



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE *JATROPHA CURCAS*
EMPLEANDO DISOLVENTES VERDES. NUEVAS RUTAS DE SÍNTESIS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
DIEGO SERRALDE VARGAS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

AÑO 2019



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE**

VOCAL: **Profesor: MARÍA DE LOS ÁNGELES OLVERA LEÓN**

SECRETARIO: **Profesor: SELENA GUTIÉRREZ FLORES**

1er. SUPLENTE: **Profesor: MIGUEL ÁNGEL ZÚÑIGA PÉREZ**

2° SUPLENTE: **Profesor: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110 (QUÍMICA SOSTENIBLE), SÓTANO DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. SELENA GUTIÉRREZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. ARACELI MARTÍNEZ PONCE

SUSTENTANTE:

DIEGO SERRALDE VARGAS

Investigación realizada gracias al Subprograma 127 "Formación Básica en la Investigación" periodo 2017-2018, Facultad de Química, UNAM y gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) "Rutas verdes para la obtención de una mezcla de biocombustibles tipo diésel-biodiésel" de la UNAM, clave del programa RA207418.

Algunos resultados de esta investigación fueron presentados en:

Estancia corta de investigación 2017-2, "*Método alternativo para la síntesis de biocombustibles*", Facultad de Química UNAM.

Estancia académica 2018-2, "*Biocombustibles a partir de *Jatropha curcas* y el *Ricinus communis* empleando disolventes verdes*", Facultad de Química UNAM.

Agradecimientos.

- Dra. Selena Gutiérrez Flores, por la dedicación y dirección realizada en esta investigación.
- Dra. Sonia Esperanza Reyes Gómez, por el apoyo y dedicación en esta investigación.
- Dra. Araceli Martínez Ponce, por la colaboración en esta investigación.

- Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, por el apoyo y dedicación para la revisión de esta investigación.
- Q. María de los Ángeles Olvera León, por el apoyo y dedicación para la revisión de esta investigación.
- Facultad de Química, UNAM. Por permitir mi preparación académica, personal y profesional.
- A Nayeli L. Balbiaux, Gerardo Cedillo, Miguel Ángel Canseco, Alejandrina Acosta y Salvador López por su colaboración en las determinaciones realizadas.
- A mis compañeros Migue, Dany, Rocío, Jorch, Sonia y Burelo, por su valiosa amistad y apoyo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ABREVIACIONES

RESUMEN	1
JUSTIFICACIÓN	2
HIPÓTESIS	5
OBJETIVOS	5
Objetivo general	5
Objetivos particulares	5
I. ANTECEDENTES	7
1.1 Panorama energético y energías no renovables	7
1.2 Panorama de las energías renovables	10
1.3 Biocombustibles	14
1.3.1 Definición	14
1.3.2 Clasificación de los biocombustibles por generaciones	14
1.3.3 Tipos de biocombustibles: sólidos, líquidos y gaseosos	16
1.4 Biodiésel	18
1.4.1 Definición	18
1.4.2 Materias primas para la obtención de biodiésel	19
1.4.2.1 Aceites comestibles: aceite de soya,	

aceite de palma	19
1.4.2.2 Aceites no comestibles: aceite de <i>Jatropha curcas</i> , microalgas, <i>Ricinus communis</i>	25
1.4.2.3 Aceites de reuso	33
1.5 Rutas de síntesis	34
1.5.1 Transesterificación convencional (dos pasos)	35
1.5.2 Transesterificación directa (<i>in situ</i>)	37
1.5.3 Catalizadores en la producción del biodiésel	38
1.5.3.1 Catalizadores homogéneos ácido y básico	38
1.5.3.2 Catalizadores heterogéneos ácido y básico	42
1.6 Disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes	44
II. METODOLOGÍA	50
2.1 Reactivos, disolventes e instrumentación	50
2.2 Metodología	53
2.2.1 Extracción del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i>	53
2.2.1.1 Extracción por el método de soxhlet	53
2.2.1.2 Extracción por método de disolventes	54
2.2.2 Obtención de biocombustibles por reacción de transesterificación de la <i>Jatropha curcas</i>	56

2.2.2.1	Obtención de biocombustibles por transesterificación convencional homogénea del aceite de la <i>Jatropha curcas</i>	56
2.2.2.2	Obtención de biocombustibles por transesterificación directa (<i>in situ</i>) homogénea del aceite de <i>Jatropha curcas</i>	57
2.2.3	Efecto de los disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes en la transesterificación directa de biocombustibles	59
2.2.4	Efecto del catalizador en la transesterificación directa de los biocombustibles	59
2.2.5	Efecto del tiempo de reacción en la transesterificación directa (<i>in situ</i>) de biocombustibles	60
2.2.6	Índice de yodo	60
2.2.7	Escalamiento de la reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) de la <i>Jatropha curcas</i> en un reactor tipo <i>Batch</i>	63
2.2.8	Evaluación de parámetros verdes	64
2.2.8.1	Factor E o Factor Medioambiental	65
2.2.8.2	Economía atómica (EA) y Eficiencia atómica (EfA)	65
2.2.8.3	Intensidad másica (IM) y Productividad Másica (PM)	66
2.2.8.4	Eficiencia másica de reacción (<i>EMR</i>)	67

2.2.8.5	Utilización atómica (UA)	68
2.2.8.6	Impacto medioambiental del disolvente y el catalizador (f)	68
2.2.8.7	Factor estequiométrico (FE)	68
III.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	70
3.1	Disolventes verdes	70
3.2	Extracción del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> . por los métodos de soxhlet y por extracción con disolventes	74
3.3	Transesterificación del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> . (<i>Jatropha</i>): Ruta convencional y Ruta directa (<i>in situ</i>)	80
3.4	Transesterificación directa (<i>in situ</i>) del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> : Optimización de condiciones	87
3.4.1	Efecto de los disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa	87
3.4.2	Efecto del catalizador en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa	94
3.4.3	Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa	97
3.5	Escalamiento de la reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> en un reactor tipo <i>Batch</i>	101

3.6	Caracterización de biocombustibles	102
3.7	Evaluación de parámetros de Química sostenible de los biocombustibles obtenidos a partir de la semilla de <i>Jatropha curcas</i>	104
IV.	CONCLUSIONES	109
V.	BIBLIOGRAFÍA	111
VI.	ANEXOS	121

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1	Tipos de biocombustibles	16
Tabla 2	Composición del aceite de la semilla de soya [<i>Glycine max</i>]	21
Tabla 3	Composición del aceite de la semilla de palma (<i>Elaeis guineensis</i>)	24
Tabla 4	Composición de la semilla de <i>Jatropha curcas</i>	27
Tabla 5	Composición de la semilla de <i>Ricinus communis</i>	32
Tabla 6	Clasificación de disolventes	45
Tabla 7	Disolventes verdes	48
Tabla 8	Disolventes	50
Tabla 9	Reactivos	51
Tabla 10	Composición del aceite de mandarina y del aceite de limón; determinada por GC/MS (EI)	71
Tabla 11	Extracción del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i>	75
Tabla 12	Reacciones de transesterificación de <i>Jatropha curcas</i>	82
Tabla 13	Biocombustibles: Reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) de la semilla de <i>Jatropha</i> empleando catálisis homogénea básica	88
Tabla 14	Efecto del catalizador homogéneo básico	95
Tabla 15	Efecto del tiempo de reacción	98

Tabla 16	Reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) en un reactor tipo <i>Batch</i>	101
Tabla 17	Caracterización de biocombustibles	103
Tabla 18	Balances de masa para los procesos de transesterificación convencional e <i>in situ</i>	105
Tabla 19	Parámetros verdes evaluados para los procesos de transesterificación convencional e <i>in situ</i>	106
Tabla 20	Normas calidad del biodiésel	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Producción mundial de energía primaria en México, 2016	7
Figura 2	Producción y consumo nacional de energía en México	8
Figura 3	Índice de independencia energética en México	9
Figura 4	Fuentes primarias: energías no renovables	10
Figura 5	Porcentaje estimado de energía renovable en el consumo energético mundial	12
Figura 6	Porcentaje de energía mundial a finales del 2016	12
Figura 7	Planta y semilla de Soya [<i>Glycine max</i>].	20
Figura 8	Producción anual mundial de Soya [<i>Glycine max</i>]	20

Figura 9	Estructura del triglicérido de aceite de soya [<i>Glycine max</i>] (Oleico-Linoleico-Linoleico)	21
Figura 10	Planta y semilla de palma de aceite (<i>Elaeis guineensis</i>)	23
Figura 11	Estructura modelo del triglicérido de aceite de palma (Oleico-Linoleico-Palmítico)	24
Figura 12	Planta y semilla de la <i>Jatropha curcas</i>	26
Figura 13	Zonas de crecimiento de <i>Jatropha curcas</i> a nivel mundial	26
Figura 14	Estructura modelo del triglicérido de aceite de <i>Jatropha curcas</i> (Oleico-Linoleico-Linoleico)	27
Figura 15	Cultivo de microalga <i>schizochytrium</i>	28
Figura 16	Zonas de crecimiento de <i>Ricinus communis</i> a nivel mundial	31
Figura 17	Planta y semilla del <i>Ricinus communis</i>	31
Figura 18	Estructura modelo del triglicérido del ácido ricinoléico	32
Figura 19	Reacción general de transesterificación	35
Figura 20	Extracción de aceite empleando soxhlet y rotavapor	36
Figura 21	Transesterificación convencional del triglicérido del ácido oleico	36
Figura 22	Transesterificación directa (<i>in situ</i>) del triglicérido del ácido oleico	37

Figura 23	Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea básica de un triglicérido	39
Figura 24	Mecanismo de reacción de transesterificación homogénea ácida de un triglicérido	41
Figura 25	Síntesis de biodiésel: mecanismo de reacción de transesterificación heterogénea básica de un triglicérido	43
Figura 26	Extracción de aceite por el método de soxhlet: preparación del cartucho	53
Figura 27	Extracción del aceite de la <i>Jatropha curcas</i> por el método de soxhlet	54
Figura 28	Extracción del aceite de la <i>Jatropha curcas</i> por el método de disolventes	55
Figura 29	Purificación de biocombustibles	58
Figura 30	Determinación del índice de yodo a nivel microescala	63
Figura 31	Transesterificación directa (<i>in situ</i>) del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> en un reactor tipo <i>Batch</i> .	64
Figura 32	¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃). Espectros del <i>d</i> -limoneno (I), aceite de limón (II) y aceite de mandarina (III).	73
Figura 33	Espectro IR-FT del aceite de <i>Jatropha curcas</i> .	76

Figura 34	^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3). Espectros del aceite de <i>Jatropha curcas</i> obtenido por soxhlet, con hexano, después de eliminar el disolvente (I), y del aceite de <i>Jatropha curcas</i> obtenido con aceite de limón, sin eliminar el disolvente (II)	78
Figura 35	Señales de TAG del aceite de <i>Jatropha curcas</i> L. obtenido por la técnica de ionización ESI (+)-MS	79
Figura 36	Reacción general de transesterificación de aceites	80
Figura 37	Reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> , empleando disolventes verdes	81
Figura 38	Comparación de parámetros de la reacción de transesterificación convencional del aceite de la semilla de <i>Jatropha curcas</i> (reacciones 1 y 3, Tabla 12)	83
Figura 39	Comparación de parámetros de la reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) del aceite de la semilla de <i>Jatropha</i> (reacciones 2 y 4, Tabla 12)	85
Figura 40	Reacción de transesterificación directa (<i>in situ</i>) de la semilla de <i>Jatropha</i> , relación en peso 1:0.5 [semilla] / [disolvente], empleando aceite de limón como disolvente	89

- Figura 41 IR-FT. Espectros de: (a) *d*-limoneno puro y 91
biocombustibles obtenidos mediante transesterificación
convencional (I) (reacción 3, Tabla 12), y de los
biocombustibles de *Jatropha* obtenidos mediante
transesterificación directa (*in situ*) empleando *d*-
limoneno como disolvente (II).
- Figura 42 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃). Espectros de los 93
biocombustibles obtenidos mediante transesterificación
convencional (I) (reacción 3, Tabla 12), y de los
biocombustibles de *Jatropha* obtenidos mediante
transesterificación directa (*in situ*) empleando *d*-
limoneno como disolvente (II).
- Figura 43 Reacciones de transesterificación directa (*in situ*) 96
mediante catálisis homogénea básica (reacciones 1-28,
Tabla 14)
- Figura 44 Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) (% ¹H-RMN) 99
vs tiempo (h)
- Figura 45 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃). Espectros de los 100
biocombustibles de *Jatropha* mediante
transesterificación directa (*in situ*) catalizada por base
(NaOH) empleando aceite de limón como disolvente,

estudio del tiempo de reacción (reacciones 25-21, Tabla
15)

ABREVIACIONES

MW	Mega watt
KWh	Kilo watt-hora
°C	Grados Celsius
ton	Tonelada
kg	Kilogramo
m	Metro
ha	Hectáreas
M	Molaridad
MHz	Mega Hertz
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
mg	Miligramos
ρ	Densidad
μ	Viscosidad
cm	Centímetros
cm ³	Centímetros cúbicos
mL	Mililitros
g	Gramos
h	Horas
RPM	Revoluciones por minuto

N	Normalidad
m/v	masa por volumen
mm ² /s	Milímetros cuadrados por segundo
PJ	Petajoules
COV's	Compuestos orgánicos volátiles
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
IR	Espectroscopia infrarroja
RB	Reactor <i>Batch</i>
ESI-MS	Electro spray acoplado a Gases Masas
GPC	Cromatografía en permeación en gel
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
EA	Economía atómica
EfA	Eficiencia atómica
IM	Intensidad másica
EMR	Eficiencia másica de reacción
UA	Utilización atómica
f	Impacto medioambiental del disolvente y catalizador
FE	Factor estequiométrico

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la síntesis de biocombustibles empleando una nueva ruta de síntesis: la transesterificación directa (*in situ*) de las semillas de la *Jatropha curcas*, en presencia de disolventes verdes (aceite de limón, aceite de mandarina, α -pineno y *d*-limoneno) y de disolventes tradicionales (metanol, hexano y diclorometano) caracterizados por ser compuestos orgánicos volátiles. Asimismo, se sintetizaron biocombustibles por el método convencional: la transesterificación del aceite obtenido de las semillas. En ambas rutas la síntesis de biocombustibles se realizó por catálisis homogénea ácida (HCl/ MeOH) y por catálisis homogénea básica (NaOH/ MeOH). El aceite empleado en la síntesis de biocombustibles por la ruta convencional fue extraído vía soxhlet empleando hexano como eluyente, y vía disolventes empleando disolventes tradicionales y disolventes verdes. Las materias primas y los biocombustibles fueron caracterizados por ^1H -RMN, GPC, IR-FT, ESI-MS y Análisis elemental. Además, para los biocombustibles fueron evaluados los parámetros densidad, viscosidad e índice de yodo y comparados con los valores reportados en las normas NORMA EN 14214-03 y NORMA ASTM D 6751-02. Finalmente, para los biocombustibles obtenidos por la ruta convencional y por la nueva ruta propuesta, se evaluaron los parámetros verdes: Factor medioambiental, economía atómica, eficiencia atómica, intensidad másica, productividad másica, eficiencia másica de reacción, utilización atómica, impacto medioambiental del disolvente y el catalizador y factor estequiométrico.

JUSTIFICACIÓN

La alta dependencia de los combustibles fósiles en el país, y su uso indiscriminado que ha derivado en problemas de tipo ambiental, económico, tecnológico y social; hace imprescindible examinar otras opciones más amigables con el medio ambiente. En este ámbito, es indispensable que cada día más investigaciones científicas se enfoquen en la búsqueda no solo de nuevos recursos, sino de recursos eficientes, renovables y, sobre todo, amigables con el medio ambiente, que puedan ser explotados, para generar energías sustentables. Para poder controlar los procesos químicos, Anastas y Warner, introdujeron el concepto de química verde estableciendo 12 principios. [1] La química verde, incorpora un nuevo enfoque para la síntesis, el procesamiento y la aplicación de sustancias químicas de manera que se reduzcan las amenazas para la salud y el medio ambiente. El concepto de química verde se refiere al diseño de productos químicos y procesos que minimizan o eliminan la generación de sustancias peligrosas y que buscan prevenir o reducir el riesgo para la salud humana y el medio ambiente. [2]

Una alternativa a los combustibles fósiles es el uso de biodiésel (ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos). El biodiésel se deriva de la transesterificación de los aceites vegetales o de las grasas animales con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular, usando catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos; y tiene la ventaja de ser biodegradable, de fuentes renovables, no tóxico y presenta bajas emisiones contaminantes, especialmente de óxidos de azufre (SO_x). Asimismo, se considera que al emplear biodiésel no se generan emisiones netas de dióxido de carbono (CO_2), porque el gas generado durante la combustión es consumido en el proceso fotosintético de los vegetales, que dieron origen al aceite del

biocombustible. El biodiésel se dice, es un tipo de energía verde imprescindible para el desarrollo sustentable.

Varios aceites vegetales han sido investigados ampliamente, probados e incluso usados para la producción comercial de biodiésel. [3, 4] Generalmente, estos aceites han sido aquellos que derivan de materias primas que abundan en los países donde se analiza su viabilidad.

La *Jatropha curcas* es un arbusto perteneciente a la familia *Euphorbiaceae* originaria de América Central y México, resiste a la sequía, altas y bajas temperaturas, se adapta a condiciones de suelo árido y semiárido, puede crecer con condiciones moderadas de sodio, suelos degradados y erosionados. Su uso como biocombustible comenzó durante la Segunda Guerra Mundial en África, y su glicerina era de gran valor para la producción de Nitroglicerina. [5] Su cultivo ha sido considerado en los últimos años como una alternativa adecuada para la producción de biocombustibles debido a sus características de cultivo y sus diversos usos.

Uno de los principios de la Química Verde es el uso de disolventes y productos auxiliares más seguros. Se ha reportado el uso de terpenos como disolventes verdes para la extracción de aceites vegetales. [6]

Los terpenos son compuestos naturales que existen tanto en los cítricos, como en muchas otras plantas; con extraordinarias propiedades técnicas y químicas. [6] El *d*-limoneno es un terpeno biodegradable de bajo costo y baja toxicidad, es el principal componente del aceite extraído de las cáscaras de los cítricos, por lo tanto, es un subproducto de la industria alimenticia. Se puede utilizar en una amplia variedad de aplicaciones e incluso como una alternativa a disolventes comunes como los son los compuestos orgánicos volátiles (COV's)

En el presente trabajo se propone desarrollar una nueva ruta para la síntesis de biocombustibles, aprovechando las ventajas de la *Jatropha curcas*: resistencia a la sequía, plagas, altas y bajas temperaturas, adaptación a suelos áridos y semiárido, crecimiento rápido, alto contenido de aceite en las semillas y no tiene valor alimenticio. La nueva ruta consiste en la transesterificación directa (*in situ*) de la semilla, por catálisis homogénea básica, empleando disolventes verdes.

HIPÓTESIS

Probar una nueva ruta para la síntesis de biocombustibles, basada en la transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha curcas*, empleando disolventes verdes.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un método alternativo para la síntesis de biocombustibles a partir de la *Jatropha curcas* empleando disolventes verdes y transesterificación directa (*in situ*). Asimismo, evaluar la sostenibilidad del método propuesto mediante el cálculo de parámetros verdes.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Extraer el aceite de la *Jatropha curcas* por el método de soxhlet empleando hexano como disolvente.
- Extraer el aceite de la *Jatropha curcas* por el método de disolventes, empleando los disolventes tradicionales: metanol, diclorometano y hexano (compuestos orgánicos volátiles); y los disolventes verdes: aceite de limón, aceite de mandarina, *d*-limoneno y α -pineno.
- Obtener biocombustibles por transesterificación convencional por catálisis homogénea ácida y básica, a partir del aceite extraído con hexano.
- Obtener biocombustibles por transesterificación directa (*in situ*) de las semillas de la *Jatropha curcas*, empleando los disolventes tradicionales: metanol, diclorometano y hexano (compuestos

orgánicos volátiles); y los disolventes verdes: aceite de limón, aceite de mandarina, *d*-limoneno y α -pineno.

- Evaluar la nueva ruta de síntesis de biocombustibles mediante el cálculo de parámetros verdes como indicadores de sostenibilidad. Comparar los resultados con los valores obtenidos para la transesterificación convencional.

I. Antecedentes

1.1 Panorama energético y energías no renovables

Los cambios importantes en el sector energético mundial han obligado a la humanidad a actualizar su conocimiento para tomar decisiones que sean competitivas y ayuden al desarrollo económico y ambiental de cada país.

De acuerdo con la IEA (*International Energy Agency*), en el "*World Energy Balances*" la producción mundial de energía primaria en el año 2016 disminuyó 0.3 % respecto al 2015. Los países con mayor participación fueron: China (17.2 %), Estados Unidos (13.9 %), Rusia (10.0 %), Arabia Saudita (4.9 %) e India (4.1 %), mientras que México se colocó en el decimosexto puesto con 1.3 % de la energía que se produce en el mundo. El esfuerzo mundial por disminuir las emisiones y promover la sostenibilidad del sector energético provocó que la producción de energías renovables incrementara el 3.6 % mientras que la energía proveniente del carbón disminuyó 5.9 % respecto a 2015 (Figura 1). [7]

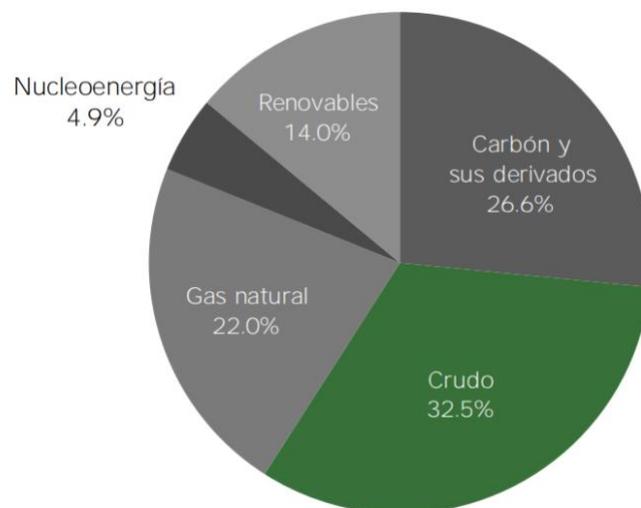


Figura 1. Producción mundial de energía primaria en México, 2016. [7]

En el transcurso del año 2017, el consumo de energía en México superó el 31.6 % a la producción de energía primaria. Este comportamiento se ve reflejado en un doble efecto: el aumento de 1.2 % en el consumo y la caída de 8.9 % en la producción respecto al año anterior, como se muestra en la Figura 2.

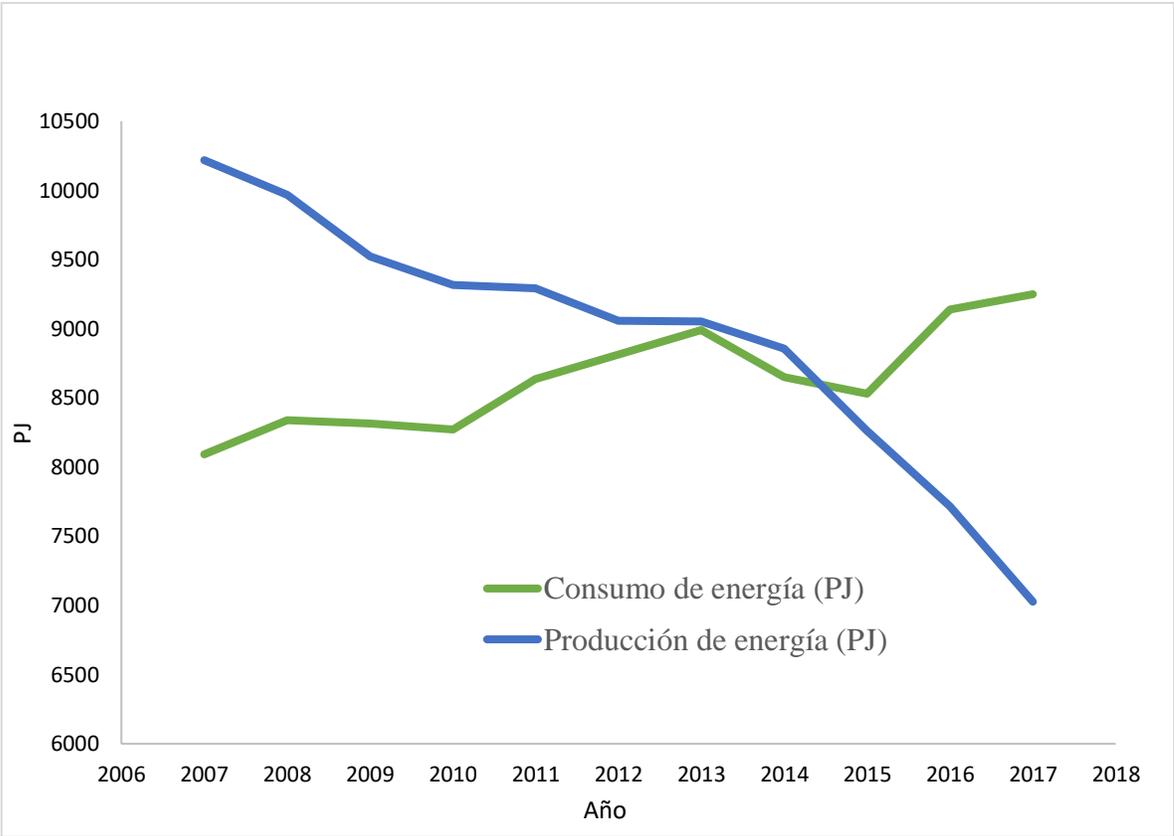


Figura 2. Producción y consumo nacional de energía en México. [7]

Al finalizar el año 2017, México presentó un índice de independencia energética equivalente a 0.76, es decir, se produjo 24.0 % menos energía de la que se puso a disposición para las diversas actividades de consumo dentro del territorio nacional (Figura 3).

La independencia energética es el índice empleado a nivel internacional para medir el grado en que un país puede cubrir su consumo de energía derivado de su producción; si es mayor a uno, entonces se considera al

país independiente energícamente. Por tal motivo México depende de las importaciones de energía para satisfacer su demanda energética. [7, 8]

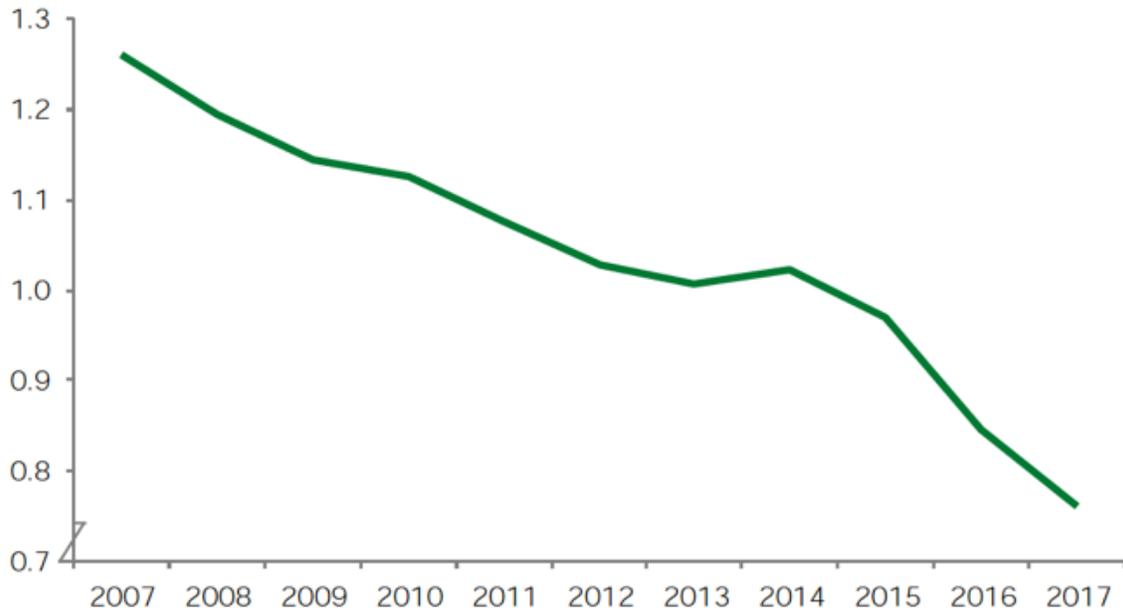


Figura 3. Índice de independencia energética en México. [7]

Es cierto que los combustibles fósiles son muy importantes en casi todos los países, sin embargo, el mundo enfrenta una problemática con las reservas de petróleo y en paralelo se incrementa la demanda energética.

México depende de los hidrocarburos para cubrir el 85 % del consumo energético total. [9] Sin embargo, se están teniendo problemas debido a que los yacimientos petrolíferos más importantes de México se están agotando con rapidez.

Las principales fuentes que generan contaminación atmosférica, están relacionadas con la producción y consumo de energía, principalmente proveniente de combustibles fósiles. La quema de estos combustibles emite diversos contaminantes como el monóxido de carbono (CO), óxidos

de nitrógeno (NOx), hidrocarburos y subproductos como dióxido de azufre (SO₂), estos contaminantes afectan la calidad del aire y promueven la formación de lluvia ácida y cambios en el clima global. [10]

El petróleo es una fuente de energía primaria, sin embargo, es una fuente no renovable.

Las fuentes no renovables son aquellas cuya materia prima proviene de la naturaleza, pero las reservas son limitadas, por lo que no se renuevan a corto plazo y se agotan. Sus principales características son generar emisiones y residuos que degradan el medio ambiente. En la Figura 4 se muestran las fuentes de energía no renovables.

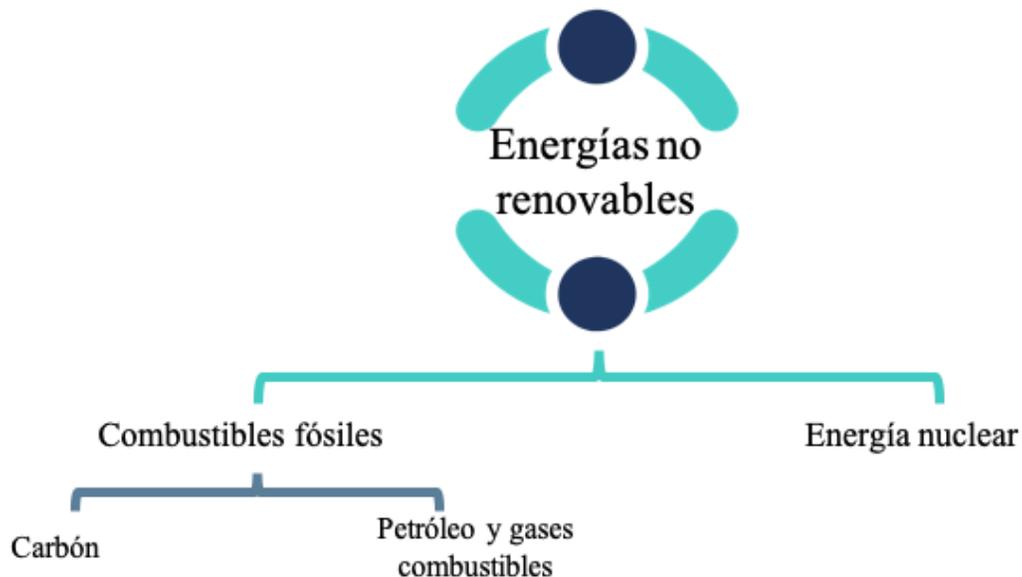


Figura 4. Fuentes primarias: energías no renovables.

1.2 Panorama de las energías renovables

Las energías renovables son aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana. Se puede decir que el sol es el origen de todas las energías renovables debido a que, su calor provoca

en la Tierra las diferencias de presión que dan origen a los vientos, siendo esto la fuente de la energía eólica. El sol ordena el ciclo del agua, causa la evaporación que predispone la formación de nubes y, por tanto, las lluvias. Desde este punto de vista, el sol es fundamental para la obtención de energía hidráulica. Las plantas se sirven del sol para realizar la fotosíntesis, vivir y crecer. Produciendo la biomasa. Finalmente, el sol se aprovecha directamente en las energías solares, tanto térmica como fotovoltaica. [11]

En México se refiere a energías renovables aquellas que se regulan por el artículo 3º fracción II de la Ley de Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE), cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua o periódica. Las energías renovables se mencionan a continuación: Viento, radiación solar, movimiento del agua, energía oceánica, calor en los yacimientos geotérmicos y bioenergéticos. [12]

De acuerdo a los porcentajes publicados por la *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21)*, el porcentaje estimado para las energías renovables en el consumo total de energía mundial, en el 2017, representó el 19.3 %, de los cuales tan sólo el 0.8 % representaron los biocombustibles para transporte; como se muestra en la Figura 5. [13]

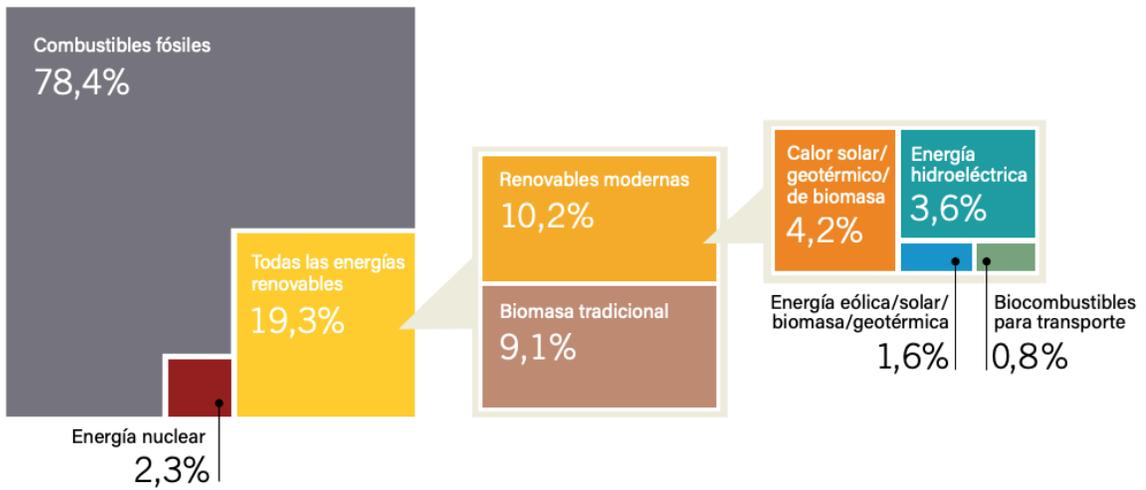


Figura 5. Porcentaje estimado de energía renovable en el consumo energético mundial.

Por otra parte, el porcentaje estimado de energías renovables en el consumo de energía eléctrica, a finales del 2016, fue del 24.5 %, siendo la energía hidroeléctrica la de mayor consumo con 16.6 %, seguida de la energía eólica con el 4.0 %. Tal panorama se muestra en la Figura 6.

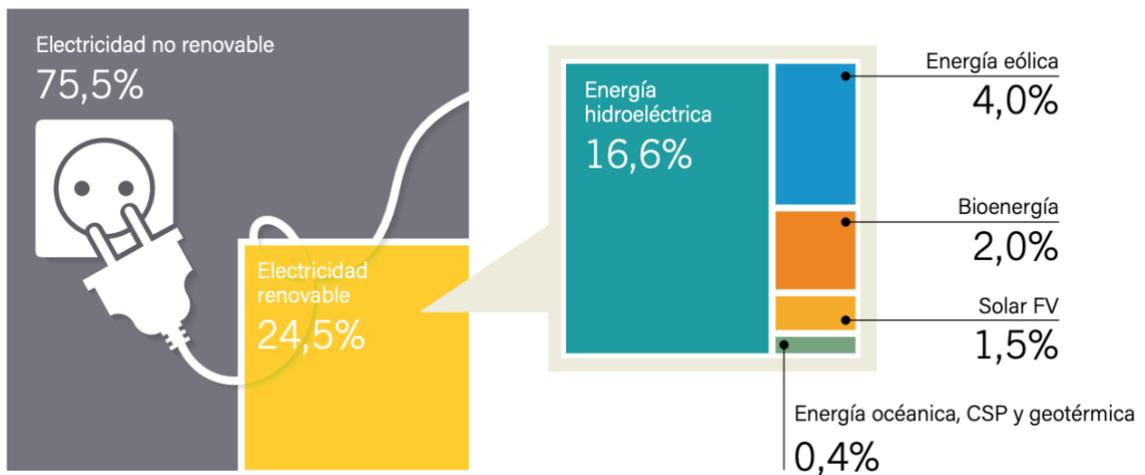


Figura 6. Porcentaje de energía mundial a finales del 2016.

Según los datos de la IEA (*International Energy Agency*), las energías renovables ascendieron a casi el 29.0 % del suministro total de la energía

primaria, en los países de América Latina; cifra relativamente alta en comparación con la cuota del 5.7 % de energías renovables de los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). [14]

Asimismo, los países de América Latina tienen un gran potencial desarrollo de energías limpias. De acuerdo con el *National Renewable Energy Laboratory* de Estados Unidos, se estima que el potencial que tiene México en el caso de la energía eólica es superior a los 40,000 MW. En cuanto a energía solar, se estima que el 90.0 % del territorio nacional presenta una insolación promedio de 5 KWh por metro cuadrado al día, considerado uno de los mejores niveles presentados en el mundo. Por lo que México es un líder en producción de electricidad de fuentes geotérmicas en el mundo, ocupando un tercer lugar con una capacidad instalada de 843 MW y un potencial de 2,400 MW.

México puso en marcha el parque eólico más grande de América Latina, "Eurus" Desarrollado por la empresa española "Acciona Energía". Este parque es el segundo en reducción de emisiones según el registro de Naciones Unidas, evitando 600,000 ton de CO₂ por año, y la generación de energía equivale al consumo de una población de 500,000 habitantes. [14]

Las energías renovables aportan diversas ventajas, desde económicas, a la salud, sociales y al medio ambiente. Algunas de estas ventajas son la posible reducción de costos [15], aumento en la seguridad en el abasto de energía, contribución a la soberanía nacional energética, acceso a servicios energéticos en áreas rurales, fomento del desarrollo económico y social, mitigación del cambio climático y reducción en el impacto al sector salud y medio ambiental. [16]

1.3 Biocombustibles

1.3.1 Definición

Un biocombustible es todo aquel combustible producido directamente de la biomasa o mediante su transformación, y son capaces de substituir a los combustibles de origen fósil. [17]

Los biocombustibles provienen de fuentes biológicas, es decir, son renovables.

Los biocombustibles son obtenidos a partir de la biomasa, es decir, provienen de una fuente renovable como: caña de azúcar, trigo, maíz, semillas oleaginosas, microalgas, grasas animales, entre otras. [18] Además, éstos no solo han sido capaces de igualar la generación energética de combustibles fósiles, también al utilizarlos se reduce la producción de dióxido de carbono (CO_2) así como de los óxidos de nitrógeno (NO_x) que se envían a la atmósfera, haciendo con ello frente a los problemas de cambio climático y calentamiento global.

Los biocombustibles se clasifican de acuerdo a la materia prima de la que son obtenidos. Su clasificación se realiza por distintas generaciones.

1.3.2 Clasificación de los biocombustibles por generaciones

Primera generación.

Los biocombustibles de primera generación son aquellos cuyos insumos provienen de productos agrícolas, principalmente con valor alimenticio; como la caña de azúcar, trigo maíz, arroz, aceites vegetales (soya, palma, colza, girasol, etc.). [19] Estos biocombustibles se producen mediante

diversos procesos como: la fermentación, transesterificación y digestión anaerobia; según la materia prima de la que son obtenidos

La producción de los biocombustibles de primera generación han ocasionado gran controversia por el desvío de recursos alimenticios hacia la producción de energéticos. [20]

Segunda generación.

Los biocombustibles de segunda generación surgieron por la búsqueda de insumos que no presentaran un valor alimenticio, como lo son los residuos agrícolas y forestales, principalmente compuestos por celulosa. Algunos ejemplos de insumos son el bagazo de caña de azúcar, la paja de trigo, las hojas y las ramas secas de árboles, los aceites oleaginosos no comestibles, entre otros.

Tercera generación.

Los biocombustibles de tercera generación son aquellos cuyos insumos son vegetales no alimenticios de rápido crecimiento y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos. [20] Algunos ejemplos de materia prima son los pastos perennes, árboles y plantas de crecimiento rápido y microalgas.

Cuarta generación.

Los biocombustibles de cuarta generación se producen a partir de organismos genéticamente modificados para hacer más efectivo el proceso de la fotosíntesis para así capturar más CO₂ del ambiente y disminuir la producción de gases de efecto invernadero. [21]

1.3.3 Tipos de biocombustibles: sólidos, líquidos y gaseosos

Principalmente la investigación en biocombustibles está dirigida al sector de transporte, sin embargo, estos pueden ser utilizados en generación de energía tanto eléctrica como térmica. Es por ello que existen diversos procesos de obtención de biocombustibles, dentro de los cuales existen técnicas que permiten producir distintos tipos de biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos; con diferentes aplicaciones, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Tipos de biocombustibles

Biocombustibles		
Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Leña	Aceites	Biogás
Astilla	Biodiésel	Biohidrógeno
Briqueta	Bioetanol	Biometano
Carbón	Bioturbosina	
	Biometanol	

Biocombustibles sólidos.

Los biocombustibles sólidos son combustibles obtenidos a partir de la biomasa, los cuales se mantienen en estado sólido hasta su uso final, los principales que se utilizan son:

- Leña
- Astillas de madera, aserrín
- Pellets de madera
- Briquetas
- Carbón vegetal

Las aplicaciones que se le dan a estos biocombustibles son diversas, desde la generación de calor ya sea directa o indirectamente, generación de vapor, cogeneración de electricidad y calor de proceso, fuerza motriz, entre otras. [22]

Biocombustibles Líquidos

Estos biocombustibles se obtienen de la biomasa: maíz, caña de azúcar, aceites vegetales y animales, mediante procesos físicos o químicos, principalmente son utilizados en el sector de transporte y son relevantes debido a que su uso disminuye las emisiones de gases de efecto invernadero. Entre los más destacados se encuentran:

- Bioetanol
- Biodiésel
- Bioturbosina
- Aceites

Algunas de las ventajas de estos biocombustibles son que contienen oxígeno en su estructura, lo cual favorece la combustión del combustible, son biodegradables, no son tóxicos y presentan bajas emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x), disminuyendo la contaminación atmosférica, se considera que no se generan emisiones netas de CO₂, debido a que el gas generado durante la reacción de combustión es consumido en el proceso fotosintético de los vegetales, que dieron origen a la biomasa de los biocombustibles.

Biocombustibles gaseosos

Estos biocombustibles son principalmente el biogás, el biohidrógeno y el biometano. El biogás está compuesto por una mezcla de gases, principalmente metano y dióxido de carbono, éste gas se genera mediante la digestión anaerobia y puede ser producido a partir de una gran variedad de residuos orgánicos. El biogás puede ser utilizado para la producción de energía eléctrica y calor, así como combustible automotriz. El biohidrógeno se produce a partir de materiales lignocelulósicos y/o aguas residuales con contenido orgánico, mediante diversos procesos como biofotólisis, fotofermentación, fermentación oscura y procesos bioelectroquímicos. [22] El biohidrógeno es considerado un combustible con un gran potencial, debido a su contenido energético el cual es mayor al de cualquier combustible. El biometano se obtiene mediante la purificación del biogás, eliminando el CO₂ y quedando metano como biocombustible. Este combustible es muy versátil, debido a que se puede utilizar para producir electricidad, calor y puede sustituir al gas natural.

1.4 Biodiésel

1.4.1 Definición

El biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga. [23]

El biodiésel se puede utilizar como un combustible alternativo para el motor diésel. Con la ayuda del biodiésel se recicla el CO₂ en vez de liberar una mayor cantidad de este gas a la atmósfera. Asimismo, el biodiésel es un combustible de combustión limpia con alta lubricidad, es biodegradable, no contiene compuestos aromáticos y es amigable para el medio ambiente, por lo que es un tipo de energía verde imprescindible

para el desarrollo sustentable. Como combustible, el biodiésel se puede usar puro o mezclado con diésel derivado del petróleo.

El método más común para la síntesis de biodiésel es vía transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites ya sea vegetales o animales empleando un catalizador ácido o básico, usando alcoholes de cadena corta para obtener biocombustible y glicerol. [24] Varios aceites vegetales han sido investigados ampliamente, probados e incluso usados para la producción comercial de biodiésel. Generalmente, estos aceites han sido aquellos que derivan de materias primas que abundan en los países donde se analiza su viabilidad. A continuación, se presentan algunas de las materias primas con las que se ha producido biodiésel.

1.4.2 Materias primas para la obtención de biodiésel

1.4.2.1 Aceites comestibles: aceite de soya y aceite de palma

Aceite de soya

Aspectos generales

El aceite de soya se obtiene de la semilla de la planta del mismo nombre [*Glycine max*]. Dicha planta herbácea es de gran importancia a nivel mundial, debido a sus diversos usos derivados de su alto contenido de proteína y calidad del aceite. [25] La temperatura óptima de siembra oscila entre 15 y 18 °C, mientras que en el proceso de floración se prefiere 25 °C. Esta planta se da principalmente en suelos neutros, ligeramente ácidos con un pH de 6.0 y 6.5. [26] En la Figura 7 se muestra la planta de Soya y su semilla.



Figura 7. Planta y semilla de Soya [*Glycine max*].

En México, se produce principalmente en el norte, siendo el estado de Tamaulipas el mayor productor. En el año 2016 se produjeron en México 230,864 ton de soya, donde los principales estados productores fueron Tamaulipas (35.5 %), San Luis Potosí (14.7 %), Sinaloa (14.2 %), Campeche (14.2 %), Sonora (9.3 %) y Chiapas (9.1 %). [27]

En el año de 2014, los principales productores de soya en el mundo fueron Estados Unidos, Brasil y Argentina (Figura 8), siendo México el décimo séptimo lugar con una producción anual de 387,366 ton. [28]

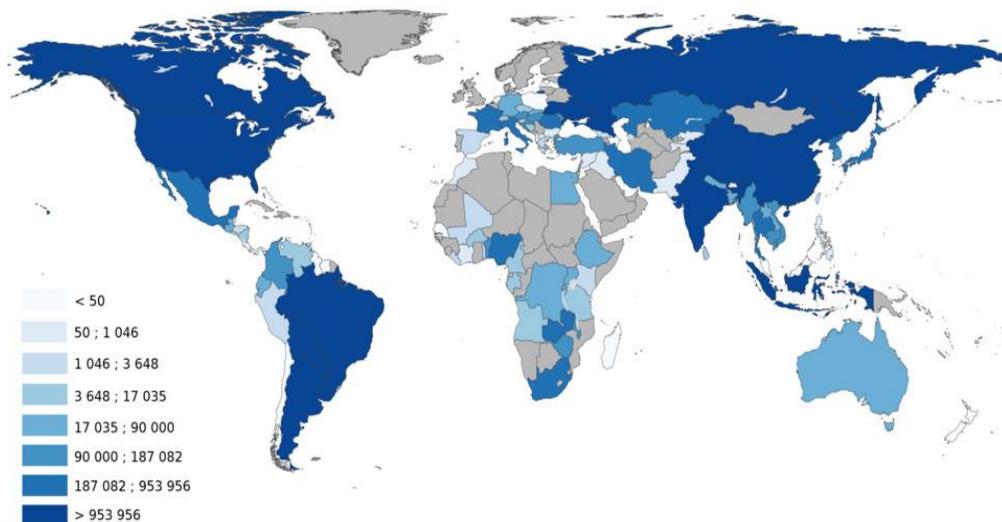


Figura 8. Producción anual mundial de Soya. [*Glycine max*].

Composición química

Las semillas decorticadas tienen alrededor de 20 – 22 % de aceite y 40 % de proteína [25], en la Tabla 2 se muestra la composición del aceite de soya. [29] En la Figura 9 se presenta una estructura modelo con los componentes más abundantes.

Tabla 2. Composición del aceite de la semilla de soya [*Glycine max*] [29]

Ácido graso	Porcentaje	Estructura ¹
Oleico	22.80%	18:1
Linoleico	53.70%	18:2
Linolénico	8.60%	18:3
Estearico	3.70%	18:0

1-Carbonos en la cadena: dobles enlaces.

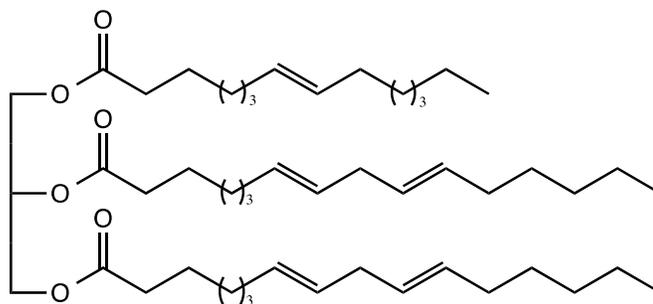


Figura 9. Estructura modelo del triglicérido de aceite de soya [*Glycine max*] (Oleico-Linoleico-Linoleico).

Usos

Principalmente se utiliza en la producción de aceite para consumo humano, asimismo, la harina de soya se emplea como ingrediente proteico de alimentos balanceados para animales domésticos. Además, el aceite se puede utilizar para la producción de biodiésel. [25]

En México la soya se emplea para fabricar productos derivados, como los texturizados de soya, leche de soya líquida y en polvo, productos cárnicos, tofu, jugos de fruta con proteína de soya, galletas de maíz y trigo enriquecidas con proteína de soya, mayonesas, entre otros. [30]

Aceite de palma

Aspectos generales

La palma de aceite (*Elaeis guineensis*) es originaria del Golfo de Guinea en África Occidental, fue introducida en el continente americano en el siglo XVI. Este cultivo representa una alternativa de excelentes perspectivas para el futuro debido a que tiene un alto rendimiento de aceite contenido a comparación de otros cultivos oleaginosos. Es la fuente de aceite vegetal más importante del mundo en términos de producción, consumo y comercio, por lo que se ha convertido en el cultivo de plantación más valioso del trópico desde el punto de vista económico. [31, 32]

La palma de aceite es una planta perenne, tiene tres variedades: Dura, tenera y pisifera, de las cuales la tenera es la variedad que se emplea comercialmente para la extracción del aceite. Es una especie monoica ya que presenta flores femeninas y masculinas. Tiene un tallo esbelto, rara vez ramificado, liso o áspero, cubierto de fibras y espinas. [31] Las palmeras jóvenes van desarrollando durante sus primeros años su yema apical y su sistema radicular lanzando hojas más grandes y sólo cuando han adquirido su grosor definitivo empiezan a tomar altura, manteniendo siempre un diámetro constante a lo largo de todo el tallo. [33]

El fruto de la palma es de color rojizo en estado de madurez. Cientos de estos se encuentran unidos a un racimo el cual puede llegar a pesar hasta

15 kg, el fruto debe de ser cosechado pronto, para evitar el aumento de ácidos grasos libres, los cuales pueden afectar la calidad del aceite. [33]
En la Figura 10 se muestra la planta de Palma y su semilla.



Figura 10. Planta y semilla de palma de aceite (*Elaeis guineensis*).

México es un consumidor importante de los derivados de la palma de aceite, sin embargo, la producción nacional sólo satisface el 61.5 % de la demanda, y el resto se importa tanto de Guatemala, Costa Rica y Colombia. No obstante, las importaciones mundiales aumentaron 55.05 % en la última década, lo que generó un aumento en las exportaciones mexicanas con los principales destinos a Estados Unidos, Puerto Rico y Uruguay. [33]

Composición química

Las semillas decortizadas tienen alrededor del 18-26 % [32] de aceite. En la Tabla 3 se muestra la composición química del aceite de la semilla de palma (*Elaeis guineensis*). En la Figura 11 se presenta una estructura modelo con los componentes más abundantes.

Tabla 3. Composición del aceite de la semilla de palma (*Elaeis guineensis*) [34]

Ácido graso	Porcentaje	Estructura ¹
Oleico	40.00%	18:1
Linoleico	10.00%	18:2
Palmítico	44.00%	16:0
Estearico	5.00%	18:0

1-Carbonos en la cadena: dobles enlaces.

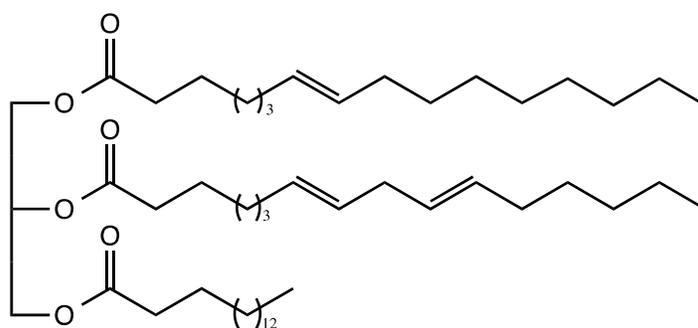


Figura 11. Estructura modelo del triglicérido de aceite de palma (Oleico-Linoleico-Palmítico).

Usos

El aceite se puede fraccionar en oleína, la cual, al mezclarse con aceites de semillas oleaginosas, tiene la capacidad de resistir altas temperaturas por más tiempo que otros aceites y se prefiere para la elaboración de productos de panadería, confitería y heladería, así como en la industria de plastificantes. Asimismo, el aceite se emplea para producir margarinas y jabones, y presenta un alto potencial para la producción de biocombustibles. La almendra que queda como residuo del proceso de extracción del aceite de palma es un producto granular fino y sólido; y una valiosa opción para la industria de alimentación animal debido a que es una fuente de energía, fibra y proteína. Asimismo, en este material

orgánico se encuentran, en gran porción, la celulosa y la hemicelulosa, en concentraciones de 28 y 37 %, respectivamente. Estos polisacáridos, al ser hidrolizados, presentan un elevado potencial en la obtención de bioetanol. [32]

1.4.2.2 Aceites no comestibles: aceite de *Jatropha curcas*, microalgas, *Ricinus communis*

Aceite de *Jatropha curcas*

Aspectos generales.

El aceite de *Jatropha* se obtiene de la semilla de la planta de *Jatropha curcas*. Su nombre se deriva de la palabra griega *jatrós* (doctor) y *trophé* (comida), debido a sus usos medicinales. [35] Es una planta que pertenece a la familia *Euphorbiaceae* que se originó en México y crece ampliamente en áreas tropicales y subtropicales de América Latina, Asia y África (Figura 13). [36, 37] Es un árbol pequeño que puede alcanzar una altura de tres a cinco metros y en condiciones favorables puede alcanzar una altura de 10 m. La floración se produce durante la estación húmeda y las semillas maduran alrededor de 3 a 4 meses después de la floración, en la Figura 12 se muestra la planta de *Jatropha curcas* y su semilla. [35]



Figura 12. Planta y semilla de la *Jatropha curcas*

La *Jatropha curcas* es una gran fuente de energía renovable porque puede crecer y fructificar en áreas marginales o no agrícolas, además de tener características atractivas como la resistencia a plagas, la tolerancia a la sequía, el crecimiento rápido y un corto periodo de gestación. [36] El clima para su cultivo es de una temperatura media anual de 24 °C. [38] La semilla de esta planta es tóxica debido al alto contenido de ésteres de forbol, sin embargo, en México existen una variante no tóxica, la cual es utilizada en los platos tradicionales de los estados de Veracruz y Puebla. [39] Esto proporciona un alto valor para la producción de biodiésel y otros productos. Actualmente, se han plantado grandes cantidades de *Jatropha curcas* a nivel mundial (>10 millones ha) debido a sus atractivos usos.

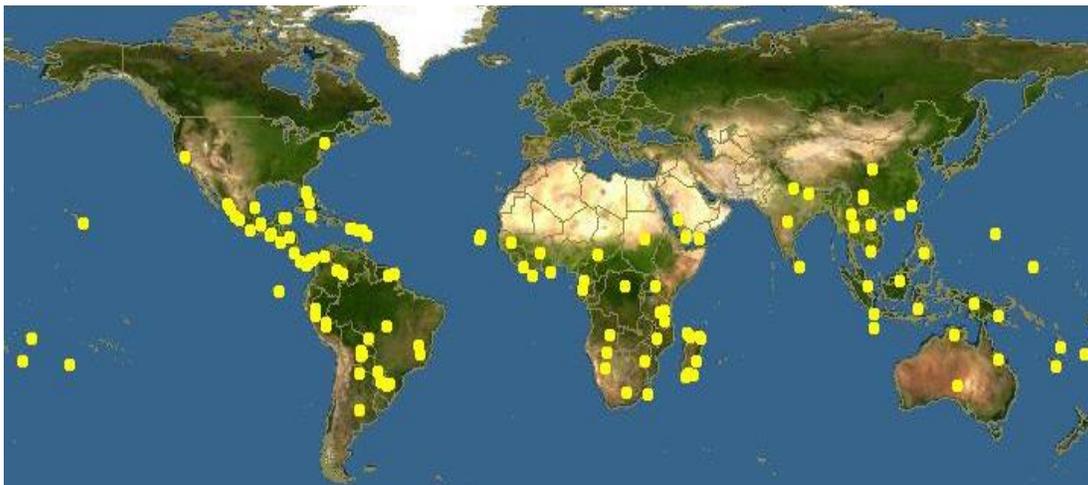


Figura 13. Zonas de crecimiento de *Jatropha curcas* a nivel mundial.

Composición química

Las semillas decortizadas de la *Jatropha curcas* contienen alrededor del 40-60 % de aceite. En la Tabla 4 se muestra la composición del aceite de *Jatropha curcas*. [35] En la Figura 14 se presenta una estructura modelo con los componentes más abundantes.

Tabla 4. Composición del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*. [33]

Ácido graso	Porcentaje	Estructura ¹
Oleico	47.0 %	18:1
Linoleico	31.6 %	18:2
Palmítico	14.1 %	16:0
Estearico	6.7 %	18:0

1-Carbonos en la cadena: dobles enlaces.

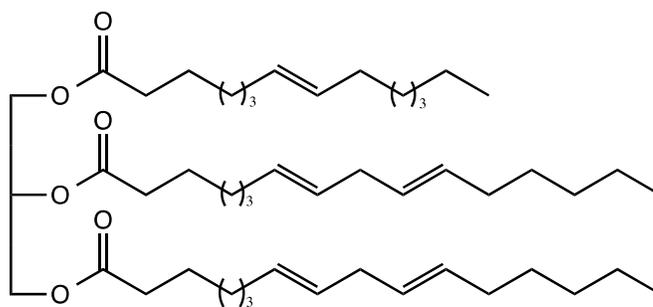


Figura 14. Estructura modelo del triglicérido de aceite de *Jatropha curcas* (Oleico-Linoleico-Linoleico).

Usos

La torta de la semilla de *Jatropha* se utiliza como un fertilizante directo, debido a su contenido de nitrógeno, fósforo y potasio. [35] En ciertas regiones de México, la semilla se come después de haber sido hervida y tostada. [40] En la reacción de producción de biodiésel, un subproducto

es la glicerina, esta puede ser utilizada para hacer jabón. Por otra parte, la planta de *Jatropha curcas* se utiliza en medicina tradicional, [41] las hojas y el látex se utilizan en la cicatrización de heridas. El aceite de *Jatropha* se utilizó durante la Segunda Guerra Mundial como sustituto de combustible. Actualmente, el aceite es la materia prima para la producción de biodiésel.

Aceite de microalgas

Aspectos generales

Las microalgas son microorganismos procariontes (cianobacterias) o eucariontes (algas verdes, algas rojas o diatomeas), que convierten la energía solar en energía química a través de la fotosíntesis. [42] Las microalgas se localizan en diversos hábitats, tales como aguas marinas, dulces, salobres, residuales o en el suelo, bajo un amplio intervalo de temperaturas, pH y disponibilidad de nutrientes. Existen alrededor de 200,000 a 800,000 especies de algas, de las cuales alrededor de 50,000 han sido descritas. [43] Principalmente, las microalgas producen lípidos, carotenoides, antioxidantes, ácidos grasos, péptidos, toxinas y esteroides. [44] En la Figura 15 se muestra la microalga *schizochytrium*.

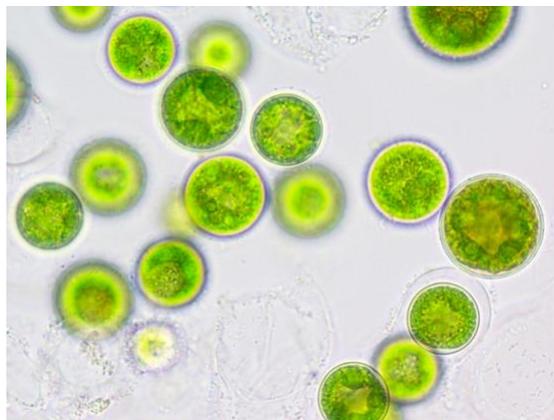


Figura 15. Cultivo de microalga *schizochytrium*

Las microalgas son una buena alternativa para la producción de biocombustibles, a estas no sólo se les atribuye una acumulación efectiva de lípidos, también capturan carbono por un proceso eficaz, y contribuyen a la producción de oxígeno y al ciclo del nitrógeno. [45] Asimismo, pueden usarse para el tratamiento de aguas residuales. [46] La principal ventaja de las microalgas es que la demanda de áreas terrestres, implicada en su crecimiento, es menor a otros cultivos y no comprometen la producción de alimentos. Además, son de fácil cultivo y elevada velocidad de crecimiento. Las fases de crecimiento de un cultivo típico de microalgas son cinco: Latencia, adaptación o inicial, exponencial, desarrollo logarítmico y fase estacionaria. Dichas fases se definen por el número de células presentes en un tiempo determinado y por condiciones generales de cultivo. [47]

Diversas especies de microalgas producen una gran cantidad de lípidos. Las microalgas con elevada producción de lípidos son deseables para la elaboración de biodiésel. La producción depende principalmente de la especie que se cultive, así como las condiciones de cultivo. El crecimiento en ambientes desfavorables o el estrés, frecuentemente conllevan al incremento de la fracción lipídica. [42] Los lípidos comprendidos en las microalgas por lo general constituyen del 20 al 50 % de su peso en seco, sin embargo, se han reportado valores de hasta 88.8 %. [48]

Usos

Las microalgas pueden emplearse en diversos productos debido a la amplia diversidad de cepas. Entre las principales aplicaciones se encuentran las aplicaciones médicas, nutricionales, cosméticas, en la industria agroquímica y el sector energético. [49]

Para la alimentación humana pueden emplearse ácidos grasos poliinsaturados, como el ácido linoleico, y deben suministrarse ya sintetizados a la dieta. Los ácidos grasos esenciales se utilizan tanto en la medicina como en la industria. Por ejemplo, en la medicina se han aplicado en el tratamiento de la hiperlipidemia. Los ácidos grasos esenciales contribuyen a disminuir las concentraciones de colesterol y triglicéridos en la sangre. [50] Asimismo, se han utilizado como saborizantes y como aditivos para cosméticos. Además, de la alta producción de aceites se pueden obtener cantidades considerables de proteína unicelular y carbohidratos que pueden utilizarse como forrajes o complemento alimenticio de consumo humano. [50, 51]

Aceite de *Ricinus communis*

Aspectos generales

El aceite de *Ricinus communis* se extrae de la planta de Higuera. Es una planta originaria del continente de África y la India (Figura 12). Pertenece a la familia *Euphorbiaceae* y se encuentra en la naturaleza como un árbol que alcanza hasta los 6 metros de altura. La planta se desarrolla en climas de cálidos a templados y en ambientes subhúmedos. El clima para su cultivo es de una temperatura media anual de 21 a 27 °C. Sus semillas no son comestibles y son tóxicas debido a que contiene ricina, una fitotoxina venenosa. [52] De acuerdo a estadísticas de FAOSTAT (*Food and Agriculture Organization Of The United Nations*), la superficie cultivada de *Ricinus communis* a nivel mundial es de 1,473,751 ha con una producción de 1,499,111 ton de semilla, donde los países productores con más importancia son: India, China, Brasil y Paraguay como se

muestra en la Figura 16. [53] Actualmente, para México, el *Ricinus communis* es una especie de alto valor para producción de biodiésel, debido a que la planta no compite con el sector alimenticio. En la Figura 17 se muestra la planta de la Higuerilla y su semilla.

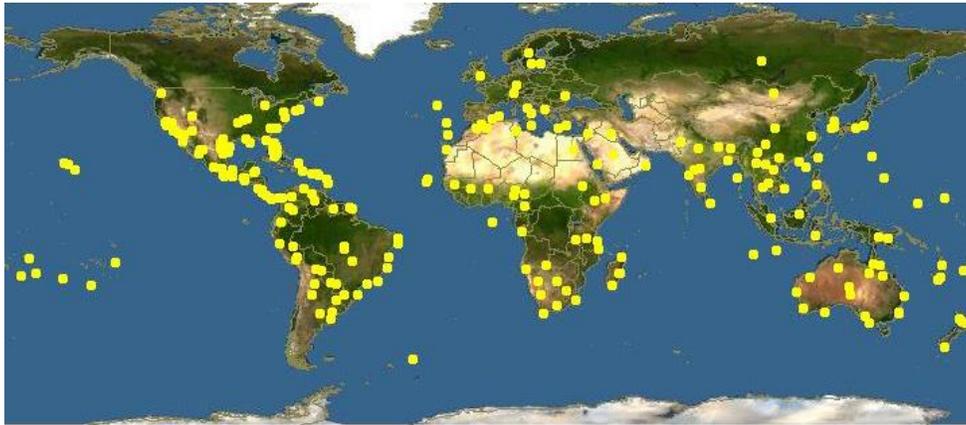


Figura 16. Zonas de crecimiento de la planta *Ricinus communis* a nivel mundial. [54]



Figura 17. Planta y semilla del *Ricinus communis*

Composición química

Las semillas decortizadas de *Ricinus communis* contienen alrededor del 50-60 % de aceite. [53] En la Tabla 5 Se muestra la composición del aceite de *Ricinus communis*. [55] En la Figura 18 se presenta una estructura modelo con los componentes más abundantes.

Tabla 5. Composición de la semilla de *Ricinus communis* [55]

Ácido graso	Porcentaje	Estructura ¹
Ricinoléico	91.50%	18:1-OH
Oléico	3.50%	18:1
Linoleico	2.70%	18:2
Estearico	0.90%	18:0
Palmítico	0.80%	16:0
Linolénico	0.50%	18:3

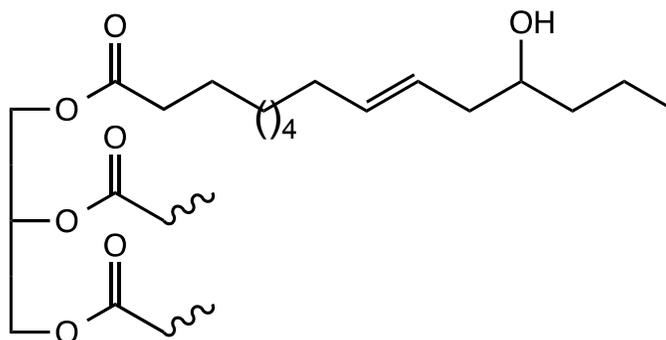


Figura 18. Estructura modelo del triglicérido del ácido ricinoléico.

Usos

El aceite de *Ricinus communis* tiene diferentes usos a nivel industrial, en la industria de lubricantes se han realizado pruebas para mejorar los rendimientos de motores al utilizar lubricantes minerales y mezclarlos con aceite de *Ricinus communis* para favorecer la adherencia a superficies metálicas. [56] También tiene usos en la industria farmacéutica y cosmética en la fabricación de labiales, tónicos capilares, emulsificantes, desodorantes, laxantes purgantes, entre otros. [57]

1.4.2.3 Aceites de reuso

Aceite de reuso

Aspectos generales

El aceite de cocina de desecho o aceite de reuso, es un aceite vegetal comestible que ya ha sido utilizado en preparación de alimentos por lo que ya no es adecuado su uso para el consumo humano. [58] Debido al gran incremento en la generación de aceites de residuo, éstos se han convertido en un problema ambiental. Tales aceites no se pueden desechar en el drenaje porque esto causaría bloqueos y olores además de contaminar el agua, asimismo esto causaría problemas en las plantas de tratamiento de aguas residuales. [59] La Administración de Información de Energía (EIA, por sus siglas en inglés) estimó que se producen 100 millones de galones de aceite de cocina de desecho por día, en Estados Unidos; mientras que en Europa la cantidad de aceite de cocina recolectado es aproximadamente 0.49 – 0.7 millones de galones por día. Asimismo, en México se estima una cantidad aproximada de 0.79 millones de galones por día [60, 15]

La idea de emplear aceite de reuso como una alternativa de materiales grasos para la producción de biocombustibles, fue presentada por M. J. Nye, en 1983. Más tarde se desarrolló comercialmente (en 1988) por Martin Mittelbach. [61]

El aceite de reuso es de menor costo en comparación con otros aceites oleaginosos, debido a que el único costo que se genera es la recolección y el proceso de filtrado. Las propiedades de los aceites vegetales comestibles cambian durante el proceso de cocción. El aceite se calienta en presencia de aire y luz a temperaturas aproximadas de 160 a 200 °C, durante un periodo de tiempo largo, sucediendo cambios físicos y

químicos que afectan principalmente la viscosidad, el índice de acidez, el calor específico, el cambio en la tensión superficial y la densidad. Asimismo, al estar en contacto con los alimentos y el ambiente, se generan cantidades importantes de agua en el aceite. [62] Una desventaja adicional que se presenta al obtener biocombustibles a partir de los aceites de reúso, es que una elevada cantidad de ácidos grasos libres favorece que se lleve a cabo la reacción secundaria de saponificación; en cuyo caso se presentará un mayor consumo de catalizador en la reacción y el rendimiento de los biocombustibles se verá disminuido. [63] La transesterificación de aceites de reúso, requiere de un pretratamiento previo al proceso de producción de biocombustibles. El uso de aceite de reúso como combustible alternativo en motores diésel es, por lo tanto, una viable solución sostenible para reducir la crisis del combustible. [59]

En México operan 4 empresas las cuales se dedican a la recolección y producción de biodiésel a partir de aceites de reúso: Reoil México, MORECO, Biofuels de México y Solben.

1.5 Rutas de síntesis de biodiésel:

El método más comúnmente empleado en la síntesis de biodiésel es vía transesterificación de los triglicéridos presentes en los aceites ya sea vegetales o animales, empleando un catalizador ácido o básico, usando alcoholes de cadena corta, para obtener biodiésel y glicerol como productos. [64] En la Figura 19 se muestra la reacción general de transesterificación, en la que los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, los diglicéridos en monoglicéridos y estos en glicerol; produciendo una molécula de éster metílico del correspondiente ácido graso en cada paso. [65]

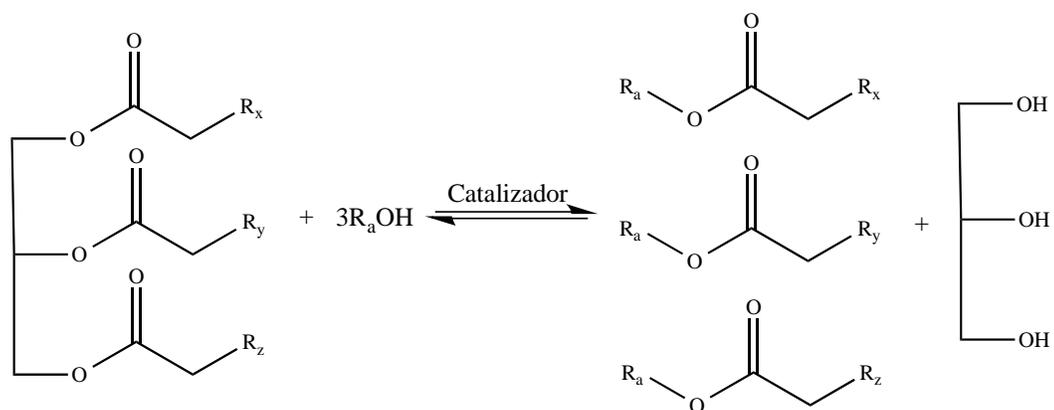


Figura 19. Reacción general de transesterificación.

1.5.1 Transesterificación convencional (dos pasos).

La reacción de transesterificación convencional es el método más utilizado en la síntesis de biodiésel a partir de cultivos oleaginosos o microalgas. Sin embargo, esta ruta de obtención de biodiésel se lleva a cabo en dos pasos: I) la extracción del aceite y II) reacción de transesterificación. En las Figuras 20 y 21 se muestran ambos pasos. El primer paso para la obtención de biodiésel consiste en la extracción del aceite contenido en la biomasa. Principalmente, se emplean dos métodos de extracción: extracción mecánica y extracción por disolventes, siendo esta última la más utilizada debido a los rendimientos altos. También se llega a emplear la extracción de aceite por el método de soxhlet. [66] En el segundo paso para la obtención de biodiésel, se realiza la transesterificación de los triglicéridos, y ésta puede ser catalizada por ácidos o bases en sistemas homogéneos y heterogéneos.

La transesterificación convencional emplea grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV's) en la extracción del aceite lo cual implica una gran cantidad de energía, derivado a esto, hay un mayor costo, así como gran cantidad de agua en la purificación del biodiésel y

gran uso de energía para efectuar ambos procesos (extracción reacción), [67] por lo que tal ruta no es amigable con el medio ambiente.

I) Paso 1. Extracción del aceite

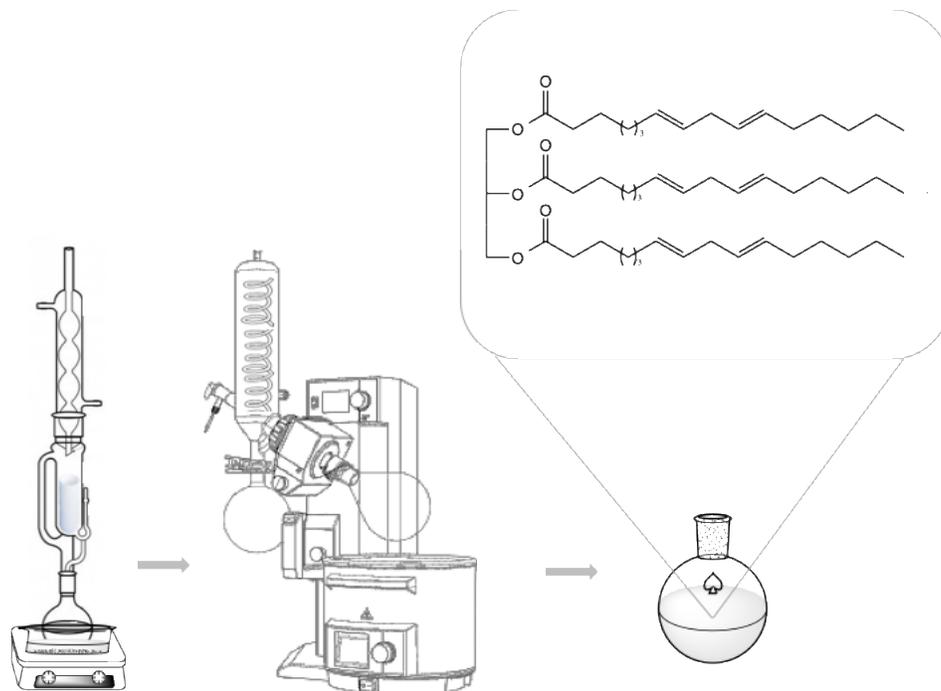


Figura 20. Extracción de aceite empleando soxhlet y rotavapor.

II) Paso 2. Transesterificación de los triglicéridos

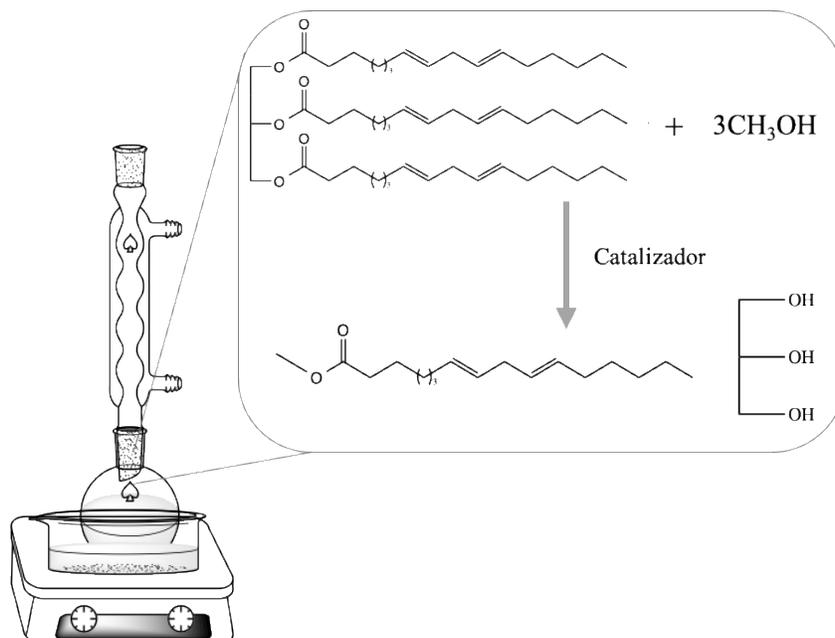


Figura 21. Transesterificación convencional del triglicérido del ácido oleico.

1.5.2 Transesterificación directa (*in situ*)

Una alternativa al método convencional para la obtención de biodiésel es la transesterificación directa (*in situ*). En esta ruta, la extracción del aceite y la reacción de transesterificación tienen lugar simultáneamente en el recipiente de reacción. El proceso se realiza en un solo paso siendo más eficiente y económico respecto a la ruta convencional. [68, 69] Pocos estudios han realizado la transesterificación directa empleando disolventes orgánicos, en ellos se demostró que se obtienen rendimientos y conversiones mayores al 90 %. [69, 70] Sin embargo, la reacción directa se puede llevar a cabo empleando disolventes verdes. En la Figura 22 se muestra la reacción de transesterificación directa de los triglicéridos contenidos en la biomasa.

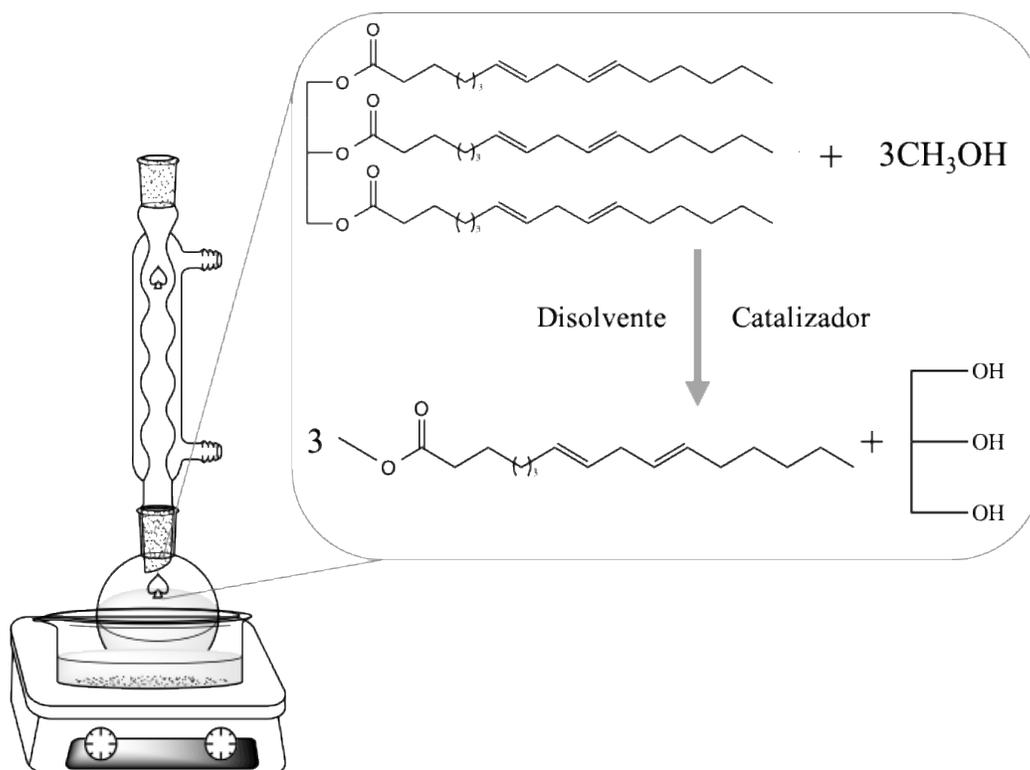


Figura 22. Transesterificación directa (*in situ*) del triglicérido del ácido oleico.

1.5.3 Catalizadores en la producción del biodiésel

La reacción de transesterificación puede ser catalizada por ácidos o bases en sistemas homogéneos y heterogéneos. A continuación, se explican tales métodos de síntesis de biocombustibles.

1.5.3.1 Catalizadores homogéneos básico y ácido

Transesterificación homogénea básica

Generalmente, se prefiere realizar la reacción de transesterificación homogénea empleando catalizadores básicos, debido a que son más activos que los ácidos, además, la reacción de transesterificación sucede de manera más rápida, realizándola en condiciones de temperatura y presión moderadas. [71, 72] El hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH) son comúnmente usados en la catálisis básica homogénea, estos se prefieren por su alta disponibilidad y bajo costo; [73] sin embargo, también se utilizan metóxido de sodio (NaOCH₃), metóxido de potasio (KOCH₃) y etóxido de sodio (NaOCH₂CH₃). [74]

En la transesterificación por catálisis homogénea básica, la producción de un alcóxido nucleofílico a partir del alcohol es de gran importancia, este alcóxido ataca la parte electrofílica del grupo carbonilo del triglicérido (Figura 23). La ruptura de los triglicéridos requiere de tres pasos: Primero se forma un intermediario tetraédrico debido al ataque nucleofílico del alcóxido al carbono electrofílico del grupo carbonilo. Después, el intermediario se descompone formando un ión diaciglicérido y el éster alquílico del ácido graso. Finalmente, se recupera el catalizador por transferencia de un protón. Estos pasos se repiten hasta formar los tres ésteres metílicos del triglicérido y la glicerina. [72]

Transesterificación homogénea ácida

Aunque en la reacción de transesterificación homogénea ácida, sucede la reacción de esterificación de ácidos grasos libres de forma rápida, la reacción de transesterificación de los triglicéridos es muy lenta, además de requerir más temperatura de reacción y mayor presión, obteniendo bajas conversiones en comparación con la reacción homogénea básica.

En la reacción de transesterificación homogénea ácida, se utilizan catalizadores como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido sulfuroso (H_2SO_3), y el ácido clorhídrico (HCl). [71]

En la reacción, inicialmente el grupo carbonilo del triglicérido se protona por acción del catalizador ácido (Figura 24). Posteriormente, tal grupo sufre el ataque del alcohol formando un intermediario tetraédrico inestable que se descompone en el éster del ácido graso y el ión diaciglicérido. A diferencia de la catálisis homogénea básica, el átomo de carbono del grupo carbonilo de los triglicéridos se vuelve más electrofílico y más susceptible a ser atacado por el alcohol. [75]

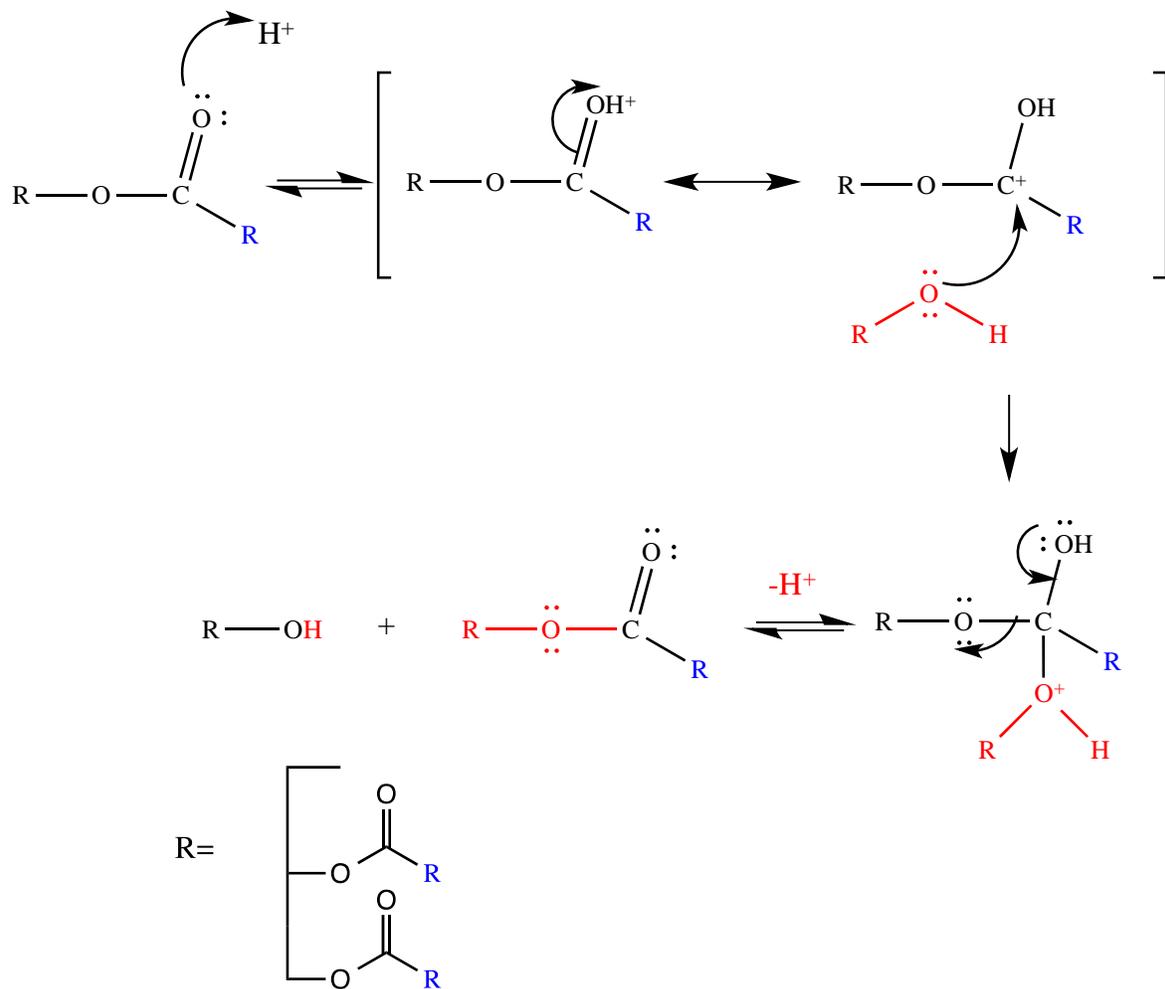


Figura 24. Síntesis de biodiésel: mecanismo de reacción de transesterificación homogénea ácida de un triglicérido.

1.5.3.2 Catalizadores heterogéneos básico y ácido

Transesterificación heterogénea básica

Para las reacciones de transesterificación heterogénea básica se han empleado diversos catalizadores como óxidos alcalinotérreos (MgO, CaO, BaO y SrO), metales alcalinos soportados en alúmina.

El mecanismo de transesterificación de triglicéridos empleando catalizadores sólidos básicos con fundamento en el modelo del mecanismo de un solo sitio Eley-Rideal ("ER"), consiste en la adsorción del alcohol en el sitio catalítico, para formar un ion alcóxido, que posteriormente ataca al carbono positivamente polarizado del triglicérido en la fase líquida. [72]

El mecanismo tiene cuatro pasos importantes:

En la Figura 25 se muestra el mecanismo de transesterificación empleando catálisis heterogénea.

El paso (1) consiste en la adsorción de ambos reactantes en la superficie del catalizador. En el segundo paso (2) se produce un intermediario tetraédrico a partir del grupo alcóxido. En el tercer paso (3) se produce un éster del ácido graso y un diacilglicérido es el producto en el último paso (4).

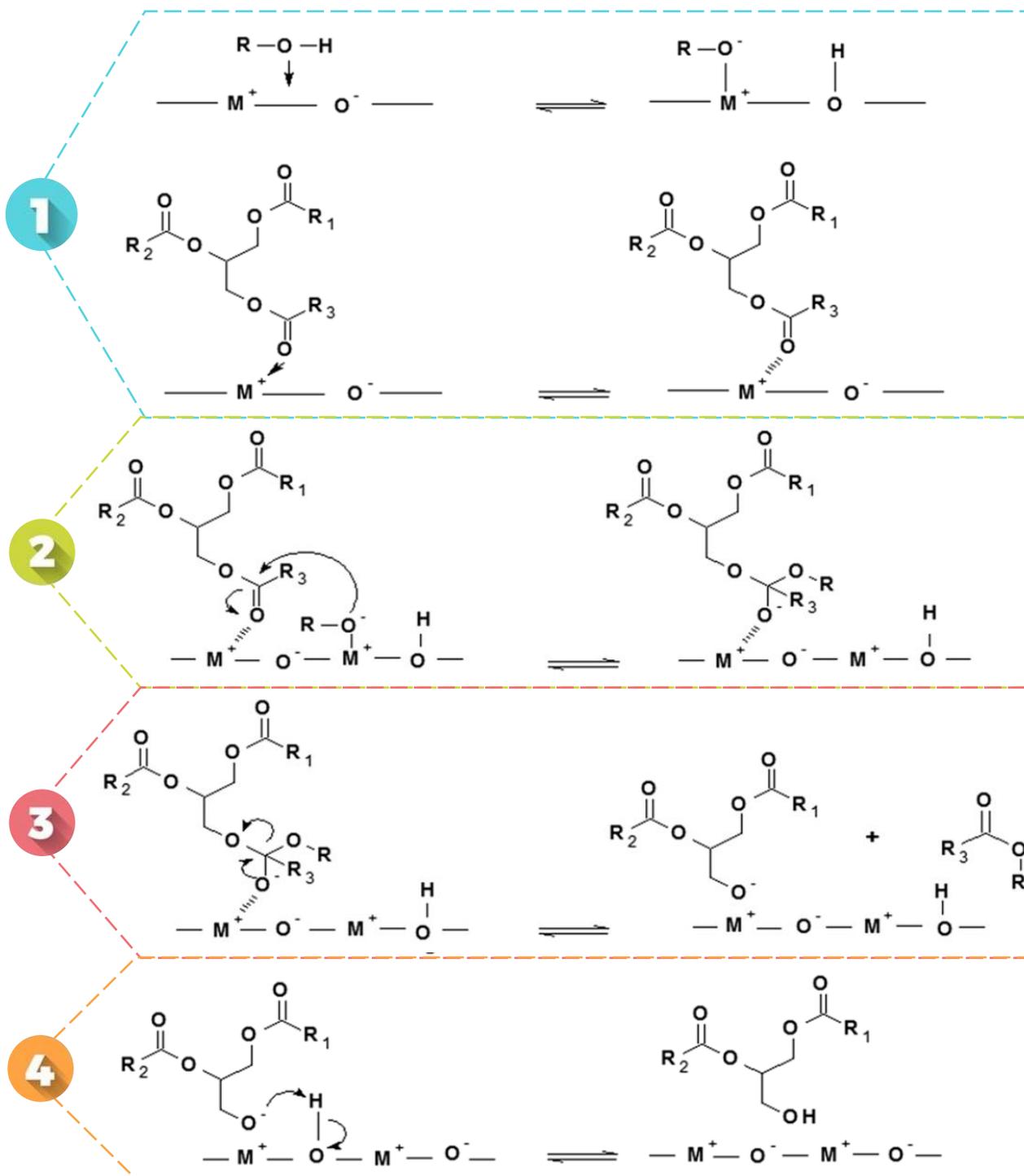


Figura 25. Síntesis de biodiésel: mecanismo de reacción de transesterificación heterogénea básica de un triglicérido.

Transesterificación heterogénea ácida

Los catalizadores sólidos ofrecen ventajas como reciclar el catalizador, sin embargo, la actividad de los catalizadores ácidos es relativamente baja. Los catalizadores ácidos empleados en la síntesis de biodiésel son: Zirconia sulfatada ($\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$), óxido de estaño sulfatado ($\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2$), Resinas de intercambio iónico, Zeolitas, entre otros. [73]

Para la reacción de transesterificación heterogénea ácida, se han propuesto dos hipótesis sobre el mecanismo de reacción: el mecanismo de un solo sitio (tipo Eley-Rideal, "ER") o el mecanismo de doble sitio (modelo de Langmuir-Hinshelwood, "LH"). En el mecanismo de reacción de un solo sitio (ER), un carbonilo del triglicérido se adsorbe en el sitio activo del catalizador y luego es atacado por el alcohol en la fase líquida. El mecanismo del doble sitio (LH) sugiere que los dos reactantes (triglicérido y alcohol) se adsorben en sitios activos del catalizador, de manera que la reacción ocurre con las dos especies adsorbidas. [75]

1.6 Disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes.

Un disolvente es una sustancia que permite la dispersión de otra sustancia en su seno, es decir, es el medio dispersante de una disolución. Usualmente, el disolvente establece el estado físico de la disolución. Las moléculas de un disolvente ejercen su acción al interaccionar con las del soluto y rodearlas, sucediendo un efecto llamado solvatación. [76] La mayoría de las reacciones en química orgánica se realizan con la presencia de un disolvente debido a que pueden suceder más rápidamente debido a la difusión de los reactivos.

Principalmente, los disolventes tienen como objetivo ayudar en la transferencia de masa, calor y facilitar las separaciones y purificaciones. [77]

Los disolventes denominados compuestos orgánicos volátiles (COVs), son compuestos orgánicos basados en el carbono, la mayoría son derivados del petróleo o pueden ser sintéticos. En su mayoría se encuentran en estado líquido, sin embargo, desprenden vapores. Los COVs se pueden utilizar solos o mezclados sin sufrir algún cambio químico, se utilizan para disolver materias primas, como agentes de limpieza, agentes tensoactivos, plastificantes, como medio de dispersión, modificador de viscosidad, separación de compuestos químicos, entre otras aplicaciones. [76]

Los disolventes orgánicos pueden clasificarse en diferentes grupos, como se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Clasificación de disolventes.

Clases de disolventes	Ejemplos de disolventes
Hidrocarburos alifáticos	Pentano, hexano, heptano, decano
Hidrocarburos alicíclicos	Ciclohexano, metilciclohexano
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, estireno
Hidrocarburos halogenados	Cloruro de metileno, cloroformo, tricloroetileno, tetracloruro de carbono, 1,1,1-tricloroetano, 1,2-dicloroetano, freones, tetracloroetileno
Alcoholes	Metanol, etanol, i-propanol, butanol
Glicoles	Etilenglicol, dietilenglicol
Éteres	2-metoxietanol, etoxietanol, butoxietanol
Ésteres	Acetato de metilo, acetato de etilo, metacrilato de metilo
Cetonas	Acetona, butanona, ciclohexanona
Otros	Nitroparafinas, disulfuro de carbono

Ventajas

El uso de disolventes orgánicos en la industria presenta diversas ventajas como disolver sustancias para obtener dispersiones homogéneas. Asimismo, se obtiene un eficiente transporte de masa y energía, se puede modificar la reactividad (velocidad y selectividad) en reacciones químicas y se facilita la separación de sólidos. Además, pueden ser empleados en procesos de separación y extracción, al tener puntos de ebullición relativamente bajos, se pueden recuperar y reutilizar en procesos.

Desventajas

Sin embargo, a pesar de tener diversas ventajas al emplear disolventes orgánicos, estos presentan grandes riesgos tanto ambientales como en salud humana. La emisión de COV's a la atmósfera conlleva grandes problemas ambientales. Algunos de los COV's contribuyen a la degradación de la capa de ozono atmosférico, como el 1,1,1-tricloroetano y el tetracloruro de carbono, entre otros. Asimismo, algunos COV's son los responsables de la formación de ozono troposférico o ambiental, esto causa efectos nocivos tanto para salud humana como para el medio ambiente, el ozono troposférico interfiere en la actividad fotosintética, en el crecimiento y en el metabolismo general de las plantas, además, provoca irritación e inflamación del sistema respiratorio, principalmente de las membranas mucosas y los pulmones [77]. Además, contaminan el agua y dañan los ecosistemas naturales.

Por otro lado, existen diversos riesgos para la salud humana, derivados de las propiedades volátiles, liposolubles, tóxicas e inflamables de los COV's. Su carácter volátil hace que se evaporen de manera más rápida alcanzando concentraciones altas en espacios pequeños. Los mayores riesgos que presentan al ser humano, son vía absorción de la piel e

inhalación. El contacto directo con la piel, permite que el disolvente llegue a la sangre, causando efectos inmediatos y a largo plazo. Por inhalación, existe un gran problema debido a que los pulmones distribuyen la sustancia por las vías respiratorias y de ahí a diferentes órganos, algunos disolventes orgánicos son liposolubles, es decir, tienen afinidad a tejidos grasos y no suelen disolverse en agua.

Una de las consecuencias a la exposición de disolventes orgánicos puede ser el cáncer, estas sustancias son conocidas como cancerígenas, un ejemplo de disolvente es el benceno. Algunas sustancias pueden causar efectos teratogénicos, como el metanol. Asimismo, existen disolventes orgánicos mutagénicos, provocando un cambio en el material genético de las células, como el cloroformo [78, 77]. La mayoría de los disolventes son inflamables y explosivos, por lo que se presentan otros riesgos con el uso de tales sustancias.

Los disolventes son fundamentales en las reacciones químicas, sin embargo, utilizar disolventes orgánicos conlleva a problemas de contaminación y riesgos a la salud, por lo que es necesario buscar disolventes alternativos que no sean dañinos para el medio ambiente y/o seres vivos.

La Química Verde se desarrolló en Estados Unidos a principios de 1990, con el propósito de ofrecer un marco para la prevención de la contaminación relacionada con las actividades químicas. La química verde tiene como objetivo diseñar productos y procedimientos químicos que permitan reducir o eliminar la utilización de síntesis de sustancias peligrosas. La química verde se basa en doce principios los cuales se articulan en torno a los aspectos medioambiental, de seguridad y económicos. Uno de los doce principios de la química verde habla acerca de "disolventes y productos auxiliares más seguros". Considerados estos como lo son los disolventes verdes. Los disolventes alternativos

adecuados para la química verde son aquellos que tienen baja toxicidad, son fáciles de reciclar, son inertes y no contaminan el producto. [79] Al respecto, se han estudiado diversos disolventes verdes, que no sean dañinos para el medio ambiente ni para los seres vivos. En la Tabla 7 se muestran algunos ejemplos de disolventes verdes.

Tabla 7. Disolventes verdes.

Disolventes verdes	Ejemplos de disolventes
Líquidos iónicos ^a	[bmin ⁺][Cl ⁻], [bmin ⁺][CF ₃ COO ⁻], [bmin ⁺][CF ₃ SO ₃ ⁻], [emim ⁺][BF ₄ ⁻], [hmim ⁺][PF ₆ ⁻]
Fluidos Supercríticos	Dióxido de carbono, metanol
Disolventes fluorados	Perfluorooctanos, perfluorohexano, perfluoro (metil ciclohexano), perfluoropolieter
Terpenos	α -pineno, β -pineno, <i>d</i> -limoneno, <i>b</i> -mirceno, γ -terpeno
Otros	2-Metiltetrahidrofurano, ciclopentilmetiléter, <i>n,n'</i> -dimetilpropileno-urea, 1,3-dioxolano, 1,3-propanodiol

a. Líquidos iónicos más comunes: 1-butil-3-metil-imidazolio [bmin⁺], 1-hexil-3-metil-imidazolio [hmim⁺] y 1-etil-3-metil-imidazolio [emim⁺], como cationes; como aniones se encuentran: Hexafluorofosfato [PF₆⁻], Tetrafluoroborato [BF₄⁻], Trifluoroacetato [CF₃COO⁻] y Trifalato [CF₃SO₃⁻].

Ventajas

El uso de disolventes alternativos, como lo son los disolventes verdes, implica diversas ventajas, algunas de ellas son: no son volátiles, debido a que tienen una presión de vapor muy baja, además, no se descomponen al elevarse la temperatura, debido a que poseen estabilidad térmica, absorben gran cantidad de calor, pueden disolver muchas sustancias y son fácilmente reutilizables. [80, 81] Otros disolventes como los fluidos supercríticos presentan propiedades como menor resistencia a la

transferencia de materia, tienen una mayor solubilidad, poseen altas solubilidades y bajas viscosidades, presentan grandes ventajas en procesos de extracción, ya que el líquido facilita la disolución de los solutos, mientras que el gas permite una fácil separación de la matriz. [76] En el presente trabajo, se plantea el uso de terpenos como disolventes verdes. Los terpenos funcionan de igual manera como disolventes como el *n*-hexano, debido a que muestran un poder de solvatación similar al del *n*-hexano, con este tipo de moléculas, sin embargo, su punto de ebullición es más alto por lo que son menos inflamables y peligrosos, asimismo, los terpenos son muy efectivos para disolver aceites, son ligeramente más polares y tienen más poder de disociación que el *n*-hexano. Los terpenos son los constituyentes principales de los aceites esenciales de muchos tipos de plantas, flores y cítricos. El *d*-limoneno, es el principal componente de las cáscaras de los cítricos, por lo que es un subproducto de la industria alimenticia, se emplea como disolvente para adelgazar pinturas a base de aceite y para disminuir barnices, así como disolvente en la extracción de triglicéridos. [82] Los terpenos son sustancias prometedoras para la química verde, tienen propiedades similares a COV's y son renovables.

Desventajas

Sin embargo, a pesar de ser llamados "disolventes verdes", por su volatilidad prácticamente nula, es necesario tener en cuenta todo el proceso, ya sea su síntesis o extracción hasta su reciclaje y disposición, debido a que actualmente para obtener algunos disolventes verdes o para reciclarlos, se emplean COV's o agua. Entonces, cada nuevo disolvente genera beneficios y problemas, sin embargo, se pueden crear nuevas rutas limpias para la síntesis o disposición de los mismos, para poder generar una alternativa importante a varios problemas actuales de contaminación, por el uso de disolventes comunes. [80]

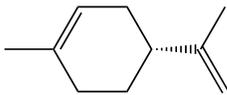
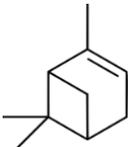
II. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos, disolventes e instrumentación

Disolventes

Durante la experimentación se utilizaron los disolventes mostrados en la Tabla 8. Los disolventes son grado reactivo y fueron utilizados sin purificación adicional. El agua destilada fue proporcionada por la Facultad de Química.

Tabla 8. Disolventes

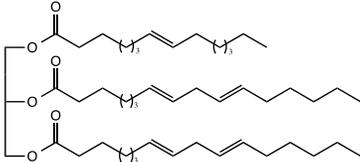
Disolvente	Fórmula	Marca
<i>n</i> -Hexano 98.5 %	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Tecsiquim
Metanol 99.8 %	CH ₃ OH	Tecsiquim
Diclorometano 99.8 %	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Agua destilada	H ₂ O	
Cloroformo 99.8 %	CHCl ₃	Tecsiquim
<i>d</i> -limoneno 97 %		Aldrich
α -pineno 98 %		Aldrich
Aceite de limón	--	Varfra
Aceite de mandarina	--	Varfra
Cloroformo- <i>d</i> 99.8 %	CDCl ₃	Tecrom

Reactivos

Los reactivos empleados en la experimentación son mostrados en la Tabla 9. Todos los reactivos son de grado analítico, excepto el almidón que es

grado comercial. La semilla de *Jatropha curcas* fue obtenida de las plantaciones del estado de Morelos, México.

Tabla 9. Reactivos

Reactivo	Fórmula	Marca
Ácido clorhídrico 38 %	HCl	Tecsiquim
Hidróxido de sodio 97 %	NaOH	Tecsiquim
Ácido fosfórico 86 %	H ₃ PO ₄	Aldrich
<i>Jatropha curcas</i> (aceite)		
Reactivo Hanus	IBr en ác. acético	Aldrich
Yoduro de potasio 99 %	KI	Meyer
Tiosulfato de sodio 99.5 %	Na ₂ S ₂ O ₃	Aldrich
Almidón	Polisacárido	
Yodato de potasio	KIO ₃	Aldrich

Los reactivos fueron utilizados directamente del contenedor. El reactivo Hanus es una solución de monobromuro de yodo (IBr) en ácido acético con una concentración 0.1 M y un pH= 2.4.

Equipo e Instrumentación

- Resonancia Magnética Nuclear (**RMN**)
Se empleó la técnica de resonancia magnética nuclear de protón (**H¹-RMN**). Los espectros se corrieron en un equipo marca Bruker modelo 400 Ultra Shield, operado a 400 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) son reportados en partes por millón (ppm) y son relativos al tetrametil silano (TMS, $\delta=0.00$ ppm). Las muestras fueron preparadas disolviendo 30 mg en cloroformo deuterado (CDCl₃).

- Espectroscopia infrarroja (**IR-FT**)
Se determinaron en un espectrofotómetro FTIR *Nicolet* 6700. Las determinaciones se realizaron sin tratamiento previo de los compuestos puros. Se realizaron 30 barridos por espectro con una resolución de 1 cm^{-1} . Las unidades se expresan en cm^{-1} .
- Densidad (ρ)
Se determinó utilizando un picnómetro marca BRAND de volumen de $5.0 \pm 0.01\text{ cm}^3$, a $15\text{ }^\circ\text{C}$, como indica la norma europea EN 14214.
- Viscosidad (μ)
Se determinó utilizando un viscosímetro *Brookfield* modelo DV2T, con un kit de viscosidad acoplado. Las viscosidades se determinaron a $40\text{ }^\circ\text{C}$, como lo indican las normas ASTM D6751 y EN14214.
- Índice de yodo
Se determinó acorde a la norma mexicana NMX-F-408-1981, con una adaptación a microescala (ver metodología sección 2.6).
- Reactor *Batch* (RB)
Se realizaron las reacciones en un reactor de tipo *Batch* marca Parr modelo 4842 de 60 mHz , de un volumen de 300 mL a presión atmosférica. Las condiciones de reacción fueron: agitación de 580 RPM , $60\text{ }^\circ\text{C}$, 24.12 mL de catalizador básico con una concentración de 1.25 M (NaOH/ MeOH) y un volumen de reacción de 200 mL .

2.2 Metodología

Todos los productos fueron secados a vacío y caracterizados por las técnicas: Resonancia Magnética Nuclear de protón (**H¹-RMN**), Espectroscopia Infrarroja (**IR**) y Electro spray acoplado a Gases Masas (**ESI-MS**).

2.2.1 Extracción del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*.

La extracción del aceite de la *Jatropha curcas* se realizó por el método de soxhlet y por el método de disolventes. Para la obtención de aceite, se utilizó la semilla sin cáscara.

2.2.1.1 Extracción por el método de soxhlet.

La semilla de la *Jatropha curcas* fue pelada, separada de la cáscara, triturada y se hizo pasar por un tamiz con tamaño de poro de 1 mm. Posteriormente, fueron pesados 20 g de semilla triturada y colocados en un cartucho hecho con papel filtro, como se muestra en la Figura 26.



Figura 26. Extracción de aceite por el método de soxhlet: preparación del cartucho.

Posteriormente, el equipo soxhlet fue montado como se muestra en la Figura 27, utilizando hexano como disolvente [83], empleado una relación gramos de semilla: mililitro de disolvente =1:8; y agua a temperatura ambiente como refrigerante. Una vez montado el equipo, se comenzó el calentamiento empleando un baño de silicón a 90 °C, la extracción permaneció durante 24 horas.

Al término de la extracción, el disolvente orgánico fue evaporado con ayuda de un rotavapor y el producto de extracción fue secado a vacío en un desecador. El rendimiento de la extracción fue determinado por gravimetría y el producto fue caracterizado.

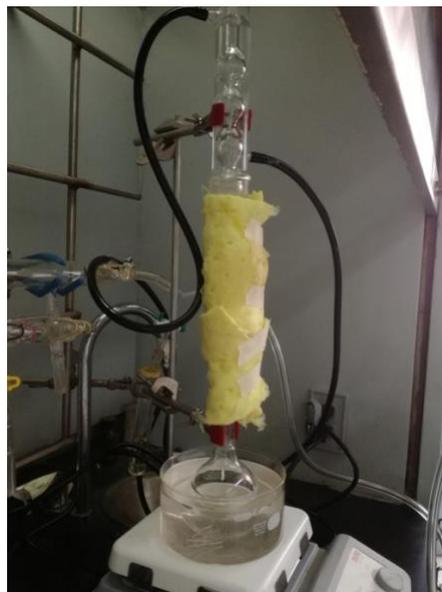


Figura 27. Extracción del aceite de la *Jatropha curcas* por el método de soxhlet.

2.2.1.2 Extracción por método de disolventes.

La extracción del aceite de la *Jatropha curcas* por el método de disolventes fue realizada empleando, por un lado, disolventes orgánicos: hexano, metanol y diclorometano; y por otro lado, empleando los disolventes verdes: aceite de limón, aceite de mandarina, α -pineno y *d*-limoneno.

La extracción fue realizada acorde a lo mostrado en la Figura 28, y para ello fueron pesados 5 g de semilla sin cáscara, previamente molida, y colocados en un matraz bola. Posteriormente, el disolvente fue agregado en una relación másica semilla: disolvente = 1:2. El matraz fue colocado en un baño de silicón, a 60 °C, durante 24 h. Una vez pasado el tiempo, el producto fue centrifugado y filtrado, para separar el aceite del sólido. En la extracción empleando COV's como disolvente, el disolvente fue evaporado con ayuda de un rotavapor y el aceite extraído fue pesado para calcular el rendimiento por gravimetría. En la extracción con disolventes verdes, el aceite extraído con el disolvente fue almacenado en refrigeración hasta ser empleado en la síntesis de biocombustibles. Finalmente, los productos fueron secados a vacío. El rendimiento fue determinado por gravimetría y fueron caracterizados.



Figura 28. Extracción del aceite de la *Jatropha curcas* por el método de disolventes.

2.2.2 Obtención de biocombustibles por reacción de transesterificación de la *Jatropha curcas*.

Los biocombustibles fueron sintetizados por dos rutas: I) transesterificación convencional y transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha curcas*, fueron utilizados, como disolventes, compuestos orgánicos volátiles y disolventes verdes. Los compuestos orgánicos volátiles que se emplearon fueron: hexano, diclorometano y metanol; y como disolvente verde fue empleado *d*-limoneno. En ambas rutas de síntesis, las reacciones fueron llevadas a cabo empleando un catalizador homogéneo ácido (HCl/ MeOH) y un catalizador homogéneo básico (NaOH/ MeOH).

2.2.2.1 Obtención de biocombustibles por transesterificación convencional homogénea del aceite de la *Jatropha curcas*.

Transesterificación en medio ácido

En un matraz bola fueron colocados 10 g de aceite de *Jatropha curcas* previamente extraído, fueron agregados 154 mL del catalizador ácido con una concentración de 0.82 M (HCl/ MeOH). El sistema de reflujo fue montado utilizando etilenglicol como refrigerante, a 4 °C. La reacción fue colocada en un baño de silicón a una temperatura de 75 °C, con agitación magnética de 200 RPM, durante 10 horas. Posteriormente, los productos fueron purificados haciendo 3 lavados con 10 mL de agua para facilitar la separación. Finalmente, fue separada la fase orgánica de la fase acuosa para aislar los biocombustibles, los cuales fueron secados a vacío. El rendimiento fue determinado por gravimetría y los productos fueron caracterizados.

Transesterificación en medio básico.

La transesterificación convencional básica fue llevada a cabo utilizando el procedimiento descrito anteriormente, pero en este caso fueron agregados 2.5 mL del catalizador básico con una concentración de 1.25 M (NaOH/ MeOH). La reacción fue colocada a una temperatura de 60 °C, con una agitación de 200 RPM, durante 5 h. Después de la reacción, los biocombustibles fueron recuperados realizando 3 lavados con 10 mL de agua acidulada al 10 % en peso (H₃PO₄) para facilitar la separación. Finalmente, la fase orgánica fue separada de la fase acuosa para aislar los biocombustibles, los cuales fueron secados a vacío. El rendimiento fue determinado por gravimetría y los productos fueron caracterizados.

2.2.2.2 Obtención de biocombustibles por transesterificación directa *(in situ) homogénea del aceite de Jatropha curcas.*

Transesterificación en medio ácido

Fueron pesados 5 g de semilla seca previamente triturada. Fue agregado metanol como disolvente con una relación en peso semilla: disolvente de 1:1. Posteriormente, fueron agregados 154 mL del catalizador ácido con una concentración de 0.82 M (HCl/ MeOH). El sistema de reflujo fue montado empleando etilenglicol como refrigerante, a 4 °C. La reacción fue colocada en un baño de silicón, a una temperatura de 75 °C, con agitación magnética de 200 RPM durante 24 h.

Pasado el tiempo de reacción, los productos fueron centrifugados, el sólido (semilla sin aceite) fue separado por filtración y la fase líquida fue

lavada con agua para facilitar la separación. La separación y purificación de los biocombustibles fue realizada de acuerdo a lo mostrado en la Figura 29. Los biocombustibles separados fueron secados a vacío, el rendimiento fue determinado por gravimetría y fueron caracterizados.



Figura 29. Purificación de biocombustibles.

Transesterificación en medio básico

La transesterificación básica fue llevada a cabo utilizando el procedimiento descrito anteriormente. En las reacciones fueron empleados disolventes como metanol, hexano y diclorometano como disolventes orgánicos; y como disolvente verde fue empleado el *d*-limoneno. Las reacciones se realizaron empleando 1.5 mL del catalizador básico con una concentración de 1.25 M (NaOH/ MeOH) y se dejaron durante 18 h. Posteriormente, se hicieron lavados con agua acidulada al 10 % en peso (H_3PO_4) para facilitar la separación. Finalmente, fueron separadas la fase orgánica de la fase acuosa para aislar los biocombustibles, los cuales fueron secados a vacío, el rendimiento fue determinado por gravimetría y los productos fueron caracterizados.

2.2.3 Efecto de los disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes en la transesterificación directa de biocombustibles.

Los biocombustibles fueron sintetizados empleando como disolventes verdes *d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina. Para ello se utilizaron diferentes relaciones en peso semilla: disolvente.

Fueron pesados 5 g de semilla seca previamente triturada, el disolvente verde fue agregado con diferentes relaciones en peso semilla: disolvente= 1:1, 1:1.5 y 1:2. Fueron agregados 1.5 mL del catalizador básico con una concentración de 1.25 M (NaOH/ MeOH). El sistema fue montado utilizando un reflujo con etilenglicol como refrigerante, a 4 °C, colocando el matraz con la semilla en un baño de silicón a una temperatura de 60 °C, con agitación magnética de 200 RPM. La reacción se dejó durante 24 h. Pasado el tiempo de reacción, el producto fue centrifugado, separando ambas fases, la fase líquida fue lavada con agua acidulada al 10 % en peso (H₃PO₄/ H₂O). Finalmente, fueron separadas la fase orgánica de la fase acuosa para aislar los biocombustibles, los cuales fueron secados a vacío. El rendimiento fue determinado por gravimetría y los productos fueron caracterizados.

2.2.4 Efecto del catalizador en la transesterificación directa de los biocombustibles.

En un matraz bola fue agregado 5 g de semilla previamente molida y seca, posteriormente fue agregado el disolvente verde (*d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina) en una relación en peso semilla: disolvente de 1:1. El catalizador homogéneo básico (NaOH/ MeOH) fue adicionado en diferente porcentaje en peso: catalizador con respecto al

aceite [Catalizador] / [Aceite]: 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 9.0 % peso. La reacción fue colocada en un baño de silicón a 60 °C, durante 24 h. Los biocombustibles fueron purificados por lavados con agua acidulada al 10 % en peso ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$) y, posteriormente fueron secados a vacío para determinar el rendimiento por gravimetría. Finalmente, los biocombustibles fueron caracterizados.

2.2.5 Efecto del tiempo de reacción en la transesterificación directa (*in situ*) de biocombustibles.

La reacción de transesterificación directa (*in situ*), por catálisis homogénea básica, fue llevada a cabo evaluando los siguientes tiempos de reacción: 0 h, 1.0 h, 3.0 h, 6.0 h, 9.0 h, 12.0 h, 18.0 h y 24.0 h. Para ello, fueron colocados 5 g de semilla previamente molida y seca en un matraz bola, posteriormente fue agregado disolvente verde (*d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina) en una relación en peso semilla: disolvente de 1:1. Fue adicionado 1.5 mL del catalizador homogéneo básico (1.25 M NaOH/ MeOH). La reacción fue colocada en un baño de silicón, a 60 °C, con agitación de 200 RPM. Los biocombustibles fueron purificados por lavados con agua acidulada al 10 % en peso ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$) y, posteriormente fueron secados a vacío para determinar el rendimiento por gravimetría y se caracterizaron por ^1H -RMN para calcular el porcentaje de conversión.

2.2.6 Índice de yodo.

Para determinar el índice de yodo, se empleó una adaptación a microescala del método descrito en la norma mexicana NMX-F-408-1981. En un matraz se pesaron 30 mg de la muestra, se disolvieron en 1 mL de

cloroformo. Los matraces fueron cubiertos en papel aluminio y fue agregado 1.5 mL de reactivo Hanus (solución de IBr en ácido acético, pH=2.4), dejándose en agitación durante 90 minutos. Posteriormente, se adicionaron 1.5 mL de una solución de yoduro de potasio (concentración 15 % m/v) y 1 mL de agua destilada previamente hervida, durante 20 minutos de reacción. Finalmente, la solución fue valorada adicionando una solución estandarizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (concentración 0.1 N), empleando una solución de almidón, como indicador visual, cuando la muestra cambió su coloración de rojo intenso a amarillo pálido. Al momento de adicionar el almidón la solución se tornó azul intenso y el punto final de la titulación fue detectado por el cambio a incoloro. Cada valoración fue realizada por triplicado (Figura 30).

Por otro lado, también fue llevada a cabo la valoración de un blanco para determinar la cantidad de yodo inicial, proveniente del reactivo Hanus. En un matraz se adicionaron 1.5 mL de reactivo hanus, 1 mL de cloroformo, 1.5 mL de una solución de yoduro de potasio y 1 mL de agua destilada previamente hervida. Posteriormente, se procedió con la valoración empleando el procedimiento antes descrito. La valoración del blanco se realizó por triplicado.

La solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, fue estandarizada empleando el siguiente procedimiento: Fueron pesados y disueltos en agua 0.14 g – 0.15 g de KIO_3 , posteriormente se agregaron 15 mL de una solución de yoduro de potasio (concentración 15 % m/v) y 1 mL de ácido clorhídrico (concentración 6 N). Fue agregado poco a poco el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, empleando una solución de almidón, como indicador visual, cuando la muestra cambió su coloración de rojo intenso a amarillo pálido. Al momento de adicionar el almidón la solución se tornó azul intenso y el punto final de la titulación fue detectado por el cambio a incoloro. Cada valoración fue

realizada por triplicado. La normalidad del tiosulfato de sodio fue determinada por la siguiente ecuación:

$$N_2 = \frac{g_1 \times 1000}{V_2 \times 35.67}$$

donde:

g₁: gramos de KIO₃

V₂: Volumen de tiosulfato de sodio gastado en la titulación.

El índice de yodo fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(A - B) (N) 12.69}{M}$$

donde:

A – mL de Na₂S₂O₃ empleados en la titulación del blanco

B – mL de Na₂S₂O₃ empleados en la titulación de la muestra

M – g de la muestra

N – Normalidad de la solución de Na₂S₂O₃

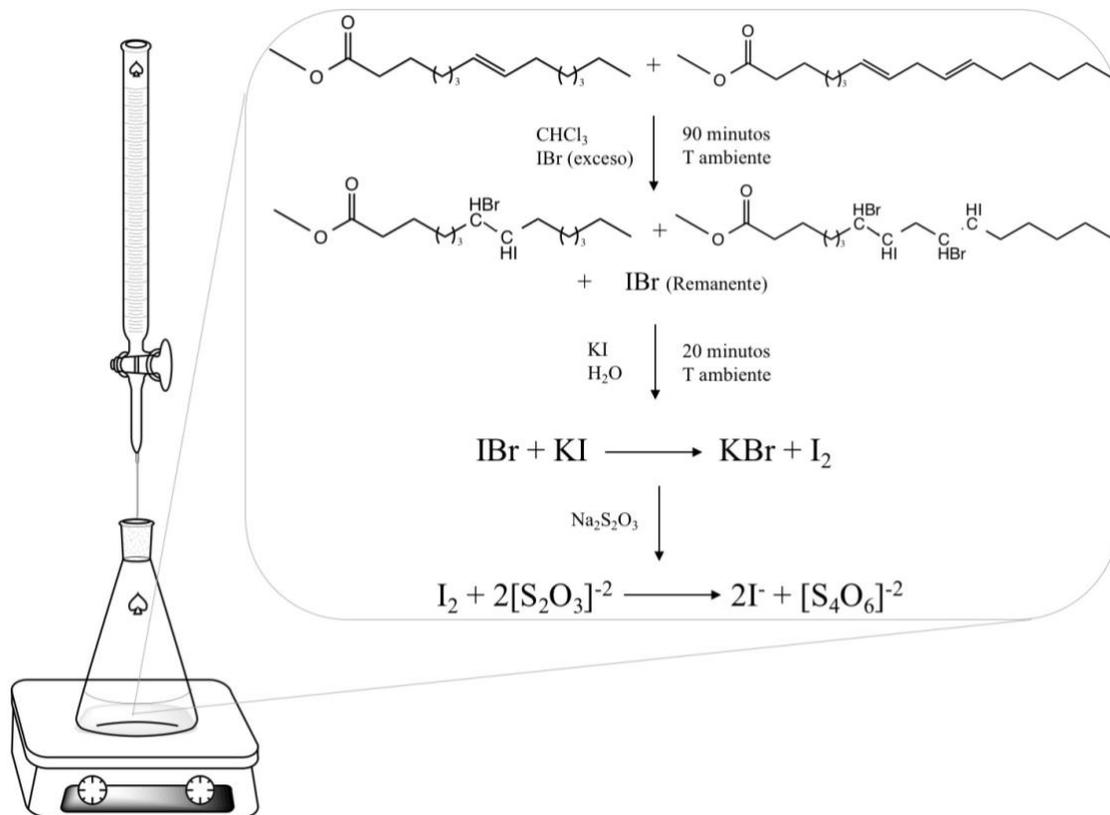


Figura 30. Determinación del índice de yodo a nivel microescala.

2.2.7 Escalamiento de reacción de transesterificación directa (*in situ*) de la *Jatropha curcas* en un reactor tipo Batch.

Fueron colocados 80 g de semilla previamente molida y seca en el recipiente del reactor, posteriormente fue agregado el disolvente verde (aceite de limón y aceite de mandarina) en una relación en peso semilla: disolvente de 1:1. Fueron agregados 24.12 mL de catalizador básico con una concentración de 1.25 M (NaOH/ MeOH). La reacción fue colocada en el reactor Batch como se muestra en la Figura 31 a una temperatura de 60 °C, con una agitación de 580 RPM, durante 6 h y 9 h. Los biocombustibles fueron centrifugados y posteriormente fueron lavados con agua acidulada al 10 % en peso (H₃PO₄/ H₂O), fueron secados a vacío

para determinar el rendimiento por gravimetría. Finalmente, los biocombustibles fueron caracterizados.

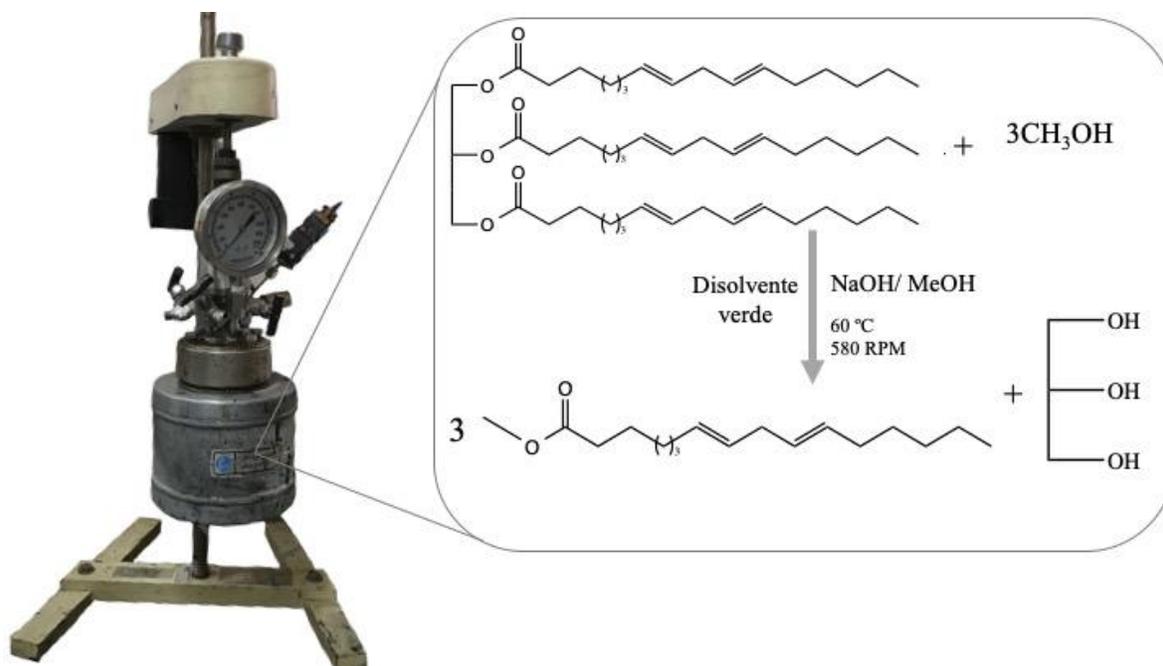


Figura 31. Transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha curcas* en un reactor tipo *Batch*.

2.2.8 Evaluación de parámetros verdes.

Se seleccionaron nueve parámetros matemáticos para evaluar la sostenibilidad o qué tan verde es la obtención de biocombustibles tipo biodiésel mediante la extracción y transesterificación directa (*in situ*) empleando hexano y *d*-limoneno como disolventes; en comparación con el método convencional, en el que primero se realiza la extracción del aceite de las semillas de *Jatropha curcas* en un aparato Soxhlet usando hexano como disolvente, seguido de la reacción de transesterificación del aceite. En ambas metodologías se usó catálisis básica (NaOH) y metanol en exceso para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos (biodiésel y glicerol) y ayudar a la separación de las fases.

Estos parámetros fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones reportadas por Martínez E. y Gude V. [84] como indicadores de sostenibilidad para la producción de biodiésel.

2.2.8.1 Factor *E* o Factor Medioambiental.

El Factor *E* (*Environmental factor, E-factor*) es un parámetro introducido por R. Sheldon y empleado para la evaluación y análisis del impacto ambiental de un proceso químico. Se expresa como la relación másica entre la cantidad total de desechos producidos respecto al producto deseado. [85] En este cálculo se excluye la cantidad de agua usada en el proceso, la cual no es útil para fines comparativos. Cuanto menor sea el valor del Factor *E*, menor será el impacto ambiental del procedimiento empleado.

$$\text{Factor } E = \frac{\text{Masa total de residuos (kg)}}{\text{Masa de producto (kg)}}$$

2.2.8.2 Economía atómica *EA* y Eficiencia Atómica (*EfA*).

El concepto de la economía atómica (*Atom Economy*) se debe a B. M. Trost. [86] Se ha considerado como una medida de la sostenibilidad ambiental para minimizar la cantidad de residuos teóricos.

El cálculo de la economía atómica (*EA*) permite cuantificar el uso que se hace de cada uno de los átomos de un determinado reactivo, cuáles de estos átomos se incorporan realmente al producto final. Con este concepto se asumen algunas aproximaciones para simplificar los cálculos, por lo tanto, no se computa el disolvente, el exceso de los reactivos orgánicos

empleados, los catalizadores o las sales inorgánicas que puedan añadirse a la reacción, ni tampoco interviene el rendimiento de la reacción.

$$EA = \frac{\text{Masa molecular del producto } C}{\sum \text{Masa molecular de los reactivos } A, B} \times 100$$

K. M. Doxsee introduce el parámetro eficiencia atómica (*Atom Efficiency*) para corregir las aproximaciones asumidas al calcular la EA. Así, la eficiencia atómica (EfA) es el producto de la EA y el rendimiento de la reacción, ambos expresados en porcentaje. Cuanto más se acerque al 100%, más sostenible es el proceso.

$$EfA = EA \times \% \text{Rendimiento}$$

2.2.8.3 Intensidad másica (*IM*) y productividad másica (*PM*).

La intensidad másica (*mass intensity*) fue propuesta por Constable y colaboradores. [87] Se define como la masa total utilizada en un proceso dividido por la masa del producto. La masa utilizada en el proceso contempla reactivos, disolventes y catalizadores.

La IM también se puede calcular como el parámetro *Factor E* más uno; por lo tanto, la IM ideal es 1 (kg/ kg) cuando el *Factor E* es igual a cero.

$$MI = \frac{\text{Masa total usada en el proceso (kg)}}{\text{Masa del producto final (kg)}}$$

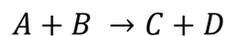
La productividad másica (*Mass Productivity*) es el recíproco el IM

$$PM = \frac{1}{IM} \times 100$$

2.2.8.4 Eficiencia másica de reacción (*EMR*).

La eficiencia másica de reacción (*reaction mass efficiency*) se define como el porcentaje de la masa de los reactivos que permanece en el producto final.

Para una reacción que involucra los reactivos A y B para producir los productos C y D:



La eficiencia másica de la reacción (*EMR*) se puede presentar como

$$EMR = \frac{\text{Masa de productos } (C + D)(kg)}{\text{Masa de A } (kg) + \text{masa de B } (kg)}$$

En el cálculo de EMR están incluidos de forma indirecta el rendimiento, la estequiometría y la economía atómica (EA), por lo que está relacionada con el *Factor E* mediante una expresión inversa [84]

$$EMR = \frac{1}{1 + E_f}$$

Al igual que la economía atómica, cuanto mayor sea su valor más bajo será el impacto medioambiental. [88]

2.2.8.5 Utilización atómica (UA)

La utilización atómica (*atom utilization*) proporciona una evaluación rápida y simple de una reacción en términos de residuos producidos; sin embargo, los disolventes están excluidos de los cálculos [88]

$$UA \% = \frac{\text{Masa del producto final}}{\text{Masa total de todas las sustancias producidas}}$$

2.2.8.6 Impacto medioambiental del disolvente y el catalizador (*f*)

El parámetro de impacto medioambiental del disolvente y del catalizador *f* (*solvent and catalyst environmental impact parameter*) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$f = \frac{\sum \text{masa de los reactivos, disolventes y reactivos residuales} + \text{masa del catalizador usado}}{\text{Masa del producto final}}$$

El parámetro tiene un valor de cero solo si todos los materiales utilizados en el proceso se reciclan, recuperan o eliminan; de lo contrario, $f > 0$. [91, 92, 93]

2.2.8.7 Factor estequiométrico (FE).

El factor estequiométrico (*stoichiometric factor*) es un parámetro que permite realizar cálculos en reacciones químicas en las que no se cumplen las condiciones estequiométricas, es decir, con uno o más reactivos en exceso. Si el FE es igual a la unidad, significa que la reacción se realiza

en condiciones estequiométricas; de lo contrario, el FE es mayor que uno.
[93]

$$SF = 1 + \frac{(EA) \sum \text{Masa en exceso} \frac{\text{reactivos}}{\text{químicos}}}{\text{Masa del producto esperado con 100\% de rendimiento}}$$

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Disolventes verdes.

Uno de los 12 principios de la Química Verde es utilizar “disolventes y productos auxiliares más seguros”. [79] Hoy en día en la industria química, los disolventes se utilizan en grandes cantidades, éstos definen una parte importante del desempeño ambiental de los procesos en la industria química, así como el impacto en costos, seguridad y salud. [94]

Los disolventes tienen como objetivo ayudar en la transferencia de masa, de calor y para facilitar las separaciones y purificaciones. Los disolventes principalmente son compuestos orgánicos volátiles (COV's), y constituyen una preocupación ambiental debido a que la mayoría son altamente inflamables, tóxicos y al liberarse al medio ambiente pueden formar ozono y *smog* a través de procesos de oxidación. [79]

Los disolventes alternativos adecuados para la química verde son aquellos que tienen baja toxicidad, son fáciles de reciclar, son inertes y no contaminan el producto. [79] Se ha reportado el uso de terpenos como disolventes verdes para la extracción de aceites vegetales. [95] Los terpenos son compuestos naturales que existen tanto en los cítricos, como en muchas otras plantas; con extraordinarias propiedades técnicas y químicas. [82] El *d*-limoneno es un terpeno biodegradable de bajo costo y baja toxicidad, es el principal componente del aceite extraído de las cáscaras de los cítricos, por lo tanto, es un subproducto de la industria alimenticia. Se puede utilizar en una amplia variedad de aplicaciones, se ha reportado el uso del *d*-limoneno como disolvente para adelgazar pinturas a base de aceite y para disminuir barnices, también se ha utilizado para la extracción de aceite de microalgas, [82] en la extracción

de aceite de salvado de arroz [79] y para la extracción del aceite de semillas de olivo; como una alternativa al hexano. [95]

En este estudio se utilizaron *d*-limoneno, aceite de limón, aceite de mandarina y α -pineno; como disolventes verdes para la extracción y síntesis de biocombustibles.

En la Tabla 10 se muestran las composiciones de los aceites esenciales utilizados como disolventes verdes, para síntesis de biocombustibles: el aceite de mandarina y el aceite de limón. Tales aceites fueron caracterizados por GC/MS (EI). De acuerdo con las composiciones mostradas en la Tabla 10, se puede observar que tanto en el aceite de mandarina y como en el aceite de limón, el componente que predomina es el *d*-limoneno; con 74 % y 87%; respectivamente. Esto también fue comprobado por la técnica de resonancia magnética nuclear protónica.

Tabla 10. Composición del aceite de mandarina y del aceite de limón; determinada por GC/MS (EI)

Composición					
No.	Componentes	Aceite de mandarina	Aceite de limón	α -pineno*	<i>d</i> -limoneno*
1	<i>d</i> -limoneno	74	87		99.0
2	β -mirceno	1.3	1.3		
3	β -pineno	3	3.1		
4	α -pineno	4.2	3.7	98.0	
5	γ -terpeno	15.6			
6	π -cimeno	0.6			
7	Antranilato de dimetilo	0.5			
8	Acetato de geraniol (citronelol)	0.8			
9	Terpionoleno		1.1		
10	1,3,7-octatrieno		1.7		
11	Citral		2.1		

*Además de los aceites esenciales, estos compuestos también fueron utilizados (como componentes puros) como disolventes verdes en la síntesis de biocombustibles.

En la Figura 32 se muestran los espectros de ^1H -RMN del *d*-limoneno (I), el aceite de limón (II) y el aceite de mandarina (III). La Figura 32 (I) muestra las señales características del *d*-limoneno puro: la señal correspondiente al protón del doble enlace en el anillo ($\text{C}=\text{CH}$) aparece en $\delta=5.40$ ppm, en tanto que los protones del doble enlace terminal ($\text{C}=\text{CH}_2$) aparecen con un desplazamiento de $\delta=4.70$ ppm. Con un desplazamiento de $\delta=1.70$ ppm se observa la señal del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) unido al doble enlace terminal y en $\delta=1.60$ ppm el metilo unido al anillo ($-\text{CH}_3$). En los espectros (II) y (III) (Figura 32), se muestran las mismas señales características que en (I), por lo que se confirma la presencia y abundancia del *d*-limoneno como componente mayoritario en ambos aceites.

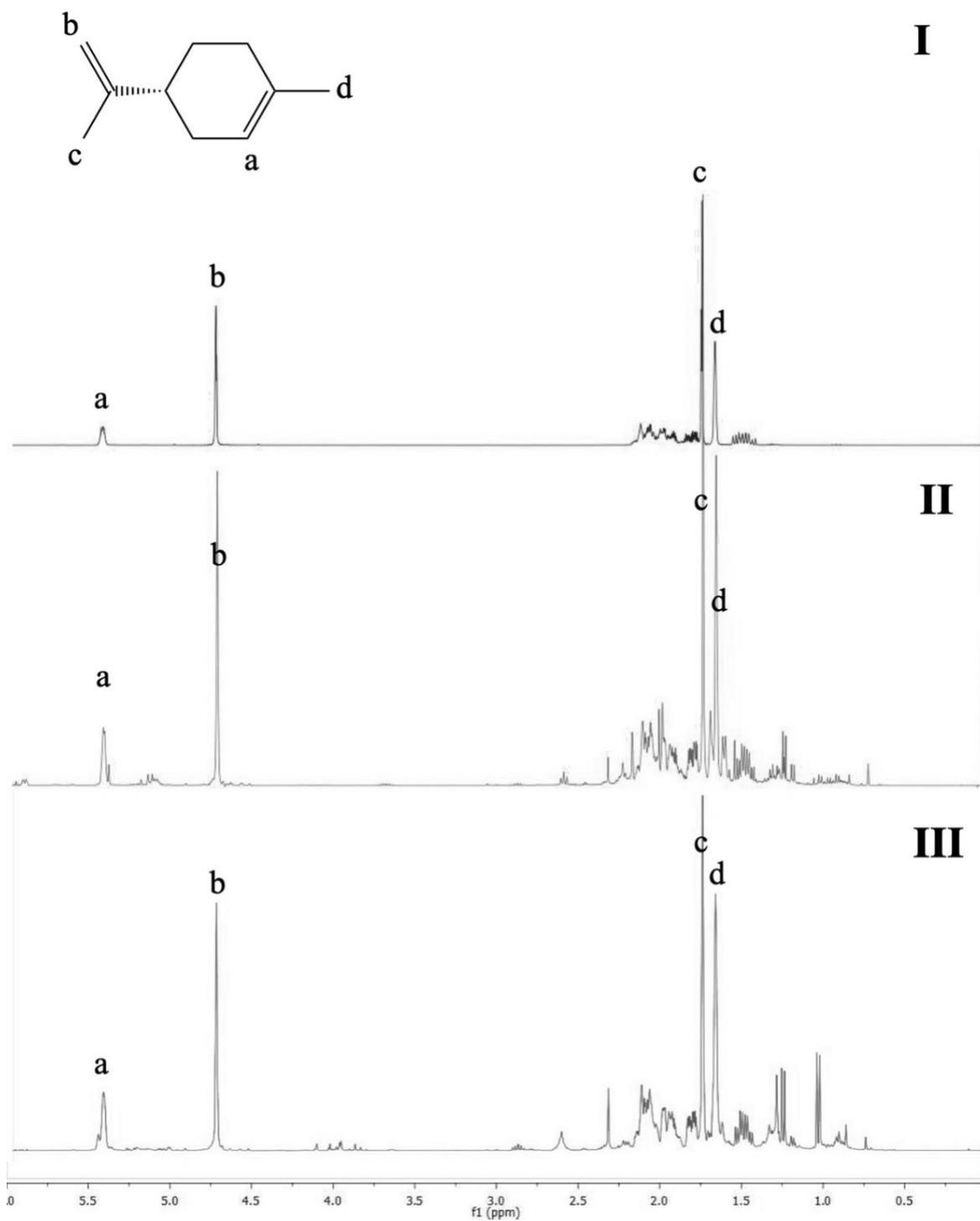


Figura 32. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃). Espectros del *d*-limoneno (I), aceite de limón (II) y aceite de mandarina (III).

3.2 Extracción del aceite de la semilla de la *Jatropha curcas* por los métodos de soxhlet y por extracción con disolventes.

En este trabajo se propuso la síntesis de biocombustibles a partir del aceite la semilla de la *Jatropha curcas*. Para ello, se realizó como primer paso la extracción del aceite por dos métodos de extracción: por soxhlet y por extracción con disolventes.

La extracción del aceite se realizó para evaluar: a)- la cantidad máxima de aceite que puede ser extraído de la semilla de la *Jatropha curcas*. b)- la eficiencia del método de extracción. Y c)- la eficiencia de los disolventes orgánicos tradicionales, como el hexano, con respecto a los disolventes verdes propuestos (aceites esenciales).

La extracción por el método de soxhlet se realizó empleando hexano como disolvente. La extracción por el método de disolventes se realizó poniendo en contacto directo, en agitación, la semilla y el disolvente seleccionado. Cabe mencionar que todos los experimentos se realizaron empleando únicamente la semilla, sin su cáscara. Esto se debe a que estudios preliminares indicaron que la cáscara contiene solamente el 4 % de aceite. De esta forma, al emplear la semilla completa se tendría un alto volumen a procesar, se requería mayor cantidad de disolvente, se dificultaría la extracción; y el incremento en aceite sería mínimo.

En la Tabla 11. Se muestran los resultados de las extracciones del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*, empleando el método de soxhlet y el método de extracción con disolventes.

Tabla 11. Extracción del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*.

Extracción	Disolvente	Método	Rendimiento (%) ^a
1	Hexano	Soxhlet ^b	53
2	Hexano	Disolventes ^c	48
3	Metanol	Disolventes	43
4	Diclorometano	Disolventes	48
5	Aceite de Limón	Disolventes	43
6	Aceite de Mandarina	Disolventes	40
7	α -pineno	Disolventes	46
8	<i>d</i> -limoneno	Disolventes	46

a El rendimiento se determinó por gravimetría con respecto al peso seco de la semilla.

b Condiciones: relación m/v = semilla(g)/disolvente(mL) = 1/8, temperatura 90 °C, tiempo de extracción 24 h. **c** Condiciones: relación en peso, semilla: disolvente: 1:2 a 60 °C durante 24 h. Estas mismas condiciones se emplearon en las extracciones de 2 a 8.

En la Tabla 11, en la extracción del aceite de la *Jatropha* por el método de soxhlet con hexano, se obtuvo un rendimiento del 53%, valor ligeramente más alto que el rendimiento reportado en la literatura al emplear las mismas condiciones (48.48 %). [67]

Por otro lado, los rendimientos obtenidos en la extracción de aceite por el método de disolventes, utilizando hexano (extracción 2, Tabla 11), es del 48 %; es decir, un rendimiento ligeramente menor que el obtenido con el método soxhlet. Este comportamiento se debe al tiempo de contacto que tiene la semilla con el disolvente en el extractor tipo soxhlet, debido a que, en él, la semilla se encuentra en contacto repetidas veces con el disolvente puro, favoreciendo la extracción del aceite contenido en la semilla.

Asimismo, la extracción del aceite de la *Jatropha* por el método de disolventes, utilizando los diversos disolventes, mostró rendimientos

equiparables a los obtenidos con hexano: 43 %, 48 %, 43 %, 40 %, 46% y 46 % empleando metanol, diclorometano, aceite de limón, aceite de mandarina, α -pineno y *d*-limoneno; respectivamente (extracciones 3-8, Tabla 11). Tales resultados indican que los aceites esenciales (aceite de limón, aceite de mandarina, α -pineno y *d*-limoneno) son una fuente viable, para ser empleados como disolventes verdes, para la extracción del aceite de la semilla de la *Jatropha curcas*.

En la Figura 33 se muestra el espectro infrarrojo del aceite de *Jatropha curcas*, por extracción soxhlet con hexano, después de eliminar el disolvente. En tal espectro se observa la vibración correspondiente al enlace C=C en 3006 cm^{-1} ; en 2900 cm^{-1} se muestra la tensión correspondiente del enlace C-H; la vibración del enlace carbonilo C=O se observa en 1730 cm^{-1} ; en 1480 cm^{-1} se muestra la deformación correspondiente del enlace CH₂; en 1400 cm^{-1} se observa la deformación del enlace terminal CH₃ y en 730 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente a CH₂ de la cadena del ácido graso.

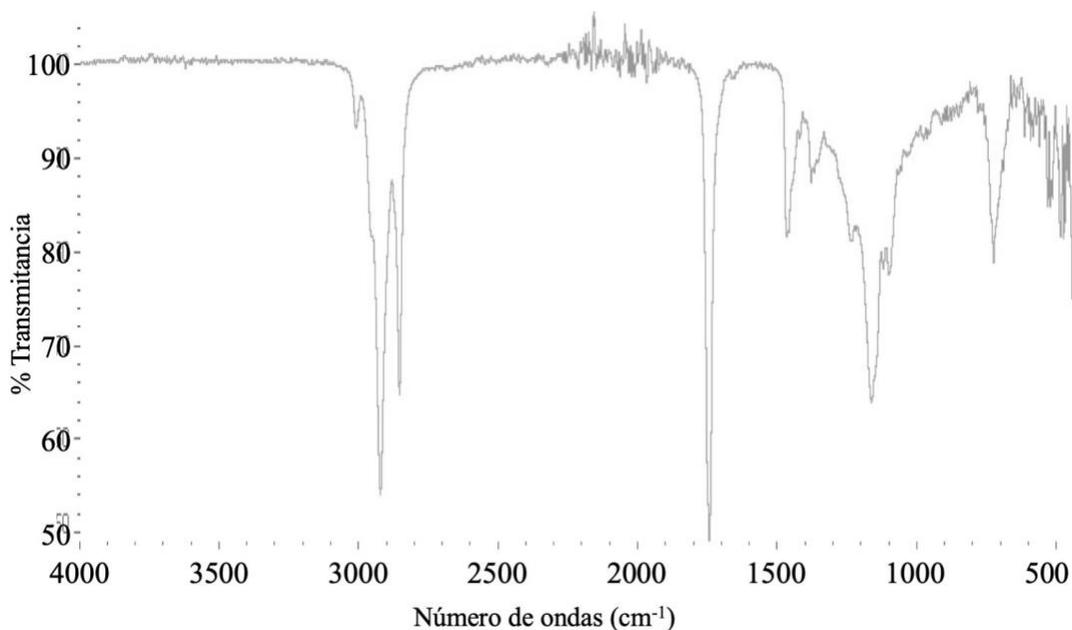


Figura 33. Espectro IR-FT del aceite de *Jatropha curcas*.

En la Figura 34 se muestran los espectros de ^1H -RMN del aceite de la *Jatropha curcas* obtenido por extracción por soxhlet con hexano, después de eliminar el disolvente (I); y el espectro del aceite de la *Jatropha curcas* extraído con aceite de limón (II) (extracción 5, Tabla 11); sin que el disolvente haya sido eliminado. En el espectro (I) se observan las señales características del aceite de la *Jatropha curcas*: en la región de $\delta = 5.30$ - 5.41 ppm aparecen las señales de los protones del doble enlace ($\text{HC}=\text{CH}$); con un desplazamiento de $\delta = 5.29$ - 5.24 ppm aparece la señal correspondiente al protón del triglicérido ($\text{H}-\text{C}-\text{O}$); en la región de $\delta = 4.32$ - 4.12 ppm aparecen las señales correspondientes los protones del grupo metileno del triglicérido ($\text{O}-\text{CH}_2$). En el espectro (II) (Figura 34) se observan las mismas señales características del aceite de la *Jatropha*, así como las señales del aceite de limón, empleado como disolvente durante la extracción.

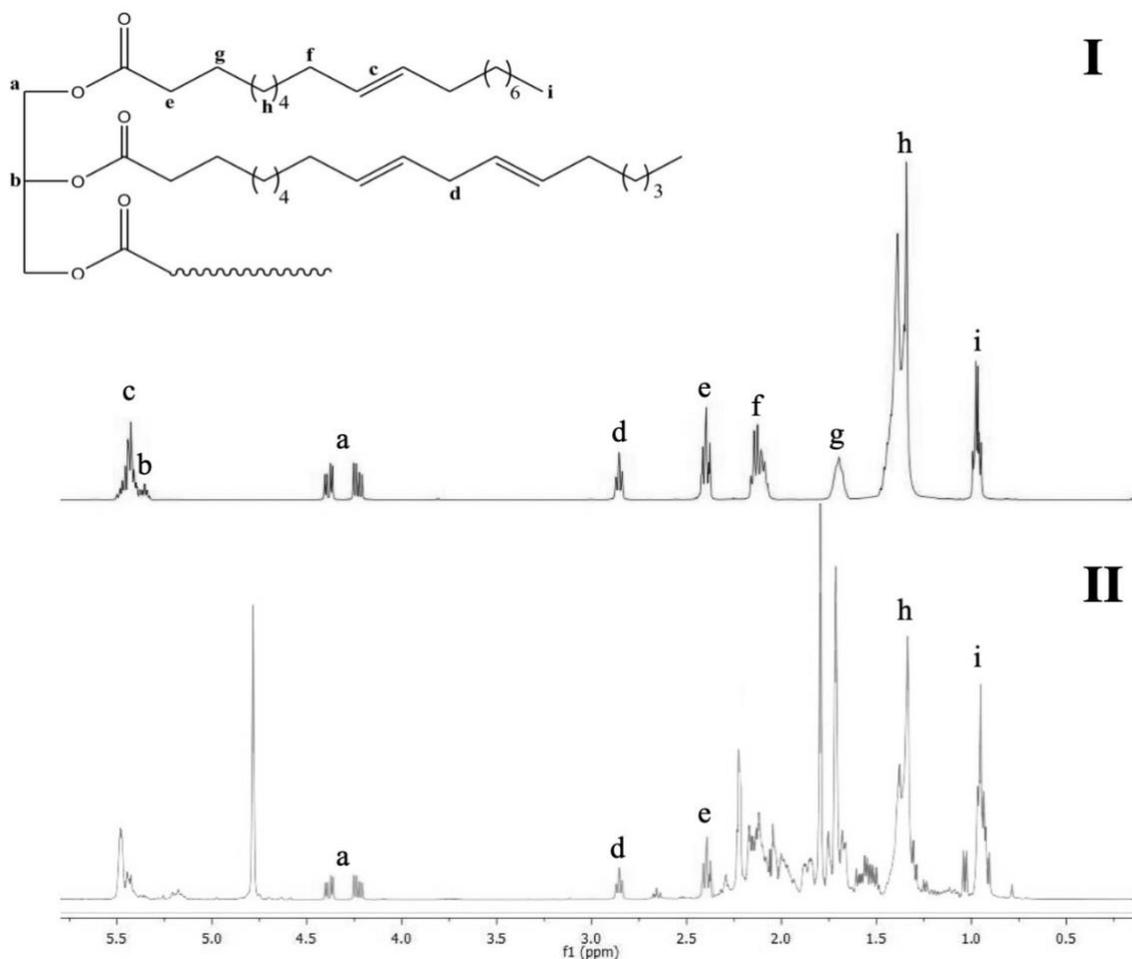


Figura 34. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃). Espectros del aceite de la *Jatropha curcas* obtenido por soxhlet con hexano después de eliminar el disolvente (I), y del aceite de la *Jatropha curcas* obtenido con aceite de limón, sin eliminar el disolvente (II).

Después de extraer el aceite de la *Jatropha curcas* éste fue caracterizado. Empleando la técnica de Cromatografía en Permeación en Gel (GPC) se determinó el peso molecular promedio en número, obteniéndose un valor de $M_n = 877$ g/mol, con un índice de polidispersidad de $M_w/M_n = 1.1$.

Mediante la técnica de ionización por electrospray acoplada a espectrometría de masas (ESI-MS), se determinó la composición del aceite de la *Jatropha curcas*. La Figura 35 muestra el cromatograma de electrospray del aceite de la *Jatropha curcas*. Los triglicéridos (TAG) fueron detectados como iones $[TAG + Na]^+$, y los compuestos más

abundantes fueron atribuidos a: Linoleico-Linoleico-Linoleico ($m/z = 901$, C57:6), Oleico-Linoleico-Linoleico ($m/z = 903$, C57:5), Linoleico-Oleico-Oleico ($m/z = 905$, C57:4), Oleico-Oleico-Oleico ($m/z = 907$, C57:3) y Palmítico-Linoleico-Linoleico ($m/z = 877$, C55:4).

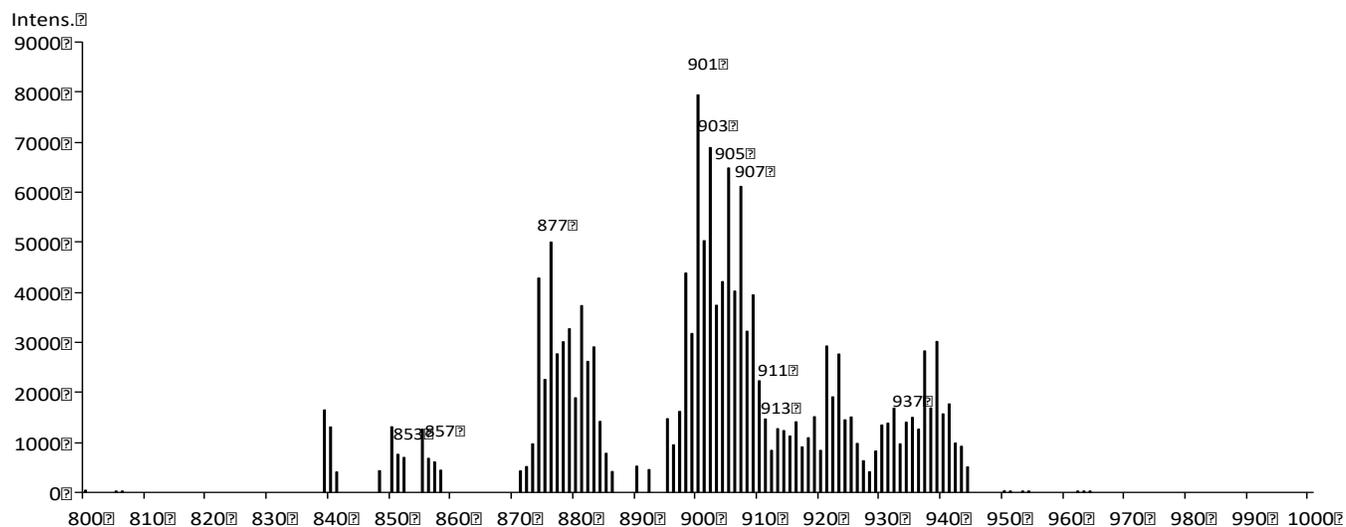


Figura 35. Señales de los TAG del aceite de la *Jatropha curcas* L. obtenido por la técnica de ionización ESI (+)-MS.

3.3 Transesterificación del aceite de la semilla de la *Jatropha curcas*: Ruta convencional y Ruta directa (*in situ*).

Se hicieron diversas reacciones para comparar las rutas de transesterificación convencional y directa (*in situ*) del aceite de la *Jatropha curcas*. Para ambas rutas se evaluó el uso de la catálisis homogénea ácida y básica, y para la transesterificación directa (*in situ*) se evaluó el uso de disolventes tradicionales y disolventes verdes.

En la Figura 36 se muestra la reacción general de transesterificación de un triglicérido.

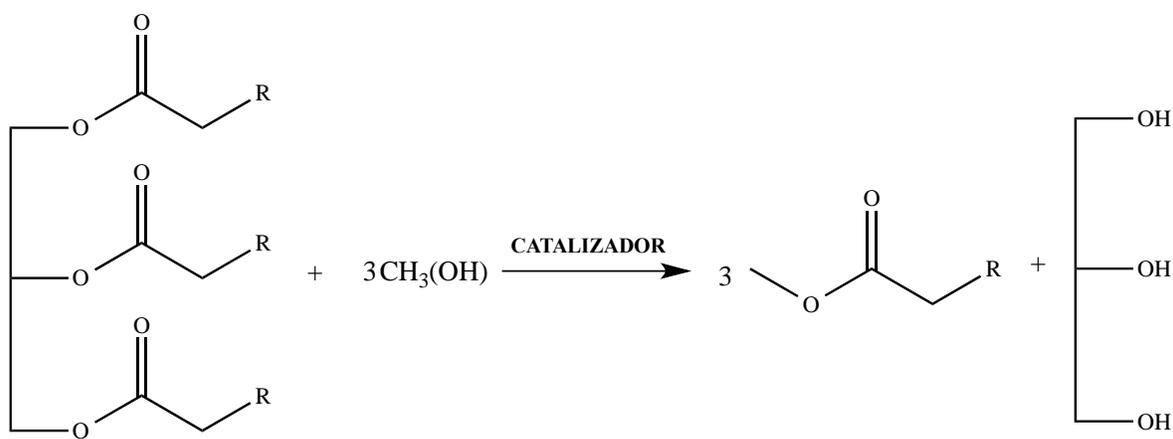


Figura 36. Reacción general de transesterificación de aceites.

Cabe mencionar que, para la reacción de transesterificación convencional se utilizó el aceite de la *Jatropha* extraído previamente de la semilla (Tabla 11). En la reacción de transesterificación directa (*in situ*), la extracción del aceite contenido en la semilla y la reacción de transesterificación suceden simultáneamente en el reactor. En la Figura 37 se muestra la reacción de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de *Jatropha*, partiendo de la semilla, utilizando disolventes verdes como medio de reacción.

Tabla 12. Reacciones de transesterificación de *Jatropha curcas*.

No.	Catalizador	Método ^a	Catalizador % peso ^b	MeOH/ Aceite ^c	Disolvente ^d	Tiempo (h)	Conversión ¹ H-RMN ^e (%)
1	HCl	Convencional	31.0	327:1	--	10	98.0
2	HCl	<i>In situ</i>	31.0	327:1	MeOH	24	96.8
3	NaOH	Convencional	1.1	5:1	--	5	99.9
4	NaOH	<i>In situ</i>	3	14:1	MeOH	12	98.0
5	NaOH	<i>In situ</i>	3	14:1	Hexano	18	98.5
6	NaOH	<i>In situ</i>	3	14:1	Diclorometano	18	98.9
7	NaOH	<i>In situ</i>	3	14:1	<i>d</i> -limoneno	18	99.9

^a Las reacciones de transesterificación catalizadas por HCl se realizaron a temperatura de 75 °C, en tanto que las reacciones catalizadas por NaOH se realizaron a temperatura de 60 °C. ^b Porcentaje en peso [Catalizador] con respecto al aceite de *Jatropha curcas*. ^c Relación molar [Metanol]/ [Aceite de *Jatropha curcas*]. ^d Relación en peso [semilla de *Jatropha curcas*: disolvente]= 1:1. ^e El porcentaje de conversión se determinó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN).

Como se puede observar en la Tabla 12, empleando la ruta de transesterificación convencional del aceite de *Jatropha*, por catálisis homogénea ácida (reacción 1, Tabla 12), se obtuvo una conversión del 98.0 % (análisis de espectro ¹H-RMN) con una relación de catalizador del 31 % en peso, y una relación molar [MeOH]/ [Aceite de *Jatropha*] de 327:1; durante 24 horas de reacción. Asimismo, se realizó la reacción de transesterificación convencional por catálisis básica (reacción 3, Tabla 12), obteniendo una mayor conversión (99.9 %); respecto a la reacción 1, en condiciones menos demandantes. Esto demuestra que la reacción convencional básica alcanza mayores conversiones en menor tiempo, además de necesitar menor temperatura y menor cantidad de metanol (reacción 3, Tabla 12). Las ventajas que brinda la catálisis básica, con respecto a la ácida, en la transesterificación convencional, se pueden observar en la Figura 38, en donde se comparan el resto de los

parámetros evaluados en las reacciones de síntesis de biocombustibles. Una ventaja adicional de la catálisis básica con respecto a la ácida, es que se evita el uso de ácidos corrosivos que pueden dañar a los equipos.

Reacción de transesterificación convencional

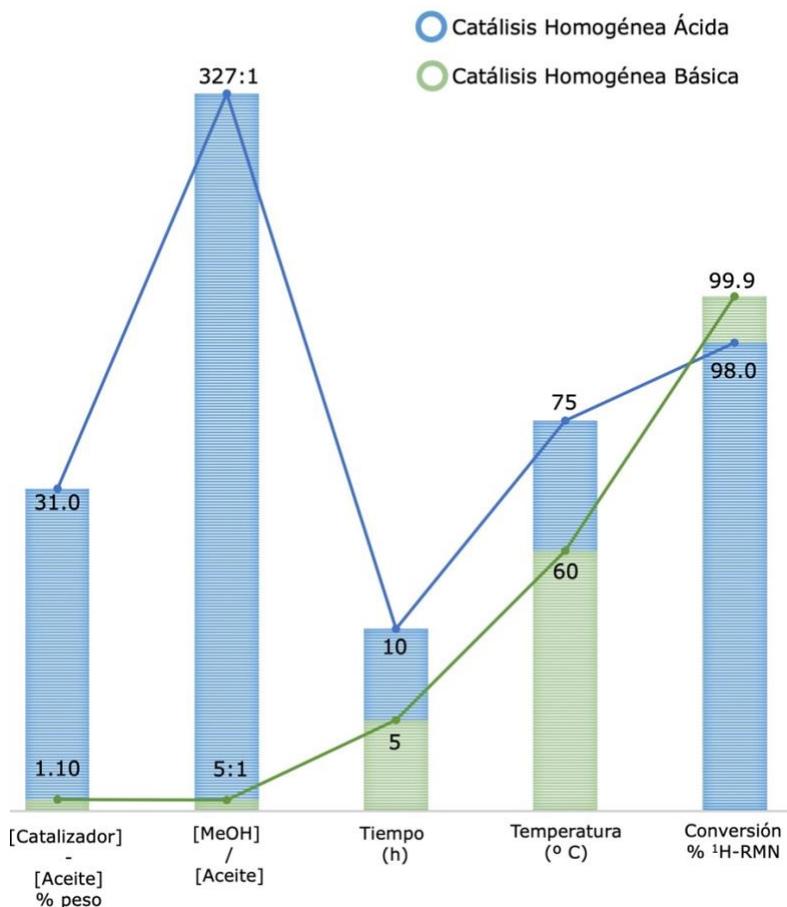


Figura 38. Comparación de parámetros de la reacción de transesterificación convencional del aceite de la semilla de la *Jatropha curcas* (reacciones 1 y 3, Tabla 12).

Sin embargo, la transesterificación convencional para la síntesis de biocombustibles es una ruta poco amigable con el medio ambiente, ya que contempla dos pasos: la extracción del aceite de la semilla y posteriormente la transesterificación de los triglicéridos mediante catálisis

homogénea ácida o básica. [96] Es por eso que esta ruta requiere grandes cantidades de disolvente para la extracción del aceite, y grandes cantidades de agua para la neutralización de los ésteres metílicos. [97, 98]

Actualmente, pocos estudios han demostrado que la producción de biocombustibles puede lograrse por transesterificación directa (*in situ*) del aceite contenido en semillas, empleando diversos catalizadores. [98, 99, 100]

En la presente investigación se realizaron las reacciones de síntesis de biocombustibles mediante transesterificación directa (*in situ*) de las semillas de *Jatropha*, propiamente del aceite contenido en ellas. De acuerdo con los resultados obtenidos, en la transesterificación directa básica (reacción 4, Tabla 12) se obtuvo una mayor conversión que en la transesterificación directa ácida: conversiones del 98.0 % y 96.8 %; respectivamente. Asimismo, las reacciones de transesterificación directa básica, se realizaron en condiciones menos demandantes. El comparativo de todos los parámetros se muestra en la Figura 39.

Reacción de transesterificación directa (*in situ*)

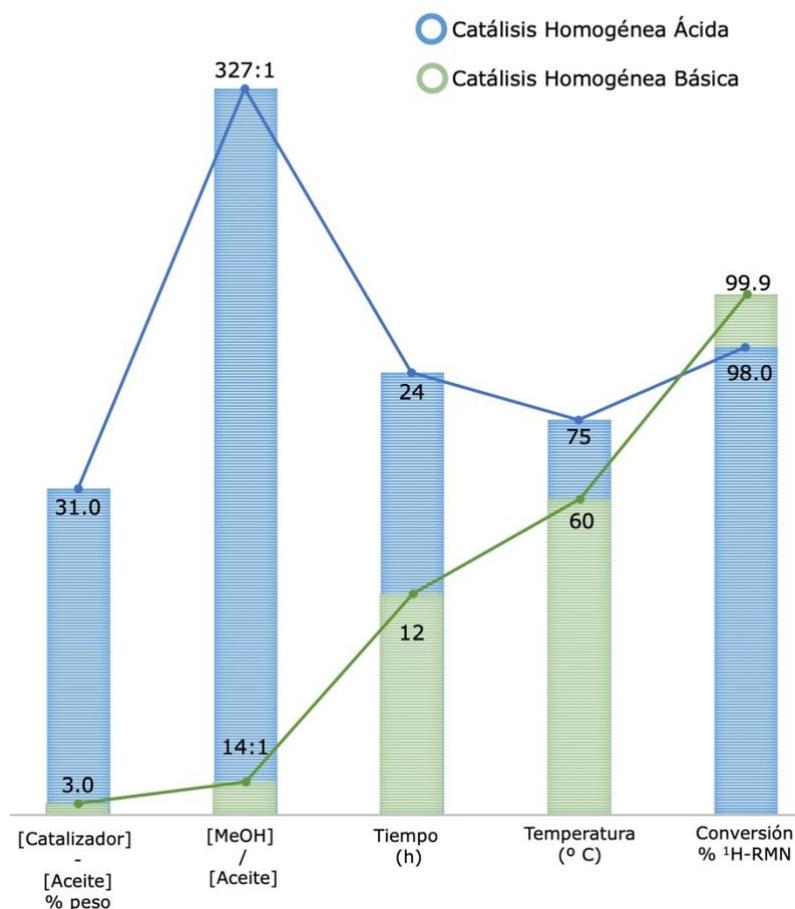


Figura 39. Comparación de parámetros de la reacción de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha* (reacciones 2 y 4, Tabla 12).

En este punto, es interesante comentar que la conversión obtenida por catálisis homogénea básica, por transesterificación directa (*in situ*) es equiparable con conversión obtenida por transesterificación convencional, conversiones del 98 % y 99.9%; respectivamente (reacciones 3 y 4, Tabla 12). Esto posiciona a la transesterificación directa como una atractiva ruta de síntesis de biocombustibles.

Para hacer un estudio más a fondo de la transesterificación directa básica, esta se realizó en diversos disolventes. Se utilizaron los disolventes tradicionales, caracterizados por ser compuestos orgánicos volátiles

(metanol, hexano y diclorometano), además se empleó una relación del 3.0 % en peso del catalizador con respecto al aceite y una relación molar [MeOH]/ [Aceite de *Jatropha*] de 14:1, durante 18 horas de reacción. En tales reacciones se obtuvieron altas conversiones del 98.0, 98.5, 98.9 %; para metanol, hexano y diclorometano; respectivamente (reacciones 4-6 Tabla 12). En la actualidad, los compuestos orgánicos volátiles son los disolventes que se utilizan para la reacción de transesterificación, por su disponibilidad, bajo costo y altas conversiones. Sin embargo, tales disolventes representan una preocupación ambiental importante, debido a que al liberarse a la atmósfera pueden formar ozono y smog a través de procesos de oxidación. [79]

Trabajos anteriores han demostrado que los aceites esenciales pueden actuar como disolventes verdes, [98] por lo que éstos se emplearon en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa básica. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12 (reacción 7), en donde se aprecia que empleando *d*-limoneno como disolvente verde, se logra una mayor conversión (99.9%, determinado por ¹H-RMN) que al emplear cualquiera de los COV's probados como disolventes (metano, hexano, diclorometano) (Reacciones 4-6, Tabla 12); bajo las mismas condiciones de reacción.

De acuerdo con los estudios realizados, se observa que el método de transesterificación directa (*in situ*) es una alternativa prometedora para la obtención de biocombustibles. Se demostró que durante este proceso, la extracción del aceite contenido en la semilla y la reacción de transesterificación pueden ocurrir simultáneamente en el reactor, por lo que la ruta de síntesis se vuelve más eficiente, en contraste con la ruta convencional y; se evita el uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos volátiles, reduciendo de una forma importante el impacto ambiental.

3.4 *Transesterificación directa (in situ) del aceite de la semilla de *Jatropha curcas*: Optimización de condiciones.*

Una vez demostrado que la transesterificación directa básica es una ruta eficiente, debido a que se logra una alta conversión (99.9 %, reacción 7, Tabla 12), se procedió a realizar un estudio para optimizar los parámetros de reacción. En este estudio se evaluó el efecto de los disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes en la extracción-reacción, el efecto del catalizador básico en la transesterificación directa y el efecto del tiempo de reacción. Los resultados son discutidos a continuación:

3.4.1 *Efecto de los disolventes orgánicos volátiles y de los disolventes verdes en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa.*

Los disolventes empleados en las reacciones de transesterificación directa del aceite de la semilla, tiene un efecto importante para la producción del biocombustible, ya que ayudan en la transferencia de masa del triglicérido contenido en la semilla, así como en la transferencia de calor para que suceda la reacción de transesterificación.

Se llevó a cabo un estudio en la transesterificación directa (*in situ*) por catálisis homogénea básica del aceite de la semilla de la *Jatropha*, empleando varios disolventes, evaluando el efecto que realizan en la reacción. Para el estudio se emplearon los disolventes verdes: *d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina; y los compuestos orgánicos volátiles: hexano, diclorometano y metanol. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 13. Biocombustibles: Reacción de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha* empleando catálisis homogénea básica.

No.	Disolvente	[Semilla: Disolvente] ^a	Rendimiento ^b %	Conversión % ¹ H-RMN	[FAME: Disolvente] ^c %
1	<i>d</i> -limoneno	1:1	98	99.9	25:75
2	<i>d</i> -limoneno	1:1.5	98	29.0	12:88
3	<i>d</i> -limoneno	1:2	99	27.0	11:89
4	α -pineno	1:1	98	99.0	23:77
5	α -pineno	1:1.5	99	25.0	10:90
6	α -pineno	1:2	99	23.0	9:91
7	Aceite de mandarina	1:1	96	96.0	30:70
8	Aceite de mandarina	1:1.5	97	30.0	13:87
9	Aceite de mandarina	1:2	97	28.0	11:89
10	Aceite de limón	1:1	97	99.0	24:76
11	Aceite de limón	1:1.5	98	27.0	11:89
12	Aceite de limón	1:2	98	25.0	10:90
13	Hexano	1:1	95	98.5	--
14	Diclorometano	1:1	94	98.9	--
15	Metanol	1:1	91	98.0	--

^a Relación en peso [semilla de *Jatropha*: Disolvente] ^b El rendimiento fue determinado por gravimetría ^c Relación molar [ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME): Disolvente].

Las reacciones fueron realizadas mediante catálisis homogénea básica (1.25 M NaOH/ MeOH) a 60 °C durante 24 h de reacción.

Inicialmente, se llevó a cabo la reacción de transesterificación directa empleando aceites esenciales como disolventes, se utilizaron diferentes relaciones en peso [semilla]/ [Disolvente]: 1:1, 1:1.5 y 1:2 (reacciones 1-12, Tabla 13) y una relación en peso de 1:1 con compuestos orgánicos volátiles (hexano, diclorometano y metanol). Las reacciones se realizaron mediante catálisis homogénea básica (1.25 M NaOH/ MeOH), a 60 °C, durante 24 h de reacción.

Al utilizar relaciones en peso [semilla]/ [disolvente] menores a 1:1 (como se muestra en la Tabla 13), como 1:0.5, el disolvente no fue suficiente para permitir la agitación del medio, desfavoreciendo la extracción-reacción, por lo que el rendimiento y conversión fueron bajos (17 y 62 %, respectivamente). En la Figura 40 se muestra la reacción de transesterificación directa de la semilla de *Jatropha*, empleando aceite de limón como disolvente a una relación en peso de 1:0.5



Figura 40. Reacción de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha*, relación en peso 1:0.5 [semilla] / [disolvente], empleando aceite de limón como disolvente.

Sin embargo, al emplear la relación en peso [semilla]/ [disolvente] de 1:1, la cantidad del disolvente permitió la agitación de los reactivos, favoreciendo el contacto entre la semilla y el disolvente, sucediendo la extracción-reacción y se obtienen rendimientos altos (98, 98, 96 y 97 %, reacciones 1, 4, 7 y 10 respectivamente, Tabla 13) y altas conversiones (99.9, 99.0, 96.0 y 99.0 %, reacciones 1, 4, 7 y 10 respectivamente, Tabla 13). Utilizando las relaciones en peso [semilla]/ [disolvente] de 1.5 y 2.0, la cantidad del disolvente permitió la agitación de los reactivos, favoreciendo la extracción del aceite contenido en la semilla, sin embargo, la reacción de transesterificación se vio afectada posiblemente por la selectividad del catalizador debido a la presencia en exceso de terpenos

contenidos en los aceites esenciales, así como algunas otras sustancias. Se obtuvieron rendimientos del 97-99% y conversiones del 23-30 % (reacciones 2, 3, 5, 6, 8, 9, 11 y 12).

Finalmente, se utilizaron compuestos orgánicos volátiles (reacciones 13-15, Tabla 13). Utilizando hexano como disolvente se obtuvo un rendimiento del 95 % y una conversión del 98.0 %, asimismo, se empleó diclorometano como disolvente obteniendo un rendimiento del 94 % y una conversión del 98.9 %, por otro lado, se utilizó metanol como disolvente obteniendo un rendimiento del 91 % y una conversión del 98.0 %. El uso de aceites esenciales como disolventes de la reacción de transesterificación directa, presenta altos rendimientos y altas conversiones, comparables con los compuestos orgánicos volátiles. Los ésteres metílicos de ácidos grasos corresponden al 23-30 % de los biocombustibles, por lo que es una ruta viable para la síntesis de biocombustibles.

En las Figura 41 y 42 se muestran los espectros de IR-FT y ^1H -RMN de los biocombustibles obtenidos por la ruta convencional básica (I) y los biocombustibles obtenidos por la ruta directa básica empleando *d*-limoneno como disolvente (II). La Figura 41 (a) muestra el espectro de IR-FT del disolvente verde *d*-limoneno: en 3080 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente al enlace C-H del doble enlace terminal del terpeno ($=\text{CH}_2$); en 2900 cm^{-1} se muestra la tensión del enlace C-H; en 1620 cm^{-1} se observa la vibración del doble enlace terminal $\text{C}=\text{C}$ característico del *d*-limoneno; en 1480 cm^{-1} se observa la deformación correspondiente del enlace CH_2 ; asimismo, en 1400 cm^{-1} se muestra la deformación del enlace CH_3 .

En el espectro (I), Figura 41, se muestran las señales correspondientes al biocombustible de la *Jatropha*, en tal espectro se observa la vibración

correspondiente al enlace C=C en 3006 cm^{-1} ; en 2900 cm^{-1} se muestra la tensión correspondiente del enlace C-H; la vibración del enlace carbonilo C=O se observa en 1730 cm^{-1} ; en 1480 cm^{-1} se muestra la deformación correspondiente del enlace CH₂; en 1400 cm^{-1} se observa la deformación del enlace terminal CH₃ y en 730 cm^{-1} se muestra la vibración del enlace CH₂ de la cadena del éster del ácido graso.

En el espectro (II), Figura 41, se muestran las señales del biocombustible obtenido por el método directo (*in situ*). En tal espectro se observan las mismas señales que el espectro (a) y el espectro (I), lo cual confirma la presencia de ambos componentes.

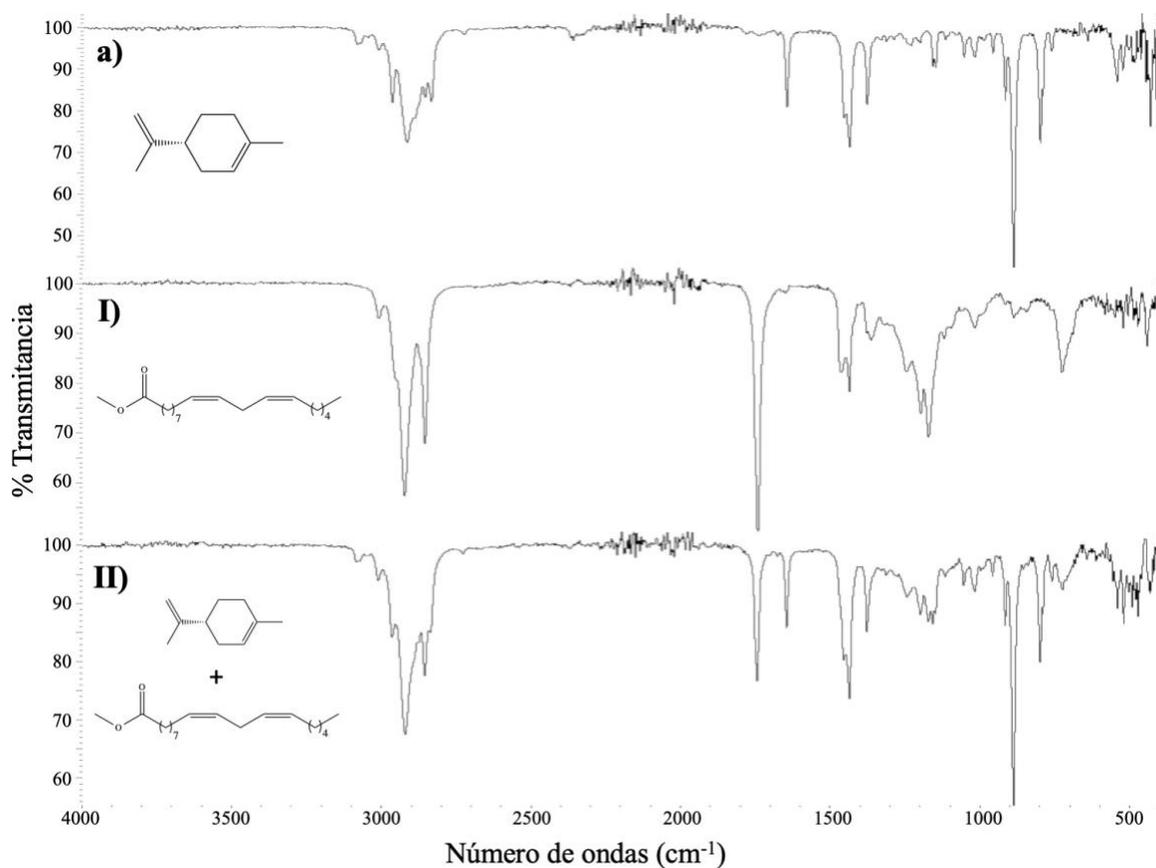


Figura 41. IR-FT. Espectros de: (a) *d*-limoneno puro y biocombustibles obtenidos mediante transesterificación convencional (I) (reacción 3, Tabla 12), y de los biocombustibles de *Jatropha* obtenidos mediante transesterificación directa (*in situ*) empleando *d*-limoneno como disolvente (II).

Para estudiar la reacción, se realizó un espectro de resonancia magnética nuclear de protón (H^1 -RMN)

La Figura 42 (I) muestra las señales características de los biocombustibles de la *Jatropha*. La señal en $\delta = 3.65$ ppm corresponde al metilo del grupo éster (CH_3-O-) señal característica del biocombustible; en tanto que las señales de los protones del doble enlace contenidos en los ácidos grasos insaturados ($HC=CH$) se observan en $\delta = 5.39-5.33$ ppm.

En el espectro (II), en la Figura 42, se muestran las mismas señales características que en el espectro (I), por lo que se confirma que se realizó la reacción de transesterificación directa empleando *d*-limoneno como disolvente. Cabe mencionar que se muestra la estructura del *d*-limoneno en el espectro (II) (Figura 42), sin embargo, sólo se discute la señal correspondiente a los protones del doble enlace terminal ($C=CH_2$), que aparece con un desplazamiento de $\delta = 4.70$ ppm (señal nombrada " α "), dicha señal se empleó para calcular el porcentaje de disolvente verde que se encuentra en el biocombustible.

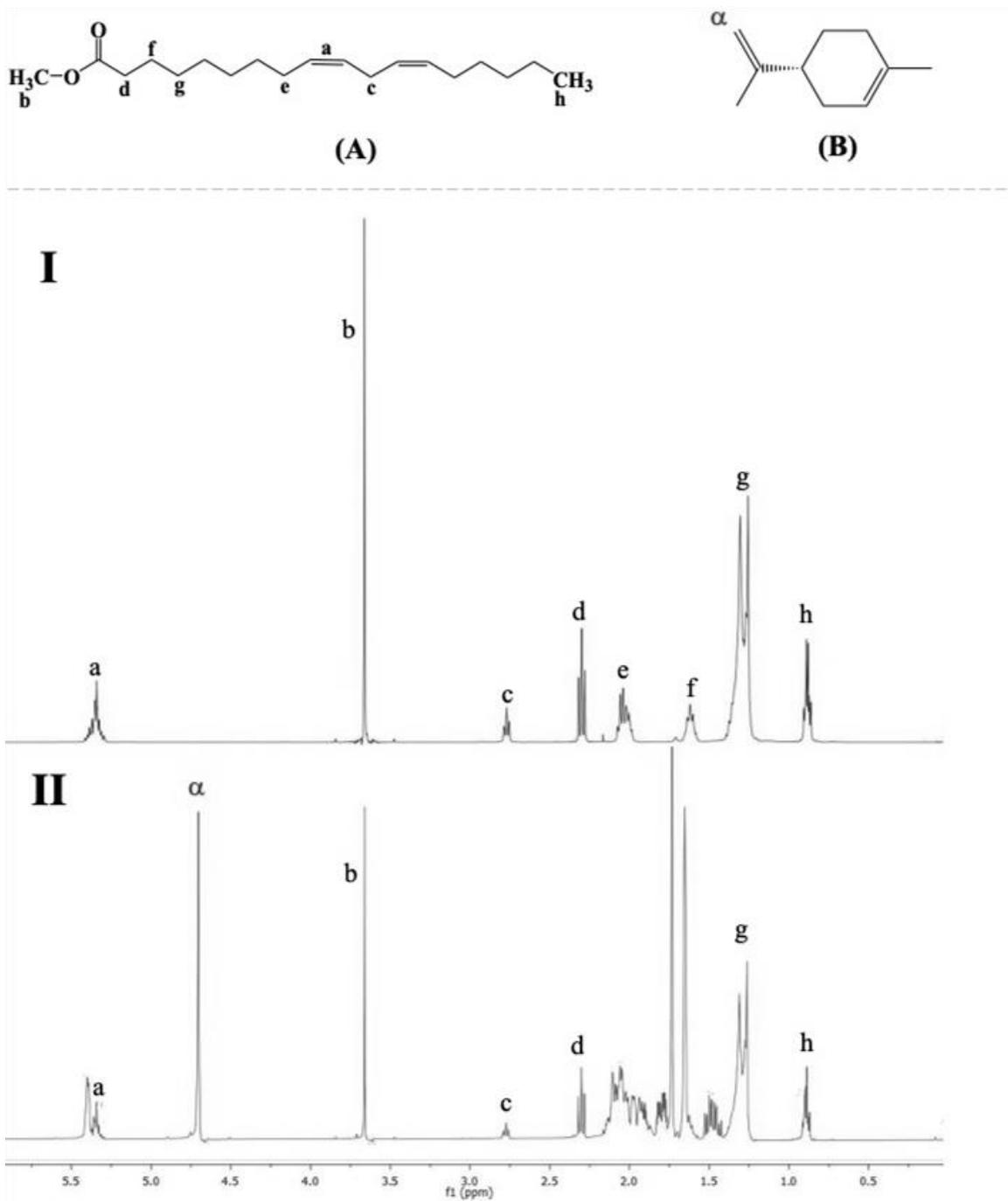


Figura 42. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3). Espectros de los biocombustibles obtenidos mediante transesterificación convencional (I) (reacción 3, Tabla 12), y de los biocombustibles de *Jatropha* obtenidos mediante transesterificación directa (*in situ*) empleando d -limoneno como disolvente (II).

De la reacción de transesterificación directa (*in situ*) (Esquema (II), Figura 41) empleando *d*-limoneno como disolvente verde y una relación en peso 1:1 (reacción 2, Tabla 13), se obtiene un biocombustible formado por una mezcla biodiésel (FAME):aceite de limón =25:75 (determinado por ¹H-RMN). Sin embargo, cuando se emplean relaciones semilla:disolvente de 1:2 (reacción 1, Tabla 13) se obtiene un biocombustible formado por una mezcla biodiésel(FAME):aceite de limón de 11:89, por lo que, la relación empleada es importante debido a que el disolvente realiza la extracción del aceite de la semilla para poder llevar a cabo la reacción de transesterificación. Sin embargo, un exceso de disolvente afecta al catalizador debido a que disminuye la reactividad reduciendo la conversión de ésteres metílicos. Asimismo, utilizando relaciones menores semilla:disolvente, como 1:0.5, la cantidad de aceite en el medio de reacción no es suficiente para poder realizar la extracción del aceite de la semilla de la *Jatropha*, afectando el rendimiento de reacción..

3.4.2 Efecto del catalizador en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa.

Se realizó el estudio del efecto que tiene el catalizador en las reacciones de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha*, para lograr una alta conversión a ésteres metílicos. Las reacciones se llevaron a cabo utilizando un catalizador homogéneo básico (NaOH/MeOH) en diferentes relaciones [Catalizador] / [Aceite]= 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 y 9.0 % peso; diversos disolventes verdes (*d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina), una relación en peso [Semilla] / [Disolvente] de 1:1, a una temperatura de 60 °C, durante 24 h (ver Tabla 14).

Tabla 14. Efecto del catalizador homogéneo básico en la transesterificación directa.

No.	Solvente	[Catalizador] – [Aceite] (% peso)	Conversión % ¹ H-RMN
1		1.0	25.0
2		1.5	45.0
3		2.0	65.0
4	<i>d</i> -limoneno	3.0	99.9
5		4.0	99.9
6		5.0	99.9
7		9.0	99.9
8		1.0	10.0
9		1.5	40.0
10		2.0	80.0
11	α -pineno	3.0	99.0
12		4.0	99.0
13		5.0	99.0
14		9.0	99.0
15		1.0	11.0
16		1.5	43.0
17		2.0	88.0
18	Aceite de limón	3.0	99.0
19		4.0	99.0
20		5.0	99.0
21		9.0	99.0
22		1.0	26.0
23		1.5	43.0
24		2.0	60.0
25	Aceite de mandarina	3.0	96.0
26		4.0	96.0
27		5.0	96.0
28		9.0	96.0

Las reacciones fueron llevadas a cabo a una temperatura de 60 °C, durante 24 h, con una agitación de 200 RPM y una relación semilla:disolvente de 1:1.

Como se muestra en la Tabla 14, se logra un aumento en la conversión de ésteres metílicos (FAME) al emplear la relación [catalizador/ aceite] de 3.0 %, obteniendo 99.9, 99.0, 99.0, 96.0 % de conversión empleando *d*-

limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina; respectivamente (Tabla 14, reacciones 4, 11, 18 y 25). El incremento en la relación [catalizador / aceite] no afectó la reacción de transesterificación y no sucedió la reacción de saponificación incluso empleando las relaciones 4.0, 5.0 y 9.0 %.

En la Figura 43 se muestra la gráfica del estudio del catalizador mediante transesterificación directa (*in situ*), logrando un incremento de conversión entre las relaciones [catalizador / aceite] de 2.0 – 3.0 %, llegando a su máximo a partir de la relación 3.0 % manteniéndose constante la conversión a ésteres metílicos.

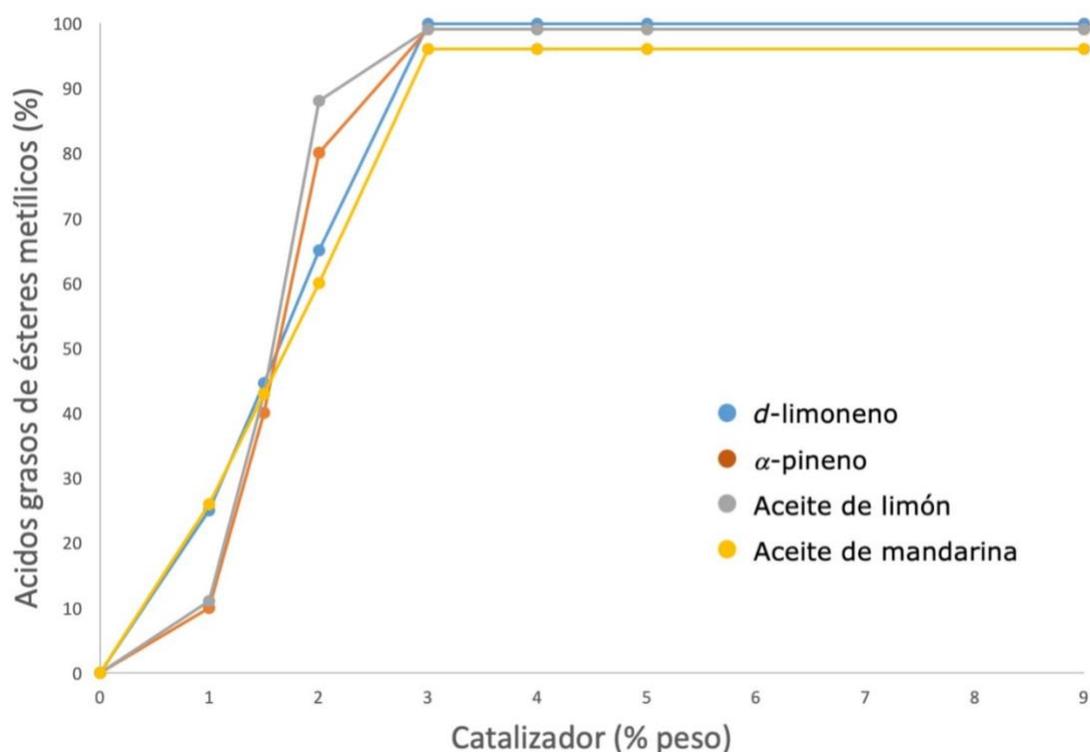


Figura 43. Reacciones de transesterificación directa (*in situ*) mediante catálisis homogénea básica a 60 °C y 24 h de reacción (reacciones 1-28, Tabla 14).

3.4.3 Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de biocombustibles por transesterificación directa.

El tiempo de reacción es un factor importante en las reacciones químicas, el tiempo influye en el cambio de las concentraciones tanto de los reactivos como de los productos. Es necesario realizar el estudio del efecto del tiempo de reacción para conocer el tiempo necesario para convertir la mayoría de los reactivos.

Se realizó el estudio del tiempo en la reacción de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha*, empleando los disolventes verdes: *d*-limoneno, α -pineno, aceite de limón y aceite de mandarina; mediante catálisis homogénea básica (NaOH / MeOH), utilizando una relación [catalizador: aceite] del 3.0 % en peso, variando el tiempo de reacción: 1, 3, 6, 9, 12, 18 y 24 h a una temperatura de 60 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Efecto del tiempo de reacción de transesterificación directa.

No.	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión % ¹ H-RMN
1		1	82.0
2		3	85.0
3		6	88.0
4	<i>d</i> -limoneno	9	92.0
5		12	98.4
6		18	99.9
7		24	99.9
8		1	70.0
9		3	70.0
10		6	77.0
11	α -pineno	9	80.0
12		12	84.0
13		18	98.0
14		24	99.9
15		1	81.0
16		3	83.0
17		6	85.0
18	Aceite de limón	9	85.0
19		12	90.0
20		18	99.0
21		24	99.9
22		1	60.0
23		3	70.0
24		6	72.0
25	Aceite de mandarina	9	85.0
26		12	91.0
27		18	99.1
28		24	99.9

Las reacciones fueron llevadas a cabo a una temperatura de 60 °C, empleando un porcentaje en peso del 3 % de [Catalizador-Aceite], una agitación de 200 RPM y una relación semilla:disolvente de 1:1

Como se observa en la Tabla 15, la conversión a ésteres metílicos se incrementa en un tiempo de 18 h de reacción, observándose conversiones del 99.9, 98.0, 99.0 y 99.1 % empleando *d*-limoneno, α -pineno, aceite

de limón y aceite de mandarina; respectivamente (reacciones 6, 13, 20 y 27; Tabla 15)

Esto se debe a que, en la reacción de transesterificación directa, la extracción del aceite se lleva a cabo paralelamente a la transesterificación de los triglicéridos, necesitando de más tiempo para lograr la mayor extracción del aceite contenido en las semillas para así convertirlo en ésteres metílicos (FAME). La tendencia del comportamiento de la conversión respecto al tiempo es mostrada en el gráfico de la Figura 44.

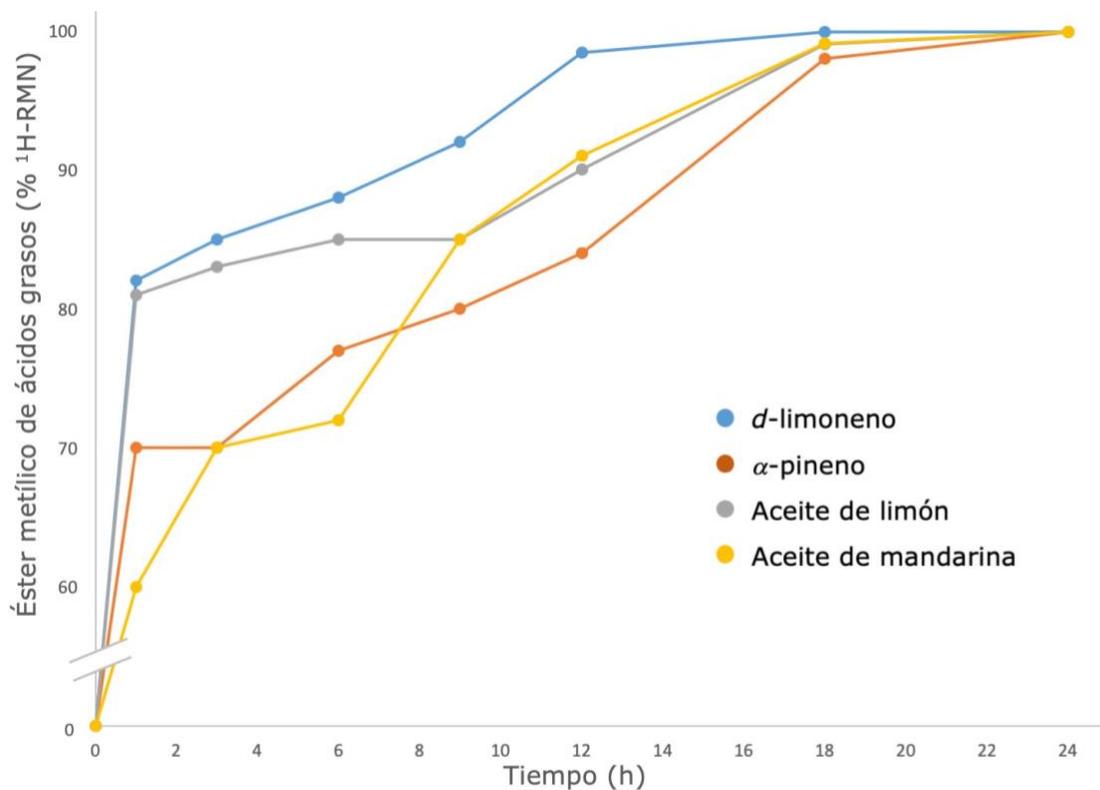


Figura 42. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) (% ¹H-RMN) vs tiempo (h)

La Figura 45 muestra los espectros de ¹H-RMN de la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), mediante la reacción de transesterificación directa (*in situ*) de las semillas de la *Jatropha* por catálisis homogénea básica (3.0 % NaOH/MeOH) utilizando aceite de limón como disolvente (reacciones 15-21, Tabla 15) en función del tiempo de reacción. En la región de $\delta=4.32-4.12$ ppm aparecen las señales

correspondientes los protones de los grupos metilenos del triglicérido (O-CH₂), en tanto las señales de los protones del doble enlace contenidos en los ácidos grasos insaturados (HC=CH) se observan en $\delta = 5.39-5.33$ ppm. La conversión del aceite en ésteres metílicos (FAME) puede determinarse por la aparición de una señal en $\delta = 3.65$ ppm, correspondiente al grupo metilo unido al oxígeno del éster (CH₃-O, señal característica de los FAME). Esta señal aumenta con la formación de éster metílico, además, se observa la desaparición de la señal de aceite puro, en $\delta = 4.32-4.12$ ppm, evidenciando el progreso de la reacción en función del tiempo. Cabe mencionar que se muestran las señales del disolvente utilizado (aceite de limón), sin embargo, no son discutidas.

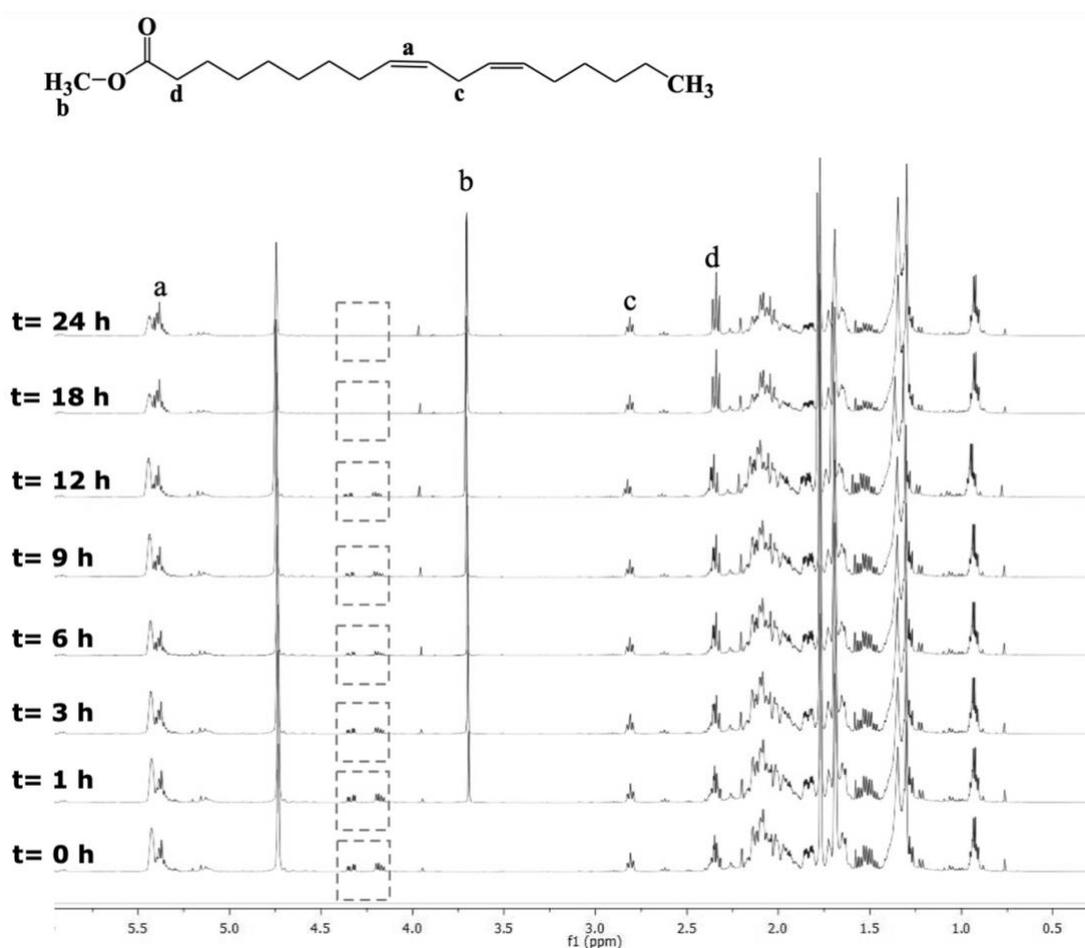


Figura 45. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃). Espectros de los biocombustibles de la *Jatropa curcas* obtenidos mediante transesterificación directa (*in situ*) por catálisis homogénea básica (NaOH), empleando aceite de limón como disolvente.

3.5 Escalamiento de la reacción de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha curcas* en un reactor tipo *Batch*.

Se realizaron pruebas de escalamiento de la reacción de transesterificación directa del aceite de la semilla de *Jatropha*, empleando aceite de limón y aceite de mandarina como disolvente, mediante catálisis homogénea básica (NaOH / MeOH), utilizando una relación [catalizador: aceite] del 3.0 % en peso y una relación semilla disolvente de 1:1.

Las pruebas se realizaron en un reactor *Batch* con un volumen de 300 mL, a 580 RPM, a presión atmosférica. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Reacción de transesterificación directa (*in situ*) en un reactor tipo *Batch*.

No.	Disolvente	catalizador / Aceite ^a %peso	MeOH / Aceite ^b	Tiempo (h)	Rendimiento en peso %	Conversión ¹ H-RMN ^c %
1	Aceite de limón	3	14:1	6	76	60
2	Aceite de limón	3	14:1	9	95	61
3	Aceite de mandarina	3	14:1	6	87	75

^a Porcentaje en peso [Catalizador] con respecto al aceite de *Jatropha curcas*. ^b Relación molar [Metanol]/ [Aceite de *Jatropha curcas*]. ^c El porcentaje de conversión se determinó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (¹H-RMN).

Como se muestra en la Tabla 16 se obtiene una conversión del 60 % y 75 % empleando el porcentaje en peso de [catalizador- aceite] del 3.0 % y una relación molar [metanol: aceite] de 14:1, en un tiempo de 6 h de reacción, utilizando aceite de limón y aceite de mandarina; respectivamente (reacciones 1 y 3, Tabla 16). Se realizó una reacción adicional empleando aceite de limón, con las mismas condiciones, pero con un tiempo de 9 horas de reacción; obteniéndose una conversión del

61 % y un rendimiento del 95 %. En comparación con la reacción 1 (Tabla 16) se obtiene un mayor rendimiento debido a que la reacción permaneció más tiempo, favoreciendo la extracción del aceite contenido en la semilla.

En contraste con lo esperado, empleando el reactor *Batch* se obtienen conversiones bajas para reacción de transesterificación directa (*in situ*). Esto se atribuye principalmente a la velocidad de agitación empleada durante la reacción. La agitación es de gran importancia en una reacción química: si se tiene una buena velocidad de agitación todos los reactivos se encuentran disponibles y se lleva a cabo la reacción, además, en la ruta de transesterificación directa, la agitación es necesaria para realizar la extracción del aceite contenido en la semilla de *Jatropha*.

3.6 Caracterización de biocombustibles.

Una vez que se optimizaron los parámetros de la reacción de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla de *Jatropha*, se procedió a realizar una caracterización más detallada de los biocombustibles, determinando algunos de los parámetros reportados en las normas europea y americana: NORMA EN 14214-03 y NORMA ASTM D 6751-02. En la Tabla 17 se muestran los parámetros marcados por dichas Normas (reacciones A-B, Tabla 17), los mismos parámetros para el biodiésel obtenido por la ruta convencional (reacción C, Tabla 17); y los biocombustibles obtenidos por la ruta directa (*in situ*) empleando disolventes verdes (reacciones 1-7, Tabla 17).

Tabla 17. Caracterización de biocombustibles tipo biodiésel.

No.	Disolvente	ρ [g/mL] (a 15 °C)	μ^a [mm ² /s] (a 40 °C)	μ^b [mm ² /s] (a 40 °C)	Índice de yodo ^c
A ^d	NORMA EN 14214-03	0.86-0.90	--	3.5-5.0	Máx 120
B	NORMA ASTM D 6751-02	--	--	1.90-6.0	---
C ^e	--	0.878	2.658	3.024	96.132
1	<i>d</i> -limoneno	0.867	2.100	2.395	98.410
2	α -pineno	0.870	2.703	3.105	93.147
3	Aceite de mandarina	0.911	3.362	3.688	84.936
4	Aceite de limón	0.870	2.705	3.107	79.132
5	Aceite de limón ^f	0.877	2.596	2.996	89.954
6	Aceite de limón ^f	0.865	2.176	2.521	87.241
7	Aceite de mandarina ^f	0.909	3.133	3.479	85.228

^a Viscosidad dinámica a 40 °C. ^b Viscosidad cinemática (μ^a / ρ). ^c Índice de yodo. Se determinó por volumetría por adaptación de la norma **EN 14214-03**. ^d **A-B**: Normas para biodiésel. ^e **C** Parámetros del biocombustible de *Jatropha curcas* obtenido por el método convencional. ^f Las reacciones 5-7, fueron realizadas a mayor escala en un reactor por lotes de 300 mL.

En términos generales, se observa una buena similitud entre los valores reportados en las normas (reacciones A-B, Tabla 17): densidad, viscosidad cinemática, viscosidad dinámica e índice de yodo; con los valores experimentales (reacciones 1-7, Tabla 17) determinados para todos los biocombustibles. Excepto para el biocombustible obtenido empleando el aceite de mandarina como disolvente, en cuyo caso la densidad es ligeramente mayor a lo permitido por la norma europea. La norma americana no marca límites para este parámetro.

Los resultados muestran que la transesterificación directa (*in situ*) por catálisis homogénea básica, empleando disolventes verdes, es una ruta atractiva para la síntesis de biocombustibles. A lo largo del trabajo se determinó la estructura y la composición de los biocombustibles, y los

parámetros evaluados como la densidad, la viscosidad y el índice de yodo, corresponden con los valores reportados en las normas. Los resultados indican que los productos obtenidos si pueden ser empleados como biocombustibles tipo biodiésel, sin la necesidad de separar los disolventes verdes. Tales características hacen que la ruta propuesta sea amigable con el medio ambiente y más económica que la ruta convencional, al evitarse la separación y/o purificación de los biocombustibles. Para evaluar estos parámetros en forma concreta, en la siguiente sección se propone calcular una serie de parámetros verdes, para determinar si la ruta propuesta para la síntesis de biocombustibles es sostenible.

3.7 Evaluación de parámetros de Química sostenible del biodiésel obtenido a partir de la semilla de *Jatropha curcas*.

En esta sección se analizan los resultados de la evaluación de las métricas de química verde: Factor medioambiental (*Factor E*), Economía atómica (*EA*), Eficiencia atómica (*EfA*), Intensidad másica (*IM*), Productividad másica (*PM*), Eficiencia másica de reacción (*EMR*), Utilización atómica (*UA*), Parámetro de impacto medioambiental del catalizador y del disolvente (*f*) y el Factor estequiométrico (*FE*) para el biodiésel obtenido a partir de las semillas de *Jatropha curcas*.

La Tabla 18 presenta los balances de masa empleados para evaluar estas métricas verdes a partir de los resultados obtenidos experimentalmente de la producción de biodiésel mediante los procesos *in situ* (extracción y transesterificación directa del aceite) y convencional (extracción seguida de la transesterificación del aceite) cuando se utilizó hexano y *d*-limoneno como disolventes.

Tabla 18. Balances de masa para los procesos de transesterificación

convencional e *in situ*.

Sustancia/ Material	Convencional (2 etapas)	<i>In situ</i> (1 etapa)	
	Hexano ¹ (g)	Hexano ² (g)	<i>d</i> -limoneno ³ (g)
Hexano ^a	52.05	9.84	---
<i>d</i> -limoneno ^b	---	---	10.34
Semilla <i>Jatropha curcas</i>	10	10	10
Aceite <i>Jatropha curcas</i> ^c	5.30	4.8	4.66
Metanol ^d	0.90	2.31	2.33
NaOH ^e	0.06	0.14	0.15
Glicerol ^f	0.55	0.50	0.21
Biodiésel (FAME) ^g	4.74	4.28	4.45

¹ Reacción 3, Tabla 12. ² Reacción 5, Tabla 12. ³ Reacción 7, Tabla 12.

^a Propiedades: PM= 86.18 g/mol, ρ = 0.655 g/mL. ^b Propiedades: PM= 1366.2 g/mol, ρ =0.841 g/mL. ^c Propiedades: PM= 877 g/mol, ρ = 0.913 g/mL. ^d Propiedades: PM= 32.04 g/mol, ρ = 0.792 g/mL. ^e Propiedades: PM= 40 g/mol, ρ = 2.130 g/mL. ^f Propiedades: PM= 92.09 g/mol, ρ = 1.260 g/mL. ^g Propiedades: PM= 881 g/mol, ρ = 0.879 g/mL.

En la Tabla 19 se presentan los resultados para las métricas verdes antes mencionadas. Las ecuaciones empleadas para calcularlas se muestran en la Sección Experimental 2.2.8.

Todos los cálculos para cada parámetro verde se realizaron suponiendo que el glicerol era un residuo, es decir, el biodiésel (FAME) es el producto principal.

Tabla 19. Parámetros verdes evaluados para los procesos de transesterificación convencional y directa (*in situ*).

Parámetro verde	Convencional	Directa (<i>In situ</i>)	
	(2 etapas) Hexano	Hexano	(1 etapa) <i>d</i> -limoneno
Factor E (kg/kg)	10	2.6	0.2
Economía atómica (EA) (%)	93	93	93
Eficiencia atómica (EfA) (%)	83.0	82.7	88.6
Intensidad másica (IM) (kg/kg)	11	3.6	1.2
Productividad másica (PM) (%)	9.1	28.0	86.0
Eficiencia másica de reacción (EMR) (%)	9.1	28.0	86.0
Utilización atómica (UA) (%)	90	90	95
Parámetro de impacto medioambiental del catalizador y del disolvente (f) (kg/kg)	12.4	4.1	1.2
Factor estequiométrico (FE) (kg/kg)	1.1	1.3	1.3

El factor medioambiental (*Factor E*) puede calcular o predecir qué proceso (o material) generará más desechos. Se puede observar que el factor E se acerca al valor de cero para la transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha curcas* empleando *d*-limoneno como disolvente verde. Por lo tanto, su impacto ambiental es menor comparado con el proceso convencional (10 kg/kg) y el proceso *in situ* en el que se usó hexano (2.6 kg/kg) como disolvente de la reacción.

Por otra parte, la economía atómica (**EA**) se calculó utilizando las masas moleculares del biodiésel, aceite, catalizador (NaOH) y el metanol resultando en un valor de 93 % para los tres procedimientos. A pesar de que la EA es una de las métricas verdes más utilizadas, no se puede llegar a una conclusión a partir de este resultado, ya que solo se basa en el peso

molecular de los reactivos y productos de la transesterificación. Sin embargo, los resultados de la eficiencia atómica (**EfA**) demuestran que la reacción *in situ* (*d*-limoneno) es más eficiente (EfA = 88.6 %) y, por lo tanto, más sostenible.

En cuanto a los parámetros Intensidad másica (**IM**) y Productividad másica (**PM**), los resultados para el caso convencional muestran un valor mayor de IM = 11 kg/kg y menor de PM = 9.1 %, lo que significa que la masa total usada en el proceso no se recupera y la masa en el producto final es baja. Por el contrario, el valor ideal de IM = 1 kg/kg casi se alcanza en la reacción *in situ* empleando *d*-limoneno (1.2 kg/kg). Asimismo, presenta el valor de PM más alto (86 %). Por lo tanto, se puede afirmar que el *d*-limoneno actúa como un disolvente verde para producir biodiésel.

Los resultados de la Eficiencia másica de reacción (**EMR**) favorecen la transesterificación *in situ* en presencia del *d*-limoneno (EMR = 86 %) en comparación con el método convencional (9.1 %) e *in situ* empleando hexano (28 %) cuando se usaron ambas ecuaciones para el cálculo de este parámetro. Así, el proceso *in situ* con *d*-limoneno presenta el impacto medioambiental más bajo.

La evaluación de la Utilización atómica (**UA**) se muestran valores altos (90 – 95 %) para los tres métodos evaluados; esto probablemente debido a que los disolventes se excluyeron de los cálculos. Sin embargo, la transesterificación *in situ* con *d*-limoneno dio como resultado el valor más alto (95%), esto podría atribuirse a que presentó un mayor rendimiento en la producción de biodiésel.

El Parámetro de impacto medioambiental del catalizador y del disolvente (**f**) fue mayor para el método convencional ($f = 12.4$ kg/kg) comparado con el método *in situ* con hexano ($f = 4.1$ kg/kg) y con *d*-limoneno ($f = 1.2$

kg/kg). Esto se debe a que en las transesterificaciones en las que se usa hexano, el disolvente no se recicla para otro proceso. Sin embargo, en el método *in situ* empleando *d*-limoneno, el disolvente no se recupera debido a que forma parte del producto final, el biocombustible.

Finalmente, para llevar a cabo completamente la reacción de transesterificación se usó un exceso de metanol de 0.31 g para el método convencional, 1.77 g para el método *in situ* con hexano y 1.81 g para el método *in situ* con *d*-limoneno; lo que repercutió en los Factores estequiométricos (**FE**) obtenidos 1.1, 1.3 y 1.3 kg/kg, respectivamente. Sin embargo, cabe resaltar que estos resultados están cercanos a la unidad (valor ideal de FE), es decir, cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones estequiométricas.

A partir de la evaluación de estos parámetros de la Química sostenible se observa que la reacción es más favorable o "verde" cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo mediante transesterificación directa (*in situ*) empleando *d*-limoneno como disolvente, en comparación con el método convencional y el método *in situ* usando hexano como disolvente. Además, el *d*-limoneno se ha referido en muchas aplicaciones como un disolvente verde debido a que puede ser obtenido a un bajo costo a partir de materias primas renovables y presenta características amigables con el medio ambiente como su baja toxicidad y biodegradabilidad. [80] Por lo tanto, el biodiésel obtenido mediante esta metodología no solo contribuiría a la producción sostenible, sino también representaría una alternativa económicamente viable para la producción de biocombustibles.

CONCLUSIONES

Se efectuó la extracción del aceite contenido en la semilla de *Jatropha curcas* por el método de disolventes, obteniéndose rendimientos del 43-48 % en peso empleando disolventes tradicionales, y del 40-46 % en peso empleando disolventes verdes; con ello se demuestra que los disolventes verdes empleados son ideales para la extracción. Asimismo, se realizó la extracción del aceite contenido en la semilla de *Jatropha* por el método de soxhlet, empleando hexano como disolvente, obteniendo un rendimiento del 53 % en peso, con lo que se demuestra que los rendimientos obtenidos por ambos métodos de extracción (disolvente y soxhlet) son equiparables.

Se obtuvieron por primera vez biocombustibles tipo biodiésel por transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Jatropha curcas* empleando los disolventes verdes: aceite de limón, aceite de mandarina, α -pineno y *d*-limoneno; con altos rendimientos (98 %-99.9 %) y altas conversiones (mayores del 98 %).

La obtención de biocombustibles por el método propuesto (transesterificación directa empleando disolventes verdes) mostró varias ventajas en contraste con la ruta convencional: se redujeron los tiempos de extracción-reacción, se reduce el uso compuestos orgánicos volátiles y *a priori* se requiere menor energía.

Se demostró mediante el cálculo de parámetros verdes que la síntesis de biocombustibles por el método de transesterificación directa (*in situ*) con disolventes verdes es una ruta sostenible, específicamente utilizando *d*-limoneno como disolvente, los diversos parámetros como el factor medioambiental (Factor E), intensidad másica (IM), productividad másica

(PM), eficiencia másica de reacción (EMR) y el parámetro de impacto medioambiental del catalizador y del disolvente (f), demostraron que la reacción es más favorable o “verde” en comparación con el método convencional y el método *in situ* empleando hexano como disolvente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] García F., *An. Quím.*, **2009**, 105, 42-49
- [2] Curzons A., Constable D., Mortimer D., Cunningham V., *Green Chemistry*, **2001**, 3, 1-6
- [3] Knothe G., Gerpen J. V., Krahl J., *The Biodiesel Handbook*, **2005**, 5-11
- [4] Huang G., Chen F., Wei D., Zhang X., Chen G., *Appl Energy*, **2010**, 87, 38-46
- [5] Brittain R., Lutaladio N., *Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop, Te potential for Pro-Poor Development*, **2010**, FAO, 17-30
- [6] Virost M., Tomao V., Ginies C., Visinoni F., Chemat F., *J. Chromatogr. A*. **2008**, 1196, 147-152
- [7] SENER, *Balance Nacional de Energía 2017*, México, **2018**, 15-22
- [8] SENER, (2018). Sistema de Información Energética. 2018, se SENER Sitio web: <http://sie.energia.gob.mx/>
- [9] Flores J., *Panorama Energético en México. México 2011: Consejo Consultivo de Ciencias*, 17-22, 41
- [10] Pascual N., *Evaluación técnica y económica de un proceso para la producción de biodiésel a partir de aceite de cocina usado*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, UNAM. **2011**, 2-3

- [11] Merino L., *Energías Renovables*. España **2008**: IBERDROLA, 2-3
- [12] Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética, México **2008**, Artículo 3º fracción II
- [13] Renewables (2018), *Global Status Report*, Francia, **2018**, 18-19
- [14] Canseco M., *Energías Renovables en América Latina*, España **2010**, 4-10
- [15] Eloísa M., *Potencial técnico y económico del uso del biodiésel a partir de aceite comestible usado en México*, Tesis de licenciatura en Ingeniería Eléctrico Electrónico, UNAM. **2013**, 7-10
- [16] Bravo J., *Optimización del proceso de obtención del biodiésel a partir de aceite de cocina usado*, Tesis de licenciatura en Química, UNAM, **2014**, 10-12
- [17] Alejos C., Calvo E., *Biocombustibles de primera generación*, **2015**, 20
- [18] Domínguez E., *Desarrollo de políticas alternativas para el uso de la biomasa, mediante la evaluación del impacto de la Reforma Energética Nacional sobre las empresas del sector de los biocombustibles*, Tesis de maestría en Ingeniería Química-Sistemas, **2018**, 10

- [19] Ramos F., Díaz M., Villar M., *Biocombustibles*, Argentina **2016**, 70-71
- [20] Álvarez C. *Biocombustibles desarrollo histórico- tecnológico, mercados actuales y comercio internacional*, México **2009**, 63-64
- [21] Ramos F., Díaz M., Villar M., *Biocombustibles*, Argentina **2016**, 71
- [22] García C., Maserá O., *Estado del arte de la bioenergía en México*, **2016**, 23
- [23] ASTM, *Definition of biodiesel*, E.U, consultado el 19 de enero 2019, disponible en www.astm.org
- [24] Monisha J., Harish A., Sushma R., Krishna T., Blessy B., Ananda S., *Int J Eng Res Appl*, **2013**, 3, 902-903
- [25] Gómez R., Morales P., Martínez E., Zarazúa M., *Tecnología para la producción de soya en el estado de Hidalgo*, INIFAP, México, **2014**, 5
- [26] SAGARPA, *Planeación Agrícola Nacional 2017-2030, Oleaginosas: canola, cártamo, girasol y soya Mexicanas*, México, **2017**, 8-9
- [27] SAGARPA, *Boletín mensual de la producción Soya*, México, **2018**, 1

- [28] INTAGRI, *Importancia nacional e internacional Soya*, México, consultado el 19 de enero del 2019, disponible en www.intagri.com
- [29] Bonilla V., *Producción de biocombustible a partir de aceite de soya mediante el empleo de cuprato de litio (Li_2CuO_2) como catalizador heterogéneo básico*, Tesis de licenciatura en Química, UNAM, **2018**, 10
- [30] SAGARPA, *Estrategias tecnológicas para contrarrestar la sequía en la producción de soya en el sur de Tamaulipas*, México, 2013, 1, 1-5
- [31] Márquez R., Sandoval J., Spencer A., Ayala M., Arteaga M., Márquez A., Sánchez M., JLAG, **2016**, 15, 124-125.
- [32] Sierra J., Sierra L., Olivero J., *Agron Mesoam*, **2017**, 28(2), 524-527
- [33] SAGARPA, *Planeación Agrícola Nacional 2017-2030, Palma de aceite mexicana*, **2017**, 1-2
- [34] Milena S., Martínez D., PALMAS **2009**, 30, 12
- [35] Kumar A., Sharma S., *Ind Crop Prod*, **2008**, 28, 2-5
- [36] McKeon T., Hayes D., Hildebrand D., Weselake R., *Industrial Oil Crops*, Elsevier Inc, **2016**, C 11.4

- [37] EOL, Mapa de crecimiento de *Jatropha curcas*, consultado el 20 noviembre 2018, disponible en <http://eol.org/pages/1156120/details#distribution>]
- [38] López R., *Potencial de producción de semilla de Jatropha curcas en Sinaloa, México*, **2008**, 2-4
- [39] Martínez Y., González A., Delgado G., Espinosa F., *Ind Crop Prod*, **2005**, 74, 63-64
- [40] Wickens G., Haq N., Day P., *New Crops for Food and Industry*, Chapman and Hall, **1989**, 166-168
- [41] Duke J., Bogenschutz M., duCellier J., Duke P., *Handbook of Medicinal Herbs II*, CRC Press, **2002**, 596-597
- [42] Garibay A., Vázquez R., Sánchez M., *Biodiésel a partir de microalgas*, *BioTecnología*, **2009**, 13, 42-44
- [43] Richmond A., *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*, Blackwell Science Ltd, **2004**, 4-5
- [44] Rawat I., Ranjith R., Mutanda T., Bux F., *Appl Energy*, **2013**, 103, 445-447
- [45] Tsai D., Ramaraj R., Chen P., *J Photochem Photobiol B*, **2012**, 107, 27-30
- [46] Markou G., Georgakakis D., *Appl Energy*, **2011**, 88, 3389-3398
- [47] Rivera E., *Evaluación de la efectividad del método de sedimentación para la cosecha de microalgas con potencial para*

la producción de biocombustibles, Tesis de licenciatura en Biología, UNAM, **2018**, 18-19

- [48] Maity J., Bundschuh J., Chen C., Bhattacharya P., *Energy*, **2014**, 1-3
- [49] Zittelli G., Rodolfi L., Bassi N., Biondi N., Tredici m., *Algae for Biofuels and Energy*, Springer Science, **2013**, 115-128
- [50] Arredondo B., Vázquez R., *Aplicaciones biotecnológicas en el cultivo de microalgas*, **1991**, 99-109
- [51] Rashid N., Rehman M., Sadiq M., Mahmood T., Han J., *Renew Sust Energ Rev*, **2014**, 40, 762-775
- [52] Gonzáles C., *La Higuierilla (Ricinus communis), notas y usos*, México **2008**, 1-2
- [53] INIFAP, *Guía para cultivar Higuierilla (Ricinus communis L.) en Jalisco*, México **2011**, 11-18
- [54] EOL, *Mapa de crecimiento de Ricinus communis*, consultado el 20 noviembre 2018, disponible en ww.eol.org
- [55] Álvarez R., *Obtención de productos bien definidos por degradación vía metátesis cruzada del cis-1,4-polibutadieno con aceite de ricino (Ricinus communis)*, Tesis de licenciatura en Química, UNAM, **2018**, 6-8
- [56] Pérez E., Garrido J., Graciano N., *Scientia et Technica*, **2009**, 43, 78-81

- [57] Córdoba O., *Comportamiento ecofisiológico de variedades de higuera (Ricinus communis L.) para la producción sostenible de aceite y biodiésel en diferentes agroecosistemas colombianos*, Tesis de Doctorado en Ciencias Agropecuarias, UNC, Colombia, **2012**, 91-95
- [58] Sheinbaum C., Calderón A., Ramírez M., *Biomass and bioenergy*, **2013**, 56, 230-232
- [59] Kalam M., Masjuki H., Jayed M., Liaquat A., *Energy*, **2011**, 36, 397-398
- [60] Patil P., Gude V., Reddy H., Muppaneni T., Deng S., *J Environ Prot*, **2012**, 3, 107-109
- [61] Nye M., Williamson T., Deshpande S., Schrader J., Snively W., *JAOCS*, **1983**, 60, 1598-1599
- [62] Kulkarni M., Dalai A., *Ind Eng Chem Res*, **2006**, 45, 2901-2903
- [63] Peñaloza M., *Panorama actual del biodiésel en México: síntesis, desarrollo, innovación y análisis FODA*. Trabajo monográfico de actualización de licenciatura en Química, UNAM, **2019**, 20
- [64] Monisha J., Harish A., Sushma R., Krishna T., Blessy B., Ananda S., *Int J Eng Res Appl*, **2013**, 3, 902-903
- [65] Wade, L. G.; *Química orgánica; Volumen 2*; Pearson; 7ª edición, México **2012**
- [66] Núñez C. *Extracciones con equipo soxhlet*, **2008**, 1-5

- [67] Yate A., *Evaluación del proceso de extracción del aceite de *Jatropha curcas* L. para la producción de biodiesel*, Tesis de maestría en Ingeniería Química, UNC, Colombia, **2013**, 11-20
- [68] Martínez A., Mijangos G., Romero I., Hernández R., Mena V., *Fuel*, **2019**, 235, 277-287,
- [69] Haas M., Scott K., Marmer W., Foglia T., *JAOCS*, **2004**, 81, 83-89
- [70] Goergogianni K., Kontominas M., Pomonis P., Avlonitis D., Gergis V., *Fuel Process Technol*, **2008**, 89, 503-509
- [71] Monsalve M., Gaibor D., Bello A., *Cumbres*, **2017**, 3, 161-166
- [72] Thanh L., Okitsu K., Boi L., Maeda Y., *Catalysts*, **2012**, 2, 191-222
- [73] Torres D., *Estudio del Na_2ZrO_3 modificado químicamente con Cs como posible catalizador en la producción de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha* y como posible captor de CO_2* , Tesis de Maestría en Ciencias, UNAM, **2014**, 9-15
- [74] Jamil F., Al-Haj L., Al-Muhtaseb A., Al-Hinai M., Baawain M., Rashid U., Ahmad M., *Rev Chem Eng*, **2017**, aop, 1-24
- [75] Castellar G., Angulo E., Cardozo B., *Prospect*, **2014**, 12, 91-101
- [76] Morales X., *Los disolventes en la química verde*, Tesis de licenciatura en Ingeniería Química Industrial, IPN, **2013**, 1-8

- [77] Gutiérrez M., *Los disolventes orgánicos y su exposición ocupacional*, Tesis de licenciatura en Ingeniería Industrial, UAEH, México, **2007**, 1-90
- [78] Pascual F., *Los disolventes orgánicos tóxicos e higiene industrial*, 1-6
- [79] Kerton F., Marriott R., *Alternative Solvents for Green Chemistry*, RSC Publishing, **2013**
- [80] Sierra A., Meléndez L., Ramírez A., Arroyo M., *RIDE*, **2014**, 5
- [81] Pájaro N., *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, **211**, 21, 169-182
- [82] Tanzi C., Vian M., Ginies C., Elmaataoui M., Chemat F., *Molecules*, **2012**, 17, 8196-8205
- [83] Berchmans H., Hirata S., *Bioresour Technol*, **2008**, 99, 1716-1721
- [84] Martinez E., Gude V., *Appl. Sci.*, **2017**, 7, 869-882
- [85] R. A. Sheldon, *Green Chem*, **2007**, 9, 1273-1283
- [86] B. M. Trost, *Science*, **1991**, 254, 1471-1477
- [87] D. J. C. Constable, A. D. Curzons, and V. L. Cunningham, *Green Chem.*, **2002**, 4, 521-527
- [88] García F., *An. Quím.*, **2009**, 105, 42-49
- [89] Martinez E., Gude V., *Appl. Sci.*, **2017**, 7, 869-882
- [90] R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1233-1246

- [91] J. Andraos and A. P. Dicks, *Chem. Educ. Res. Pract.*, **2012**, 13, 69–79
- [92] J. Andraos and M. Sayed, *J. Chem. Educ.*, **2007**, 84, 1004–1010
- [93] J. Andraos, *Org. Process Res. Dev.*, **2005**, 9, 149–163, 2005
- [94] Capello C., Fischer U., Hungerbühler K., *Green Chem*, **2007**, 9, 927-934
- [95] Virost M., Tomao V., Ginies C., Visinoni F., Chemat F., *J. Chromatogr. A*. **2008**, 1196, 147-152
- [96] Leung M., Xuan W., Dennis Y., *Appl. Energ.*, **2010**, 83, 1083
- [97] Ma F., Hanna M., *Bioresour Technol*, **1999**, 70, 1-15
- [98] Martínez A., Mijangos G., Romero I., Hernández R., Mena V., *Fuel*, **2019**, 235, 277-287
- [99] Kartika I., Yani M., Ariono D., Evon P., Rigal L., *Fuel*, **2013**, 106, 111-117
- [100] Ghosh S., Banerjee S., Das D., *Algal Res*, **2017**, 27, 12-20

ANEXOS

Anexo 1.

Tabla 20. Normas americana y europea para calidad de biodiésel.

Tabla 20. Normas para la calidad del biodiésel.		
Propiedad	Norma americana	Norma europea
Estándar del combustible	ASTM D6751	EN 14214
Densidad a 15°C (Kg/m ³)	-	860-900
Poder calorífico (MJ/Kg)	-	35 min
Contenido de éster (% m/m)	-	96.5 min
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)	1.9-6.0	3.5-5.0
Índice de acidez (mgKOH/g)	0.5 máx.	0.5 máx.
Carbón residual (% en masa)	0.1	-
Numero de cetano	47 min	51 min
Punto de ebullición (°C)	130 min	101.0 min
Contenido de metanol (% m/m)	-	0.2 máx.
Estabilidad oxidativa a 110 °C (h)	-	6 min
Contenido de monoglicéridos (% m/m)	-	0.8 máx.
Glicerina total (% m/m)	0.240 máx.	0.25 máx.
Contenido de triglicéridos (% m/m)	-	0.2 máx.
Carbón residual (% m/m)	-	0.3
Agua y sedimento (% vol)	0.05 máx.	-
Contenido de agua (mg/kg)	-	500 máx.
Punto de enturbiamiento (°C)	Reporte del cliente	-
Punto de fluidez (°C)	-15 a 16	-
Contenido de diglicéridos (% m/m)	-	0.2 máx.
Destilación T90 AET (°C)	360 máx.	-

Glicerina libre (% m/m)	0.02 máx.	-
Índice de yodo	-	120 máx.
Contenido de fosforo (% m/m)	0.001 máx.	0.01 máx.
Metil esterres poliinsaturado (% m/m)	-	1.0 máx.
Azufre (ppm)	0.0015 máx.	-
Contenido de azufre (mg/kg)	-	10 máx.
Contenido de cenizas de azufre (% m/m)	0.02 máx.	-
Contaminación total	-	24 máx.