



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

INSTITUTO DE INGENIERÍA

Craqueo Catalítico De Microalgas Del
Lago Nabor Carrillo Para La
Obtención De Bio-Aceite

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero en Energías Renovables

P R E S E N T A

Oscar David González Gálvez

DIRECTORES DE TESIS

Dra. María Teresa Orta Ledesma

Dr. Rogelio Cuevas García



IER
Instituto de Energías
Renovables



**INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM**

Temixco, Mor., a 10 de septiembre de 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



OF/IER/LIER/125/2018
ASUNTO: Notificación de jurado y
fecha para examen profesional.

LIC. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
Presente.

Por medio de la presente le informo que el día lunes 10 de septiembre de 2018, a las 12:00 hrs., en el Instituto de Energías Renovables, el **C. OSCAR DAVID GONZÁLEZ GÁLVEZ**, con número de cuenta 310211794 de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, llevará a cabo la presentación del trabajo de titulación mediante tesis y examen profesional:

***“Craqueo catalítico de microalgas del lago Nabor Carrillo
para la obtención de bio-aceite”***

Debido a que el alumno ha cumplido con los requisitos que establece el Reglamento General de Exámenes, el Comité Académico de la Licenciatura de Ingeniería en Energías Renovables, le asigna el Jurado de Examen Profesional integrado por los siguientes académicos.

| | |
|--------------------|---|
| PRESIDENTE: | DR. ALFREDO MARTÍNEZ JIMÉNEZ |
| VOCAL: | DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA |
| SECRETARIO: | DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM |
| SUPLENTE: | DRA. ALINA JUANTORENA UGÁS |
| SUPLENTE: | DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ |

Sin otro particular, le envió un cordial saludo.

Atentamente,
“Por mi raza hablará el espíritu”
Temixco, Mor., a 28 de agosto de 2018

Dr. Miguel Robles Pérez
Coordinador Académico de la LIER
IER-UNAM

MRP'mfp.

UNAM



INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES
LICENCIATURA DE INGENIERÍA
EN ENERGÍAS RENOVABLES

Priv. Xochicalco 570
Caj. Centro
12570 Temixco, Morelos, México
T. 01 (777) 362 00 00
(52) 55 36 22 92 00

ier.unam.mx

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables,
Instituto de Ingeniería y
Facultad de Química.

DIRECTOR DE TESIS:

Dra. María Teresa Orta Ledesma

FIRMA

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Rogelio Cuevas García

FIRMA

DEDICATORIA

Para todos los que han marcado mi vida de una manera tan importante, que han influido significativamente en lo que fui, lo que soy, y en lo que me convertiré.

A mi familia.

Por mostrarme que ser el apoyo y soporte de alguien significa ser comprensivo e incondicional, aunque siempre bajo ciertos límites donde se respete nuestra integridad personal. Ya que, en el camino ambas partes se enfrentarán a diversas situaciones, en las cuales habrá alegrías, enojos, desventuras y risas; mismas que se podrán superar de existir una verdadera conexión, de lo contrario, será necesario tomar decisiones vitales y a veces dolorosas, para mejorar y continuar.

A mis amigos del Simón y de Prepa 6.

Por demostrarme que la distancia y el tiempo no es un impedimento para conservar y mantener activos lazos afectivos, mientras ambas partes lo deseen.

A mis entrenadores y equipo de voleibol.

Por hacerme entender que incluso estando por debajo de las expectativas, cuando se tienen las ganas y la convicción de llegar a ser mejor y de no rendirse en el intento, se puede alcanzar todo lo que se quiere, y hasta se pueden superar las propias expectativas, convirtiéndonos poco a poco en mejores personas.

A mis amigos de la LIER.

Por hacerme ver, que gozar y disfrutar intensamente de la vida no interfiere en nada con el trabajo, porque todo tiene su tiempo y la ciencia es saberlo racional.

Al personal de la LIER que siempre me apoyó y confió en mí.

Por inculcarme que la verdadera enseñanza no solo es académica, sino aquella que engloba un sinnúmero de factores que coadyuvan a nuestro crecimiento personal.

A mis amigos de Tezoyuca.

Por todas las comidas y pláticas en las que me levantaron el ánimo y me hicieron sentir en casa, las cuales, a su vez, me enseñaron que muchas veces las clases sociales y los estigmas de la población solo evitan que conozcamos gente increíble.

A mis amigos que estuvieron de intercambio durante quinto semestre.

Por enseñarme que la proximidad y magnificencia del horizonte, siempre depende de los ojos con los que se observa.

A mis amigos del intercambio y la estancia.

Por mostrarme que en muchas ocasiones, nosotros mismos nos imponemos barreras por miedo, pena o simplemente conformidad; y solo necesitamos valor, confianza y un empujón, para obtener lo que queremos y ser felices.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme tantas experiencias y vivencias que han sumado a mi crecimiento personal, y por ser esa institución tan importante en mi desarrollo profesional.

Al Dr. Rogelio Cuevas García y al M.I. Isaac Nava Bravo, por alentarme a continuar con este trabajo y por ayudarme durante las pruebas experimentales que realicé en el UNICAT.

A Tere, Regina y Vero que sin su ayuda no se hubieran podido realizar las pruebas de lípidos, carbohidratos y proteínas.

A la Dra. María Teresa Orta Ledesma y al Dr. Ignacio Monje Ramírez por darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo.

A la Dra. Sharon Velásquez Orta por su apoyo en la realización de la estancia de investigación.

A todos los sinodales por tomarse el tiempo de revisar y enriquecer este trabajo.

A Maribel Fernández Pérez, Miguel Robles Pérez y Magali Nieto Ayala por su gran apoyo en todo momento.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 2 |
| Objetivo general..... | 5 |
| Objetivos específicos | 5 |
| Hipótesis..... | 5 |
| Alcances y limitaciones | 5 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO | 6 |
| Cambio climático y gases de efecto invernadero..... | 6 |
| Combustibles fósiles..... | 8 |
| Contexto petrolífero mundial..... | 9 |
| Panorama nacional del petróleo | 13 |
| Biomasa y biocombustibles | 17 |
| Microalgas | 23 |
| Cultivo y selección de especies..... | 25 |
| Técnicas de cosecha y secado de biomasa microalgal..... | 32 |
| Craqueo y producción de bio-aceite..... | 35 |
| CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA..... | 41 |
| Reacción de craqueo | 42 |
| Métodos de análisis de muestras | 45 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 49 |
| Cuantificación porcentual de carbohidratos, lípidos y proteínas de la biomasa inicial y del residuo sólido resultante..... | 49 |
| Balance de masa y ecuaciones de rendimiento | 54 |
| Identificación y tipificación de los compuestos del bio-aceite..... | 57 |
| Análisis conjunto de las 3 técnicas empleadas..... | 69 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES..... | 74 |
| RECOMENDACIONES Y FUTUROS TRABAJOS | 75 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 76 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Ranking de países con reservas probadas de petróleo en mmmb, 2014 (SENER, 2015). | 10 |
| Figura 2. Principales países productores de petróleo (mbd), 2014 (SENER, 2015).. 11 | |
| Figura 3. Participación por energético en las importaciones y exportaciones totales, 2014 (SENER, 2016). | 11 |
| Figura 4. Consumo de 9,424.69 MMtep a nivel mundial por energético, 2014 (SENER, 2016). | 12 |
| Figura 5. Evolución de las reservas medidas en MMMbpce (PEMEX, 2015). | 13 |
| Figura 6. Composición de las reservas de crudo en México, medidas en (PEMEX, 2015). | 14 |
| Figura 7. Producción en mbd de crudo por tipo y región, 2014 (SENER, 2015). | 15 |
| Figura 8. Esquema y fotografía de un sistema de estanque abierto (Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009). | 25 |
| Figura 9. Esquema y fotografía de un sistema de fotobiorreactor tubular cerrado (Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009). | 26 |
| Figura 10. Ubicación geográfica y estructura del lago Nabor Carrillo (Google Maps, 2017). | 29 |
| Figura 11. Géneros de microalgas encontradas en las muestras del agua del lago Nabor Carrillo (Valeriano, 2013). | 31 |
| Figura 12. Diagrama de las técnicas de cosecha y secado de microalgas (Barros et al., 2015; C. Chen et al., 2015; Show et al., 2015). | 32 |
| Figura 13. Fórmula estructural de la tetralina (Wauquier, 1994). | 38 |
| Figura 14. Modelo estructural de la zeolita HZSM-5 visto desde diversos ángulos: (a) vista de canal recto, (b) vista de canal en zigzag, (c) vista recta de la superficie externa del modelo ácido y (d) vista lateral de la superficie externa del modelo ácido. Los colores representan: Azul – Silicio, Rojo – Oxígeno, Rosa – Aluminio y Blanco – Hidrógeno (Nie et al., 2012). | 40 |
| Figura 15. Diagrama general de la metodología. | 41 |
| Figura 16. Fotografía del equipo montado para la realización de las pruebas de craqueo catalítico de biomasa microalgal. | 42 |
| Figura 17. Esquema del reactor tipo batch ocupado (Saber et al., 2016). | 43 |
| Figura 18. Etapa de filtrado de la mezcla líquido / sólido resultante del craqueo. . | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 19. Papeles filtro previo al secado en la estufa..... | 45 |
| Figura 20. Tasa de conversión de la biomasa inicial por muestra, según el análisis conjunto de biomoléculas (T=350 °C)..... | 54 |
| Figura 21. Cálculo de rendimientos por muestra..... | 55 |
| Figura 22. Tasa de conversión de la biomasa inicial por muestra, según la ecuación 4 (T=350 °C)..... | 56 |
| Figura 23. Comparación de cromatografía entre bio-aceite generado por craqueo catalítico a 120 minutos y 760 psi (negro) y tetralina pura (gris)..... | 60 |
| Figura 24. Transformación de los lípidos, carbohidratos y proteínas de biomasa microalgal durante un proceso de craqueo catalítico (Dong et al., 2014)..... | 71 |
| Figura 25. Tasa de conversión promedio por muestra, con respecto a las 2 técnicas de análisis del capítulo..... | 73 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Principales gases de efecto invernadero y sus fuentes de origen (Valtueña, 2002). | 7 |
| Tabla 2. Clasificación de petróleo (SENER, 2016). | 9 |
| Tabla 3. Precio anual en dólares por barril (USD/Bbl) de la mezcla mexicana y otras mezclas internacionales tomadas como parámetros (SE, 2016). | 16 |
| Tabla 4. Clases más importantes de microalgas (Morales et al., 2011; Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009; Carlsson et al., 2007). | 24 |
| Tabla 5. Contenido lipídico de diferentes especies de microalgas (Morales et al., 2011). | 28 |
| Tabla 6. Conteo promedio de microalgas del lago Nabor Carrillo y de la laguna facultativa (Valeriano, 2013). | 30 |
| Tabla 7. Investigaciones sobre craqueo catalítico de biomasa. | 36 |
| Tabla 8. Matriz de condiciones de craqueo catalítico. | 43 |
| Tabla 9. Contenido de carbohidratos por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero. | 50 |
| Tabla 10. Contenido lipídico por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero. | 51 |
| Tabla 11. Contenido de proteínas por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero. | 52 |
| Tabla 12. Contenido total de biomoléculas y porcentaje total de conversión con respecto a la muestra inicial o cero. | 53 |
| Tabla 13. Composición de la tetralina pura y reaccionada a 120 min y 760 psi. | 58 |
| Tabla 14. Compuestos provenientes de la biomasa microalgal debido a la reacción de craqueo catalítico. | 61 |
| Tabla 15. Clasificación por grupos de los compuestos de la Tabla 14, según su tipo y número de carbonos. | 65 |
| Tabla 16. Contenido porcentual de compuestos clasificados por el número de carbonos y las condiciones de reacción utilizadas en cada muestra. | 67 |
| Tabla 17. Contenido porcentual de los grupos principales de la Tabla 15 con respecto a las condiciones de reacción utilizadas en cada muestra. | 69 |

RESUMEN

En el presente trabajo, se realizó el craqueo catalítico de biomasa microalgal proveniente del lago Nabor Carrillo, bajo diversas condiciones de reacción, en donde las variables a analizar fueron la presión inicial (0, 380, 760 psi) y el tiempo de reacción (30, 60 y 120 minutos); mientras que la temperatura (350 °C), la cantidad de reactivo (biomasa 4 g) y catalizador (zeolita HZSM-5 0.2 g), y el gas de trabajo (H₂) se mantuvieron constantes durante las pruebas experimentales.

Posterior a las reacciones, se realizaron 3 métodos de análisis diferentes para conocer la transformación de la biomasa en bio-aceite o residuo sólido, con el fin de identificar los compuestos del bio-aceite y la tasa de conversión para cada una de las muestras realizadas con respecto al par de variables estipuladas.

Con la primera y más novedosa técnica, se obtuvo la cantidad porcentual de biomoléculas depositadas, tanto en la biomasa inicial como en los residuos sólidos. Registrando en la biomasa inicial un contenido de lípidos, carbohidratos y proteínas de 14.33 %, 11.04 %, 48.65 % respectivamente, y otros como cenizas. Mientras que, en la mejor muestra experimental (760 psi y 120 minutos), la conversión de las biomoléculas citadas fue de 44.53 %, 84.16 % y 75.54 % con respecto a su contenido inicial; y una tasa de conversión final de 70.82 %, contemplando la proporción de cada biomolécula con respecto a la biomasa inicial.

El segundo método se enfocó en el cálculo del balance de masa y la resolución de las ecuaciones de rendimiento por muestra, las cuales corroboraron que la mejor muestra fue la desarrollada durante 120 minutos a 760 psi de presión, ya que el rendimiento teórico de bio-aceite, residuo sólido y gas obtenido fue de 48.05 %, 37.67 % y 14.28 % respectivamente; mientras la tasa de conversión fue de 62.33 %.

En la última técnica se identificaron en los bio-aceites sin purificar un máximo de 87 compuestos, de los cuales 50 se comprobó proceden directamente de la biomasa; no obstante, solo 34 compuestos se reportaron. La mayoría de compuestos y la mayor área porcentual corresponden a compuestos oxigenados.

Finalmente, el análisis conjunto de las técnicas, brindó la información necesaria y fundamentada para comprobar que las mejores condiciones de craqueo de la biomasa microalgal del lago Nabor Carrillo, fueron 120 minutos a 760 psi, con una tasa de conversión promedio de las pruebas anteriores de 66.57 ± 4.25 %.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En el último siglo, el mundo ha dependido fuertemente de los recursos provenientes de fuentes fósiles para la producción de energía y la generación de combustibles y productos químicos (Y. Chen et al., 2015); no obstante, en las últimas décadas se ha producido un consumo masivo de este tipo de recursos, lo cual ha causado un sinnúmero de problemáticas a nivel mundial (B. Zhang et al., 2015).

Dicho aumento desmesurado en el consumo, se ha visto reflejado en las actuales limitaciones existentes para la obtención de los energéticos convencionales, principalmente del petróleo (Mazaheri et al., 2010), del cual aunque aún se descubren nuevas reservas, existen otros factores relacionados con la seguridad energética que afectan la demanda del mismo, tales como la inestabilidad geopolítica, el incremento en el costo de extracción de las reservas, el aumento en el precio del petróleo y la escasez de reservas a largo plazo (Sanna, 2013).

Por lo que, no solo es alarmante la reducción en cuanto a la obtención de los recursos fósiles, sino que al emplearse como combustibles, posterior a su refinamiento, se ha comprobado que generan importantes daños medioambientales y atmosféricos, tales como el aumento del efecto invernadero, la emisión de gases tóxicos, y la lluvia ácida (Mazaheri et al., 2010); propiciando con ello el cambio climático y serios problemas referentes a la salud humana (B. Zhang et al., 2015).

Por lo tanto, entre la demanda cada vez mayor de energéticos propiciada por el rápido desarrollo económico, el agotamiento de los combustibles fósiles e incrementos en sus precios, el aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y demás impactos adversos relacionados con el medio ambiente (Tran et al., 2010; Sanna, 2013; Y. Chen et al., 2015), se ha promovido la búsqueda de fuentes alternativas para combustibles y químicos sustentables (He et al., 2016).

Por ello, el cambio de materia prima fósil a renovable ha atraído recientemente una atención significativa, ya que hace relevante la búsqueda tanto de nuevos recursos energéticos como de métodos innovadores para su conversión (Mazaheri et al., 2010), los cuales se enfocan en resolver la crisis energética y en apoyar la

mitigación de los problemas de contaminación ambiental actuales (Y. Chen et al., 2015).

Entre las diversas alternativas, la biomasa se ha convertido en una fuente estratégica de energía renovable y productos químicos (Sanna, 2013). Puesto que es la única fuente renovable capaz de producir combustibles líquidos basados en carbono, similares a los de origen petrolífero, por lo cual tiene el potencial de disminuir la dependencia a este combustible y solventar ciertos problemas ambientales relacionados con su utilización, principalmente la reducción de las emisiones de GEI (Zeng et al., 2013).

De los recursos biomásicos utilizados actualmente, las microalgas se consideran la materia prima de última generación para la elaboración de biocombustibles, debido a sus eficiencias fotosintéticas superiores, sus tasas de crecimiento, sus rendimientos específicos por área y sus mayores capacidades de captura de carbono en comparación con las plantas terrestres. Además, pueden ser empleadas en aplicaciones ambientales como: la mitigación de gases de efecto invernadero, los procesos de tratamiento de aguas residuales y la sorción de metales pesados; por lo que han ganado atención como una fuente alternativa para la producción de bio-aceites (Y. Chen et al., 2015).

Dichos bio-aceites, son líquidos intermedios generados de la biomasa, los cuales se busca tengan propiedades similares a las del crudo de petróleo para su posterior mejora en biocombustibles y productos químicos. Según Sanna (2013), la configuración de las actuales refinerías de crudo de petróleo puede representar las mejores plataformas para mejorar dichos líquidos intermedios y, por consiguiente, al cosechar la biomasa cerca de los sitios de refinamiento sería posible transportar la biomasa densificada a una refinería de petróleo y procesarla junto con el petróleo, disminuyendo con ello los costos finales del biocombustible, pues se estima que los costos de producción del biocombustible aún son dos o tres veces mayores que los de combustibles petrolíferos.

A pesar de esto, los biocombustibles han recibido un interés creciente en las investigaciones, debido a su neutralidad, renovabilidad y respeto por el medio ambiente (Xu et al., 2014). Además de su alto potencial para fungir como un factor importante en la economía de cada país, por medio de la creación de más oportunidades de empleo en zonas rurales (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2012).

Sin embargo, las investigaciones en el rubro luchan por resolver la problemática desencadenadas debido a la compleja estructura de la biomasa usada para la elaboración de biocombustibles, pues presenta una barrera sustancial de dicha tecnología para la conversión de la misma en biocombustibles o productos químicos (Sanna, 2013); debido a que provee a los productos, especialmente a los biocombustibles, de algunas propiedades no deseables entre las que destacan: alta densidad, pH bajo o acidez, alto contenido de agua, elevado contenido de oxígeno, mala estabilidad térmica y un bajo valor de calentamiento reflejado en un mal comportamiento durante su combustión (Thangalazhy-Gopakumar et al., 2012; B. Zhang et al., 2015).

La transición de combustibles fósiles hacia biocombustibles abarcará un amplio periodo de tiempo, en el cual nos enfrentaremos a grandes retos que necesitarán de fuertes inversiones monetarias para sobrepasarse; puesto que es necesario solventar problemas relacionados con las diferentes propiedades de las materias primas utilizadas, las variantes de refinamiento, y los costos en la producción de los biocombustibles que varían en función de la ubicación y al tipo de materia prima utilizada (Sanna, 2013).

No obstante, a medida que el transporte por carretera, agua y aire continúe aumentando en las próximas décadas y, los motores de combustión sigan siendo los de mayor relevancia en el sector transporte, los combustibles provenientes de fuentes renovables no sólo serán una alternativa intermedia, sino que tendrán un papel crucial en el suministro de combustible; tal vez no como un sustituto del 100 %, sino como una contribución considerable para reducir la dependencia a las fuentes energéticas convencionales, y como consecuencia directa, la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero que promueven el cambio climático que afecta a todos por igual (Mittelbach, 2015).

Por lo que este trabajo se centró, en la producción de bio-aceite por medio del craqueo catalítico de biomasa microalgal proveniente del lago Nabor Carillo, en presencia de zeolita ácida (HZSM-5) como catalizador y tetralina como solvente donador de hidrógeno. De las muestras experimentales, se estimó la tasa de conversión con respecto a la composición bioquímica (carbohidratos, lípidos y proteínas) del residuo sólido, se calcularon los rendimientos de bio-aceite, gas

generado y residuo sólido, y se estudió el efecto del tiempo de reacción y la presión inicial en la mejora de la tasa de conversión de las muestras analizadas.

Objetivo general

Llevar a cabo el craqueo catalítico de biomasa microalgal procedente del lago Nabor Carrillo para obtener bio-aceite bajo condiciones controladas de laboratorio.

Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones de craqueo catalítico de la biomasa microalgal proveniente del lago Nabor Carrillo usando un medio solvente, tetralina, para la obtención de bio-aceite.
2. Evaluar durante la reacción de craqueo catalítico: la temperatura, el tiempo de reacción, la presión interna del reactor y la proporción catalizador-biomasa con el solvente para determinar las condiciones más eficientes.
3. Cuantificar el bio-aceite producido en la reacción de craqueo catalítico evaluando su rendimiento en peso.
4. Tipificar los componentes del bio-aceite proveniente del craqueo catalítico mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS) para determinar su composición química.

Hipótesis

Si se hace reaccionar biomasa microalgal proveniente del lago Nabor Carrillo bajo diversas condiciones de craqueo catalítico, entonces se podrán definir las mejores condiciones de craqueo para dicha biomasa que, a su vez, sirvan para generar un bio-aceite resultante; el cual en futuras investigaciones pueda ser purificado y utilizado como potencial sustituto de petróleo crudo.

Alcances y limitaciones

En el desarrollo del proyecto se esperaba obtener un bio-aceite puro que fuera similar en cuanto a composición y propiedades al crudo de petróleo, con el fin de servir como suplente del mismo. Sin embargo, durante la realización de los experimentos nos encontramos con diversas limitaciones, principalmente relacionadas con los dispositivos y equipos ocupados; por lo que únicamente, se obtendrá una mezcla líquida o bio-aceite sin refinamiento.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

Cambio climático y gases de efecto invernadero

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) define al cambio climático, como la variación del estado del clima identificable, por ejemplo, mediante pruebas estadísticas, en las variaciones del valor medio o en la variabilidad de sus propiedades, que persiste durante largos períodos de tiempo, generalmente decenios o períodos más largos. El cambio climático puede deberse a procesos internos naturales o a forzamientos externos, tales como modulaciones de los ciclos solares, erupciones volcánicas o cambios antropogénicos persistentes de la composición de la atmósfera o del uso del suelo (IPCC, 2014).

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), en su primer artículo, lo define como el cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera global y, que se suma a la variabilidad natural del clima observada durante períodos de tiempo comparables (CMNUCC, 1992).

Por lo que, conjuntando ambas definiciones, es posible identificar que el cambio climático es un problema con características únicas, ya que es de naturaleza global y presentará sus mayores impactos en el largo plazo. Este a su vez, involucra interacciones complejas entre procesos naturales, como fenómenos ecológicos y climáticos, y procesos sociales, económicos y políticos a escala mundial (SEMARNAT, 2004).

La manifestación más evidente del cambio climático en el planeta es el calentamiento global, que se define como el incremento gradual, observado o proyectado, de la temperatura global sobre la superficie del planeta (SEMARNAT, 2009a; IPCC, 2014). Razón por la cual, el promedio global de la temperatura de la superficie terrestre ha aumentado desde la Revolución industrial, y más notablemente en los últimos 50 años (SEMARNAT, 2013); y de seguir en aumento, se espera que en los próximos años este fenómeno tenga afectaciones directas sobre la biodiversidad, la salud humana, la agricultura y en sí, sobre toda la vida en el planeta (SEMARNAT, 2007).

Por lo tanto, este fenómeno nos impone la necesidad de planear a largo plazo y actuar de inmediato para adaptarnos ante los impactos potencialmente adversos,

haciendo necesario que todos de manera conjunta busquemos reducir sus principales precursores, las emisiones de gases y compuestos de efecto invernadero; las cuales según evidencia científica, han venido en incremento debido a las actividades humanas, principalmente por la quema de combustibles fósiles y la deforestación (SEMARNAT, 2013).

Los gases de efecto invernadero (GEI) son específicamente aquellos componentes gaseosos de la atmósfera, tanto de fuentes naturales como antropogénicas, que tienen la capacidad de absorber y reemitir la radiación infrarroja procedente del Sol; no obstante, como ya se mencionó, el incremento exacerbado de sus concentraciones ha propiciado el calentamiento global actual (CMNUCC, 1992; SEMARNAT, 2009b).

Entre los principales GEI se encuentran: el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), el ozono troposférico (O₃) y el vapor de agua (SEMARNAT, 2004, 2009a). En la siguiente tabla, se enumeran los fenómenos naturales y actividades antropogénicas que dan origen a estos gases.

Tabla 1. Principales gases de efecto invernadero y sus fuentes de origen (Valtueña, 2002).

| GEI | Fuente de origen |
|---------------------------|---|
| Dióxido de carbono | 1.- Quema de combustibles fósiles y madera. 2.- Deforestación. 3.- Erupciones volcánicas. |
| Metano | 1.- Descomposición anaeróbica de vegetales en tierras húmedas (pantanos, ciénagas, arrozales y humedales). 2.- Venteo de gas natural. 3.- En el estómago de los bovinos. 4.- Generación por digestión anaerobia de aguas residuales. 5.- Generación en vertederos de basura, fosas sépticas, compostas caseras y a gran escala. |
| Óxido nitroso | 1.- Prácticas agrícolas intensivas (uso de fertilizantes nitrogenados). 2.- Quema de combustibles fósiles y otros combustibles. |

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| Ozono troposférico | 1.- Generado de óxidos nitrosos. |
| Vapor de agua | 1.- Evaporación. |

Además, existen en la atmósfera una serie de gases de efecto invernadero totalmente producidos por el hombre. Entre estos se encuentran los halocarbonos: específicamente los clorofluorocarbonos, como el freón (CCl_2F_2), y otras sustancias que contienen cloro (SEMARNAT, 2004). Como caso particular, en el protocolo de Kyoto se abordan también otros GEI como el hexafluoruro de azufre (SF_6), los hidrofluorocarbonos (HFC) y los perfluorocarbonos (PFC) (Torres & Gómez, 2008).

No obstante, retomando lo estipulado en la Tabla 1, es posible notar que las emisiones de dióxido de carbono, óxidos nitrosos y ozono troposférico proceden principalmente del uso de combustibles fósiles para la obtención de energía; motivo por el cual, estos combustibles desempeñan un papel relevante en la emisión de los principales gases de efecto invernadero y, por consiguiente, en el cambio climático.

Combustibles fósiles

Los denominados combustibles fósiles o fuentes no renovables de energía son aquellos que producen energía útil directamente o por medio de un proceso de conversión, los cuales además se extraen de los recursos naturales formados a partir de la transformación de biomasa durante el pasado geológico y que se encuentra actualmente en depósitos geológicos, por lo que bajo esta denominación principalmente se definen: el carbón, el gas natural y el petróleo. Dentro de la definición también se consideran los combustibles secundarios producidos a partir de ellos (IEA, 2007; SENER, 2016).

El carbón es un combustible sólido, de color negro o marrón, que contiene esencialmente carbono, pequeñas cantidades de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y otros elementos; proviene de la degradación de organismos vegetales durante un largo periodo. Existen dos variedades, el coquizable, que hace referencia a carbón con bajo contenido de cenizas, característica que favorece que este sea transformado en coque de carbón; y el no coquizable, carbón con alto contenido de cenizas y finos, de flama larga y adecuado para su empleo en la generación eléctrica (SENER, 2016).

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos ligeros, con metano como su principal constituyente. También contiene pequeñas cantidades de etano y propano, así como proporciones variables de compuestos inorgánicos, tales como nitrógeno, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. El gas natural puede encontrarse asociado con el petróleo o independiente en pozos de gas no asociado, que posteriormente es enviado a plantas de acondicionamiento, en donde se obtienen productos comerciales como gas seco, gas licuado de petróleo, nafta y etano (SENER, 2016).

Mientras el petróleo, es un líquido aceitoso de color café oscuro que se presenta como un fluido viscoso y se le encuentra almacenado en el interior de la corteza terrestre. Se utiliza como materia prima para su proceso en refinerías y para su fraccionamiento en derivados (SENER, 2016). Este líquido es posible clasificarlo con respecto a su densidad, tal y como se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 2. Clasificación de petróleo (SENER, 2016).

| Tipos | Densidad (g/cm³) | Densidad (grados API*) |
|--------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| Extrapesado | > 1.0 | 10 |
| Pesado | 1.0 – 0.92 | 10.0 – 22.3 |
| Mediano | 0.92 – 0.87 | 22.3 – 31.1 |
| Ligero | 0.87 – 0.83 | 31.1 – 39.0 |
| Superligero | < 0.83 | < 39 |

*Por las siglas en inglés del *American Petroleum Institute*, es una medida de densidad que, en comparación con el agua a temperaturas iguales, precisa que tan pesado o liviano es el petróleo.

Contexto petrolífero mundial

En los últimos diez años, las reservas probadas mundiales de petróleo crecieron un 24 %, lo que representó un aumento en ese periodo de 333.9 miles de millones de barriles (mmbb). En 2014, la cifra registrada para las reservas probadas mundiales fue de 1,700 mmbb, lo que significó una reducción de 0.1% en comparación con lo observado en 2013 (SENER, 2015). En la Figura 1, se muestran los países que para el año 2014 contaron con el mayor número de reservas probadas de petróleo, medidas en miles de millones de barriles; entre estos países, México se posicionó

en el número 18 del ranking, por debajo de otros países de Latinoamérica como Venezuela y Brasil.

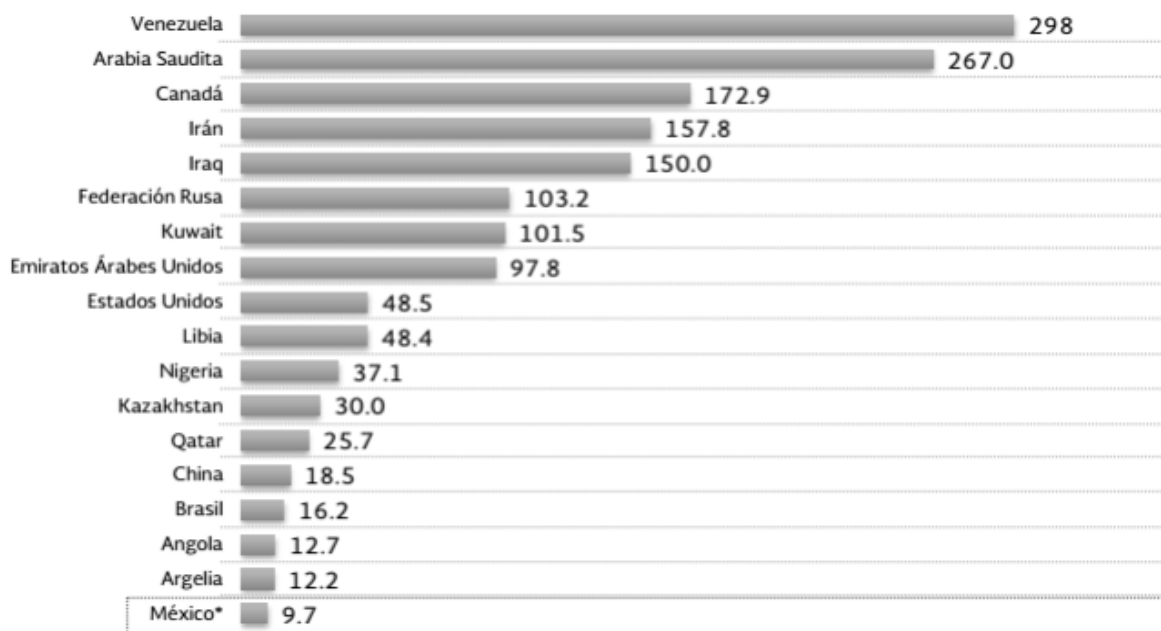


Figura 1. Ranking de países con reservas probadas de petróleo en mmmb, 2014 (SENER, 2015).

De estas reservas mundiales, durante el 2014 se extrajo el crudo usado para la producción de 31.2 % de la energía primaria en el mundo (13,800.907 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MMtep)), situándose por arriba de la producción con carbón y sus derivados y gas natural, de 28.8 % y 21.2 % respectivamente (SENER, 2016).

Entre los países productores de petróleo a nivel mundial, tal y como se muestra en la Figura 2, Estados Unidos se convirtió en el primer productor con 11,644 miles de barriles diarios (mbd), habiéndose ubicado por encima de Arabia Saudita y Rusia, gracias a la tecnología y a la inversión realizada en perforaciones hidráulicas de gas y petróleo de esquisto (SENER, 2015). Por su parte México produjo en 2014 un total de 2,788 mbd, valor menor en 3.3 % en comparación con el año 2013, debido principalmente parte a la declinación natural de Cantarell (SENER, 2015).

En cuanto a las exportaciones de petróleo, estas sumaron un total de 2,159.50 MMtep en 2014, de las cuales el mayor exportador fue Arabia Saudita con 16.7 % del total, seguido por Rusia (10.4 %), Canadá (7.0 %), Emiratos Árabes Unidos (5.9 %) e Iraq (5.9%). Por su parte, México se ubicó en el lugar decimotercero (3.0 %), dos lugares por debajo del ocupado el año anterior (SENER, 2016).

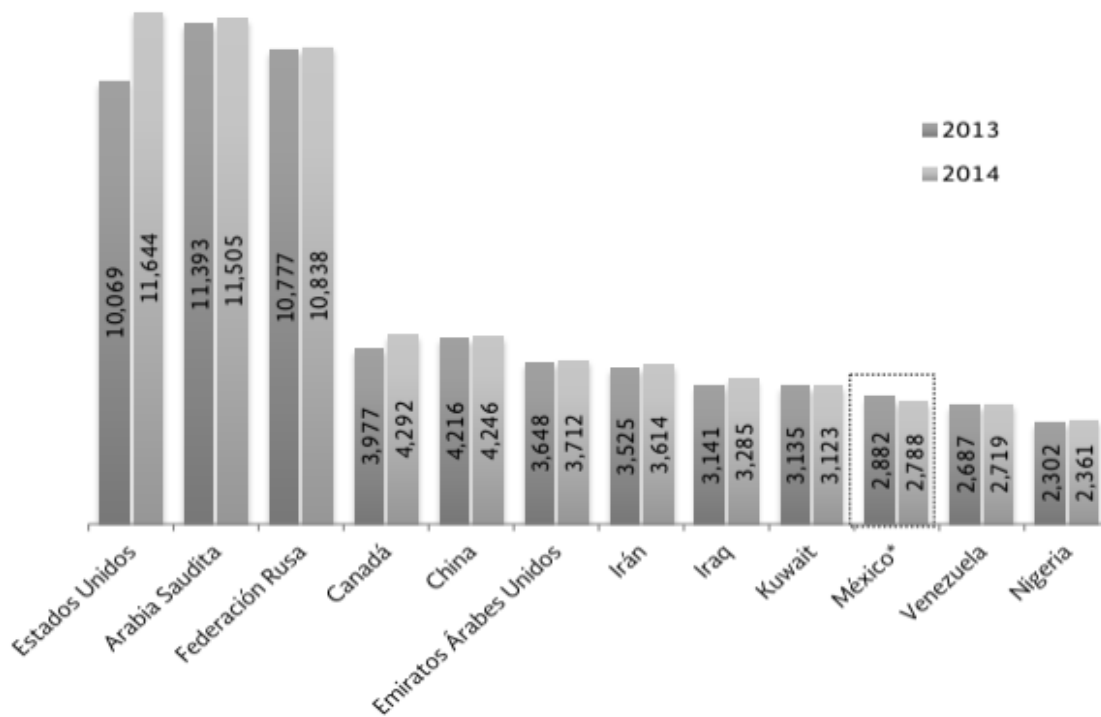


Figura 2. Principales países productores de petróleo (mbd), 2014 (SENER, 2015).

Como se observa en la Figura 3, el petróleo es el energético con los mayores flujos entre países, representando el 41.5 % de las exportaciones y el 42.8 % de las importaciones totales. Por ello, una variación leve en los intercambios internacionales de este recurso energético tiene un alto impacto en participación energética mundial (SENER, 2016).

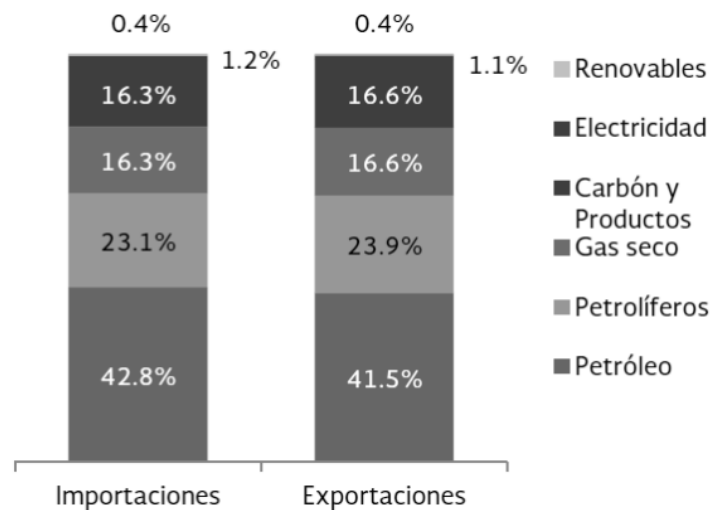


Figura 3. Participación por energético en las importaciones y exportaciones totales, 2014 (SENER, 2016).

No obstante, aunque el petróleo y sus derivados rigen casi la mitad del consumo mundial de energía, los otros energéticos producidos y comercializados a nivel mundial también tienen cierto grado de contribución en este consumo, el cual creció 1.3 % en 2014, sumando un total de 9,424.69 MMtep, tal y como se muestra en la Figura 4. Este aumento se debió principalmente al incremento en el consumo de carbón y sus derivados con 2.3 %, al de petrolíferos con 1.8 % y al de electricidad con 1.7 %. Los tipos de energía renovable que tuvieron un incremento fueron la energía solar y la eólica, con 28.59 MMtep, cifra 5.9 % mayor que la registrada en 2013 (SENER, 2016).

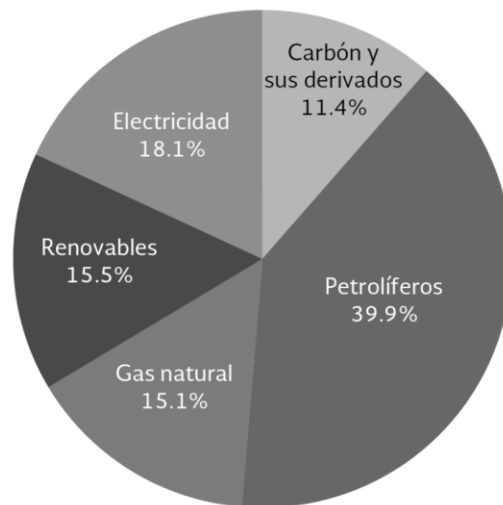


Figura 4. Consumo de 9,424.69 MMtep a nivel mundial por energético, 2014 (SENER, 2016).

En 2014, los países con mayor consumo energético fueron China con 21.2 % y Estados Unidos con 16.3 % del total. Mientras India, Rusia y Japón representaron el 5.9 %, 4.8 % y 3.1 % respectivamente. Siendo estos cinco países en conjunto, los que consumieron el 51.4 % de la energía a nivel global y produjeron el 47.3 % del PIB mundial durante 2014. Por su parte, México ocupó el décimo quinto lugar en el consumo de energía, representando el 1.3 % del total en 2014 (SENER, 2016).

Dado que el consumo de petróleo se encuentra estrechamente relacionado con la actividad económica y, por lo tanto con el desarrollo de un país, la demanda de petróleo es muy alta en varios países; sin embargo, tanto la demanda total por país como la participación mundial, han presentado una tendencia a la baja (SENER, 2015).

Panorama nacional del petróleo

Previo al primer día del año 2015, en México las reservas probables alcanzaron los 9,966 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (MMbpce), valor similar al mostrado en la Figura 1 solamente que, en otra unidad de medida, los mmbb. Al conjuntar estas y las reservas probadas se forman las reservas 2P, las cuales ascienden a 22,984 MMbpce. Las reservas posibles alcanzaron 14,421 MMbpce que, sumadas con las reservas probadas y probables integran las reservas 3P de 37,405 MMbpce, las cuales se conforman de principalmente de crudo (PEMEX, 2015). La Figura 5 hace alusión a la evolución de dichas reservas, mostrando como es que han ido disminuyendo paulatinamente a lo largo de la última década.

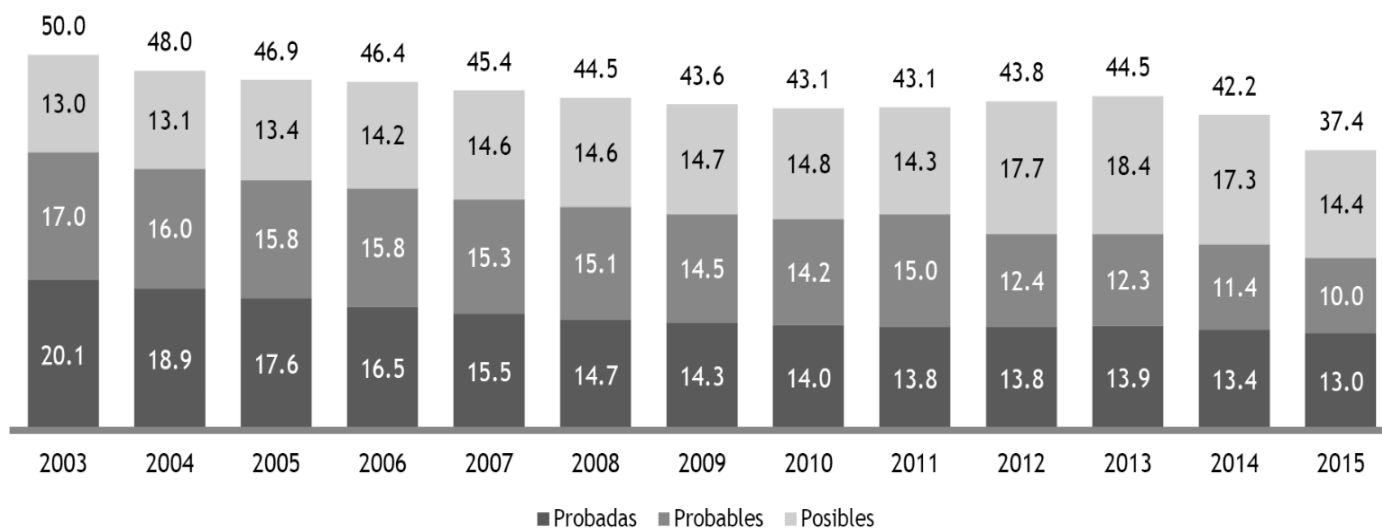


Figura 5. Evolución de las reservas medidas en MMbpce (PEMEX, 2015).

Al primer día del 2015, las reservas 3P disminuyeron de 42,158 a 37,405 MMbpce, con respecto al mismo día del año anterior. En cuanto a las reservas 3P de crudo, estas disminuyeron a 3,503 millones de barriles del 1° día de 2014 al 1° de enero de 2015, principalmente por efecto de la actividad productiva de 887 millones de barriles de crudo, aunado a los resultados negativos de las pruebas piloto de inyección de agua como método de recuperación secundaria en campos de Aceites Terciarios del Golfo (ATG).

De todo el rango previsto de reservas de crudo del país, se estima que están configuradas por diversos tipos de crudo, como se muestra en la Figura 6. Es importante mencionar que en su mayoría las reservas con las que cuenta México son de crudo de petróleo pesado.



Figura 6. Composición de las reservas de crudo en México, medidas en (PEMEX, 2015).

No obstante, en el país la extracción de las reservas y la producción de crudo no se concentran en una zona en especial del país, por lo que en la Figura 7 se muestran las regiones en las cuales se seccionó la nación según su producción total del combustible fósil, al igual que, el porcentaje estimado de cada tipo de crudo presente en las reservas durante el año 2014.

Para ese año la producción de petróleo fue de 2,429.2 mbd, de la cual alrededor del 50 % se concentró en la Región Marina Noreste. Esta zona generó 1,232 mbd, siendo casi en su totalidad petróleo pesado; mientras que el resto de las regiones, contribuyen en menor proporción con la producción nacional (SENER, 2015). A diferencia de la Región Marina Noreste, las otras 3 zonas manejan mayores porcentajes de crudo de tipo ligero y superligero, ya que en todas el crudo ligero y superligero abarca más del 52.5 % y 18.4 % de su producción, respectivamente.

De los 3 tipos de crudo existentes en las reservas del país, México para el mercado de exportación prepara cuatro variedades de petróleo (SENER, 2016):

1. Altamira: petróleo pesado con densidad de 16.5° API y con un contenido de 5.5 % de azufre.
2. Maya: petróleo pesado con densidad de 22° API y con un contenido de 3.3 % de azufre.
3. Istmo: petróleo ligero con densidad de 33.6° API y 1.3 % de azufre.
4. Olmeca: petróleo superligero con densidad de 39.3° API y 0.8 % de azufre.

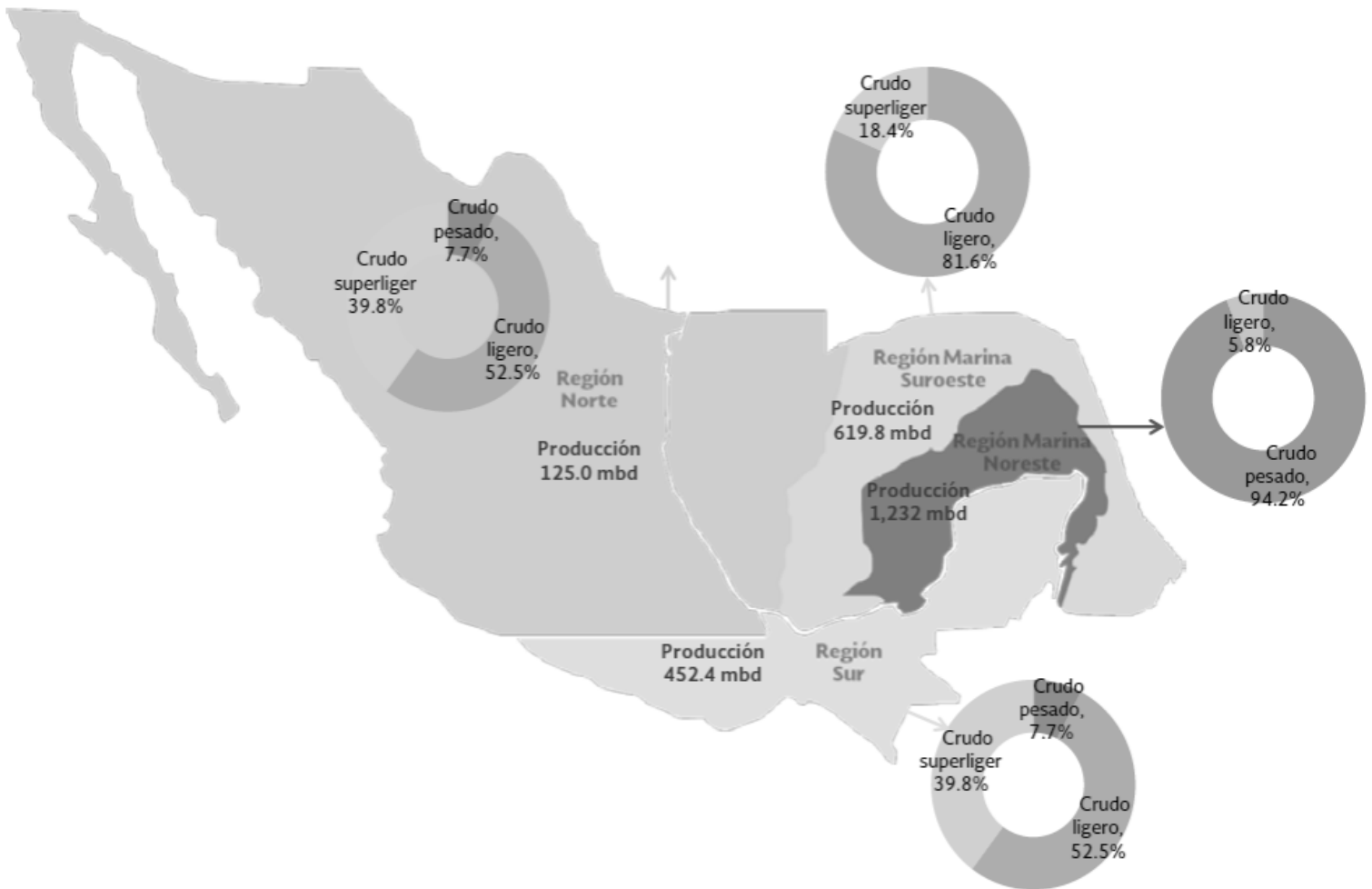


Figura 7. Producción en mbd de crudo por tipo y región, 2014 (SENER, 2015).

Estas cuatro variedades se incorporan dentro de la Mezcla mexicana (MME), la cual como el resto del crudo ha sufrido altas y bajas en cuanto a su compra. Por ello en la Tabla 3, se muestra el cambio sufrido en el precio anual de la mezcla mexicana, con respecto a las mezclas WTI y Brent, debido a que estas son de los principales patrones de referencia.

Haciendo una comparación entre los precios de las mezclas de referencia y la mexicana, se puede notar como es que durante prácticamente la última década, solamente en el periodo comprendido entre 2011 y 2013, el precio de la mezcla mexicana se situó por encima del precio del WTI pero por debajo del Brent; en cambio, en el resto de los años se mantiene por debajo de ambos parámetros.

Tabla 3. Precio anual en dólares por barril (USD/Bbl) de la mezcla mexicana y otras mezclas internacionales tomadas como parámetros (SE, 2016).

| Periodo | Precio WTI* | Precio BRENT** | Precio MME |
|----------------|--------------------|-----------------------|-------------------|
| 2005 | \$56.812 | \$55.070 | \$42.713 |
| 2006 | \$66.319 | \$66.214 | \$53.042 |
| 2007 | \$68.971 | \$69.494 | \$61.642 |
| 2008 | \$99.914 | \$98.578 | \$84.382 |
| 2009 | \$61.984 | \$62.610 | \$57.401 |
| 2010 | \$79.545 | \$80.348 | \$72.464 |
| 2011 | \$95.047 | \$110.879 | \$101.130 |
| 2012 | \$94.175 | \$111.551 | \$101.960 |
| 2013 | \$98.022 | \$108.682 | \$98.436 |
| 2014 | \$92.845 | \$99.372 | \$85.481 |
| 2015 | \$48.802 | \$53.568 | \$43.286 |
| 2016 | \$43.467 | \$45.104 | \$34.644 |

* *West Texas Intermediate* (WTI) es una corriente de crudo producido en Texas y el sur de Oklahoma que sirve como referencia para fijar el precio de otras corrientes de crudo.

** Es el principal punto de referencia del precio global de los hidrocarburos de la cuenca del Atlántico. Es una clasificación comercial del crudo ligero, y se utiliza para cotizar dos tercios de los suministros de petróleo crudo internacionalmente comercializados internacionalmente.

Por lo tanto, el uso de combustible fósiles como fuentes primarias de energía, principalmente hablando del petróleo, no solamente han propiciado efectos nocivos al ambiente por su quema y refinamiento; sino que, con el paso de los años, al ir en decremento sus reservas, las ganancias que generaban han disminuido también, repercutiendo directamente a empresas y naciones. Lo cual ha hecho necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de energías, que sean renovables y amigables con el ambiente. Por ello como alternativa, se ha pensado en la sustitución completa o parcial de los combustibles fósiles por biomasa y/o biocombustibles.

Biomasa y biocombustibles

La biomasa es la materia orgánica de origen biológico, espontáneo o provocado, derivado de uno o varios productos o residuos de procedencia animal y/o vegetal, que es utilizable como fuente de energía (RAE, 2014; SENER, 2009, 2014).

Se estima que del total de la energía primaria global derivada de la biomasa, 85 % es utilizada de forma tradicional, es decir, se quema leña y/o estiércol como combustible doméstico. Mientras que el 15 % restante se usa en procesos industriales de combustible, de calor y energía combinados, y para generar electricidad. Sin embargo, desde el punto de vista energético, la biomasa se puede aprovechar no solamente quemándola directamente para producir calor o energía, sino transformándola en algún tipo de combustible, generalmente conocidos como biocombustibles (SENER, 2009).

Por lo que para transformar la biomasa se utilizan varios procesos, los cuales pueden ser clasificados de la forma más simple en tres tipos (SENER, 2009):

1. Físicos. Usando técnicas en las que se actúa físicamente sobre la biomasa e incluyen al triturado, astillado, compactado e incluso secado.
2. Biológicos. Que ocurren por la acción directa de microorganismos o de sus enzimas, y principalmente son procesos relacionados con la producción de ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas y polímeros.
3. Químicos. Con procedimientos relacionados al uso de reacciones químicas, generalmente mediante hidrólisis, pirólisis, gasificación, entre otros. Existen variantes como la termoquímica.

Es así que los biocombustibles, se definen como recursos energéticos procesados por el humano obtenidos a partir de la biomasa proveniente de materia orgánica de actividades de índole agrícola, pecuario, silvícola, acuicultura, algacultura, de residuos de la pesca, domésticos, comerciales, industriales, de microorganismos y de enzimas, así como sus derivados producidos por procesos tecnológicos sustentables (SAGARPA, 2011; Álvarez, 2009). Estos a su vez, pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos, y su principal finalidad es liberar la energía contenida en sus componentes mediante su quema o combustión (Álvarez, 2009).

Los biocombustibles se clasifican de acuerdo al insumo o materia prima utilizada para su obtención y a la variedad de combustible obtenido según la tecnología empleada para producirlo (Álvarez, 2009). No obstante, ambas clasificaciones se complementan, debido a que una sirve para especificar el tipo de biomasa empleada, y la otra da a conocer el proceso de transformación utilizado y las características del producto deseado.

Respecto a la primera clasificación, esta se hace por generaciones, las cuales se enlistan a continuación.

a) Primera generación

Es la materia prima procedente del sector agrícola y está conformada por las partes comestibles de las plantas, que destacan por tener un alto contenido de almidón, azúcares y/o aceites. Entre los cultivos alimentarios utilizados se encuentra el maíz, el trigo, la caña de azúcar y la canola; que, a su vez, se pueden dividir en función de sus productos: almidón (maíz, trigo, cebada, sorgo), azúcar (caña de azúcar, remolacha azucarera) y aceite (canola, palma, soja, maíz). También se pueden usar como insumos: grasas de animales, grasas y aceites de desechos procedente de la cocción y elaboración de alimentos y, desperdicios sólidos orgánicos (Álvarez, 2009; Sanna, 2013).

Su ventaja principal es el hecho que se cosechan en grandes cantidades como alimento y son de fácil procesamiento, lo cual los ha hecho presentes a nivel comercial; sin embargo, afectan constantemente los precios de los alimentos y se consideran no sostenibles, ya que sufren la amenaza de agotamiento al ocupar tierras destinadas al cultivo de alimentos para humanos (Xu et al., 2014; SAGARPA, 2011; Álvarez, 2009).

b) Segunda generación

Comprenden aquellos insumos que pueden convertirse en celulosa, entre estos se encuentran los desechos de cultivos alimenticios como el rastrojo de maíz, la paja de trigo, la cascarilla de arroz, el bagazo de caña e incluso el aserrín. También se toman en cuenta los cultivos energéticos de alto contenido lignocelulósico como: miscanthus, sauce, jatrofa o eucalipto, pues llegan a ser más versátiles al cultivarse y abarcan una gama mucho más amplia de suelos, además de presentar tasas de

crecimiento más rápidas y alta tolerancia a las tensiones ambientales (Sanna, 2013; Álvarez, 2009; SAGARPA, 2011).

La ventaja principal de esta generación de biocombustibles es la nula desviación de comestibles de procedencia agrícola hacia el sector energético; aunque como desventajas, existe una disputa por tierras de cultivo y se obtiene poca disminución en cuanto a emisiones de gases de efecto invernadero durante el procesamiento de los insumos, respecto a los de primera generación (Álvarez, 2009).

c) Tercera generación

Representada por algas y microalgas que viven en ambientes acuáticos y utilizan energía solar, agua y CO₂ para producir biomasa como las plantas terrestres, aunque en los mejores casos presentan eficiencias 30 veces mayores con respecto a estas en términos de masa producida por superficie. Entre sus principales ventajas se encuentran la nula competencia con los cultivos alimenticios, su capacidad de ser cultivadas en tierras degradadas, sitios industriales abandonados o aguas residuales, no requerir herbicidas ni pesticidas, y pueden producir de ellas una amplia gama de productos como: metano, proteínas para alimentos, farmacéuticos, entre otros (Sanna, 2013; SARGARPA, 2011; Xu et al., 2014).

No obstante, a pesar de sus ventajas, los procesos de conversión investigados hasta ahora son más caros en comparación con otros recursos biomásicos; sin embargo, se plantea que para el año 2050, los biocombustibles de segunda y tercera generación representarán cerca del 75 % de la materia prima para la producción de biocombustibles (Sanna, 2013).

d) Cuarta generación

Aunque actualmente esta generación de biocombustibles se encuentra en fase teórica, engloba a aquellos producidos a partir de bacterias genéticamente modificadas, las cuales emplean CO₂ o alguna otra fuente de carbono para la obtención de los biocombustibles. A diferencia de las generaciones anteriores, en las que también se pueden emplear bacterias y organismos genéticamente modificados como insumo o para realizar alguna parte de los procesos, en esta generación la misma célula es la que efectúa la totalidad del proceso de producción de los biocombustibles, a partir del CO₂ y energía solar fijada por la fotosíntesis (Álvarez, 2009).

Como se mencionó previo al desglose de la primera clasificación, los biocombustibles también pueden ser catalogados según su tipo, el cual es dependiente de la tecnología o proceso utilizado para su transformación, ya que se puede obtener el mismo biocombustible con materia prima de diversas generaciones. Por lo tanto, se muestran a continuación los principales tipos de biocombustibles, tomando como referencia la segunda categorización.

a) Bioetanol

El bioetanol es un alcohol caracterizado como un líquido incoloro, de olor ardiente, fácilmente inflamable, de llama azulada, muy higroscópico. El cual es utilizado anhidro o hidratado, siendo anhidro poseedor de menos de un 0.1 % de agua en su composición, por lo cual es más adecuado para la mezcla carburante con la gasolina (Lede, s/f; Machado, 2010).

Se obtiene a través de la fermentación, proceso por el cual los carbohidratos son transformados en azúcares simples, que a su vez se transforman en alcohol y gas carbónico por la acción de microorganismos. No obstante, para conseguir bioetanol, se debe realizar una destilación con el fin de separarlo del caldo de fermentación para ser purificado. Este método de transformación se realiza principalmente a partir de biomasa rica en azúcares (caña de azúcar, betabel o sorgo dulce) o rica en almidón (maíz o yuca), aunque en algunos casos se mezcla también con otros cereales, y se llega a emplear levaduras del género *Saccharomyces* (Lede, s/f; Machado, 2010; SAGARPA, 2011).

Aunque el bioetanol sea considerado como biocombustible, no puede ser empleado de manera pura en los vehículos, porque es agresivo para sus partes plásticas, a menos que el vehículo en cuestión haya sido diseñado para funcionar con bioetanol. La práctica común es mezclarlo con gasolina en porcentajes que van del 5 % al 20 %; sin embargo, en países como Brasil es común utilizarlo de manera pura (E100) como combustible (SAGARPA, 2011).

b) Biodiésel

El biodiésel es un derivado de ácidos grasos de cadena larga, obtenidos de plantas oleaginosas (cártamo, girasol, higuera, jatrofa o palma de aceite), además de grasa animal o aceites alimenticios usados. El proceso de obtención actualmente usado a nivel mundial, se basa en la transesterificación catalítica principalmente por

la ruta metílica, en donde se emplea alcohol metílico o metanol como medio solvente, y algún tipo de catalizador especialmente hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH) (Lede, s/f; Machado, 2010; SAGARPA, 2011).

Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales son triglicéridos, es decir, compuestos que tienen tres cadenas de ácidos grasos unidas a un alcohol, el glicerol. Por lo que al someterse el aceite vegetal a la transesterificación, se hace reaccionar una molécula de triglicérido con tres moléculas de metanol o etanol, para obtener así, tres moléculas de ésteres y una de glicerol; aunque cabe señalar que el glicerol desplazado, se puede recupera como un subproducto de la reacción (Lede, s/f). Además, gracias a que es una reacción reversible, es posible emplear un exceso de alcohol que puede ser recuperado al final, con el fin de inducir la máxima producción de biodiésel, (Machado, 2010).

c) Biogás

El biogás es una mezcla gaseosa usada para generar calor o energía eléctrica, obtenida de la descomposición anaeróbica en presencia de bacterias de desechos urbanos, residuos animales o lodos provenientes de estaciones de tratamiento de diversos efluentes. Está conformado principalmente de metano (55 - 70 %), dióxido de carbono (30 - 45 %) y diversas impurezas; no obstante, los porcentajes de composición se definen de acuerdo a la materia prima usada y el funcionamiento del proceso. Cuando el biogás tiene un porcentaje de metano superior a 45 %, este se considera inflamable (Machado, 2010; FAO, 2011).

Debido a la existencia de un gran volumen de residuos provenientes de las actividades agrícolas y pecuarias, así como de aquellos producidos por mataderos, destilerías, fábricas de lácteos, tratamientos de alcantarillados domésticos y entierros sanitarios; la conversión energética del biogás a electricidad puede representar una solución importante a la problemática relacionada con los desechos y residuos, y por consiguiente, un logro ambiental (Machado, 2010).

d) Bio-aceite

Es una mezcla líquida condensada con diversos compuestos y varios grupos químicos funcionales (Cobo, 2012; Urien, 2013), normalmente de color oscuro y de alta viscosidad (Saber et al., 2016; Kader et al., 2015). Comúnmente, está constituido en mayor proporción por compuestos alifáticos lineales y ramificados

como alcanos, alquenos, además de compuestos aromáticos y fenólicos, alcoholes, ésteres, ácidos orgánicos, nitrilos, azúcares, furanos y heterociclos de nitrógeno como indoles y piridinas (Yuan et al., 2011; B. Zhang et al., 2015; Vardon et al., 2011); sin embargo, su composición es variante, debido a la dependencia que presenta con respecto a la materia prima empleada, el método de craqueo y las técnicas de recuperación (Vardon et al., 2011).

Para poder transformar la biomasa en bio-aceite, es necesario emplear algún método de craqueo, los cuales cumplen con la función de romper los compuestos químicos de mayor tamaño, en este caso proveniente de la biomasa, para su posterior reestructuración en otros de menor dimensión, como los mencionados con anterioridad (Linstromberg, 1979; Primo, 1996; Oxford University Press, 1999). Estos métodos pueden llevarse a cabo mediante la aplicación de calor únicamente, como en el caso del craqueo térmico, o empleando a la par un catalizador con el fin de disminuir la temperatura de operación y mejorar los productos obtenidos, como ocurre en el craqueo catalítico (Oxford University Press, 1999). De estos métodos, las tecnologías más utilizadas para la obtención de bio-aceites son la pirólisis y la licuefacción.

La pirólisis es el método de descomposición termoquímica de sustancias orgánicas a temperaturas medias/altas de entre 350 y 700 °C, en una atmósfera libre de oxígeno. Para este proceso se sugiere el uso de materia prima seca; por lo que se debe contemplar que la biomasa naturalmente húmeda, como las microalgas, deben pasar por un proceso de secado que aumentará el consumo de energía total del proceso (Sanna, 2013; Saber et al., 2016).

Mientras la licuefacción, es el proceso usado para la extracción de compuestos de biomasa utilizando algún disolvente a alta presión (2 – 20 MPa), temperaturas suaves (200 – 400 °C) y con o sin catalizadores. Presenta la ventaja de adecuarse mejor a biomasa acuática, debido a que no requiere etapas de deshidratación y secado de la materia prima. No obstante, el mayor inconveniente que presenta es que los costos de capital y de operación ascienden entre 15 a 20 % al trabajar a altas presiones, y que por lo tanto, repercuten en la obtención de menores eficiencias (Sanna, 2013; Saber et al., 2016).

En la actualidad, los bio-aceites sin ningún tipo de tratamiento son incapaces de ser usados como combustible para transporte, debido a sus cualidades indeseables

entre las que se incluyen: alto contenido de heteroátomos (principalmente en forma de compuestos oxigenados y nitrogenados), menor densidad energética que los combustibles derivados de petróleo, escasa estabilidad térmica y química, elevada acidez y alta viscosidad. (X. Zhang et al., 2015; Xu et al., 2014; Vardon et al., 2011; B. Zhang et al., 2015; Y. Chen et al., 2015). Motivo por el cual, las investigaciones se han enfocado en la mejora continua de las propiedades de los bio-aceites, para que sirvan como sustituto del crudo de petróleo.

Ya que el presente trabajo se centra en la generación de bio-aceite con materia prima de tercera generación, es decir, específicamente con microalgas; los siguientes apartados se enfocan en detallar este tipo de biomasa y los procesos necesarios para la obtención de bio-aceites.

Microalgas

Las microalgas son un conjunto heterogéneo de microorganismos fotosintéticos unicelulares procariontes y eucariontes, que se encuentran presentes en diversos hábitats como aguas marinas, dulces, salobres, residuales o en el suelo; bajo un amplio rango de temperaturas, pH y disponibilidad de nutrientes. Su mecanismo fotosintético es similar al de las plantas terrestres, solo que al estar sumergidas en un ambiente acuoso tienen mayor acceso al agua, CO₂ y otros nutrientes; por lo que generalmente, son más eficientes en la conversión de energía solar en biomasa (Wellinger, 2009; Carlsson et al., 2007; Garibay et al., 2009).

Se han identificado alrededor de 30,000 especies, aunque se estima la existencia de más de 50,000 especies (Morales et al., 2011); las cuales se sabe son responsables de aproximadamente 50 % de la producción de oxígeno, y también, la fijación de alrededor del 50 % de carbono en el planeta (Garibay et al., 2009). Un dato relevante es que, a diferencia de la biomasa terrestre que principalmente está constituida por celulosa, hemicelulosa y lignina; las microalgas se componen por carbohidratos, proteínas y lípidos (Du et al., 2012).

Los criterios usados para clasificar a las microalgas se basan en parámetros específicos como pigmentación, ciclo vital y estructura celular (Morales et al., 2011). En la Tabla 4, se muestran las clases de microalgas con mayor relevancia en cuanto a investigación y aplicación a nivel mundial.

Muchas especies de microalgas son capaces de cambiar de crecimiento fototrófico a heterotrófico, por lo que al convertirse en heterotróficas ya no solo necesitan de la luz solar y CO₂, sino que dependen de glucosa u otras fuentes utilizables de carbono para el metabolismo del mismo carbono y de energía. Algunas tienen la capacidad de crecer mixotróficamente, es decir, pueden utilizar ambas formas de crecimiento (Carlsson et al., 2007).

Tabla 4. Clases más importantes de microalgas (Morales et al., 2011; Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009; Carlsson et al., 2007).

| Clase | Descripción |
|---|---|
| Chlorophyceae (algas verdes) | Conformada por una gran cantidad de especies, en particular que proliferan en aguas dulces. Existen como células individuales o colonias. Su principal reserva de carbono es el almidón; sin embargo, pueden almacenar lípidos bajo determinadas condiciones y producción de aceites. |
| Bacillariophyceae (diatomeas) | Representan el grupo más grande de productoras de biomasa en la Tierra, siendo abundantes en aguas oceánicas, aunque también se pueden encontrar en aguas dulces y residuales. Se caracterizan por contener silicio en sus paredes celulares. Almacenan carbono como aceites o como crisolaminarina (polisacárido compuesto por unidades de glucosa). |
| Chrysophyceae (algas doradas) | Se distinguen por los sistemas complejos de pigmentación que presentan y que son principalmente de agua dulce. Sus reservas de carbono se encuentran en los lípidos y carbohidratos. En términos de composición bioquímica y contenido de pigmentos, son similares a las diatomeas. |
| Cianobacterias | Son microorganismos procariontes cuya estructura y organización son similares a las de las bacterias. Desempeñan un papel relevante en la fijación del nitrógeno atmosférico. |
| Otras | Cyanophyceae (algas verde-azules), Xanthophyceae (algas verde-amarillas), Rhodophyceae (algas rojas), Phaeophyceae (algas cafés), Dinophyceae (dinoflageladas), Prasinophyceae y Eustigmatophyceae (plancton). |

Las microalgas aparte de servir para la producción de biocombustibles de tercera generación, son usadas como alimento vivo para la producción de moluscos, crustáceos y algunas especies de peces, además de la generación de suplementos alimenticios como: el β-caroteno, la astaxantina, los ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) tales como DHA y EPA, polisacáridos como el β-glucano y de cosméticos

(Carlsson et al., 2007). No obstante, para obtener alguno de los productos anteriormente señalados o algún tipo de biocombustible, es necesario que la producción de microalgas cumpla con las características esperadas para cada fin establecido, por ello la selección idónea de la especie o especies y un apropiado sistema de cultivo respecto a la elección tomada es elemental.

Cultivo y selección de especies

Principalmente para el cultivo microalgal, se pueden explotar dos tipos de sistemas: los estanques abiertos y los fotobiorreactores cerrados, en los cuales se busca que las microalgas crezcan rápidamente y tengan el potencial de generar la mayor cantidad de biomasa en un tiempo relativamente corto (Carlsson et al., 2007; Tran et al., 2010).

Los sistemas de estanques abiertos o *raceway ponds*, presentados en la Figura 8, son estructuras artificiales de 15 a 30 cm de profundidad, donde se cultivan una o más cepas. Los nutrientes son proporcionados por medio de agua de escorrentías de las áreas aledañas o por la canalización de agua residual proveniente de plantas de tratamiento. Toda el agua al interior del estanque, se mantiene en constante movimiento gracias a la estructura del mismo y al uso de ruedas con paletas o estructuras giratorias (Carlsson et al., 2007; Wellinger, 2009; Garibay et al., 2009).



Figura 8. Esquema y fotografía de un sistema de estanque abierto (Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009).

Por otro lado, los fotobiorreactores cerrados son tanques aislados o tubos verticales u horizontales conectados entre sí (Figura 9), donde también se pueden cultivar una o varias especies de microalgas. Los materiales de construcción son normalmente transparentes y de relación superficie/volumen elevados, para que la

penetración y distribución de la luz sea la óptima, evitando así problemas de fotoinhibición por parte de las microalgas. El agua, los nutrientes y el CO_2 necesarios son suministrados de manera controlada, mientras que el oxígeno producido por la fotosíntesis, debe ser removido para evitar procesos inversos. Para que el sistema cerrado funcione correctamente, en su diseño es necesario considerar factores como: la incidencia y distribución de luz, la proporción CO_2/O_2 , la temperatura, los nutrientes, la salinidad, el pH, entre otros (Wellinger, 2009; Carlsson et al., 2007; Garibay et al., 2009).

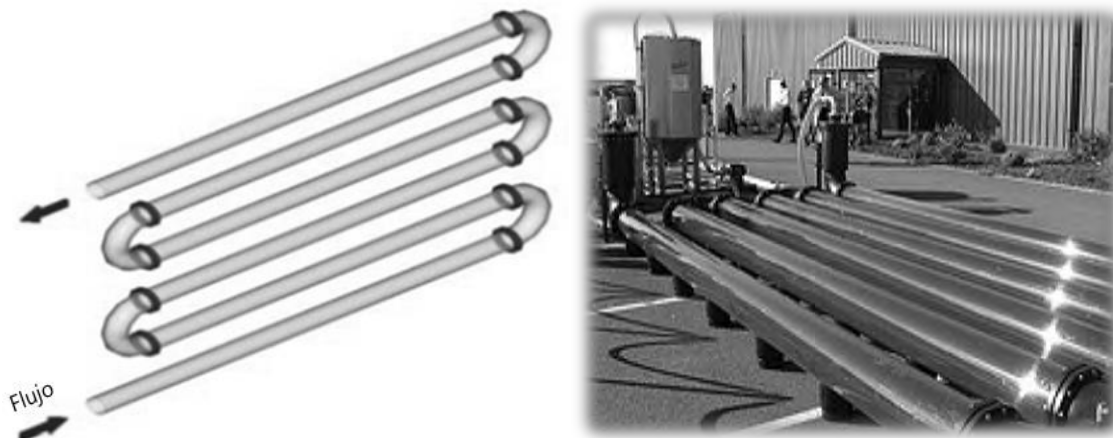


Figura 9. Esquema y fotografía de un sistema de fotobiorreactor tubular cerrado (Garibay et al., 2009; Wellinger, 2009).

Cada sistema de cultivo tiene sus ventajas y desventajas, por ejemplo, en el caso de los estanques abiertos es necesaria una gran superficie expuesta, se tiene menor control sobre la temperatura, existen pérdidas de CO_2 y agua, y se presenta un alto riesgo de contaminación con otras especies. Esto lleva a la variabilidad de la calidad y la concentración de la biomasa; aunque los costos operacionales son bajos, y no existen problemas respecto a la limpieza por la superficie que se ocupa (Carlsson et al., 2007).

Por su parte, los fotobiorreactores, presentan altos costos operacionales y un capital inicial más alto que los estanque abiertos, debido a que necesita ser instrumentado todo el sistema; pero esto repercute de forma benéfica en la calidad y concentración de la biomasa obtenida y en el control de las condiciones de trabajo (Carlsson et al., 2007).

A pesar de todo, los sistemas empleados con mayor frecuencia en la producción de biomasa microalgal son los de tipo abierto, que aún con sus desventajas, formas y

tamaños diversos, destacan por asemejar más al entorno natural de las microalgas (Garibay et al., 2009); por tal motivo, ocupar conscientemente microalgas silvestres que se reproducen de forma natural en lagos, lagunas, estanques o regiones marinas específicas, puede ser una opción prometedora para la generación de biocombustibles.

Es importante mencionar que contar con un sistema de cultivo eficiente es relevante; pero para lograr tener un cultivo económicamente viable es crucial entender y seleccionar la o las especies de microalgas correctas, para obtener así, el mayor rendimiento posible de las misma, sin importar el tamaño de la instalación o su localización geográfica (Morales et al., 2011).

La selección de especies de microalgas para la obtención de biocombustibles se ha centrado en las cepas oleaginosas o de alto contenido lipídico, puesto que estas variedades son ideales para la producción de biodiésel. En el caso de las algas fototróficas, el contenido de lípidos se encuentra entre 20 y 50 % del peso seco; mientras que las heterotróficas pueden llegar un contenido lipídico de hasta 75 % en peso seco (Morales et al., 2011). En la Tabla 5 se mencionan varias especies de microalgas estudiadas y su respectivo porcentaje de contenido lipídico.

Aunque ya se mencionó que, las cepas oleaginosas son las requeridas y cultivadas comúnmente para la elaboración de biocombustibles; en el caso de la producción de bio-aceites, el contenido lipídico de las microalgas cobra menor significado en la toma de decisiones, puesto que se ha comprobado durante el uso de técnicas de craqueo, que se pueden aprovechar todos los componentes de la biomasa microalgal (lípidos, carbohidratos y proteínas), con el fin de convertirlos casi por completo en bio-aceite, fracciones de residuos sólidos y gas. (Li et al., 2014; He et al., 2016).

Si bien, las investigaciones han identificado que la tendencia generalmente en cuanto a conversión de biomasa es más eficiente con los lípidos, posteriormente con las proteínas y al final con los carbohidratos; los procesos de craqueo resultan ser métodos prometedores para el aprovechamiento de los tres compuestos, haciendo posible abarcar un mayor número de especies microalgales que no han sido utilizadas por su menor contenido de lipídico (Vardon et al., 2011), en especial aquellas cultivadas en ambientes naturales, que contienen bajo contenido de lípidos y alto contenido de proteínas (Li et al., 2014).

Tabla 5. Contenido lipídico de diferentes especies de microalgas (Morales et al., 2011).

| Microalga | % contenido lipídico (g lípidos/g peso seco) | Microalga | % contenido lipídico (g lípidos/g peso seco) |
|---------------------------------|--|----------------------------------|--|
| <i>Ankistrodesmus sp.</i> | 24 - 31 | <i>Isochrysis sp.</i> | 7.1 - 33 |
| <i>Botryococcus braunii</i> | 25 - 75 | <i>Monodus subterraneus</i> | 39.3 |
| <i>Chaetoceros muelleri</i> | 33.6 | <i>Monallanthus salina</i> | 20 - 22 |
| <i>Chaetoceros calcitrans</i> | 14.6 - 16.4/39.8 | <i>Nannochloris sp.</i> | 20 - 56 |
| <i>Chlorella emersonii</i> | 25 - 63 | <i>Nannochloropsis oculata</i> | 22.7 - 29.7 |
| <i>Chlorella sp.</i> | 10 - 48 | <i>Nannochloropsis sp.</i> | 12 - 53 |
| <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | 2 | <i>Neochloris oleabundans</i> | 29 - 65 |
| <i>Chlorella vulgaris</i> | 40 - 56.6 | <i>Nitzschia sp.</i> | 16 - 47 |
| <i>Chlorella emersonii</i> | 63 | <i>Nitzschia laevis</i> | 69.1 |
| <i>Chlorella protothecoides</i> | 23 | <i>Pavlova salina</i> | 30.9 |
| <i>Chlorella sorokiniana</i> | 22 | <i>Pavlova lutheri</i> | 35.5 |
| <i>Chlorella minutissima</i> | 57 | <i>Parietochloris insisa</i> | 62 |
| <i>Chlorococcum sp.</i> | 19.3 | <i>Phaeodactylum tricornutum</i> | 18 - 57 |
| <i>Cryptocodinium cohnii</i> | 20 - 51.1 | <i>Porphyridium cruentum</i> | 9 - 18.8/60.7 |
| <i>Dunaliella salina</i> | 6 - 25 | <i>Scenedesmus sp.</i> | 19.6 - 21.1 |
| <i>Dunaliella primolecta</i> | 23.1 | <i>Skeletonema sp.</i> | 13.3 - 31.8 |
| <i>Dunaliella tertiolecta</i> | 16.7 - 71 | <i>Skeletonema costatum</i> | 13.5 - 51.3 |
| <i>Dunaliella sp.</i> | 17.5 - 67 | <i>Spirulina platensis</i> | 4 - 16.1 |
| <i>Ellipsoidion sp.</i> | 27.4 | <i>Spirulina maxima</i> | 4 - 9 |
| <i>Euglena gracilis</i> | 14 - 20 | <i>Thalassiosira pseudomona</i> | 20.6 |
| <i>Haematococcus pluvialis</i> | 25 | <i>Tetraselmis suecica</i> | 8.5 - 23 |

En el presente trabajo se utilizaron diversas cepas microalgales, que fueron extraídas directamente del lago Nabor Carrillo. Este embalse artificial de agua residual tratada, que se ubica al noreste de la Ciudad de México dentro de la zona federal del antiguo vaso de Texcoco, al sur del camino Peñón - Texcoco en el Estado de México (Maya & Jiménez, 2000); su capacidad es de 36 millones de metros cúbicos de agua, que abarcan en una superficie rectangular redondeada de

920 hectáreas y 2.3 metros profundidad (Muciño, 2001), tal y como se presenta en la Figura 10.



Figura 10. Ubicación geográfica y estructura del lago Nabor Carrillo (Google Maps, 2017).

Este embalse fue creado, junto con otros, debido a los problemas ocasionados en la Ciudad de México por el deterioro del antiguo lago de Texcoco, durante la década de los sesentas. El Nabor Carrillo es el de mayor capacidad; cumpliendo con la función de ser el receptor final de las aguas tratadas y escorrentías pluviales (Castillo, 1997; Muciño, 2001). Por lo que, además funge como termoregulador y reservorio de la biodiversidad, principalmente de aves acuáticas y peces (Castillo, 1997; Maya & Jiménez, 2000).

La investigación en la tesis de María Teresa Valeriano González para optar por el grado de maestra en ingeniería por parte del Instituto de Ingeniería de la UNAM a finales del 2013, se centró en la identificación y cuantificación de las especies de microalgas presentes en el Nabor Carrillo. En su estudio, muestreó durante la época cálida (Marzo – Junio) y fría (Octubre – Enero) dos sitios pertenecientes a la zona debido a sus altos índices de coloración verde, referente al contenido microlagal, dichos sitios fueron: el embarcadero del lago Nabor Carrillo ($19^{\circ} 28' 36''$ N, $98^{\circ} 58' 15''$ O) y la laguna facultativa de la planta de tratamiento ubicada a un costado del lago ($19^{\circ} 27' 00''$ N, $98^{\circ} 59' 24''$ O). De las muestras obtuvo el conteo promedio de microalgas de ambos lugares en las dos épocas. Los valores numéricos se muestran en la Tabla 6, los cuales fueron determinantes para la

selección del agua del lago Nabor Carrillo como la adecuada para el análisis de especies, a causa de su mayor contenido microalgal.

Tabla 6. Conteo promedio de microalgas del lago Nabor Carrillo y de la laguna facultativa (Valeriano, 2013).

| | Lago Nabor Carrillo #microalgas / ml | Laguna facultativa #microalgas / ml |
|---------------------|--|---|
| Época cálida | 2.62 x 10 ⁷ | 3.2 x 10 ⁵ |
| Época fría | 6.08 x 10 ⁶ | 1.07 x 10 ⁴ |

En el agua del lago, identificó 19 géneros de microalgas expuestas en la Figura 11, siendo las más abundantes para ambas épocas *Oscillatoria sp*, *Arthrospira sp* y *Spirullina sp*; mientras que, en menor concentración encontró *Actinastrum lagerheim*, *Anabaena sp*, *Anacystis sp*, *Chlorella sp*, *Chlorofita*, *Chlamydomona sp*, *Coelastrum nageli*, *Cyclotella sp*, *Desmodesmus sp*, *Diatomea sp*, *Euglena sp*, *Merisopedia sp*, *Microsystis sp*, *Pediastrum sp*, *Phacus sp* y *Scenedesmus sp*.

De los géneros de microalgas identificadas en el lago, *Chlorella sp*, *Euglena sp* y *Scenedesmus sp*, son las únicas dentro de las más comúnmente estudiadas (ver Tabla 5). Ese conjunto de microalgas es más conocido por tener un contenido lipídico mayor, y por obvias razones, haber sido estudiadas más a fondo. A pesar de ello, como ya se indicó en párrafos superiores, el contenido de lípidos es importante para la producción de bio-aceites, más no, el factor primordial para la selección de especies; ya que con la reacción de craqueo se aprovechan todos los compuestos de la biomasa microalgal.

Complementando el trabajo realizado por Valeriano (2013), James Hockaday de *Newcastle University* logro obtener la concentración específica de lípidos, proteínas y carbohidratos de la biomasa recolectada en Nabor Carrillo; esto durante la temporada de verano 2016 cuando realizó su estancia de investigación con el grupo de trabajo de la Dra. Orta Ledesma en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. En su trabajo, menciona que la concentración de la biomasa proveniente del lago Nabor Carrillo una vez seca fue en promedio de 30.93 g/l, de donde el porcentaje de contenido proteínico fue de 37.61 ± 0.02 %, el de carbohidratos de 11.04 ± 0.01 %, y el 14.33 ± 0.03 % equivalió al contenido lipídico. En consecuencia, la suma total de los porcentajes fue igual a 62.98 %. Además, especuló que el 37.02 % restante pudo corresponder a cenizas

(materia inorgánica) en la biomasa, en su mayoría arena del agua residual. A pesar de no haber realizado pruebas experimentales para corroborarlo, podría sustentarse la suposición, ya que el contenido de cenizas en biomasa producida de aguas residuales varía entre 30 - 50 % del contenido total de la misma (Aguiar et al., 2018).

De los valores porcentuales antes citados, las proteínas y lípidos se encuentran dentro de los intervalos reportados por García-Cuadra et al. (2012). En su trabajo, gracias al análisis que realiza de los artículos de 2000 y 2001 de Reboloso-Fuentes et al., llega a la conclusión que los componentes principales de la biomasa microalgal normalmente son proteínas (30 – 60 %), carbohidratos (20 – 30 %), lípidos (10 – 30 %) y cenizas (5 – 10 %). No obstante, como también lo menciona el autor, estos porcentajes varían en función de la especie y condiciones de cultivo; tal y como se logra observar en nuestro caso, al tratarse de varias especies silvestres que crecieron en agua residual.

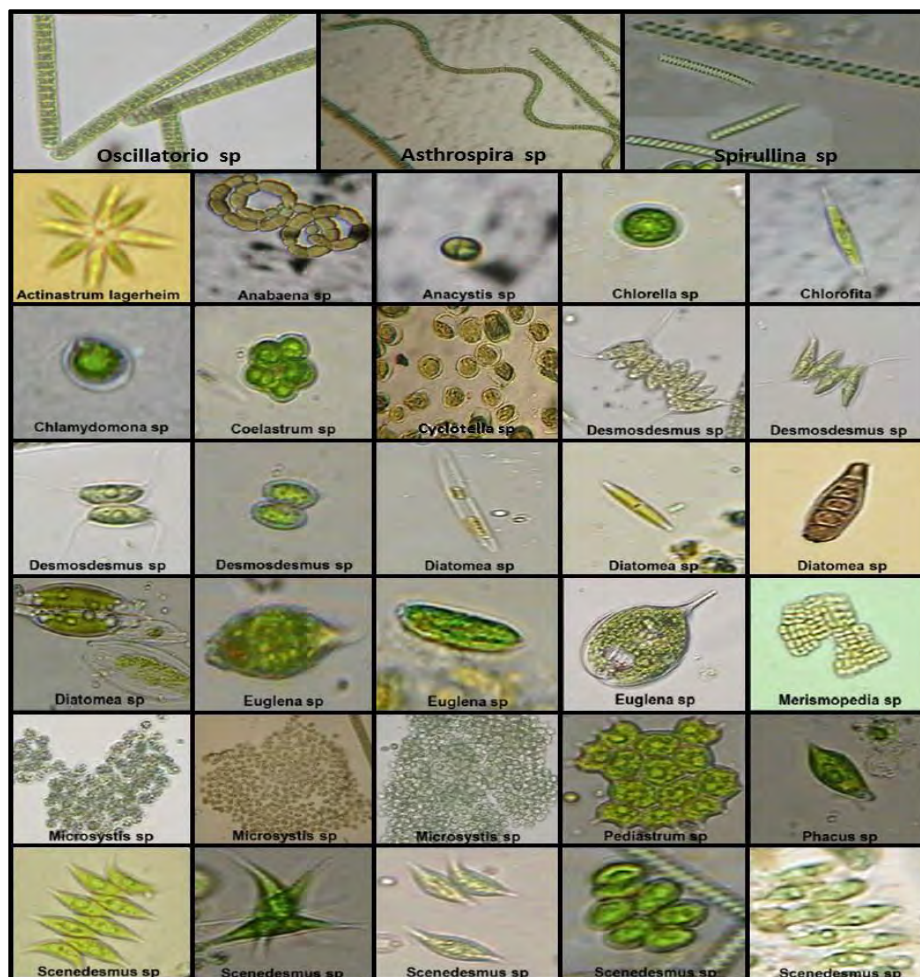


Figura 11. Géneros de microalgas encontradas en las muestras del agua del lago Nabor Carrillo (Valeriano, 2013).

Técnicas de cosecha y secado de biomasa microalgal

Posterior al cultivo de microalgas, se prosigue con las etapas de cosecha y secado, tal y como se muestra en la Figura 12, los cuales completan un proceso sistemático para conseguir biomasa calificada que pueda ser transformada en diversos productos finales. Estos procesos tienen por objetivo la separación de las microalgas del medio acuoso en el que se encuentran, tratando a su vez de remover el mayor porcentaje de humedad posible hasta alcanzar las características deseadas de la biomasa microalgal, logrando con esto, mantener la biomasa en un estado estable y almacenable lista para su procesamiento final (C. Chen et al., 2015; Carlsson et al., 2007).

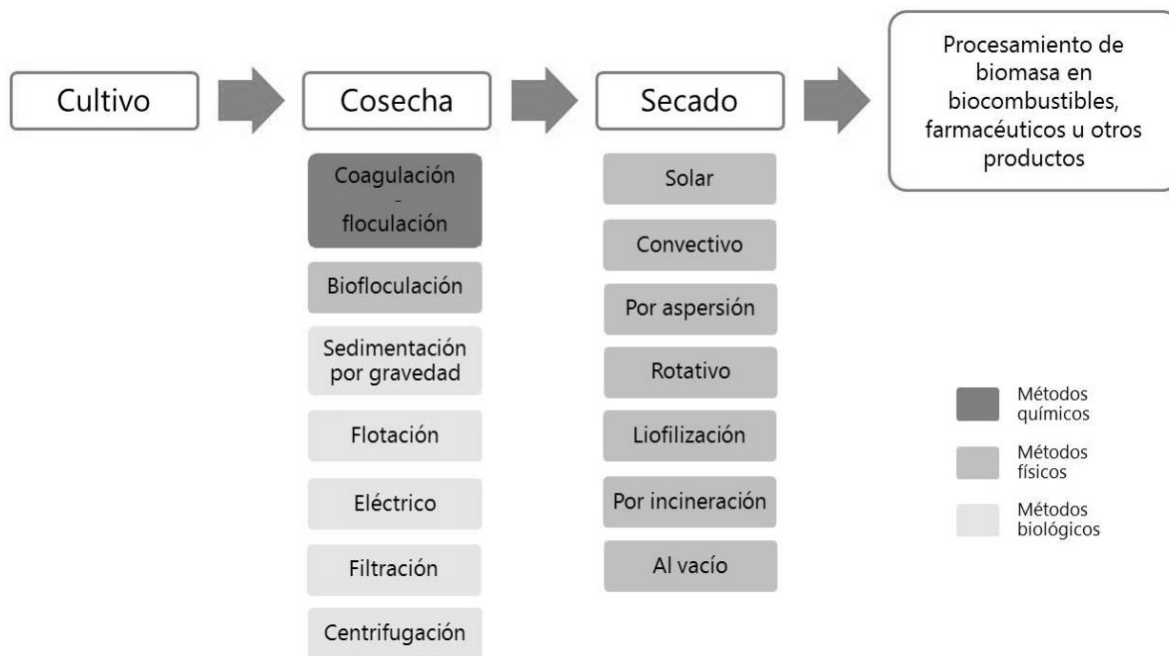


Figura 12. Diagrama de las técnicas de cosecha y secado de microalgas (Barros et al., 2015; C. Chen et al., 2015; Show et al., 2015).

En cuanto a la selección del método de cosecha, es fundamental tomar en cuenta factores como la especie o especies a recolectar, la baja concentración de biomasa en el medio acuoso de alrededor de 0.5 g/l o menos, el pequeño tamaño de las células menor que 30 μm , la flotabilidad casi neutra de las células debido a la densidad de estas (1.08 - 1.13 g/ml), la carga negativa de la superficie de las células, y comúnmente, las condiciones de cultivo; todo esto con el fin de reducir los costos en cuanto al consumo de energía. Las tecnologías de cosecha más usadas para microalgas son la floculación, la sedimentación, la flotación, la filtración y la centrifugación (Carlsson et al., 2007; Garibay et al., 2009; C. Chen et al., 2015).

Mientras los procesos de secado, a diferencia de las técnicas de cosecha, que dependen de la etapa anterior, son dependientes de los requerimientos del producto final y la escala de producción. Cabe destacar que las técnicas de secado más viables deben ser diseñadas para erradicar el posible deterioro de la delicada calidad de las algas y microalgas resultante del proceso de deshidratación. Usualmente son utilizados el secado solar, el convectivo, el rotativo y por aspersión (Show et al., 2015). Estas etapas influyen notablemente en los costos de producción de los biocombustibles líquidos, consecuencia más que nada del alto consumo energético necesario para la separación y eliminación del agua. A pesar de ello, en cuestión ambiental se calcula que para producir 1 kg de biomasa microalgal seca se consume alrededor de 1.83 kg de CO₂ (Bhola et al., 2014; C. Chen et al., 2015).

En nuestro caso, las microalgas empleadas fueron cosechadas mediante centrifugación y secadas por aspersión; por lo que antes de continuar explicando los pasos realizados para la obtención del polvo de biomasa seca, se describirán brevemente los métodos de cosecha y secado utilizados en la biomasa.

a) Cosecha por centrifugación

Este método utiliza la fuerza centrífuga para la separación de las microalgas de la suspensión. La eficiencia de la cosecha depende de las características de sedimentación de las microalgas, del tiempo de retención de la suspensión en la centrífuga que es controlada por el caudal, y de la profundidad de sedimentación. Los tipos más comunes de centrífugas incluyen la pila de discos, el decantador o también conocido como centrífuga de tazón sólido, y los hidrociclones.

La centrifugación es el método de recolección más rápido, pero también el más caro debido a su alto consumo de energía, lo que limita su aplicación solamente a productos de alto valor, como ácidos grasos altamente insaturados, productos farmacéuticos y otros productos; por lo que comúnmente, no es ocupada para productos de bajo valor como los biocombustibles. Aunque las centrífugas son capaces de cosechar la gran mayoría de las microalgas, existen evidencias de que la exposición de células microalgales a fuerzas centrífugas y esfuerzos cortantes elevados, da lugar a daños en su estructura celular (Barros et al., 2015; C. Chen et al., 2015).

b) Secado por aspersión

Es el método preferido para secar productos de microalgas de alto valor, que normalmente produce un polvo verde oscuro de microalgas secas. Este método conlleva la atomización del líquido, la mezcla de gas-gotas y el secado de gotas. Las gotas de agua atomizada se pulverizan normalmente hacia abajo de una torre vertical a través de la cual pasan gases calientes, siendo un proceso que se realiza en pocos segundos. Finalmente, el producto seco se colecta en el fondo de la torre.

El secado por aspersión se considera un método apropiado para la producción de algas y microalgas para el consumo humano. No obstante, a pesar de considerarse eficiente, podría romper células intactas en el proceso de atomización a alta presión, que repercute en la degradación no deseada de la calidad del producto. Aunado a esto, se estima que la desventaja predominante del secado por aspersión es el costo de operación (C. Chen et al., 2015; Show et al., 2015).

Nuestro consorcio de microalgas de Nabor Carrillo se centrifugó en dos ocasiones y se secó por aspersión solo una vez. En la primera ocasión, se centrifugaron muestras de 250 mL a 4000 rpm durante diez minutos con una centrifugadora Avanti J-26S XPI, Beckman Coulter, que se encuentra en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental (LIA) del Instituto de Ingeniería de la UNAM. El exceso de agua se separó y se vertió nuevamente en el resto de la mezcla sin centrifugar hasta tratar de obtener el mejor resultado. La biomasa concentrada se vació en botellas, en donde se dejó asentar la suspensión con el fin de poder eliminar más agua.

Las muestras concentradas se combinaron, y fueron preparadas para ser llevadas al Instituto de Biotecnología de la UNAM, localizado en Cuernavaca, Morelos. En aquellas instalaciones, se realizó la segunda centrifugación utilizando una centrifuga de alta capacidad Wetsfalia Separator AG 17031164 para concentrar aún más la mezcla de todas las muestras. Para culminar, la mezcla se secó por atomización con la ayuda de una secadora Bowen Engineering Division of Niro Atomizer Inc, modelo BE-1448, hasta producir el polvo de biomasa fino. Es de suma relevancia mencionar, que el consorcio de microalgas utilizado se buscó centrifugar y posteriormente secar, para evitar generar incertidumbres causadas por la acumulación de agua en la biomasa.

Craqueo y producción de bio-aceite

Esta etapa del trabajo se realizó en la UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. Para llegar a esta última parte del proceso, se debe tener en cuenta que la biomasa microalgal ya está lista para su transformación, por lo que se puede proceder con la etapa de craqueo y producción de bio-aceite. Esta tiene por objetivo romper todas las biomoléculas de la biomasa, es decir, los carbohidratos, lípidos y proteínas; a través del uso de ciertas condiciones experimentales, solventes y en ocasiones de catalizador, hasta obtener una fase orgánica líquida condensada o bio-aceites (Saber et al., 2016). No obstante, con las técnicas de craqueo, la materia prima no solo se convierte en una fase líquida, sino también en diferentes productos como residuos sólidos y gases de bajos pesos moleculares (Silva et al., 2016).

Los rendimientos y propiedades de los productos dependen esencialmente de los tipos de materias primas y de las condiciones de reacción. Por ejemplo, según datos de investigaciones, típicamente los bio-aceites se producen con un rendimiento de alrededor del 30 al 50 % usando microalgas y del 10 al 35 % empleando macroalgas (He et al., 2016). Por ello, varios trabajos experimentales se han centrado en el craqueo, no solamente de micro y macroalgas, sino de diversos tipos de biomasa con el fin de obtener el mejor bio-aceite en cuestión de rendimiento y composición. Por eso, en la Tabla 7 se hace un análisis y desglose de las investigaciones consideradas más representativas con respecto al presente trabajo.

El rango de temperaturas de reacción reportado en el conjunto de artículos se encuentra entre los 200 y 500 grados Celsius, debido a las limitaciones presentes por los dispositivos donde se lleva a cabo la experimentación. En este trabajo se tomó en cuenta dicho factor, y por consiguiente, se llegó a la determinación de fijar la temperatura máxima soportada por el reactor para todos los ensayos, que es de 350 °C. Fijar la máxima temperatura posible, es bastante relevante, ya que por ejemplo, Grilc et al. (2016) menciona que durante sus pruebas se percató que el aumento en la temperatura de reacción da como resultado rendimientos significativamente mayores de la fase oleosa, y disminuye el residuo sólido. Mientras que Zhao et al. (2015), reporta que el contenido de hidrocarburos incrementó con la temperatura de reacción, porque ayuda al rompimiento de moléculas largas en pequeñas.

Tabla 7. Investigaciones sobre craqueo catalítico de biomasa.

| AUTOR | CONDICIONES DE CRAQUEO | | | | BIOMASA | | SOLVENTE | | CATALIZADOR | | RENDIMIENTO (%) | |
|------------------------------|------------------------|---------------|-----------------------|--------------|---|--|-----------------------------------|----------|---|------------|-----------------|-------------|
| | Temperatura (°C) | Presión (psi) | Gas | Tiempo (min) | Tipo | Cantidad | Tipo | Cantidad | Tipo | Cantidad | Bio-aceite | Conversión |
| Doo-Wook et al., 2016 | 400 - 450 | 0 - 508 | Hidrógeno | 30 | Celulosa microcristalina (Avicel), Fibra del racimo de la fruta de palma de aceite (EFB) y residuo de petróleo (VR) | 5 g de VR ó 3 g de VR más 2 g de biomasa | Tetralina y decalina | 40 cc | Fe ₃ O ₄ | 0.75 g | 44 - 66.7 | 85 - 97 |
| Grilc et al., 2016 | 300 - 350 | 0 - 1160 | Hidrógeno y Nitrógeno | 30 - 90 | Aserrín de roble, abeto y haya | 20 g | Tetralina, fenol y glicerol | 80 g | NiMo/Al ₂ O ₃ , Pd/Al ₂ O ₃ y Zeolita Y | 10 wt% | 10.5 - 57.5 | 75 - 96 |
| Li & Savage, 2013 | 400 - 500 | 631 | Hidrógeno | 30 - 240 | Aceite de Nannochloropsis | 0.4 g | / | / | Zeolita HZSM-5 | 5 - 50 wt% | 39 - 75 | 80 - 97 |
| Li et al., 2014. | 200 - 500 | 0 | Nitrógeno | 180 | Aceite de cianobacteria | 3 g | / | / | Zeolita HZSM-5 | 1 g | 2 - 15 | 93 |
| Li et al., 2015a | 200 - 320 | 0 | Hidrógeno | 60 | Bagazo de caña con y sin pretratamiento | 30 g | Agua, tetralina y mezcla de ambos | 240 g | NaOH | 0 - 4 wt% | 9.5 - 46.5 | 66.7 - 98.9 |
| Li et al., 2015b | 220 - 330 | 218 - 1421 | Hidrógeno | 60 | Viruta de eucalipto con y sin pretratamiento | 30 g | Agua, tetralina y mezcla de ellos | 240 g | NaOH | 0 - 4 wt% | 8 - 57.3 | 34 - 97.3 |
| López et al., 2016 | 400 | 580 o 1160 | Hidrógeno | 240 | Aceite de Scenedesmus almeriensis y Nannochloropsis gaditana | 1 g | Agua destilada | 0.2 g | Pt/Al ₂ O ₃ y Zeolita HZSM-5 | 20 wt% | 42.3 - 63.9 | 66.4 - 86.9 |
| Saber et al., 2016 | 210 - 250 | 0 | Argón | 60 | Nannochloropsis sp | 10 g | Agua desionizada | 150 ml | Nano-Ni/SiO ₂ , Na ₂ CO ₃ y Zeolita HZSM-5 | 0.5 g | 13.5 - 30 | 58.5 - 71.4 |
| Sheng et al., 2017 | 280 | 14.5 | Nitrógeno | 60 | Nannochloropsis | 10 g | Agua ultra pura | 90 g | / | / | 39 | 96 |
| Wang et al., 2017 | 240 - 350 | 870 - 1160 | Nitrógeno | 30 | Nannochloropsis | 120 g | Agua | 480 g | Con varios metales de transición M/TiO ₂ (M=Fe, Co, Ni, Mo, and Mn) | 12 g | 29.1 - 42-4 | 75.9 - 85.1 |
| Xu et al., 2014 | 300 | 0 | Nitrógeno | 20 | Chlorella pyrenoidosa | 7 g | Agua desionizada | 700 ml | Zeolita HZSM-5 y Ce/HZSM-5 | 0.35 g | 35 - 50 | 57 - 96 |
| Yuan et al., 2011 | 300 - 380 | 0 | Aire | 20 | Espirulina | 15 g | Metanol, etanol y 1,4-dioxano | 200 ml | / | / | 42 - 57 | 67 - 81 |

Al igual que las temperaturas, los tiempos de craqueo de biomasa son diversos, ya que se han reportado desde 20 hasta 240 minutos. Este factor junto con la temperatura desempeñan uno de los roles más importantes, porque como menciona Zou et al. (2009) y Duan & Savage (2011) el efecto del tiempo y la temperatura incrementan hasta un cierto punto el rendimiento de la reacción, debido a que al principio la biomasa se descompone y degrada en pequeños compuestos, que posteriormente se pueden reordenar para formar sólidos cuando el tiempo se prolonga.

Bala & Chidambaram (2016) se dieron cuenta que la conversión de bio-aceite dentro de los rangos de hidrocarburos de gasolina y turbosina, aumentan con un tiempo de reacción prolongado, y un incremento continuo de la temperatura en el rango de 250 - 360 °C. Además, estos dos juegan un rol importante en cuanto a la disminución de la viscosidad del aceite, según He et al. (2016). Finalmente, López et al. (2016) hace énfasis en que se pueden encontrar tiempos de espera que varían entre los 20 y 480 minutos en la bibliografía, aunque parece que los tiempos de reacción por encima de 4 horas no aportan ningún beneficio significativo en los experimentos.

Aunque trabajar con altas presiones genera ciertas ventajas, provocan costos adicionales y disminuyen la seguridad, tal y como lo menciona Xu et al. (2014). Motivo por el cual, para las pruebas de este trabajo, se seleccionaron tres presiones iniciales no tan elevadas, las cuales fueron de 0, 380 y 760 psi de hidrógeno. Con las cuales se asegura la integridad del reactor y del operador, y se propicia la posibilidad de medir los efectos generados por las diferentes presiones.

Es importante mencionar que las condiciones de reacción antes mencionadas: la temperatura, el tiempo y la presión; según Li et al. (2015a) pueden disminuirse a través del pretratamiento de la biomasa utilizada para procedimientos de craqueo, sin sacrificar el rendimiento de bio-aceite. Por lo que esta afirmación, es importante tomarse en consideración para futuros trabajos.

Con referencia al solvente se han reportado tanto sustancias polares como no polares, entre las que se encuentra: agua, metanol, etanol, tetralina y otros solventes orgánicos. El agua al ser el solvente universal, es una de las sustancias más empleadas en el craqueo de biomasa para la obtención de bio-aceites; no obstante, Li et al. (2015a) considera que con el uso de este solvente, se obtiene una

pequeña cantidad de productos líquidos insolubles en agua y una gran cantidad de productos de alto contenido en oxígeno, que resulta en bio-aceites de menor poder calorífico.

Por lo anterior, en esta investigación el solvente seleccionado y utilizado fue la tetralina o 1,2,3,4-tetrahidro naftaleno, que cuenta con una fórmula molecular $C_{10}H_{12}$ (Wauquier, 1994), y cuya fórmula estructural se muestra en la Figura 13. Además, la tetralina es un disolvente donador de hidrógeno con alto punto de ebullición (207 °C) y un tamaño molecular de 7.389 Ångström (Å). Además ha sido utilizado ampliamente como disolvente para procesos de craqueo de carbón y materia lignocelulósica (Matsui et al., 1997; Xue et al., 2016; Li et al., 2015a); pues es capaz de disolver, dispersar y estabilizar los radicales libres producidos en el proceso de licuefacción, mientras impide la repolimerización de productos intermedios (Li et al., 2015a; Xue et al., 2016).

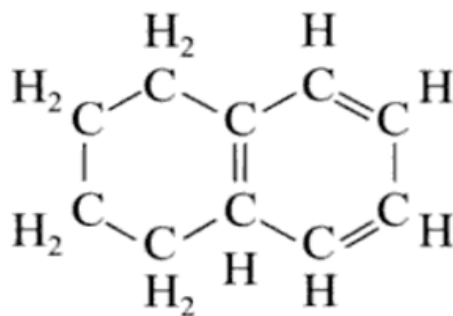


Figura 13. Fórmula estructural de la tetralina (Wauquier, 1994).

Durante la reacción de craqueo la tetralina es fácilmente deshidrogenada en naftaleno, causando la liberación de radicales hidrógeno que fungen como estabilizadores de los productos intermedios generados a lo largo del proceso. A pesar de ello, es de gran interés recuperar casi en su totalidad la tetralina empleada, por lo que al integrar una atmósfera de hidrógeno se puede volver a hidrogenar el naftaleno en tetralina, obteniendo un proceso cíclico que repercute en el rendimiento de bio-aceite y en la tasa de conversión de la biomasa utilizada (Grilc et al., 2016; Xue et al., 2016). Sin embargo, una de las principales ventajas y desventajas de la tetralina es ser un hidrocarburo producido por petróleo o alquitrán (Xue et al., 2016); por lo que su composición aporta a la reacción, pero hace necesaria la búsqueda de otros solventes alternativos procedentes de fuentes más amigables con el ambiente.

Para finalizar con el desglose de condiciones y compuestos más comunes ocupados en las reacciones de craqueo de biomasa, es necesario nombrar a los catalizadores, sustancias que alteran la velocidad de una reacción química sin cambiar su composición; aunque es posible que en ocasiones presenten cambios físicos durante la reacción (Daintith & Ramírez, 1992). Entre los catalizadores más empleados para craqueo, las zeolitas son frecuentemente de los más usados en la conversión de biomasa, debido a su excelente habilidad desoxigenante. Estas son porosas y ácidas, y cuentan con sitios activos que promueven un cierto número de reacciones, tales como: deshidratación, descarboxilación, descarbonilación, oligomerización, isomerización y aromatización (Xue et al., 2016). Aparte, se ha comprobado tienen un buen desempeño en la mejora de bio-aceites y sus costos son más bajos en comparación con otros catalizadores que contienen metales como Platino (Pt) o Paladio (Pd) en su composición (López et al., 2016).

En el caso particular de este trabajo se utilizó la zeolita HZSM-5, una variante ácida e hidrogenada de la ZSM-5, cuyo modelo estructural mostrado en la Figura 14 contiene canales rectos y cavidades con poros de tamaño mediano entre los 5.1 y 5.6 Å (Milne et al., 1989; Xue et al., 2016; B. Zhang et al., 2015). La zeolita HZSM-5 se ha comprobado es efectiva en términos de desoxidación de biomasa, ya que consigue la eliminación significativa de compuestos oxigenados que no son requeridos en los combustibles. Por lo tanto, tiene un efecto selectivo en la producción de hidrocarburos, especialmente de hidrocarburos aromáticos (B. Zhang et al., 2015; Xue et al., 2016).

Du et al. (2012) reporta en su investigación, que la zeolita HZSM-5 incrementó el rendimiento de carbono de los hidrocarburos aromáticos de 0.9 a 25.8 % usando *Chlorella vulgaris*, mientras que Li et al., (2014), sugiere que la adición de esta zeolita podría cambiar la composición del bio-aceite. No obstante, diferentes especies de microalgas tienen composiciones bioquímicas diversas que responden de manera distinta a la presencia de un catalizador.

Aun cuando el catalizador puede generalmente aumentar el rendimiento de bio-aceite, también incrementa los costos del proceso; ya que representa un gran desafío separar y reciclar el catalizador contenido en el residuo sólido final de la reacción (Saber et al., 2016).

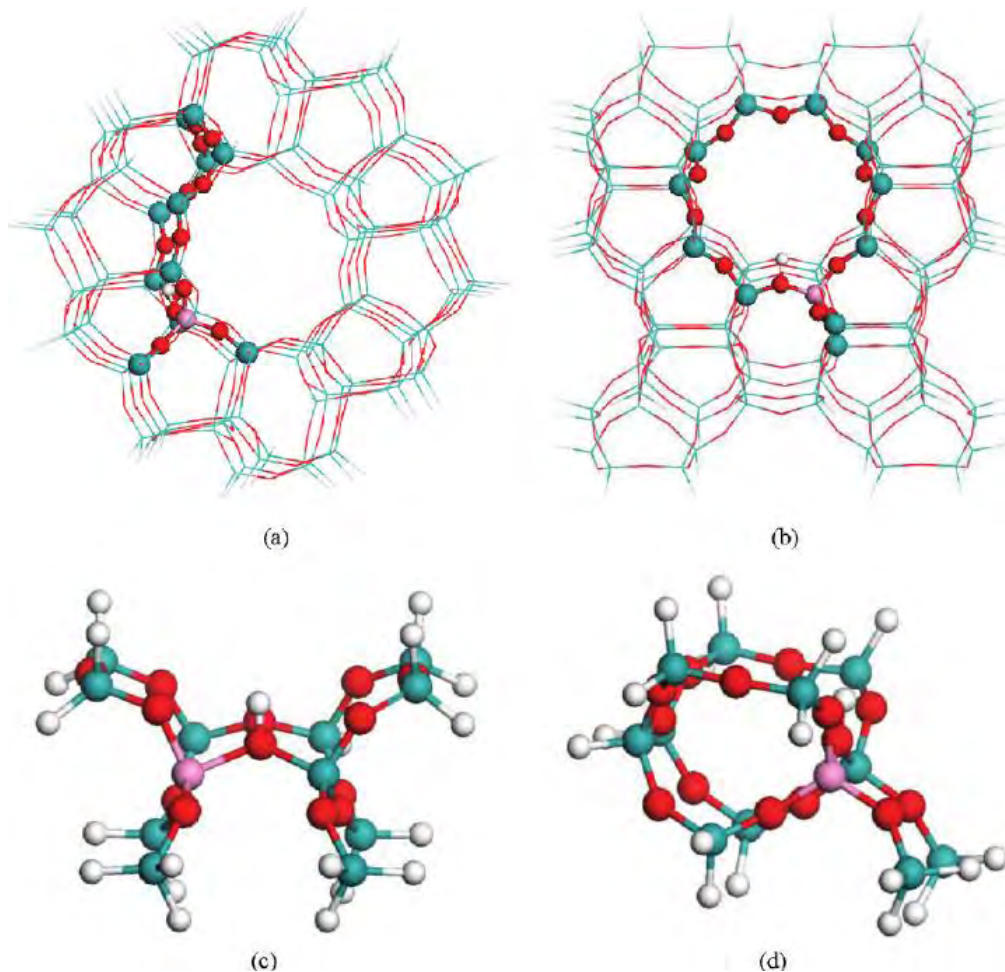


Figura 14. Modelo estructural de la zeolita HZSM-5 visto desde diversos ángulos: (a) vista de canal recto, (b) vista de canal en zigzag, (c) vista recta de la superficie externa del modelo ácido y (d) vista lateral de la superficie externa del modelo ácido. Los colores representan: Azul – Silicio, Rojo – Oxígeno, Rosa – Aluminio y Blanco – Hidrógeno (Nie et al., 2012).

Cabe mencionar que las diversas cepas de algas investigadas, las diferentes configuraciones de reactores utilizadas y las diversas condiciones de craqueo, hacen difícil comparar el efecto que tiene cada una de las variantes contempladas. Sin embargo, se sabe que la temperatura de reacción es la condición más relevante en cuanto al craqueo, por ello al mantenerla constante, es posible visualizar en los resultados obtenidos los efectos que tienen las otras variables.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Habiendo definido las variables a considerar para la realización de las reacciones de craqueo, se esquematizó en la Figura 15 el proceso completo hasta la obtención de bio-aceite. Es importante mencionar que el bio-aceite resultante aún contiene un alto contenido de solvente, inconveniente que deberá ser tratado en investigaciones posteriores mediante procesos de purificación subsecuentes.

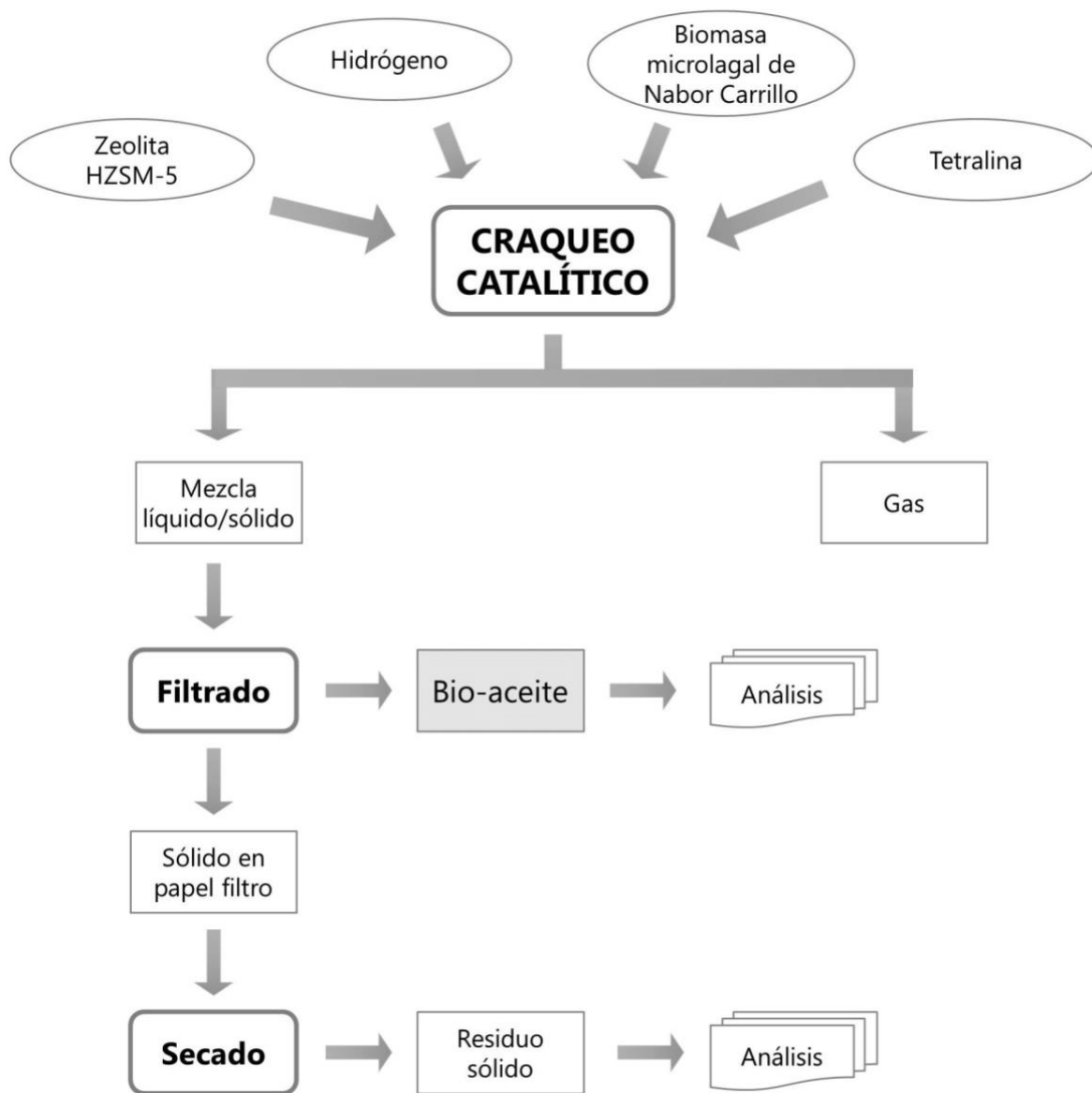


Figura 15. Diagrama general de la metodología.

Reacción de craqueo

Todas las reacciones de craqueo se realizaron en la UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM bajo la supervisión del Dr. Rogelio Cuevas García. Antes de efectuar las reacciones propias de este caso de estudio, fue necesario llevar a cabo pruebas preliminares con las cuales se establecieron las bases para definir las variables a estudiar; no obstante, dichos experimentos no son mencionados.

El reactor tipo batch utilizado para las pruebas experimentales, fue un reactor PARR modelo 4561M de 300 ml, útil a temperaturas menores o iguales a 350 °C y una presión máxima de 3000 psi; el cual se puede observar en la Figura 16. Mientras en la Figura 17, se esbozan en un esquema, los componentes que conforman el sistema completo utilizado para el craqueo catalítico de biomasa microalgal.



Figura 16. Fotografía del equipo montado para la realización de las pruebas de craqueo catalítico de biomasa microalgal.

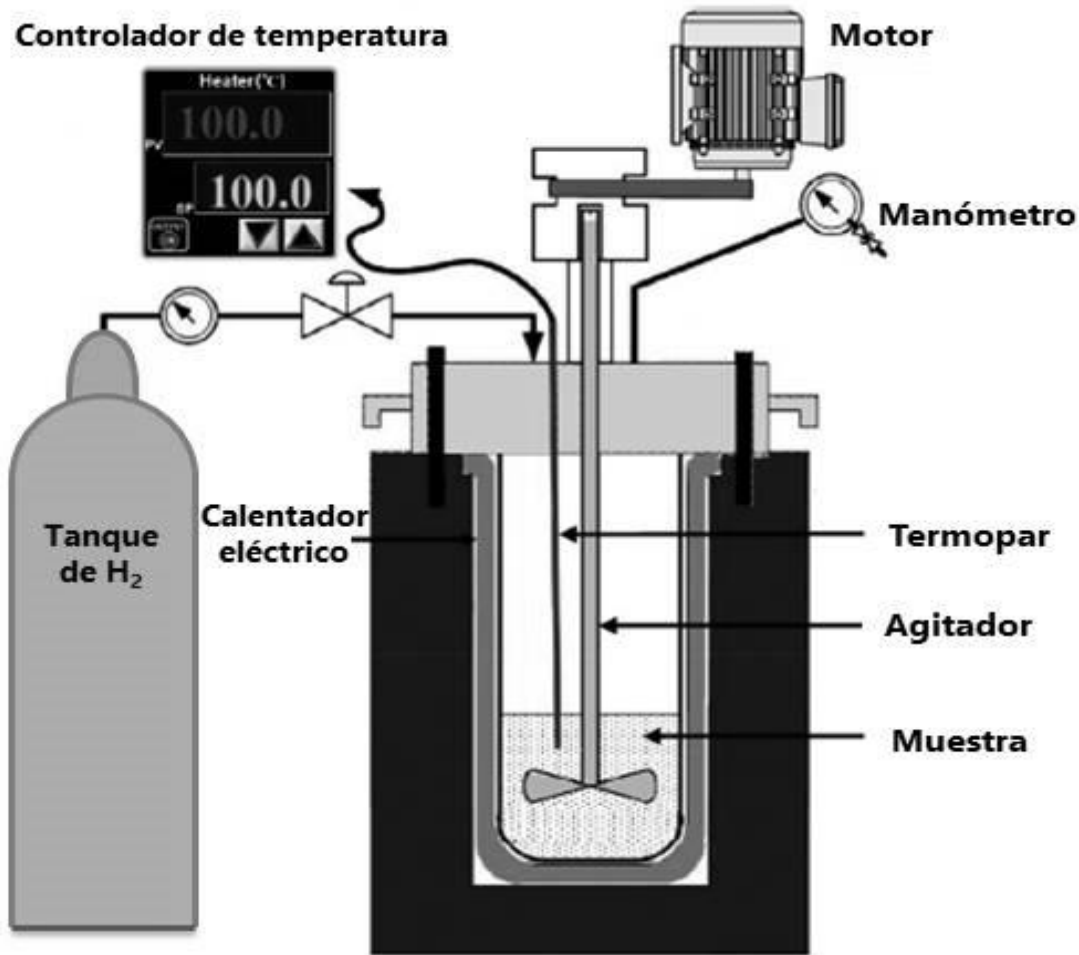


Figura 17. Esquema del reactor tipo batch ocupado (Saber et al., 2016).

Para el desarrollo de las pruebas fue determinada la matriz de condiciones de la Tabla 8, con las que se fijó realizar 9 diferentes reacciones de las combinaciones de presión inicial y tiempo de reacción. Por otro lado, se mantuvieron fijas otras condiciones como: usar 4 g de biomasa, realizar la reacción a una temperatura de 350 °C, utilizar 0.2 g de catalizador (HZSM-5) y presurizar el reactor con H₂.

Tabla 8. Matriz de condiciones de craqueo catalítico.

| Condiciones | | | |
|------------------------------|----|-----|-----|
| Tiempo (minutos) | 30 | 60 | 120 |
| Presión inicial (psi) | 0 | 380 | 760 |

Antes de estas pruebas, se realizó una reacción para evaluar la transformación de la tetralina empleando las condiciones más severas, según lo planteado en la matriz

anterior; no obstante, debido al interés por conocer los cambios del solvente, la única condición omitida fue el uso de biomasa durante esta prueba, obteniendo con ello solvente, catalizador y gases solamente.

Una vez concluidas cada una de las reacciones de craqueo realizadas, fue necesario separar la mezcla resultante líquida / sólida dentro del vaso del reactor. Motivo por el cual, tal y como se muestra en la Figura 18, todos los experimentos pasaron por un proceso de filtrado.

Por su parte, en la Figura 19 se pueden observar los papeles filtros después del proceso de filtrado. El periodo de secado de los residuos sólidos duró una hora y se realizó a una temperatura de 70 °C, con el fin de eliminar el solvente contenido en cada papel filtro; ya que dicha sustancia, es uno de los factores importantes en cuanto a la variación del análisis del residuo sólido final.



Figura 18. Etapa de filtrado de la mezcla líquido / sólido resultante del craqueo.

Después se procedió con la etapa de análisis de las muestras líquidas y sólidas, en donde todas las muestras fueron analizadas; con el fin de obtener el rendimiento y la conversión total.



Figura 19. Papeles filtro previo al secado en la estufa.

Métodos de análisis de muestras

Se realizaron tres tipos de análisis, en el primero sobre la biomasa inicial y los residuos sólidos para cuantificar el porcentaje de carbohidratos, lípidos y proteínas. Para el segundo, se realizó un balance de masa para determinar la conversión total de la reacción y los rendimientos de bio-aceite, residuo sólido y gas. Finalmente, la tercera se centró en identificar y tipificar los componentes del bio-aceite por medio de cromatografía de gases y espectrometría de masas.

1. CUANTIFICACIÓN PORCENTUAL DE CARBOHIDRATOS, LÍPIDOS Y PROTEÍNAS DE LA BIOMASA INICIAL Y DEL RESIDUO SÓLIDO RESULTANTE

En cuanto a la cuantificación de las biomoléculas en la biomasa inicial y el residuo sólido, se emplearon los métodos utilizados por el equipo liderado por la Dra. Orta Ledesma del Instituto de Ingeniería de la UNAM, mismos que se detallan a continuación.

a) Evaluación de carbohidratos a través del método fenol-ácido sulfúrico

La técnica detecta diferentes clases de carbohidratos incluyendo: mono, di, oligo y polisacáridos, por medio de la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una cantidad

de biomasa conocida, esta operación produce la ruptura de los polisacáridos, oligosacáridos y disacáridos transformándolos en monosacáridos. En el caso de presentarse pentosas estas son deshidratadas a furfurales y, para las hexosas, son convertidas a hidroximetil furfural. Cabe señalar que todos estos compuestos reaccionan con el fenol, generando la coloración dorada que se analiza con una longitud de onda de 490 nanómetros (ηm) (Dubois, et al., 1956).

b) Determinación de lípidos a través del método que emplea sulfo-fosfovainillina

La técnica tiene como base la reacción que ocurre entre los lípidos insaturados y el ácido sulfúrico para formar iones carbonilo, además de la que sucede entre la vainillina y el ácido fosfórico para producir éster de fosfato aromático o fosfovainillina. Una vez obtenidos los compuestos anteriores, es decir, los iones carbonilo y la fosfovainillina, se mezclan de tal forma que al entrar en contacto el grupo carbonilo de la fosfovainillina y los iones carbonilo, tiñen de color rosado la solución, que al ser medida con una longitud de onda de 530 ηm arroja la cantidad porcentual de lípidos contenidos en la misma (Byreddy, et al., 2016; Mishra, et al., 2014; Knight, et al., 1972).

c) Cálculo de proteínas por medio de reactivo de Biuret

El reactivo de Biuret, conocido por su color azul, es una mezcla de hidróxido de potasio (KOH), sulfato de cobre (CuSO_4) y tartrato de sodio y potasio ($\text{KNaC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); este reactivo al entrar en contacto con proteínas produce un complejo coloreado púrpura-rosado dependiendo de la naturaleza de las proteínas. Este fenómeno se debe a la interacción entre los iones Cu^{2+} proveniente del sulfato de cobre (CuSO_4), y a los grupos N-H de los enlaces peptídicos. Para la prueba se utiliza un método colorimétrico que permite determinar la concentración de proteínas a través de una longitud de onda de 540 ηm (Guarnizo & Martínez, 2009; Safi et al., 2014).

2. BALANCE DE MASA Y ECUACIONES DE RENDIMIENTO

Se procedió a realizar el balance de masa, con la biomasa inicial y después de reacción; y de ahí se utilizaron las ecuaciones para obtener la conversión y el rendimiento. Todo ello, para estimar las mejores condiciones de craqueo catalítico y, por consiguiente, buscar mejoras en las condiciones de reacción. Las ecuaciones de rendimiento utilizadas en esta experimentación son las siguientes.

Rendimiento de bio-aceite (Huang et al., 2010; Saber et al., 2016; Yuan et al., 2011).

$$R_{BA} (\%) = \frac{W_{BA}}{W_{Bi+Ci}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 1})$$

Rendimiento de residuo sólido (Huang et al., 2010; Li et al., 2016).

$$R_{RS} (\%) = \frac{W_{RS}}{W_{Bi+Ci}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 2})$$

Rendimiento de gas (Li et al., 2016).

$$R_G (\%) = 100 \% - R_{BA} - R_{RS} = \frac{\Delta W_{Total} + \Delta W_G}{W_{Bi+Ci}} \times 100 \% \quad (\text{Ec. 3})$$

Tasa de conversión (Doo-Wook et al., 2016; Huang et al., 2010; Yuan et al., 2011).

$$TC (\%) = \left(1 - \frac{W_{RS}}{W_{Bi+Ci}} \right) \times 100 \% = R_{BA} + R_G \quad (\text{Ec. 4})$$

En dónde,

- R_{BA} Rendimiento del bio-aceite.
- W_{BA} Peso del bio-aceite sin solvente.
- W_{Bi+Ci} Peso de la biomasa y catalizador inicial.
- R_{RS} Rendimiento del residuo sólido.
- W_{RS} Peso del residuo sólido sin catalizador.
- R_G Rendimiento del gas.
- ΔW_{Total} Diferencial de peso del reactor una vez finalizado el craqueo.
- ΔW_G Diferencial de gas con respecto al inyectado previo a la reacción.
- TC Tasa de conversión de biomasa por craqueo catalítico.

Tal y como menciona Li et al. (2016), el rendimiento del gas incluye el rendimiento de hidrocarburos evaporados, vapor de agua y otros productos gaseosos; sin embargo, en el presente trabajo al no haberse identificado los gases producidos, solamente se considera el rendimiento general de gas producido.

3. IDENTIFICACIÓN Y TIPIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL BIO-ACEITE

La tipificación y análisis de los compuestos presentes en el bio-aceite se realizó en la UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM. El principal equipo utilizado para esta sección fue un espectrómetro de masas (MS) Agilent Technologies modelo 5977A acoplado a un cromatógrafo de gases (GC) Agilent Technologies modelo 7890B, que cuentan con una librería NIST 2014. Además, se usó otro GC con detector de ionización de llama (GC-FID) marca Agilent Technologies modelo 7890A. Estas técnicas mostraron que la composición de los bio-aceites era muy compleja, por lo que solo se reportan los componentes identificados con una calidad de coincidencia de espectro mayor al 70 %, que presenten un área porcentual >1 % en alguna de las muestras y que su presencia se repita en al menos 75 % de las pruebas analizadas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El capítulo se encuentra dividido en cuatro secciones. Tres apartados por cada uno de los métodos descritos en el capítulo anterior y uno para el análisis conjunto de toda la información; todo esto con el fin de encontrar las mejores condiciones para el craqueo catalítico de la biomasa microalgal proveniente del lago Nabor Carrillo.

Cuantificación porcentual de carbohidratos, lípidos y proteínas de la biomasa inicial y del residuo sólido resultante

Los métodos de análisis biomolecular de biomasa y residuo sólido permitieron evaluar el porcentaje de carbohidratos, lípidos y proteínas en la microalga original y los cambios subsecuentes que tuvo debido al proceso de craqueo catalítico. Por consiguiente, el análisis genera información para conocer la fracción transformada de cada biomolécula y la proporción que se mantiene en el residuo sólido a pesar de la reacción.

Los resultados para carbohidratos se muestran en la Tabla 9, que inicialmente representan el 11.04 ± 0.01 % del contenido total de la biomasa microalgal. Debido a las reacciones de craqueo catalítico el contenido del reactivo decreció. En la muestra 1 (120 minutos y 760 psi inicial) únicamente se detectó 1.75 ± 0.26 % de carbohidratos en el residuo sólido, lo cual conllevó a una conversión de 84.16 ± 2.38 %. En contraste, la muestra 3 (120 minutos sin presión) fue la que presentó menor porcentaje de conversión de la biomolécula, por consiguiente, el mayor contenido de carbohidratos en el residuo sólido. Además, se puede observar que aun empleando las mejores condiciones de reacción, las tasas de conversión no definen un patrón con respecto a las condiciones, en consecuencia, se pueden conseguir resultados muy similares con menores usos de energía y recursos. Por esto es necesario analizar la próxima biomolécula, para definir las mejores condiciones de craqueo catalítico.

En cuanto a los lípidos, se observa en la Tabla 10 que presentan un contenido promedio de 14.33 ± 0.03 % en la biomasa inicial. El máximo porcentaje de transformación de esta biomolécula, fue en la muestra donde se utilizó un tiempo de reacción de 120 minutos a una presión de 760 psi (muestra 1); mientras que la de menor transformación fue la que no utilizó presión y duró 30 minutos (muestra 9). No obstante, dos puntos son importantes de mencionar con respecto a los valores de la Tabla 10. El primero es que el máximo porcentaje de conversión no

sobrepasa el 50 %, por lo que gran parte de los lípidos se quedaron depositados en los residuos sólidos analizados.

Tabla 9. Contenido de carbohidratos por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | CARBOHIDRATOS | | | |
|---------|-------------------------|---------------|---------------|------------|----------------|------------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | Contenido (%) | D.Estándar | Conversión (%) | D.Estándar |
| 0 | Biomasa inicial | | 11.04% | 0.01% | N/A* | N/A* |
| 1 | 120 | 760 | 1.75% | 0.26% | 84.16% | 2.38% |
| 2 | 120 | 380 | 2.50% | 0.46% | 77.33% | 4.13% |
| 3 | 120 | 0 | 6.12% | 0.07% | 44.59% | 0.64% |
| 4 | 60 | 760 | 3.92% | 0.23% | 64.45% | 2.07% |
| 5 | 60 | 380 | 2.06% | 0.51% | 81.30% | 4.61% |
| 6 | 60 | 0 | 4.15% | 0.07% | 62.39% | 0.64% |
| 7 | 30 | 760 | 4.06% | 0.26% | 63.18% | 2.38% |
| 8 | 30 | 380 | 2.31% | 0.12% | 79.07% | 1.11% |
| 9 | 30 | 0 | 5.28% | 0.39% | 52.22% | 3.50% |

*La abreviatura N/A (No Aplica) hacen referencia a aquellos valores que no corresponden con el rubro de interés.

Por otro lado, a pesar de las diferentes condiciones de reacción empleadas, la transformación de lípidos es poco variable, puesto que la diferencia entre las cotas máximas obtenidas fue de 26.12 %. Por ejemplo, con una reacción de craqueo de 30 minutos a 380 psi, se obtuvo la misma conversión en la cual se utilizó la misma presión, pero con un tiempo de reacción cuatro veces mayor. Al igual que en el caso de los carbohidratos, no se pudo establecer una tendencia de transformación de esta biomolécula, ya que solamente en las muestras que duraron en reacción 120 minutos se observó que a mayor presión mejor fue la tasa de cambio.

El contenido de las biomoléculas anteriormente citadas en la biomasa inicial es muy cercano, alrededor de 3.29 %; sin embargo, su conversión no lo es. Por ejemplo, se observa que la menor conversión presentada en los carbohidratos fue 64.45 ± 2.07 %, mientras que la mejor en lípidos fue 44.53 ± 0.15 %. Haciendo notorio que la transformación de carbohidratos es mejor y mayor en todas las muestras realizadas.

Tabla 10. Contenido lipídico por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | LÍPIDOS | | | |
|----------|-------------------------|---------------|---------------|------------|----------------|------------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | Contenido (%) | D.Estándar | Conversión (%) | D.Estándar |
| 0 | Biomasa inicial | | 14.33% | 0.03% | N/A* | N/A* |
| 1 | 120 | 760 | 7.95% | 0.02% | 44.53% | 0.15% |
| 2 | 120 | 380 | 8.21% | 0.23% | 42.75% | 1.63% |
| 3 | 120 | 0 | 10.40% | 0.09% | 27.46% | 0.59% |
| 4 | 60 | 760 | 10.12% | 0.02% | 29.39% | 0.15% |
| 5 | 60 | 380 | 8.61% | 0.09% | 39.93% | 0.59% |
| 6 | 60 | 0 | 10.46% | 0.02% | 27.02% | 0.15% |
| 7 | 30 | 760 | 8.72% | 0.32% | 39.19% | 2.23% |
| 8 | 30 | 380 | 8.21% | 0.23% | 42.75% | 1.63% |
| 9 | 30 | 0 | 11.70% | 0.23% | 18.41% | 1.63% |

*La abreviatura N/A (No Aplica) hacen referencia a aquellos valores que no corresponden con el rubro de interés.

Por último, las proteínas son las biomoléculas con mayor presencia en la biomasa microalgal utilizada, comprenden el 48.65 ± 1.01 % de la muestra inicial, sobrepasando por más de 34 puntos porcentuales a las otras dos. Entre las 9 pruebas realizadas, mostradas en la Tabla 11, la que presentó una mayor transformación fue la muestra 1. En este tratamiento, el porcentaje de proteínas remanentes en el residuo sólido solamente fue del 11.90 %, representando el equivalente a una tasa de conversión de 75.54 %.

Respecto a la transformación de las proteínas, se observa que a mayor tiempo de reacción y presión inicial existe un incremento en su conversión. A diferencia de las otras biomoléculas, la conversión de estas presenta cierta tendencia y poco traslape.

Tabla 11. Contenido de proteínas por muestra y porcentaje de conversión con respecto a la muestra inicial o cero.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | PROTEÍNAS | | | |
|---------|-------------------------|---------------|---------------|------------|----------------|------------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | Contenido (%) | D.Estándar | Conversión (%) | D.Estándar |
| 0 | Biomasa inicial | | 48.65% | 1.01% | N/A* | N/A* |
| 1 | 120 | 760 | 11.90% | 0.26% | 75.54% | 0.54% |
| 2 | 120 | 380 | 20.58% | 0.05% | 57.69% | 0.10% |
| 3 | 120 | 0 | 23.73% | 0.84% | 51.22% | 1.72% |
| 4 | 60 | 760 | 18.21% | 0.28% | 62.57% | 0.57% |
| 5 | 60 | 380 | 22.61% | 0.09% | 53.52% | 0.19% |
| 6 | 60 | 0 | 26.77% | 0.09% | 44.98% | 0.19% |
| 7 | 30 | 760 | 23.22% | 1.07% | 52.28% | 2.20% |
| 8 | 30 | 380 | 30.89% | 1.05% | 36.50% | 2.17% |
| 9 | 30 | 0 | 38.46% | 2.91% | 20.95% | 5.99% |

*La abreviatura N/A (No Aplica) hacen referencia a aquellos valores que no corresponden con el rubro de interés.

Ya detalladas cada una de las biomoléculas por separado, se agruparon para ser analizadas en conjunto, buscando obtener las mejores condiciones de craqueo catalítico. Las condiciones se definieron, con respecto a la tasa de conversión del conjunto biomolecular de la biomasa inicial y el remanente en los residuos sólidos de cada una de las pruebas. Por el alto contenido de proteínas, al momento de analizar la conversión global de las biomoléculas, los resultados tanto en contenido como en conversión se afectan por ese valor. En la Tabla 12, se reúnen los datos de las tres tablas anteriores, con el fin principal de dar a conocer los valores del contenido de la sumatoria de las biomoléculas y el porcentaje de conversión para cada muestra.

En la Tabla 12 se muestra que las biomoléculas conforman aproximadamente un 74.02 ± 1.00 % del contenido de la biomasa inicial. También se puede observar que el contenido de biomoléculas en el residuo sólido, disminuyó conforme las condiciones de craqueo catalítico fueron más severas, es decir, a mayor tiempo de reacción y mayor presión la conversión aumentó. A su vez, la muestra 9 fue la que mayor contenido mantuvo en el residuo sólido, contemplando un 55.43 ± 3.53 %, su tasa de transformación fue de solamente 25.12 ± 4.78 %. Por su parte, la muestra 1 fue la que mayor porcentaje de conversión registró, con 21.60 ± 0.02 %

de contenido remanente en el residuo sólido, por lo que su tasa de transformación se sitúa alrededor del 70.82 ± 0.03 %.

Tabla 12. Contenido total de biomoléculas y porcentaje total de conversión con respecto a la muestra inicial o cero.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | SUMATORIA DE BIOMOLÉCULAS | | | |
|---------|-------------------------|---------------|---------------------------|------------|----------------|------------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | Contenido (%) | D.Estándar | Conversión (%) | D.Estándar |
| 0 | Biomasa inicial | | 74.02% | 1.00% | N/A* | N/A* |
| 1 | 120 | 760 | 21.60% | 0.02% | 70.82% | 0.03% |
| 2 | 120 | 380 | 31.29% | 0.18% | 57.73% | 0.24% |
| 3 | 120 | 0 | 40.24% | 0.82% | 45.63% | 1.11% |
| 4 | 60 | 760 | 32.25% | 0.03% | 56.43% | 0.04% |
| 5 | 60 | 380 | 33.29% | 0.69% | 55.03% | 0.93% |
| 6 | 60 | 0 | 41.38% | 0.00% | 44.10% | 0.00% |
| 7 | 30 | 760 | 36.00% | 1.13% | 51.37% | 1.52% |
| 8 | 30 | 380 | 41.41% | 1.41% | 44.06% | 1.91% |
| 9 | 30 | 0 | 55.43% | 3.53% | 25.12% | 4.78% |

*La abreviatura N/A (No Aplica) hacen referencia a aquellos valores que no corresponden con el rubro de interés.

Debido a que en la Tabla 12 la presentación de los datos no ejemplifica de forma tan clara la diferencia de conversión entre muestras, se optó por realizar la Figura 20, donde se muestran los resultados de la tasa de conversión por muestra en una gráfica de barras.

Por otro lado, una vez ordenados de mayor a menor los valores obtenidos de las tasas de conversión, se visualizó que existen algunos conjuntos de muestras como los integrados por la 2, 4 y 5, y la 3, 6 y 8. En los que la tasa de conversión es muy similar, ya que entre las muestras de los conjuntos la variación de dicho valor es menor a 2.5 valores porcentuales. Por consiguiente, para futuras experimentaciones será importante evaluar cuales son las condiciones más favorables para tratar la biomasa, con las que además, se genere un mayor ahorro energético, económico y de producción.

Por lo tanto, recapitulando la información de los párrafos anteriores, es posible percatarse que el tiempo de reacción influye en mayor medida en los porcentajes

de conversión obtenidos con respecto al análisis de biomoléculas por muestra, tal y como se observa en la Figura 20.

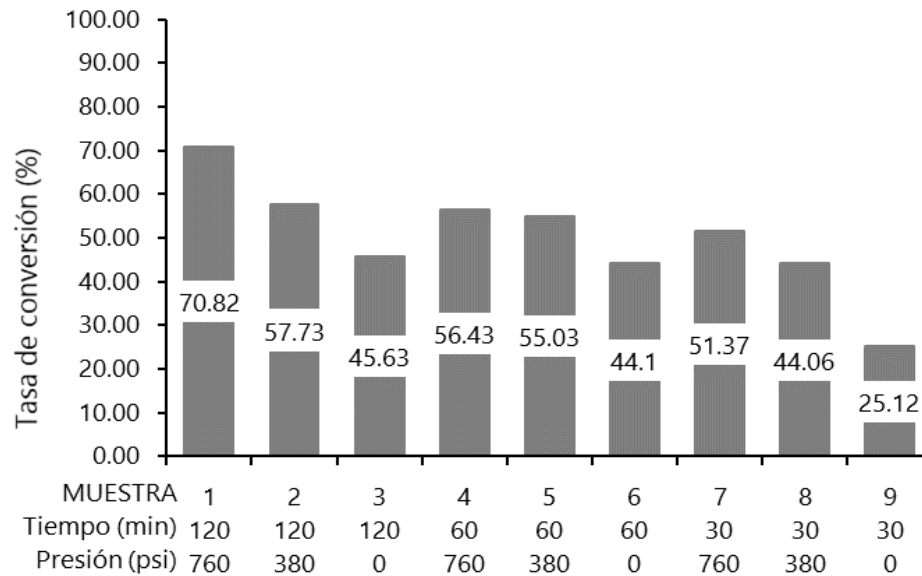


Figura 20. Tasa de conversión de la biomasa inicial por muestra, según el análisis conjunto de biomoléculas (T=350 °C).

Para finalizar esta sección, es importante mencionar que estas técnicas de análisis no habían sido usadas para la caracterización de residuo sólido, por lo que es importante su profundización y uso en investigaciones futuras.

Balance de masa y ecuaciones de rendimiento

Para poder conseguir los datos de esta sección, es importante recalcar que fue necesario realizar un balance de masa adecuado, con el cual, se recabó la información necesaria para poder calcular los rendimientos de bio-aceite, residuo sólido y gas generado, mismos que se desglosan en la Figura 21. Siendo el de bio-aceite, el rendimiento de mayor relevancia para este proyecto y del que esperamos obtener en mayor proporción. También se debe contemplar la conversión calculada para cada muestra con respecto a la Ecuación 4.

Entre las muestras de la Figura 21, las que presentan un mejor rendimiento de bio-aceite teórico fueron las realizadas a 120 minutos y 0 psi (muestra 3) con 53.26 %, la generada a 60 minutos y 380 psi (muestra 5) con 50.63 %, y la desarrollada a 120 minutos y una presión inicial de 380 psi (muestra 2) con 49.95 %.

Aquellas muestras que duraron en reacción 120 minutos y tuvieron menor presión durante el craqueo catalítico, fueron las que mayor rendimiento de bio-aceite presentaron. Por su parte, se puede pensar que en el caso de la muestra 5, las condiciones de reacción pueden equipararse con las de la muestra 3, y este sea el motivo por el cual, se puede especular la muestra 5 también tenga un rendimiento de bio-aceite elevado.

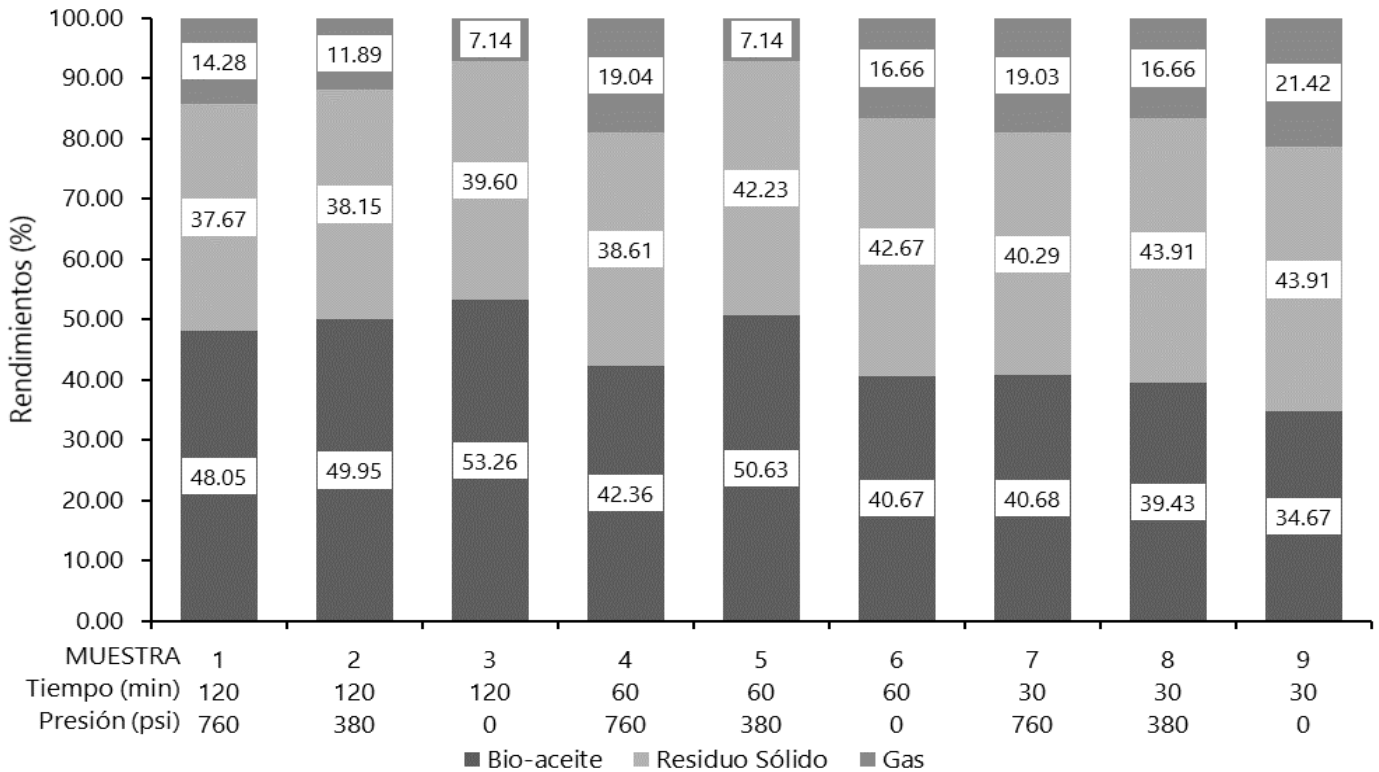


Figura 21. Cálculo de rendimientos por muestra.

Por otro lado, se observa que los rendimientos de gas se encuentran oscilantes dentro del intervalo acotado por el menor rendimiento presentado por las muestras 3 y 5 de 7.14 % y la muestra 9 que presentó un rendimiento de 21.42 %. Esto enfatiza la variación relativamente baja entre rendimientos calculados y la inexistencia de alguna posible tendencia que definiera la generación de dicho producto, según las condiciones de craqueo catalítico utilizadas. Sin embargo, esto no se cumple del todo en las muestras que se hicieron reaccionar a 120 minutos, ya que es evidente que se generó una menor cantidad de gas utilizando presiones menores.

En el caso de los rendimientos de residuo sólidos, sus valores presentan una menor dispersión, ya que su intervalo entre cotas es de 6.56 %; mientras que en el caso del bio-aceite fue de 19.54 % y del gas de 14.99 %. Además, a mayor tiempo de reacción y presión, el rendimiento disminuye; aunque, en las muestras 8 y 9 la reducción es prácticamente imperceptible.

Se realizó el cálculo de la tasa de conversión de la biomasa inicial para cada muestra y los resultados se presentan en la Figura 22. Como se observa, la diferencia entre las tasas de conversión es casi imperceptible, pues los datos se sitúan en un rango entre 56.09 y 63.33 %.

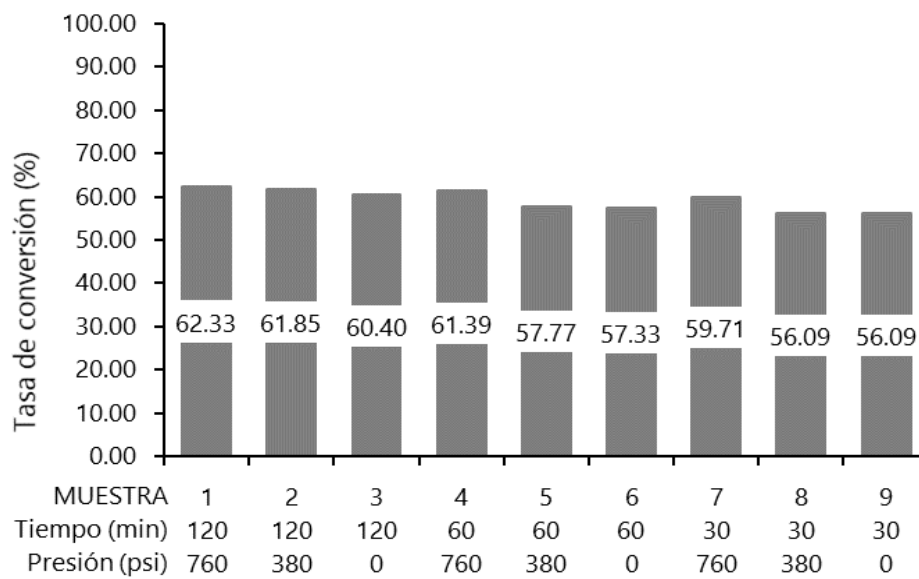


Figura 22. Tasa de conversión de la biomasa inicial por muestra, según la ecuación 4 ($T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Estos resultados de la Ecuación 4, hacen pensar que el tiempo de reacción influye de forma directa en la conversión, pues cada que uno aumenta el otro también. Por su parte, la presión también presenta un ligero incremento en la cantidad de biomasa convertida, el cual es más notorio en las muestras con presiones más altas. Además, es importante mencionar que esta transformación contempla la conversión de la biomasa en bio-aceite y gas; por lo que, como en el caso de la primera muestra, se puede obtener la mejor conversión, pero con un elevado rendimiento de gas, el cual directamente afectará el rendimiento del bio-aceite.

Como la conversión entre las muestras tiene baja variabilidad, resulta que para este trabajo solamente usar esta ecuación es insuficiente para conocer las mejores condiciones de craqueo catalítico. No obstante, las ecuaciones de rendimiento nos

proveyeron de información concisa sobre la proporción de productos generados en cada una de las muestras, y al ser el bio-aceite el producto de mayor importancia, en la siguiente sección de este capítulo se analizarán los bio-aceite producidos bajo las diversas condiciones de craqueo catalítico.

Identificación y tipificación de los compuestos del bio-aceite

Las fracciones líquidas de cada una de las muestras se analizaron con GC/MS para identificar los compuestos específicos en los bio-aceites. Sin embargo, previamente se evaluó el efecto de las condiciones de reacción sobre el solvente a 120 min y 760 psi, es decir, bajo las condiciones de reacción más severas utilizadas en este trabajo. En la Tabla 13 se muestran los compuestos identificados por la biblioteca NIST 2014, donde se observa que el de mayor relevancia en ambas columnas fue el Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro nombre IUPAC de la tetralina.

En la columna de datos referente al análisis de tetralina pura, se muestra que 99.1 % del área corresponde al solvente, mientras el resto son contaminantes; cumpliendo con el porcentaje establecido para los reactivos analíticos. Por su parte, en la columna alusiva a la tetralina reaccionada, se observa que el solvente abarca 98.86 % del área porcentual del líquido analizado. Comparando ambos resultados, se obtuvo un insignificante porcentaje de conversión de tetralina de 0.24 %, bajo condiciones de craqueo catalítico. Este resultado fue respaldado por Sharma & Bakhshi (1993), donde se explica que la tetralina y la zeolita HZSM-5 al reaccionar entre ellas o en presencia de diversos aceites biológicos a temperaturas de hasta los 410 ° C, como resultado presentan que la tetralina prácticamente no reacciona bajo las condiciones de reacción.

Una de las columnas por recalcar en los datos obtenidos de la biblioteca NIST 2014 es la correspondiente a la calidad, la cual hace referencia a la calidad de coincidencia de los espectros. Esta es una medida que refleja el nivel de similitud existente entre el espectro de un compuesto analizado y los espectros de todos los compuestos que se encuentran registrados en la biblioteca, y varía entre 0 y 100 %. Por lo que, mientras más cercano a 100 % se registre un compuesto, la biblioteca asegura la identificación precisa del mismo con respecto a su base de datos.

Tabla 13. Composición de la tetralina pura y reaccionada a 120 min y 760 psi.

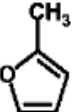
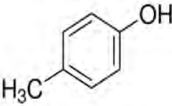
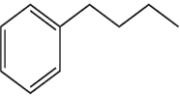
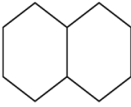
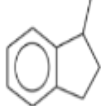
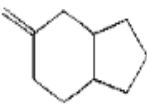
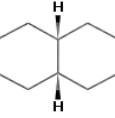
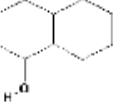
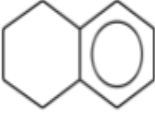


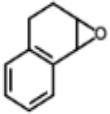
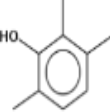
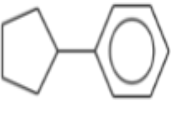
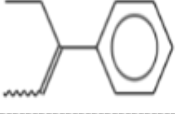
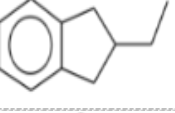
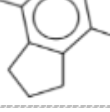

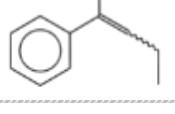

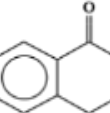
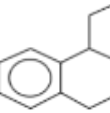
| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | |
|--------|--|-----------------------------------|---|---------|---|-----------------------|
| | | | | | Tetralina pura | Tetralina Reaccionada |
| 5.744 | Furano, 2-metil- | C ₅ H ₆ O |  | 91 | --- | 0.01 |
| 17.774 | p-Cresol | C ₇ H ₈ O |  | 95 | --- | 0.01 |
| 19.781 | Benceno, n-butil- | C ₁₀ H ₁₄ |  | 95 | --- | 0.03 |
| 20.353 | Naftaleno, decahidro- | C ₁₀ H ₁₈ |  | 98 | 0.05 | 0.05 |
| 20.977 | Indan, 1-metil- | C ₁₀ H ₁₂ |  | 93 | --- | 0.08 |
| 21.838 | Biciclo [4.3.0] nonano, 3-metileno | C ₁₀ H ₁₆ |  | 83 | 0.03 | 0.01 |
| 21.981 | Naftaleno, decahidro-, cis- | C ₁₀ H ₁₈ |  | 99 | 0.18 | 0.18 |
| 22.791 | 1.alfa., 4a.alfa., 8a.beta.-Decehydro-1-naphthalenol | C ₁₀ H ₁₈ O |  | 86 | 0.08 | 0.04 |
| 24.307 | Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro- | C ₁₀ H ₁₂ |  | 94 | 99.09 | 98.84 |
| 24.612 | Tetracyclo[5.3.0.0<2,6>.0<3,10>]deca-4,8-dieno | C ₁₀ H ₁₀ |  | 86 | 0.50 | 0.54 |
| 24.950 | Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro- | C ₁₀ H ₁₂ |  | 94 | 0.01 | 0.01 |

Tabla 13. Composición de la tetralina pura y reaccionada a 120 min y 760 psi (continuación).

| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | |
|--------|---|-----------------------------------|---|---------|---|-----------------------|
| | | | | | Tetralina Pura | Tetralina Reaccionada |
| 25.117 | Naft[1,2-b]oxireno, 1a,2,3,7b-tetrahidro- | C ₁₀ H ₁₀ O |  | 60 | 0.02 | 0.01 |
| 25.292 | Fenol, 2,3,6-trimetil- | C ₉ H ₁₂ O |  | 90 | --- | 0.03 |
| 25.718 | Benceno, ciclopentil- | C ₁₁ H ₁₄ |  | 95 | --- | 0.01 |
| 25.927 | Benceno, (1-etil-1-propenil)- | C ₁₁ H ₁₄ |  | 64 | --- | 0.04 |
| 26.007 | 2-Etil-2,3-dihidro-1H-indeno | C ₁₁ H ₁₄ |  | 90 | --- | 0.03 |
| 26.646 | 1H-Indeno, 2,3-dihidro-4,7-dimetil- | C ₁₁ H ₁₄ |  | 95 | 0.02 | 0.03 |
| 26.796 | Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro- | C ₁₀ H ₁₂ |  | 92 | --- | 0.01 |
| 26.960 | Benceno, (1-metil-1-butenil)- | C ₁₁ H ₁₄ |  | 46 | 0.01 | 0.03 |
| 27.696 | Tridecano | C ₁₃ H ₂₈ |  | 97 | --- | 0.01 |
| 29.621 | 1(2H)-Naftalenona, 3,4-dihidro- | C ₁₀ H ₁₀ O |  | 89 | 0.01 | 0.01 |
| 31.042 | Naftaleno, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro- | C ₁₂ H ₁₆ |  | 64 | --- | 0.01 |

Habiendo definido los posibles efectos de las reacciones del solvente, el análisis de los bio-aceites producidos se facilitó, principalmente gracias a que se descartaron los compuestos provenientes de la conversión del solvente. En la Figura 23 se observa la diferencia entre el cromatograma de tetralina pura y del bio-aceite producido a 120 minutos y 760 psi de presión inicial. Claramente se observa que en el cromatograma del bio-aceite, existen más compuestos que los identificados en la tetralina pura.

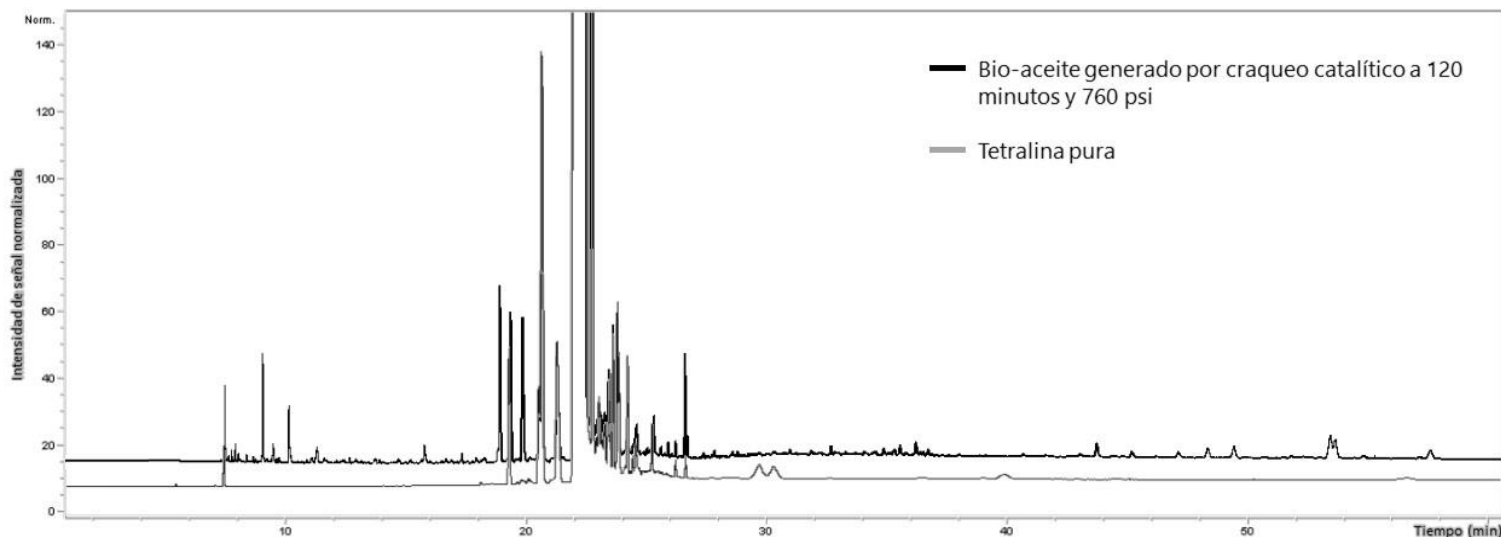


Figura 23. Comparación de cromatografía entre bio-aceite generado por craqueo catalítico a 120 minutos y 760 psi (negro) y tetralina pura (gris).

Con el análisis GC-MS, se identificaron hasta 87 compuestos en los bio-aceites, de los cuales 50 están asociados solo con la conversión de microalgas. Sin embargo, de estos, 34 fueron seleccionados para ser presentados en la Tabla 14, puesto que solamente ellos cumplieron con lo estipulado en la tercera técnica descrita del capítulo de metodología.

Dentro de los 34 compuestos seleccionados, vale la pena mencionar que por sí solos, 5 de ellos (Fenol; 1-Naftalenol,5,8-dihidro-; Tetradecanamida; Dodecanamida,N-etil-; Ciclopropano,1-cloro-1-metil-2-fenil) abarcan aproximadamente el 50% de la composición total de los bio-aceites. Por ello la importancia de la Tabla 14, ya que muestra el área porcentual obtenida por cada uno de los compuestos según el tipo de condiciones de craqueo catalítico que se aplicaron en cada una de las muestras.

Tabla 14. Compuestos provenientes de la biomasa microalgal debido a la reacción de craqueo catalítico.

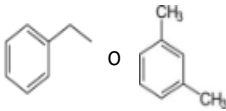
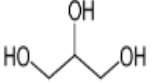
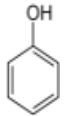
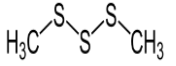

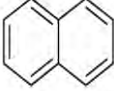
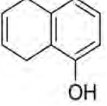

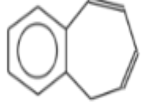
| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | | | | | | | | |
|--------|--|--|---|---------|---|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | | | | 0 psi | | | 380 psi | | | 760 psi | | |
| | | | | | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min |
| 8.226 | Etilbenceno o Benceno, 1,3-dimetil- | C ₈ H ₁₀ |  | 93 | 0.28% | 0.47% | --- | 0.61% | 0.82% | 0.69% | --- | 0.87% | 0.83% |
| 8.848 | Glicerina | C ₃ H ₈ O ₃ |  | 90 | 8.58% | 12.75% | --- | 10.76% | 12.71% | 1.25% | --- | 1.48% | 1.61% |
| 10.171 | Fenol | C ₆ H ₆ O |  | 90 | 4.51% | 5.87% | 7.35% | 4.41% | 5.88% | 5.80% | 4.68% | 5.39% | 6.48% |
| 13.247 | Trisulfuro de dimetilo | C ₂ H ₆ S ₃ |  | 86 | 0.28% | 0.37% | 1.08% | 1.20% | 1.60% | 1.90% | --- | 1.81% | 2.14% |
| 13.461 | Decano | C ₁₀ H ₂₂ |  | 97 | 0.38% | 0.60% | --- | 0.74% | 0.86% | 0.77% | --- | 0.98% | 0.86% |
| 24.822 | Naftaleno | C ₁₀ H ₈ |  | 92 | 2.40% | 2.72% | 3.22% | 2.79% | 3.14% | 3.12% | 3.42% | 3.14% | 3.03% |
| 25.487 | 1-Naftalenol, 5,8-dihidro- | C ₁₀ H ₁₀ O |  | 53 | 15.60% | 17.93% | 22.22% | 17.98% | 20.21% | 20.80% | 23.37% | 21.58% | 22.47% |
| 27.964 | Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-2-metil- | C ₁₁ H ₁₄ |  | 93 | --- | --- | 8.80% | --- | --- | --- | 9.26% | 8.68% | --- |
| 28.232 | Benzocicloheptatrieno | C ₁₁ H ₁₀ |  | 95 | 1.87% | 2.52% | 3.34% | 1.35% | 1.93% | 2.41% | 1.17% | 1.48% | 2.54% |

Tabla 14. Compuestos provenientes de la biomasa microalgal debido a la reacción de craqueo catalítico (continuación).

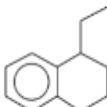
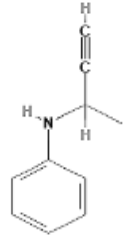

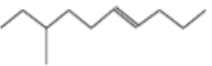
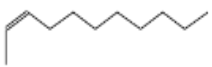

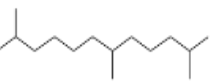
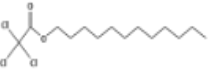
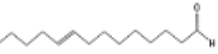
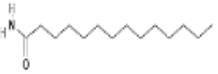

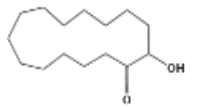

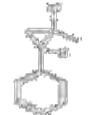
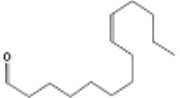
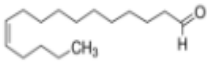
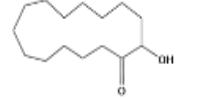
| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | | | | | | | | |
|--------|---|--|---|---------|---|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | | | | 0 psi | | | 380 psi | | | 760 psi | | |
| | | | | | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min |
| 28.606 | Naftaleno, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro- | C ₁₂ H ₁₆ |  | 81 | 0.92% | 1.26% | 2.34% | 1.04% | 1.83% | 2.85% | 1.64% | 2.17% | 3.20% |
| 32.253 | Bencenamina, N-(1-metil-2-propinil)- | C ₁₀ H ₁₁ N |  | 41 | 0.42% | 0.40% | --- | 0.94% | 0.88% | 0.91% | 1.41% | 0.90% | 1.00% |
| 37.201 | Tetratetracontane | C ₄₄ H ₉₀ |  | 83 | 2.00% | 2.32% | 1.83% | 1.80% | 1.80% | 1.80% | 2.03% | 1.77% | 1.84% |
| 38.937 | 4-Deceno, 8-metil-, (E)- | C ₁₁ H ₂₂ |  | 64 | 1.20% | 0.58% | --- | 1.00% | 0.98% | 0.68% | --- | 0.61% | 0.48% |
| 39.500 | 2-Undeceno, (Z)- | C ₁₁ H ₂₂ |  | 38 | 0.78% | 0.41% | --- | 1.20% | 0.86% | 1.14% | --- | 0.63% | 0.59% |
| 39.562 | Éter propílico de hexacosil | C ₂₉ H ₆₀ O |  | 70 | 0.33% | 0.51% | 1.12% | --- | 0.35% | --- | --- | --- | 0.64% |
| 39.972 | Dodecano, 2,6,11-trimetil- | C ₁₅ H ₃₂ |  | 89 | 0.71% | 0.98% | 1.64% | --- | 1.27% | 2.25% | --- | 0.69% | 1.69% |
| 40.486 | Ácido tricloroacético, éster dodecílico | C ₁₄ H ₂₅ Cl ₃ O ₂ |  | 81 | --- | 0.66% | 0.74% | 0.57% | 0.61% | 0.77% | --- | 0.66% | 0.80% |

Tabla 14. Compuestos provenientes de la biomasa microalgal debido a la reacción de craqueo catalítico (continuación).

| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | | | | | | | | |
|--------|--|--|---------------------|---------|---|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | | | | 0 psi | | | 380 psi | | | 760 psi | | |
| | | | | | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min |
| 40.554 | Ácido pentadecafluorooctanoico, éster undecílico | C ₁₉ H ₂₃ F ₁₅ O ₂ | | 90 | 1.82% | 1.35% | 1.33% | 1.20% | 1.50% | 1.33% | 1.96% | 1.47% | 1.36% |
| 40.826 | 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil- | C ₁₅ H ₃₂ O | | 74 | 3.26% | 3.39% | 2.83% | 2.80% | 2.22% | 2.95% | 2.63% | 2.64% | 2.54% |
| 41.144 | 14-Ácido pentadecenoico | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ | | 87 | 1.41% | 1.06% | 1.27% | --- | --- | 0.99% | --- | --- | 0.97% |
| 41.658 | Hexadecanonitrilo | C ₁₆ H ₃₁ N | | 99 | 4.06% | 4.64% | 6.84% | 1.97% | 2.82% | 3.82% | 1.83% | 2.44% | 3.96% |
| 41.890 | (E)-Hexadec-2-enal | C ₁₆ H ₃₂ O | | 64 | 0.70% | 0.70% | 0.72% | 0.84% | 0.82% | 0.79% | 0.90% | 0.82% | 0.94% |
| 42.050 | 2-Hidroxi-3,5,5-trimetilciclohex-2-enona | C ₉ H ₁₄ O | | 55 | 0.71% | 0.71% | 0.51% | 0.95% | 0.93% | 0.80% | 1.09% | 0.93% | 1.01% |
| 42.294 | 2-Dodecenal | C ₁₂ H ₂₂ O | | 60 | 1.36% | 1.21% | 1.00% | 1.66% | 1.63% | 1.63% | 1.91% | 1.71% | 1.55% |
| 47.316 | Oxaciclopentadecan-2-ona | C ₁₄ H ₂₆ | | 56 | 0.78% | 0.79% | 0.85% | 0.69% | 0.84% | 0.97% | --- | 0.86% | 0.78% |

Tabla 14. Compuestos provenientes de la biomasa microalgal debido a la reacción de craqueo catalítico (continuación).

| Tiempo | Compuesto | Fórmula molecular | Fórmula estructural | Calidad | Área porcentual del compuesto según las condiciones de reacción (%) | | | | | | | | |
|--------|--|--|---|---------|---|--------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|---------|
| | | | | | 0 psi | | | 380 psi | | | 760 psi | | |
| | | | | | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min | 30 min | 60 min | 120 min |
| 50.268 | E-9-Tetradecenal | C ₁₄ H ₂₆ O |  | 86 | 1.35% | 0.96% | --- | 1.47% | 1.23% | 1.03% | --- | 1.33% | 1.07% |
| 51.148 | Tetradecanamida | C ₁₄ H ₂₉ ON |  | 91 | 5.80% | 4.40% | 3.23% | 5.34% | 5.58% | 6.14% | 5.75% | 6.04% | 5.96% |
| 53.003 | Myristamida, N-metil- | C ₁₅ H ₃₁ NO |  | 70 | 0.94% | 0.98% | 0.51% | 1.98% | 2.37% | 2.76% | 2.53% | 2.47% | 2.72% |
| 55.436 | Ciclopentadecanona, 2-hidroxi- | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ |  | 95 | 0.59% | --- | --- | 1.94% | 2.09% | 3.10% | 1.83% | 2.53% | 2.62% |
| 56.984 | Dodecanamida, N-etil- | C ₁₄ H ₂₉ NO |  | 64 | 13.46% | 9.99% | 7.25% | 11.51% | 7.52% | 5.56% | 13.79% | 7.09% | 5.36% |
| 58.357 | Ciclopropano, 1-cloro-1-metil-2-fenil- | C ₁₀ H ₁₁ Cl |  | 80 | 17.95% | 13.19% | 9.70% | 15.82% | 10.00% | 7.43% | 18.81% | 9.55% | 6.97% |
| 65.135 | 9-Tetradecenal, (Z)- | C ₁₄ H ₂₆ O |  | 87 | --- | --- | --- | 1.20% | --- | 1.83% | --- | --- | 1.71% |
| 68.655 | cis-11-Hexadecenal | C ₁₆ H ₃₀ O |  | 50 | 4.23% | 6.27% | 10.27% | 2.98% | 4.73% | 7.47% | --- | 4.12% | 6.61% |
| 74.671 | Ciclopentadecanona, 2-hidroxi- | C ₁₅ H ₂₈ O ₂ |  | 90 | 1.31% | --- | --- | 1.26% | --- | 4.28% | --- | 3.17% | 3.70% |

Los compuestos en la Tabla 14, pueden ser clasificados por su tipo o por el número de carbonos en su estructura. En la Tabla 15, se presenta un desglose general del tipo de compuestos que se identificaron y su respectivo número de carbonos.

La idea de categorizar por grupos los compuestos, tanto por tipo como por número de carbonos, surge de algunos parámetros utilizados por Li et al. en sus dos publicaciones del 2015, y por Dong et al., 2014. Al agrupar todos los componentes obtenidos de los bio-aceites en una misma tabla, se facilita ubicarlos dentro de la composición del líquido en análisis; aunque sea, en cuanto a la cantidad de compuestos por conjunto establecido.

Tabla 15. Clasificación por grupos de los compuestos de la Tabla 14, según su tipo y número de carbonos.

| Tipos de compuestos | Cantidad de compuestos con respecto al número de carbonos | | | | | | | | | | | | | | TOTAL |
|---------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | C2 | C3 | C6 | C8 | C9 | C10 | C11 | C12 | C14 | C15 | C16 | C19 | C29 | C44 | |
| Hidrocarburos alifáticos | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | 2 | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | 1 | 5 |
| Alcanos | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | 1 | 3 |
| Alquenos | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2 |
| Hidrocarburos aromáticos | --- | --- | --- | 1 | --- | 1 | 2 | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 5 |
| Compuestos oxigenados | --- | 1 | 2 | --- | 1 | 1 | --- | 1 | 3 | 4 | 1 | --- | 1 | --- | 15 |
| Ácido orgánico | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | 1 |
| Alcohol | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | 2 |
| Aldehído | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | 1 | 2 | --- | 1 | --- | --- | --- | 5 |
| Cetona | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | 1 | 2 | --- | --- | --- | --- | 4 |
| Éter | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | 1 |
| Fenol | --- | --- | 1 | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2 |
| Compuestos nitrogenados | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | 2 | 1 | 1 | --- | --- | --- | 5 |
| Amida | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 2 | 1 | --- | --- | --- | --- | 3 |
| Amina | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 |
| Nitrilo | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | 1 |
| Otros | 1 | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | 1 | --- | --- | 1 | --- | --- | 4 |
| Con Azufre | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 |
| Con Cloro | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | 1 | --- | --- | --- | --- | --- | 2 |
| Con Flúor | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 1 | --- | --- | 1 |
| TOTAL | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 5 | 4 | 2 | 6 | 6 | 2 | 1 | 1 | 1 | 34 |

De la tabla anterior, se nota que los componentes oxigenados son los de mayor variedad y número de compuestos tienen en los bio-aceites, pues comprenden 15 de los 34 compuestos identificados. Seguido de estos, se encuentran los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y compuestos nitrogenados; los cuales contemplan 5 componentes por grupo. No obstante, si se suman ambos grupos de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), porque son los únicos que solamente contienen Carbono e Hidrógeno, el total de compuestos referentes a hidrocarburos es de 10.

Finalmente, 4 compuestos se encuentran categorizados dentro del grupo Otros. Un punto importante de la sección de Otros, es que engloba a todos aquellos compuestos que por lo menos tienen algún elemento diferente a Carbono, Hidrógeno, Oxígeno y/o Nitrógeno en su estructura química, y entre los cuales se encuentran: Azufre, Cloro y Flúor. Motivo por el cual, dicho apartado cuenta con 3 divisiones, en las cuales se puede apreciar que hay dos componentes con Cloro y uno en cada una de las otras divisiones. La presencia de estos compuestos no era esperada, por lo que se planteó la idea que todos ellos se obtuvieron debido a que el consorcio microalgal utilizado en las pruebas proviene de un lago de aguas residuales tratadas rico en nutrientes, en donde se puede pensar existen disueltos los elementos que los conforman. No obstante, esta afirmación solo es una especulación, pues no se realizó ningún tipo de análisis del agua de donde se colectó el consorcio.

La Tabla 15 proporciona un panorama general sobre la composición total de los bio-aceites; para poder comparar que condiciones de craqueo catalítico tuvieron mayor importancia en la transformación de biomasa, fue necesario conocer la variación de las áreas porcentuales de cada uno de los grupos en ambas categorías (por tipo y por número de carbonos). Para el caso de la categoría definida por el número de carbonos, en la Tabla 16 se muestran las proporciones de cada grupo definido en la Tabla 15 según la muestra analizada.

De los 14 conjuntos en los que se clasificaron los compuestos, 10 de ellos se identificaron en cada una de las muestras. No obstante, de los 4 restantes, el referente a C29 fue el que menor presencia mantienen en las muestras, puesto que solo se encontró en 5 de las 9 pruebas y, además, las áreas porcentuales que presenta son muy bajas, siendo la mayor de 1.12 % y la menor de 0.33 %.

Tabla 16. Contenido porcentual de compuestos clasificados por el número de carbonos y las condiciones de reacción utilizadas en cada muestra.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | Área porcentual de compuesto según el número de carbonos (%) | | | | | | |
|---------|-------------------------|---------------|--|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | C2 | C3 | C6 | C8 | C9 | C10 | C11 |
| 1 | 120 | 760 | 2.14% | 1.61% | 7.42% | 0.83% | 1.01% | 34.32% | 3.61% |
| 2 | 120 | 380 | 1.90% | 1.25% | 6.59% | 0.69% | 0.80% | 33.03% | 4.23% |
| 3 | 120 | 0 | 1.08% | --- | 8.06% | --- | 0.51% | 35.15% | 12.14% |
| 4 | 60 | 760 | 1.81% | 1.48% | 6.21% | 0.87% | 0.93% | 36.15% | 11.39% |
| 5 | 60 | 380 | 1.60% | 12.71% | 6.70% | 0.82% | 0.93% | 35.09% | 3.77% |
| 6 | 60 | 0 | 0.37% | 12.75% | 6.57% | 0.47% | 0.71% | 34.84% | 3.51% |
| 7 | 30 | 760 | --- | --- | 5.58% | --- | 1.09% | 47.00% | 10.43% |
| 8 | 30 | 380 | 1.20% | 10.76% | 5.25% | 0.61% | 0.95% | 38.27% | 3.55% |
| 9 | 30 | 0 | 0.28% | 8.58% | 5.21% | 0.28% | 0.71% | 36.75% | 3.85% |

Tabla 16. Contenido porcentual de compuestos clasificados por el número de carbonos y las condiciones de reacción utilizadas en cada muestra (continuación).

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | Área porcentual de compuesto según el número de carbonos (%) | | | | | | |
|---------|-------------------------|---------------|--|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | C12 | C14 | C15 | C16 | C19 | C29 | C44 |
| 1 | 120 | 760 | 4.75% | 15.68% | 14.23% | 10.57% | 1.36% | 0.64% | 1.84% |
| 2 | 120 | 380 | 4.47% | 16.29% | 16.33% | 11.29% | 1.33% | --- | 1.80% |
| 3 | 120 | 0 | 3.34% | 12.08% | 6.25% | 23.96% | 1.33% | 1.12% | 1.83% |
| 4 | 60 | 760 | 3.88% | 15.98% | 11.49% | 9.00% | 1.47% | --- | 1.77% |
| 5 | 60 | 380 | 3.46% | 15.79% | 7.95% | 10.36% | 1.50% | 0.35% | 1.80% |
| 6 | 60 | 0 | 2.48% | 16.80% | 6.40% | 10.91% | 1.35% | 0.51% | 2.32% |
| 7 | 30 | 760 | 3.55% | 19.55% | 6.99% | 1.83% | 1.96% | --- | 2.03% |
| 8 | 30 | 380 | 2.70% | 20.79% | 7.98% | 4.94% | 1.20% | --- | 1.80% |
| 9 | 30 | 0 | 2.29% | 21.39% | 8.21% | 8.30% | 1.82% | 0.33% | 2.00% |

En cuanto a la suma del área porcentual de cada grupo, se observa que sin lugar a duda los C10 son los que contemplan la mayor proporción, misma que en promedio ronda los 36.73 puntos porcentuales. A dicho grupo le siguen C14, C15, C16 y C3. Mientras que, los grupos con menor área porcentual fueron el C29, C8 y C2, los cuales son 3 de los 4 conjuntos que no tiene presencia por lo menos en alguna de las muestras.

Es relevante mencionar, que en la Tabla 16 se puede observar que tanto los grupos C19, C29 y C44, realmente no presentan un cambio significativo en cuanto a su área porcentual comparando los resultados de todas las muestras. Mientras que, los grupos C3, C11, C15 y C16, por lo menos en alguna de las pruebas realizadas, contemplan valores de área demasiado fuera del promedio del mismo grupo, por lo que tratar de definir una tendencia de generación de estos conjuntos sería imposible, ya que los valores obtenidos terminan mostrándose aleatorios.

Por su parte, los grupos C2, C8, C9 y C12 muestran una tendencia a aumentar cuando se utilizan tiempos de reacción y presiones iniciales mayores, por lo que en las reacciones bajo condiciones más severas se obtuvo una mayor área porcentual de dichos conjuntos.

En el caso de C6, se muestra que bajo condiciones de presión constantes, pero tiempos de reacción más elevados se obtiene una mayor área porcentual.

Para C10 se presenta una situación parecida a C6, solamente que en vez de presentar un incremento en tiempos de reacción mayores, se produce un decremento, el cual es notorio para presiones de 760 y 380 psi, pero que no cumple completamente para las pruebas sin presión. En el caso de C14 la tendencia se muestra muy similar a C10, solamente que para este grupo la tendencia se nota en las presiones constantes de 760 y 0 psi, mientras que a 380 psi los valores son aleatorios. Con dichos resultados, se percibe que el tiempo de reacción juega un papel de mayor relevancia sobre algunos de los grupos.

Al igual que en el caso de la clasificación por número de carbonos, se procedió a realizar la Tabla 17, en la cual se desglosan los contenidos porcentuales de cada muestra según el tipo de compuesto; ya que por ejemplo, los compuestos oxigenados además de ser los que tuvieron la mayor variedad, también comprendieron el mayor área porcentual del contenido de los bio-aceites.

En la Tabla 17 se observa que los bio-aceites procesados a la mayor presión (760 psi) y tiempos de reacción, generan una disminución de los hidrocarburos alifáticos, compuestos oxigenados y el grupo de otros; mientras que los hidrocarburos aromáticos aumentan. En el caso de los compuestos nitrogenados, estos permanecieron estables excepto en la muestra a los 30 minutos, que tuvo un incremento de alrededor del 5 % en peso con respecto a los otros dos.

A una presión de 380 psi pero con incremento del tiempo de reacción, se produjo una disminución casi en todos los tipos de compuestos, menos en los compuestos nitrogenados, que como en el caso anterior, permanecieron estables excepto en la muestra de 30 minutos, donde hubo un incremento de 3% en peso en comparación con las otras dos muestras.

Al incrementar el tiempo de reacción en las muestras a 0 psi, se presentó un aumento en los hidrocarburos alifáticos, pero una disminución en los hidrocarburos aromáticos, compuestos nitrogenados y otros grupos, por su parte los compuestos oxigenados se mantuvieron estables.

Las diferencias entre las presiones iniciales no representaron un cambio considerable en los resultados; sin embargo, mostró que las variaciones del tiempo de reacción repercuten en mayor medida sobre los productos resultantes.

Tabla 17. Contenido porcentual de los grupos principales de la Tabla 15 con respecto a las condiciones de reacción utilizadas en cada muestra.

| MUESTRA | Condiciones de reacción | | Área porcentual por conjunto de compuestos según su estructura química (%) | | | | |
|---------|-------------------------|---------------|--|--------------------------|-----------------------|-------------------------|--------|
| | Tiempo (min) | Presión (psi) | Hidrocarburos alifáticos | Hidrocarburos aromáticos | Compuestos oxigenados | Compuestos nitrogenados | Otros |
| 1 | 120 | 760 | 5.45% | 9.60% | 54.69% | 19.00% | 11.26% |
| 2 | 120 | 380 | 6.64% | 9.06% | 53.68% | 19.19% | 11.43% |
| 3 | 120 | 0 | 3.47% | 17.70% | 48.13% | 17.84% | 12.86% |
| 4 | 60 | 760 | 4.68% | 16.34% | 46.55% | 18.94% | 13.49% |
| 5 | 60 | 380 | 5.77% | 7.71% | 53.64% | 19.17% | 13.71% |
| 6 | 60 | 0 | 4.89% | 6.97% | 52.15% | 20.41% | 15.57% |
| 7 | 30 | 760 | 2.03% | 15.49% | 36.40% | 25.32% | 20.77% |
| 8 | 30 | 380 | 4.75% | 5.78% | 48.94% | 21.73% | 18.80% |
| 9 | 30 | 0 | 5.06% | 5.48% | 44.73% | 24.69% | 20.05% |

Análisis conjunto de las 3 técnicas empleadas

Debido al hecho de que las tres secciones de este capítulo guardan cierta relación entre sí, se propuso la integración de este último apartado en el cual se conjunta el conocimiento obtenido en cada uno de los anteriores, para la generación de resultados más fundamentados.

1. Explicación de la composición química de los bio-aceites teóricos por medio de los resultados del porcentaje de contenido de cada biomolécula en el residuo sólido por muestra.

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de los bio-aceites teóricos pueden diferenciarse por el tipo de elementos que los componen y por el número de carbonos en las estructuras de estos; lo cual depende directamente de las fracciones de carbohidratos, lípidos y proteínas en la materia prima inicial (Vardon et al., 2011), y de las condiciones de craqueo utilizadas. Por ejemplo, Dong et al. (2014) describe en su investigación, que bajo condiciones de craqueo catalítico y en presencia de catalizador ZMS-5; los carbohidratos, lípidos y proteínas de la biomasa microalgal que empleó se transformaron en aromáticos y alquenos principalmente, cumpliendo con el esquema presentado en la Figura 24, hasta el punto de obtener alquenos ligeros de 2 a 4 carbonos en su estructura. Sin embargo, para poder analizar cada una de las biomoléculas y sus transformaciones con respecto a lo postulado por Dong et al. (2014), es elemental usar los valores obtenidos durante el trabajo experimental en este proyecto y los resultados descritos por otros autores.

Primeramente, al analizar los lípidos se encontró que de estas biomoléculas es posible obtener compuestos como alcanos, alquenos, carbonilos, alcoholes y ácidos orgánicos (Li et al., 2014; Zeng et al., 2013). Aunado al hecho que, según He et al., (2016), los lípidos se transforman fácilmente. Por lo tanto, se puede deducir que una fracción de los componentes oxigenados y de alguno de los alcanos presentes en las muestras de bio-aceite teórico de la Tabla 14, podrían proceder de estos.

No obstante, a diferencia de lo que postula He et al., (2016), es posible observar que comparando los datos de la Tabla 10, donde se desglosan los valores del contenido porcentual de lípidos por muestra, con los de las otras tablas referentes a los contenidos de las demás biomoléculas, como la 9 y 11; los lípidos son las biomoléculas que más resistencia pusieron a la transformación, pues en la muestra donde se obtuvo el mejor porcentaje, este no sobrepasó el 50 % de conversión, por lo que gran parte de estos se quedan depositados en el residuo sólido sin reaccionar. Motivo principal por el cual se creó, se tienen pocos alcanos y alquenos

ajenos al solvente dentro de la composición de los bio-aceites teóricos, como se muestra en la Tabla 15.

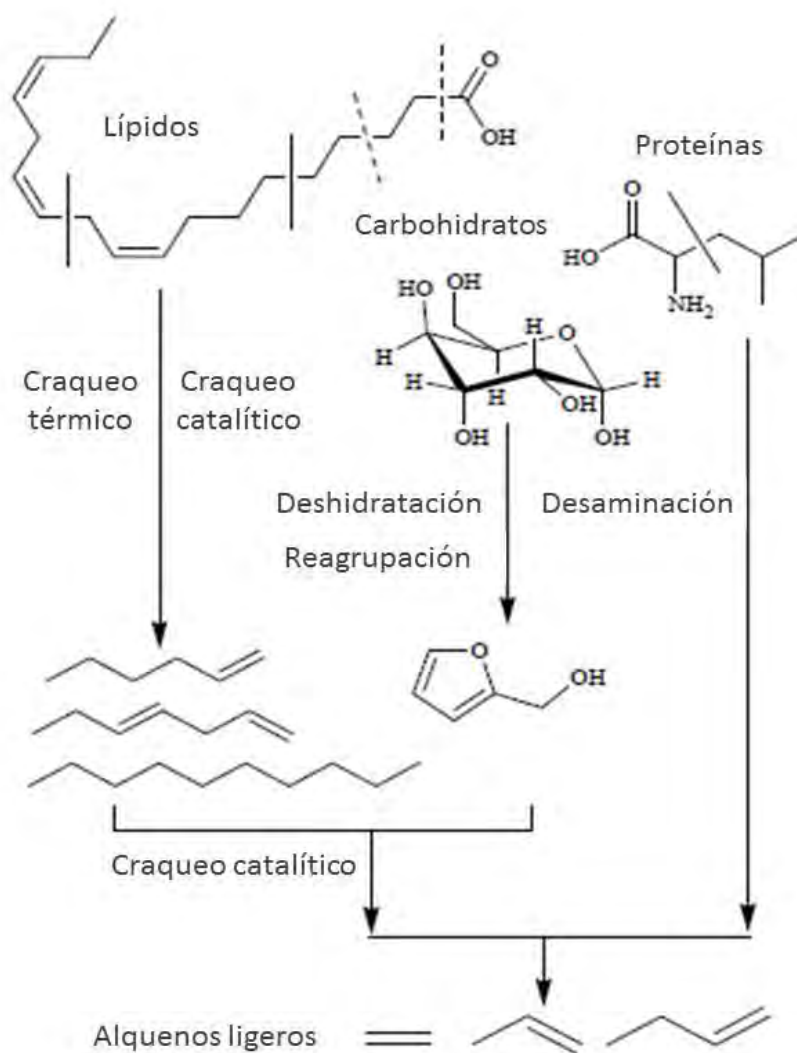


Figura 24. Transformación de los lípidos, carbohidratos y proteínas de biomasa microalgal durante un proceso de craqueo catalítico (Dong et al., 2014).

Por su parte, los carbohidratos han sido mencionados en otros trabajos científicos como los precursores principales de algunos compuestos orgánicos ligeros, tales como alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos y cetonas; los cuales después de desoxigenarse y pasar por otra reacción de craqueo, pueden convertirse en alquenos de 2 y 6 carbonos (Du et al., 2012; Li et al., 2014). Además, también se comprobó que bajo la influencia de un catalizador como la zeolita ZSM-5, estas biomoléculas pueden convertirse directamente en compuestos aromáticos (X. Zhang et al., 2015). Por ello se puede deducir que, los carbohidratos producen una

amplia gama de componentes que contienen oxígeno lineales o aromáticos, aunque los lípidos y las proteínas también contribuyen en parte con su generación (Saber et al., 2016; Zeng et al., 2013).

Una vez conocida la naturaleza de los componentes oxigenados, se facilita el análisis de la información conjunta de las Tablas 14, 15 y 17; en donde se observa cómo es que a pesar de que la biomasa microalgal tiene un mínimo porcentaje de carbohidratos en su contenido (11 %), prácticamente todas las muestras presentan conversiones mayores al 50 %. Esto se ve reflejado en los valores de la Tabla 15, en donde se presenta una variedad considerable de compuestos oxigenados, y en los que mayoritariamente se tienen aldehídos, cetonas y alcoholes; no obstante, por el reducido contenido de carbohidratos en la materia prima utilizada, es importante pensar que otra fuente de estos podrían ser las proteínas.

Finalmente en el caso de las proteínas, se ha reportado que durante diferentes reacciones de craqueo, se pueden encontrar en el bio-aceite resultante una gran variedad de compuestos nitrogenados, fenoles y ácidos orgánicos derivados de esta biomolécula (Du et al., 2012; Zeng et al., 2013; He et al., 2016; Li et al., 2014). Sin embargo, también a medida que avanza la reacción, los derivados de las proteínas y los carbohidratos pueden reaccionar para formar componentes heterocíclicos (Saber et al., 2016). Los datos obtenidos concuerdan con dichas afirmaciones, puesto que se observa que tanto los compuestos nitrogenados como oxigenados pueden provenir de estas biomoléculas. Y aunque se esperaba que los componentes nitrogenados abarcaran un valor porcentual bastante elevado, ya que se conoce las proteínas contemplan poco más del 48 % de la materia prima utilizada; se cree existe la posibilidad que el nitrógeno de las proteínas, se haya liberado o transformado en algunos compuestos gaseosos que no se midieron, dejando libre el resto de la composición de la proteína para descomponerse y luego reagruparse.

No obstante, es importante mencionar que la mayor parte de los bio-aceites obtenidos a partir del craqueo térmico catalítico o no catalítico de microalgas, todavía contienen una gran cantidad de compuestos con átomos diferentes a Carbono e Hidrógeno, como en nuestro caso de Oxígeno, Nitrógeno, Azufre, Cloro y Flúor; por lo tanto es necesario realizar una mejora física o química adicional, con el fin de eliminarlos casi en su totalidad (Duan & Savage, 2011).

2. Comparativo en cuanto a los resultados de conversión total obtenidos, para definir las mejores condiciones de craqueo contemplando todos los rubros.

En la segunda y tercera sección de este capítulo, se presentó de dos maneras diferentes la conversión de la biomasa microalgal bajo diversas condiciones de craqueo catalítico, siendo los promedios por muestra de los porcentajes de conversión presentados en la Figura 25. Tomando en cuenta los promedios, las muestras que presentan la mejor tasa de conversión son la 1, 2 y 4. Por lo que, aunado a afirmaciones anteriores, se puede deducir que el tiempo de reacción es más importante que la presión utilizada, ya que las muestras con mayor tiempo de reacción se posicionan al principio de la tabla; aunque no se debe descartar, que la presión pueda equiparar en ciertas muestras el efecto que proporciona el tiempo de reacción al craqueo de la biomasa.

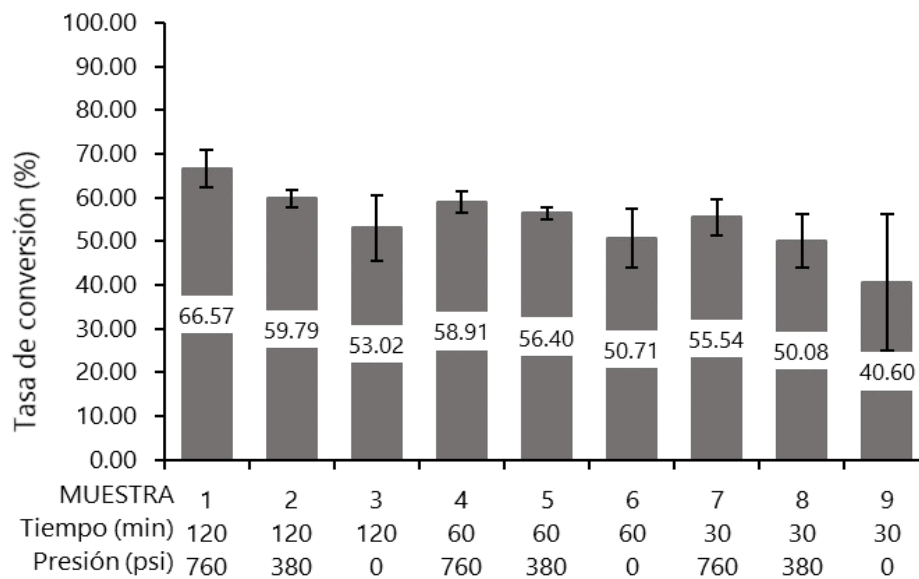


Figura 25. Tasa de conversión promedio por muestra, con respecto a las 2 técnicas de análisis del capítulo.

Sin embargo, como en algún momento ya se dijo, existen tasas de conversión muy similares, como en el caso de la 2 y 4, 5 y 7 o 6 y 8, motivo por el cual, es esencial saber que es lo más conveniente para un proceso productivo, y además analizar otras variables como los compuestos y proporciones de los mismos que se obtiene en los productos resultantes, o el gasto energético por prueba; buscando así, el mayor provecho de los reactivos utilizados y la obtención de futuros beneficios.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Al comenzar con las reacciones de craqueo catalítico de biomasa microalgal provenientes del lago Nabor Carrillo, no se tenía una idea clara sobre los resultados que se obtendrían; sin embargo, habiendo realizado las reacciones de craqueo catalítico de la biomasa microalgal, se obtuvieron los siguientes resultados.

Se estableció una metodología para el craqueo catalítico de la biomasa microalgal del lago Nabor Carillo, en donde las variables a analizar fueron el tiempo de reacción (30, 60 y 120 minutos) y la presión inicial (0, 380, 760 psi); mientras que la cantidad de reactivo (biomasa 4 g) y catalizador (zeolita HZSM-5 0.2 g), la temperatura (350 °C), y el gas de trabajo (H_2) se mantuvieron constantes durante las pruebas experimentales; siempre usando la tetralina como medio solvente.

Se obtuvo la cantidad porcentual de biomoléculas depositadas, tanto en la biomasa microalgal como en los residuos sólidos de cada muestra. Para la biomasa inicial se registró un contenido de carbohidratos, lípidos y proteínas de 11.04 ± 0.01 %, 14.33 ± 0.03 % y 48.65 ± 1.01 % respectivamente, y otros como cenizas. Con las condiciones de 120 minutos y 760 psi de presión, en este trabajo se obtuvo la mayor tasa de conversión total de 70.82 ± 0.03 %, que se desglosa respectivamente en conversiones de 84.16 ± 2.38 %, 44.53 ± 0.15 %, y 75.54 ± 0.54 % por cada una de las biomoléculas citadas anteriormente. Dichos resultados mostraron que el tiempo de reacción influye de mayor forma sobre la conversión de las biomoléculas y, por ende, en la transformación final de la biomasa inicial.

En el cálculo, tanto del balance de masa como de las ecuaciones de rendimiento por muestra, se tuvo que el mejor rendimiento de bio-aceite fue de 53.26 % para la reacción que utilizó 120 minutos sin presión. Además, en las reacciones realizadas a 120 minutos, se observó que mientras más presión inicial se ocupaba mayor eran los rendimientos de gas generados y menor los de residuo sólido. La mejor tasa de conversión total, haciendo uso de las ecuaciones, fue de 62.33 % para la muestra de 120 minutos de reacción a 760 psi de presión.

En los bio-aceites sin purificar se identificaron un máximo de 87 compuestos, de los cuales solamente 34 cumplieron con los términos para ser presentados como compuestos de los bio-aceites. En cuanto al contenido, la mayor variedad de compuestos y de área porcentual correspondieron a compuestos oxigenados, que

abarcaron 15 compuestos equivalentes al 48.77 ± 0.06 % del área porcentual, representados principalmente por C14 y C15.

Para las mejores condiciones de craqueo catalítico de biomasa microalgal, se promediaron las tasas de conversión de los resultados anteriores, concluyendo que el tiempo de reacción es el factor de mayor importancia, y que la muestra 1 (120 min y 760 psi) brindó la mejor conversión, siendo esta de 66.57 ± 4.25 %.

RECOMENDACIONES Y FUTUROS TRABAJOS

Uno de los puntos a destacar en este trabajo es que, se debe contemplar que comúnmente el crudo de petróleo se analiza por medio de pruebas físicas y no químicas, en contraste con el caso del presente trabajo; por lo tanto, para futuros análisis se recomienda medir densidades, puntos de congelamiento, viscosidad, entre otros.

Además, en algunos trabajos se propone el uso de dos solventes insolubles durante la reacción, como en el caso del agua y la tetralina. Por ejemplo, Li et al. (2015a) reporta que al mezclar ambas sustancias obtuvo los beneficios de las dos; en primera instancia, el agua le sirvió por su alta capacidad de descomposición, aunado a que mejoró la fluidez y la difusión de la tetralina al proporcionar una mayor presión de reacción, que como consecuencia potenció el papel de la tetralina como disolvente donador de hidrógeno. Mientras que la tetralina, con su capacidad de disolución y suministro de hidrógeno, impidió la repolimerización de productos intermedios, disminuyendo la formación de residuo sólido. Por lo tanto, se debe considerar que la presencia de una cantidad moderada de agua podría ser eficiente para la producción de bio-aceite con altos rendimientos (Matsui et al., 1997).

Finalmente, es importante profundizar en la investigación del Residuo Sólido como subproducto o catalizador para próximas experimentaciones; y en los gases generados en la reacción, para poder comprender con certeza la composición de los bio-aceite.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, E., Pinto, F., Varela, F., Reis, A., Costa, P., & Lúcia, M. (2018). Hydrothermal liquefaction of biomass produced from domestic sewage treatment in high-rate ponds. *Renewable Energy*, 118, 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.041>

Álvarez, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía informa*, 359, 63 – 89.

Bala, D., & Chidambaram, D. (2016). Production of renewable aviation fuel range alkanes from algae oil. *RSC Adv.*, 6(18), 14626–14634. <https://doi.org/10.1039/C5RA23145K>

Barros, A. I., Gonçalves, A. L., Simões, M., & Pires, J. C. M. (2015). Harvesting techniques applied to microalgae: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 1489–1500. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.037>

Byreddy, A. R., Gupta, A., Barrow, C. J., & Puri, M. (2016). A quick colorimetric method for total lipid quantification in microalgae. *Journal of Microbiological Methods*, 125, 28-32.

Bhola, V., Swalaha, F., Kumar, R., Singh, M., & Bux, F. (2014). Overview of the potential of microalgae for CO₂ sequestration. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 2103–2118. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0487-6>

Carlsson, A., Van Beilen, J. B., Möller, R., Clayton, D., & Bowles, D. (2007). *Micro- and Macro-algae: Utility for Industrial Applications*. UK: CPL Press.

Castillo, B. (1997). Evaluación de la población del mexclapique en el lago Nabor Carrillo. México: Biblioteca Virtual de desarrollo sostenible y salud ambiental (BVSDE) – Organización Panamericana de la Salud (PAHO). Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico11/as-8.pdf>

Chen, C., Chang, J., & Lee, D. (2015). Dewatering and Drying Methods for Microalgae. *Drying Technology*, 33(4), 443–454. <https://doi.org/10.1080/07373937.2014.997881>

Chen, Y., Wu, Y., Ding, R., Zhang, P., Liu, J., Yang, M., & Zhang, P. (2015), Catalytic hydrothermal liquefaction of *D. tertiolecta* for the production of bio-oil over different acid/base catalysts. *AIChE J.*, 61: 1118–1128. doi:10.1002/aic.14740

Cobo, D. (2012). *Pirólisis De Residuos De Cosecha De Caña De Azúcar (Rac) Como Alternativa De Aprovechamiento En Procesos De Cogeneración*. Colombia: Universidad del Valle. Disponible en: <http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893/8696/1/TESIS-final-pirolisis-RAC.pdf>

Convención Marco De Las Naciones Unidas Sobre El Cambio Climático (CMNUCC). (1992). *Convención Marco De Las Naciones Unidas Sobre El Cambio Climático*. USA: ONU.

Daintith, J., & Ramírez, A. (1992). *Diccionario de química*. Inglaterra: Grupo editorial Norma.

Dong, X., Xue, S., Zhang, J., Huang, W., Zhou, J., & Chen, Z. (2014). The production of light olefins by catalytic cracking of the microalga *Isochrysis zhanjiangensis* over a modified ZSM - 5 catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(5), 684–691. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60026-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60026-7)

Doo-Wook, K., Koriakin, A., & Chang-Ha, L. (2016). A parameter study for co-processing of petroleum vacuum residue and oil palm empty fruit bunch fiber using supercritical tetralin and decalin. *Fuel*, 181, 895–904. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.034>

Du, Z., Hu, B., Ma, X., Cheng, Y., Liu, Y., Lin, X., Wan, Y., Lei, H., Chen, P., & Ruan, R. (2012). Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresource Technology*, 130, 777–782. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.115>

Duan, P., & Savage, P. E. (2011). Catalytic hydrotreatment of crude algal bio-oil in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1–2), 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.020>

Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., & Rebers, P. A. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28, 350–356.

García-Cuadra, F., Jawiarczyk, N., González-López, C.V., Fenández-Sevilla J.M., & Acién, F. G. (2012). Valorización de biomasa de microalgas: Aprovechamiento de proteínas, carbohidratos y lípidos Valorization of microalgal biomass: Exploitation of proteins, carbohydrates and lipids. *Rev Latinoam Biotecnol Amb Algal*, 3(2), 147–161.

Garibay, A., Vázquez-Duhalt, R., Sánchez, M., Serrano, L., & Martínez, A. (2009). Biodiesel a partir de Microalgas. *BioTecnología*, 13 (3), 38 – 61.

Google Maps (2017). Lago Nabor Carrillo, México. Google. Disponible en: <https://www.google.com.mx/maps/place/Nabor+Carrillo/@19.464524,-98.98336,5740m/data=!3m1!1e3!4m8!1m2!2m1!1sLago+Nabor+Carrillo!3m4!1s0x85d1e4f515ad9d9f:0x761da0356f4df728!8m2!3d19.4713869!4d-98.9631701>

Grilc, M., Likozar, B., & Levec, J. (2016). Simultaneous Liquefaction and Hydrodeoxygenation of Lignocellulosic Biomass over NiMo/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and Zeolite y Catalysts in Hydrogen Donor Solvents. *ChemCatChem*, 8(1), 180–191. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500840>

Guarnizo, A., & Martínez, P. (2009). Experimentos de Química Orgánica: Con enfoque en ciencias de la vida. Colombia: Ediciones Elizcom.

He, Y., Liang, X., Jazrawi, C., Montoya, A., Yuen, A., Cole, A. J., Neveux, N., Paul, N. A., De Nys, R., Maschmeyer, T., & Haynes, B. S. (2016). Continuous hydrothermal liquefaction of macroalgae in the presence of organic co-solvents. *Algal Research*, 17, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.05.010>

Hockaday, J. (2016). Microalgae Investigation: Metal Sequestering from Wastewater to Oil Production. Inglaterra: Newcastle University – Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Huang, H., Yuan, X., Zeng, G., Wang, J., Li, H., Zhou, C., Pei, X., You, Q., & Chen, L. (2010). Thermochemical liquefaction characteristics of microalgae in sub- and supercritical ethanol. *Fuel Processing Technology*, 92(1), 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.018>

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2014). Anexo II: Glosario. Cambio climático 2014: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. Suiza: IPCC.

International Energy Agency (IEA). (2007). Manual de Estadísticas Energéticas. Francia: OECD/IEA.

Kader, E. A., Hussein, H. S., Hussien, N. H., & Hawash, S. I. (2015). Effect of Extractive Solvents on Bio – oil Production From Microalgae via Hydrothermal Liquefaction. *Chemical and Process Engineering Research*, 38, 1–7.

Knight, J. A., Anderson, S., & Rawle, J. M. (1972). Chemical basis of the Sulfo-phospho-vanillin, Reaction for estimating total serum lipids. *Clinical chemistry*, 18, 199-202.

Lede, S. (s/f). Los biocombustibles. Consejo Argentino para la Información y el Desarrollo de la Biotecnología (ArgenBio), 1 – 5. Disponible en: <http://www.argenbio.org/adc/uploads/pdf/biocombustibles.pdf>

Li, Z., & Savage, P. E. (2013). Feedstocks for fuels and chemicals from algae: Treatment of crude bio-oil over HZSM-5. *ALGAL*, 2(2), 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.01.003>

Li, H., Li, L., Zhang, R., Tong, D., & Hu, C. (2014). Fractional pyrolysis of Cyanobacteria from water blooms over HZSM-5 for high quality bio-oil production. *Journal of Energy Chemistry*, 23(6), 732–741. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60206-0](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60206-0)

Li, Q., Liu, D., Song, L., Wu, P., Yan, Z., & Li, M. (2016). Investigation of solvent effect on the hydro-liquefaction of sawdust: An innovative reference approach using tetralin as chemical probe. *FUEL*, 164, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.076>

Li, Z., Cao, J., Huang, K., Hong, Y., Li, C., Zhou, X., Xie, N., Lai, F., Shen, F., & Chen, C. (2015). Alkaline pretreatment and the synergic effect of water and tetralin enhances the liquefaction efficiency of bagasse. *Bioresource Technology*, 177, 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.043>

Li, Z., Hong, Y., Cao, J., Huang, Z., Huang, K., Gong, H., Huang, L., Shi, S., Kawashita, M., & Li, Y. (2015). Effects of Mild Alkali Pretreatment and Hydrogen-Donating Solvent on Hydrothermal Liquefaction of Eucalyptus Woodchips. *Energy and Fuels*, 29(11), 7335–7342. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01625>

Linstromberg, W. (1979). *Curso breve de química orgánica*. España: Editorial Reverté.

López, D., Gómez, B. R., Ronsse, F., Hornung, U., Kruse, A., & Prins, W. (2016). Heterogeneous catalytic upgrading of biocrude oil produced by hydrothermal liquefaction of microalgae: State of the art and own experiments. *Fuel Processing Technology*, 148, 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.034>

Machado, C. (2010). Situación de los Biocombustibles de 2^{da} y 3^{era} Generación en América Latina y Caribe. Organización Latinoamericana de Energía (OLADE) e Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA).

Matsui, T., Nishihara, A., Ueda, C., Ohtsuki, M., Ikenaga, N., & Suzuki, T. (1997). Liquefaction of micro-algae with iron catalyst. *Fuel*, 76(11), 1043–1048. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00120-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00120-8)

Maya, C., & Jiménez, B. (2000). Calidad físicoquímica y microbiológica en efluentes secundarios por el lago artificial “Nabor Carrillo”, México. México: Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico13/060.pdf>

Mazaheri, H., Lee, K. T., Bhatia, S., & Mohamed, A. R. (2010). Sub/supercritical liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: Effect of solvents. *Bioresource Technology*, 101(19), 7641–7647. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.072>

Milne, T. A., Evans, R. J., & Nagle, N. (1989). Catalytic conversion of microalgae and vegetable oil to premium gasoline, with shape selective zeolites. *Biomass*, 21, 219–232.

Mishra, S. K., Suh, W. I., Farooq, W., Moon, M., Shrivastav, A., Park, M. S., & Yang, J-W. (2014). Rapid quantification of microalgal lipids in aqueous medium by a simple colorimetric method. *Bioresource Technology*, 155, 330–333.

Mittelbach, M. (2015). Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1832–1846. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500125>

Morales, D., Trejo, M., Vázquez, R., & Martínez, A. (2011). *Producción de Biodiésel a partir de Microalgas*. México: UniSon.

Muciño, D. (2001). *Sistemas integrados de tratamiento y uso de aguas residuales en América Latina: Realidad y potencial*. México: Convenio International Development Research Centre (IDRC) – Organización Panamericana de la Salud (OPS) / Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaar/e/proyecto/generales/casos/textcoco.pdf>

Nie, X., Janik, M. J., Guo, X., & Song, C. (2012). Shape-selective methylation of 2-methylnaphthalene with methanol over H-ZSM-5 zeolite: A computational study. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(6), 4071–4082. <https://doi.org/10.1021/jp209337m>

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). (2011). *Manual del Biogás*. Chile: Ministerio de Energía de Chile (MINENERGIA) / Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) / Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) / Global Environment Facility (GEF). Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>

Oxford University Press (1999). *Diccionario de Química*. España: Editorial Complutense.

Petróleos Mexicanos (PEMEX). (2015) *Reservas de hidrocarburos de México al 1 de enero de 2015*. México: PEMEX.

Primo, E. (1996). *Química Orgánica Básica y Aplicada: De la molécula a la industria*, Tomo I. España: Editorial Reverté / Universidad Politécnica de Valencia.

Real Academia Española (RAE). (2014). *Diccionario de la lengua española*. España: RAE. Disponible en: <http://dle.rae.es>

Saber, M., Golzary, A., Hosseinpour, M., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2016). Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae using nanocatalyst. *Applied Energy*, 183, 566–576. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.09.017>

Safi, C., Ursu, A. V., Laroche, C., Zebib, B., Merah, O., Pontalier, P. Y., & Vaca-García, C. (2014). Aqueous extraction of proteins from microalgae: Effect of different cell disruption methods. *Algal Research*, 3(1), 61–65. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.12.004>

Sanna, A. (2013). Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. *Bioenergy Research*, 7(1), 36–47. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9378-4>

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA). (2011). Biocombustibles. México: SAGARPA. Disponible en: <http://www.bioenergeticos.gob.mx/bio/index.php/introduccion/tipos-de-biocombustibles.html>

Secretaría de Economía (SE). (2016). Seguimiento precio del Petróleo Mezcla Mexicana (MME). México: Servicio Geológico Mexicano-SE. Disponible en: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/energeticos.html#anual>

Secretaría de Energía (SENER). (2009). Programa Especial Para El Aprovechamiento De Energías Renovables. México: SENER. Disponible en: http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5101826&fecha=06/08/2009

Secretaría de Energía (SENER). (2014). Programa Especial para el Aprovechamiento de las Energías Renovables 2014-2018. México: SENER. Disponible en: <http://www.gob.mx/sener/acciones-y-programas/programa-especial-para-el-aprovechamiento-de-las-energias-renovables-2014-2018-10375>

Secretaría de Energía (SENER). (2015). Prospectiva de Petróleo crudo y Petrolíferos 2015 – 2029. México: SENER.

Secretaría de Energía (SENER). (2016). Balance Nacional de Energía 2015. México: SENER.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2004). Cambio climático: una visión desde México. México: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2009). Cambio climático. Ciencia, evidencia y acciones. México: SEMARNAT.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2013). Estrategia Nacional de Cambio Climático Visión 10-20-40. México: SEMARNAT.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2007). México y el cambio climático global. México: SEMARNAT-UNAM.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2009). Capítulo 6: Escenarios de cambio climático y tendencias en la zona del Golfo de México. Adaptación a los impactos del cambio climático en los humedales costeros del Golfo de México, Volumen II (571 – 673). México: Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).

Sharma, R. K., & Bakhshi, N. N. (1993). Conversion of non-phenolic fraction of biomass- derived pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 using a dual reactor system, *Bioresource Technology*, 45, 195–203.

Sheng, L., Wang, X., & Yang, X. (2017). Bioresource Technology Prediction model of biocrude yield and nitrogen heterocyclic compounds analysis by hydrothermal liquefaction of microalgae with model compounds. *Bioresource Technology*, 247, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.011>

Show, K. Y., Lee, D. J., Tay, J. H., Lee, T. M., & Chang, J. S. (2015). Microalgal drying and cell disruption - Recent advances. *Bioresource Technology*, 184, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.139>

Silva, C. M., Ferreira, A. F., Dias, A. P., & Costa, M. (2016). A comparison between microalgae virtual biorefinery arrangements for bio-oil production based on lab-scale results. *Journal of Cleaner Production*, 130, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.053>

Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Chattanathan, S. A., & Gupta, R. B. (2012). Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology*, 118, 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.080>

Torres, J., & Gómez, A. (2008). *Adaptación al cambio climático: de los fríos y los calores en los Andes*. Perú: Soluciones Prácticas-ITDG.

Tran, N. H., Bartlett, J. R., Kannangara, G. S. K., Milev, A. S., Volk, H., & Wilson, M. A. (2010). Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae. *Fuel*, 89(2), 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.015>

Urien, A. (2013). *Obtención De Biocarbones Y Biocombustibles Mediante Pirólisis De Biomasa Residual*. España: Universidad Nacional de Educación a Distancia. Disponible en: http://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf

Valeriano, M. (2013). *Efecto del ozono en la liberación de proteínas surfactantes y en ácidos grasos precursores de biodiesel durante la separación de microalgas mediante ozoflotación*. México: Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) – Instituto de Ingeniería (II).

Valtueña, J. (2002). *Enciclopedia de la Ecología y la Salud*. España: Biblioteca Educación y salud, Editorial safeliz.

Vardon, D. R., Sharma, B. K., Scott, J., Yu, G., Wang, Z., Schideman, L., Zhang, Y., & Strathmann, T. J. (2011). Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. *Bioresource Technology*, 102(17), 8295–8303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.041>

Wang, G., Li, W., Chen, H., & Li, B. (2007). The Direct Liquefaction of Sawdust in Tetralin. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(March 2015), 1221–1231. <https://doi.org/10.1080/15567030600820070>

Wang, W., Xu, Y., Wang, X., Zhang, B., Tian, W., & Zhang, J. (2017). Bioresource Technology Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst. *Bioresource Technology*, 250, 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051>

Wauquier, J. P. (1994). *El Refino del Petróleo: Petróleo crudo, Productos petrolíferos y Esquemas de fabricación*. Francia: Ediciones Technip. Disponible en: https://books.google.com.mx/books?id=dwkg8u2MmIC&pg=PA7&lpg=PA7&dq=Tetrahidronaftaleno&source=bl&ots=eBoXWAJdy_&sig=P7mU-Q6Qv0S3iA_iE3k5sLdzoF8&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwii3-Xm9OLRAhWJjFQKHdVSBgU4ChDoAQgzMAY#v=onepage&q=Tetrahidronaftaleno&f=false

Wellinger, A. (2009). Algal Biomass: Does it save the world?. *IEA Bioenergy*, 37, 1-13.

Xu, Y., Hu, X., Yuan, K., Zhu, G., & Wang, W. (2014). Friction and wear behaviors of catalytic methylesterified bio-oil. *Tribology International*, 71, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.11.018>

Xue, Y., Zhou, S., & Bai, X. (2016). Role of Hydrogen Transfer during Catalytic Copyrolysis of Lignin and Tetralin over HZSM-5 and HY Zeolite Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(8), 4237–4250. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00733>

Yuan, X., Wang, J., Zeng, G., Huang, H., Pei, X., Li, H., Liu, Z., & Cong, M. (2011). Comparative studies of thermochemical liquefaction characteristics of microalgae using different organic solvents. *Energy*, 36(11), 6406–6412. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.09.031>

Zeng, Y., Zhao, B., Zhu, L., Tong, D., & Hu, C. (2013). Catalytic pyrolysis of natural algae from water blooms over nickel phosphide for high quality bio-oil production. *The Royal Society of Chemistry*, 3, 10806–10816. <https://doi.org/10.1039/c3ra23453c>

Zhang, B., Zhong, Z., Xie, Q., Liu, S., & Ruan, R. (2015). Two-step fast microwave-assisted pyrolysis of biomass for bio-oil production using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.019>

Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, Jo. & Chen, S. (2015). Production of renewable jet fuel range alkanes and aromatics via integrated catalytic processes of intact biomass. *Fuel*, 160, 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.006>

Zhao, X., Wei, L., Julson, J., Qiao, Q., Dubey, A., & Anderson, G. (2015). Catalytic cracking of non-edible sunflower oil over ZSM-5 for hydrocarbon bio-jet fuel. *New Biotechnology*, 32(2), 300–312. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2015.01.004>

Zou, S., Wu, Y., Yang, M., Li, C., & Tong, J. (2009). Thermochemical catalytic liquefaction of the marine microalgae *dunaliella tertiolecta* and characterization of bio-oils. *Energy and Fuels*, 23(7), 3753–3758. <https://doi.org/10.1021/ef9000105>