Progress* (2007) 26: 338-348
- Jun Z., Guo R., Xia Y., Zhang Z., Cun X.; Glycerol as an alternative green reaction medium for multicomponent reactions using PS-PEG-OSO<sub>3</sub>H as catalyst, *Synthetic Communications* (2011) 41: 3106-3116
- Kaleci N., Gündoğdu M.; Cultivo del olivo en Çanakkale, *OLIVAE, Revista oficial del consejo oleícola internacional* (2016) 123: 43-47
- Kiss F., Jovanović M., Bošković G.; Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts, *Fuel Processing Technology* (2010) 91: 1316-1320

- Konwar L., Boro L., Deka D.; Activated Carbon Supported CaO from Waste Shells as a Catalyst for Biodiesel Production, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* (2018)
- Kwan Y., Ran K., Kima C., Rae J., Suk J.; Recent developments and key barriers to advanced biofuels: A short review, *Bioresource Technology* (2018) 257: 320-333
- Leadbeater N., Stencel L.; Fast, Easy Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating, *Energy & Fuels* (2006) 20: 2281-2283
- Li H., Yang H., Zheng Y., Zhou F., Qiu K., Wang X.; Design and characterizations of novel biodegradable ternary Zn-based alloys with IIA nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr, *Materials & Design* (2015) 83: 95-102
- Marwaha A., Dhir A., Mahla S., Mohapatra S.; An overview of solid base heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Catalysis reviews* (2018)
- Mendoza H; síntesis y estudios de inducción asimétrica de cetoacetales macrocíclicos derivados de (1R)-(-)-mirtental, Instituto politécnico nacional (2009)
- Mofijur M., Rasul M., Hyde J., Azad A., Mamat R., Bhuiya M.; Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol-biodiesel-diesel) blends on internal combustion engines emission reduction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016) 53: 265-278
- Moreno A., López M.; Obtención de aceite de oliva vírgenes UF1084, Paraninfo, S. A (2016)
- Murcia B., Chaves L., Rodríguez-Pérez W., Andredy M., Alvarado E.; Caracterización de biodiesel obtenido de aceite residual de cocina, *Revista colombiana biotecnol* (2013) 15: 61-70
- Murillo J.; Biodiesel production using palm oil as a reactant, *Palmas*, (2004) 25: 31-42
- Nava K.; Preparación de complejos de coordinación a partir de productos naturales, Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México (2016)
- Olah G., Mathew T., Goeppert A.; Difference and Significance of Regenerative Versus Renewable Carbon Fuels and Products, *Topics in Catalysis* (2018) 61: 522-529

- Openshaw K.; A review of *Jatropha curcas*: an oil plant of unfulled promise, *Biomass and Bioenergy* (2000) 19: 1-15
- Ortiz A., Dorantes L., Galiández J., Guzmán R.; Effect of Different Extraction Methods on Fatty Acids, Volatile Compounds, and Physical and Chemical Prop, *Journal of agricultural and food chemistry* (2003) 51: 2216-2221
- Pamatz-Bolaños T., Cabrera-Murguía D., González H., Del Río R, Rico J., Rodríguez-Gracia G., Gutiérrez-Alejandre A., Tzompantzi F., Gómez-Hurtado M.; Transesterification of *Caesalpinia eriostachys* seed oil using heterogeneous and homogeneous basic catalysts, *International Journal of Green Energy* (2018) 15: 165-472
- Pereda M., Barriga F., Álvarez P.; Aprovechamiento de las oleínas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel, *Grasas y aceites* (2003) 54: 130-137
- Piloto R., Sierens R., Verhelst S., Ferrer N.; Evaluación del funcionamiento de motores de combustión interna trabajando con biodiesel, *Ingeniería Mecánica* (2008) 3: 33-38
- Qiu Z, Zhao L., Weatherley L.; Process intensification technologies in continuous biodiesel production, *Chemical Engineering and Processing* (2010) 49: 323-330
- Rashid U., Ibrahim M., Ali S., Adil M., Hina S., Bukhari I., Yunus R.; Comparative study of the methanolysis and ethanolysis of maize oils using alkaline catalysts, *Grasas y aceites* (2012) 63: 35-43
- Reyes-Blas H, Olivas-Armendáriz I., Martel-Estrada S. A., Valencia-Gómez L. E.; Uso de biomateriales funcionalizados con moléculas bioactivas en la ingeniería biomédica, *Revista mexicana de ingeniería biomédica* (2019) 40:1-20
- Rivera I., Villanueva G., Sandoval G.; Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática, *Grasas y aceites*, (2009) 60: 468-474
- Riveros L., Molano M.; Transesterificación del aceite de palma con metanol por medio de una catálisis heterogénea empleando un catalizador ácido, *Revista de Ingeniería* (2006) 24: 43-51

- Roberts P; El fin del petróleo, Editores b, Barcelona (2004) 5: 167-173
- Rocha P., Oliveira L., A.; Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification, *Renewable Energy* (2019) 143: 1710-1716
- Rodríguez A., Ramos L.; Catálisis heterogénea: preparación de catalizadores sólidos (parte I), *Tecnología química* (2011) 2: 226-232
- Rojas A., Girón E., Gerardo H., Castañeda T.; Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión-catálisis química, *Revista ingeniería e investigación* (2009) 29: 17-22
- Saadiah N., Ngadi N., Yahida N., Abd R.; Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production* (2016) 146: 116-124
- Sahani S., Banerjee S., Sharma Y.; Study of 'co-solvent effect' on production of biodiesel from *Schleichera Oleosa* oil using a mixed metal oxide as a potential catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2018) 000: 1-15
- Sahani S., Roy T., Chandra Y.; Clean and efficient production of biodiesel using barium cerate as a heterogeneous catalyst for the biodiesel production; kinetics and thermodynamic study, *Journal of Cleaner Production* (2019) 237: 117-699
- Sánchez R., Fernández M., Nolasco S.; Aceite de canola: estudio exploratorio de extracción con etanol, VIII CAIQ (2015)
- Sander A., Antonije M., Kosir D., Milosavljevic A., Parlov J., Magic L.; The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality, *Renewable Energy* (2018) 118: 752-760
- Sayid S., Mohamad N., Azida A., Umara R., Juahira H., Helena H., Endut A.; A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016) 70: 1040-1051

- Stauffer E., Byron D.; Alternative fuels in fire debris analysis: biodiesel basics, *Journal of forensic sciences* (2007) 2: 371-379
- Stewart J., Dunsdon A, Hellin J., Hughes C.; Wood biomass estimation of Central American dry zone species, University of Oxford (1992)
- Suthar K., Dwivedi A., Joshipura M.; A review on separation and purification techniques for biodiesel production with special emphasis on *Jatropha* oil as a feedstock, *Asia-Pac Journal of Chemical Engineering* (2019) 14: 2361-2380
- Syakirah N., Sulaiman S.; Overview of catalysts in biodiesel production, *ARPN Journal of engineering and applied sciences* (2016) 11: 439-44
- Taiz L., Zeiger E.; *Fisiología vegetal*, Publicacions de la Universitat Jaume I, 3<sup>rd</sup> California (2006)
- Tomasevic A., Siler-Marinkovic S.; Methanolysis of used frying oil, *Fuel Processing Technology* (2003) 81: 1-6
- Torossi F.; Reacciones en contexto; la transesterificación en la producción de biodiesel a partir de aceite de fritura usado, *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, (2006) 102: 43-49
- Torres S., Acien G., García F., Navia R.; Direct transesterification of microalgae biomass and biodiesel refining with vacuum distillation, *Algal research* (2017) 28: 30-38
- Velásquez B.; Aprovechamiento de la biomasa para uso energético, *Reverté, Textos académicos universitarios: 3, España* (2018)
- Veljkovic V., Lakic'evic' S., Stamenkovic' O., Todorovic' Z., Lazic M.; Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel* (2006) 85: 2671-2675
- Verma P., Sharma M., Dwivedi G.; Impact of alcohol on biodiesel production and properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016) 56: 319-333
- Verma P., Sharma M.; Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016) 62: 1063-1071

- Vooradi R., Babu S., Tula A., Eden M., Gani R.; Energy and CO<sub>2</sub> management for chemical and related industries: issues, opportunities and challenges, *BMC Chemical Engineering* (2019)
- Vrignaud P., Emiond D., Lejeune P., Bouchard E., Calvet L., Combeau C., Francois J.; Preclinical Antitumor Activity of Cabazitaxel, a Semisynthetic Taxane Active in Taxane-Resistant Tumors, *Clin Cancer Res* (2013) 19: 2973-2983
- Vujicic D., Comic D., Zarubica A., Micic R., Boskovic G.; Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst, *Fuel* (2010) 89: 2054-2061
- Zhou W., Konar S., Boocock D.; Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society* (2003) 80: 368-371