



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

# **LICENCIATURA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Escuela Nacional de Estudios Superiores,  
Unidad Morelia

Nueva ruta para la  
preparación de biocombustibles a  
partir del aceite de la semilla *Ricinus  
communis* empleando  
disolventes verdes

# **T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

P R E S E N T A

Jonathan Alejandro García Loyola

**DIRECTORA DE TESIS: Dra. Araceli Martínez Ponce**

**MORELIA, MICHOACÁN**

Febrero, 2023



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.



ESCUELA  
NACIONAL  
de ESTUDIOS  
SUPERIORES  
**UNIDAD MORELIA**

**10**  
años  
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA  
SECRETARÍA GENERAL  
SERVICIOS ESCOLARES

**MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE**

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

**PRESENTE**

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 10** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencias Ambientales** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **14 de noviembre de 2022**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno **Jonathan Alejandro García Loyola** de la Licenciatura en **Ciencias Ambientales**, con número de cuenta **416077801**, con el trabajo titulado: **"Nueva ruta para la preparación de biocombustibles a partir del aceite de la semilla *Ricinus communis* empleando disolventes verdes"**, bajo la dirección como tutora de la **Dra. Araceli Martínez Ponce**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

<b>Presidente:</b>	M. en C. Alfredo Fernando Fuentes Gutiérrez
<b>Vocal:</b>	Dr. José Núñez González
<b>Secretario:</b>	Dra. Araceli Martínez Ponce
<b>Suplente:</b>	M. C. Rosa María Gallardo Álvarez
<b>Suplente:</b>	Dra. Alejandra Castro Carranza

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Morelia, Michoacán a 10 de febrero de 2023.

**DRA. YUNUEN TAPIA TORRES**  
SECRETARIA GENERAL

---

**CAMPUS MORELIA**

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta  
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614  
[www.enesmorelia.unam.mx](http://www.enesmorelia.unam.mx)

**JURADO ASIGNADO:**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Maestro: Alfredo Fernando Fuentes Gutiérrez</b>
<b>VOCAL:</b>	<b>Doctor: José Núñez González</b>
<b>SECRETARIO:</b>	<b>Doctora: Araceli Martínez Ponce</b>
<b>1° SUPLENTE:</b>	<b>Maestra: Rosa María Gallardo Álvarez</b>
<b>2° SUPLENTE:</b>	<b>Doctora: Alejandra Castro Carranza</b>

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE SÍNTESIS DE MATERIALES, EDIFICIO DE INVESTIGACIÓN,  
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA, UNAM.

ASESORA DEL TEMA:

DRA. ARACELI MARTÍNEZ PONCE

---

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. ARACELI MARTÍNEZ PONCE

---

SUSTENTANTE:

JONATHAN ALEJANDRO GARCÍA LOYOLA

---

## **Agradecimientos personales**

- Andrea Arias
- A mi abuelita
- A mis amigos de la universidad

## **Agradecimientos institucionales**

- Doctora Araceli Martínez Ponce
- Agradezco el apoyo del proyecto DGAPA-PAPIIT con número IA103023 y al proyecto DGAPA-PAPIME con clave PE106522.
- La ENES
- Servicios escolares de la ENES unidad Morelia.
- Maestro Alfredo Fernando Fuentes Gutiérrez
- Doctor José Núñez González
- Maestra Rosa María Gallardo Álvarez
- Doctora Alejandra Castro Carranza

## ÍNDICE

1	<b>Resumen</b>	12
2	<b>Planteamiento del Problema</b>	16
3	<b>Justificación</b>	19
4	<b>Antecedentes</b>	21
5	<b>Hipótesis</b>	29
6	<b>Objetivos</b>	30
6.1	Objetivo general	30
6.2	Objetivos específicos	30
7	<b>Metodología</b>	31
7.1	Reactivos	31
7.2	Técnicas de caracterización	31
7.2.1	Resonancia Magnética Nuclear (RMN- <sup>1</sup> H, 400MHz, CDCl <sub>3</sub> )	31
7.2.2	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	32
7.2.3	Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (GC-MS (EI)	32
7.2.4	Ionización por electrospray (ESI-MS)	33
7.2.5	Análisis fisicoquímicos	33
7.2.5.1	Solubilidad del aceite de <i>Ricinus communis</i>	33
7.2.5.2	Densidad ( $\rho$ )	33
7.2.5.3	Viscosidad ( $\mu$ )	34
7.2.5.4	Porcentaje de acidez por el método de titulación	34
7.2.5.5	Índice de yodo	34
7.3	Recolección de la semilla <i>Ricinus communis</i> , RC	37
7.4	Extracción del aceite de la cáscara de RC	37
7.5	Extracción del aceite de la semilla de RC	39
7.6	Transesterificación de la semilla y aceite de <i>Ricinus communis</i> para la obtención de biocombustible tipo biodiésel	39
7.6.1	Transesterificación convencional del aceite RC	39
7.6.2	Transesterificación directa ( <i>in situ</i> ) homogénea de la semilla de <i>Ricinus communis</i> para la obtención de biocombustible tipo biodiésel	40
7.7	Cálculo de la conversión del aceite RC a FAME's por la técnica de RMN- <sup>1</sup> H	42
7.8	Normas EN 14214/07 y ASTM 6751-08	42
7.9	Análisis de ciclo de vida para la obtención de biocombustibles	42

8	<b>Resultados y Discusiones</b>	43
8.1	Extracción y caracterización del aceite a partir de la semilla y cáscara de <i>Ricinus communis</i>	43
8.2	Disolventes verdes en la preparación de combustibles	51
8.3	Transesterificación directa ( <i>in situ</i> ) del aceite de la semilla de <i>Ricinus communis</i> empleando disolventes verdes	60
8.4	Análisis de ciclo de vida de la producción de combustible tipo biodiésel	85
9	<b>Conclusiones</b>	89
10	<b>Referencias</b>	90
11	<b>Anexos</b>	94

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1** Reactivos y proveedores

**Tabla 2** Parámetros de las norma Europea (EN 14214/07) y Americana (ASTM 6751-08)

**Tabla 3** Extracción del aceite de la semilla de *Ricinus communis*.

**Tabla 4** Composición del aceite de *Ricinus communis*

**Tabla 5** Composición de los aceites esenciales de naranja y limón por GC-MS (EI)

**Tabla 6** Parámetros de densidad y viscosidad de los disolventes

**Tabla 7** Solubilidad en 1 ml de aceite de *Ricinus communis*

**Tabla 8** Reacciones de transesterificación convencional y directa (in situ) en presencia de disolventes COV's y disolventes verdes.

**Tabla 9** Biocombustibles tipo biodiésel empleando aceites esenciales como disolventes, en diferentes relaciones en peso (semilla)/(disolvente).

**Tabla 10** Composición y rendimiento de los productos FAME obtenido por ESI (+)-MS de la muestra del biodiésel *Ricinus communis*.

**Tabla 11** Comparación de las propiedades fisicoquímicas del biocombustible generado a partir de la semilla de *Ricinus communis* con la norma americana (ASTM 6751-08) y europea (EN 14214/07)

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

**Ilustración 1** A) Representación de la estructura del aceite de *Ricinus communis* y B) representación del triglicérido de ácido ricinoléico

**Ilustración 2** Reacción de Transesterificación

**Ilustración 3** Esquema del montaje para la evaluación del índice de yodo del aceite de *Ricinus communis*, biodiésel y un blanco

**Ilustración 4** Extracción por método de Soxhlet

**Ilustración 5** Área de extracción de semilla en la ENES campus Morelia

**Ilustración 6** Tratamiento de las semillas (Natural (1), Secado (2), Separación (3) y descascarillar (4)

**Ilustración 7 7A)** Diseño del montaje de extracción por Soxhlet y **7B)** Diseño del montaje de extracción por el método simple

**Ilustración 8** Espectro IR-TF del aceite de *Ricinus communis*

**Ilustración 9** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub> del aceite de *Ricinus communis*

**Ilustración 10** Cromatograma del aceite de *Ricinus communis* obtenido por ESI (+)-MS.

**Ilustración 11** Los 12 principios de la química verde

**Ilustración 12** IR-FT Disolventes verdes

**Ilustración 13** Espectro RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub> del *d*-limoneno y los disolventes verdes

**Ilustración 14** Cromatogramas del aceite de naranja y aceite de limón, y el espectro del *d*-limoneno, generados a partir de la técnica GC/MS (EI).

**Ilustración 15** Reacción de transesterificación empleando un catalizador básico.

**Ilustración 16** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) del aceite de *Ricinus communis* y su conversión por el método convencional y directo con el disolvente *d*-limoneno.

**Ilustración 17** Condiciones de reacción para la optimización de la cantidad del catalizador (NaOH/MeOH), wt %.

**Ilustración 18** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) de las transesterificaciones (*In situ* y convencional) a diferentes porcentajes de catalizador básico (NaOH/MeOH).

**Ilustración 19** Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (400MHz, CDCl<sub>3</sub>) de los espectros de transesterificación *in situ* con el disolvente aceite de limón al 6% de catalizador en función al tiempo

**Ilustración 20** Espectros FT-IR del biodiésel empleando el *d*-limoneno como disolvente a diferentes relaciones en peso (semilla)/(disolvente).

**Ilustración 21** RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub> de la transesterificación *in situ* empleando *d*-limoneno como disolvente a diferentes concentraciones

**Ilustración 22** Cromatograma de los esteres metílicos de ácidos grasos *Ricinus communis* obtenidos por la técnica de ESI (+)-MS.

**Ilustración 23** Comparación del flujo de los impactos asociados por la elaboración de biodiésel por la ruta convencional entre la ruta *in situ* en kg.

**Ilustración 24** Porcentaje de impacto en las categorías de CML-IA Baseline V3.05/EU25/Characterization

## ABREVIACIONES

°C	Grados Celsius
Ton	Tonelada
Kg	Kilogramo
m	Metro
M	Molaridad
$\delta$	Desplazamiento químico
ppm	Partes por Millón
mg	Miligramos
$\rho$	Densidad
$\nu$	Viscosidad
cm	Centímetros
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
mL	Mililitros
g	Gramos
h	Horas
RPM	Revoluciones por minuto
N	Normalidad
m/v	Masa por volumen
mm <sup>2</sup> /s	Milímetros cuadrados por segundo
COV's	Compuestos orgánicos volátiles
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de protón de hidrogeno
FT-IR	Espectroscopia infrarroja
ESI-MS	Espectrometría de Masas por Ionización de Electrospray
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos
RC	<i>Ricinus communis</i>
cps	Centipoise
AGL	Ácidos Grasos Libres
máx.	Máximo
min.	Minutos
PJ	Petajoules
GC-MS (EI)	Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico
wt	Porcentaje peso

## 1. RESUMEN

Los procesos para la producción de biocombustibles deben llevarse a cabo de manera sostenible. Actualmente, la obtención de biocombustibles como el biodiésel, se emplean los disolventes de compuestos orgánicos volátiles como el hexano, metanol, diclorometano, 1,2-dicloroetano, etc. Se sabe que estos disolventes generan un impacto al medio ambiente y un riesgo a la salud. Por otro lado, la mayor producción del biodiésel proviene de cultivos de semillas oleaginosas comestibles. Este proyecto de tesis planteó el desarrollo de un proceso limpio para la preparación de biocombustibles mediante una ruta verde que consistió en emplear a los aceites esenciales (extraídos de la cáscara de limón y naranja) y el terpeno puro del *d*-limoneno como disolventes verdes, para la síntesis *vía* transesterificación directa (*in situ*) del aceite de cultivo no alimenticio de la semilla de *Ricinus communis* obtenido de los terrenos baldíos de la ENES Morelia, en presencia de catalizadores homogéneos (NaOH, y HCl). Esta ruta de preparación de biocombustibles contribuirá al cuidado del medio ambiente ya que emplea semillas oleaginosas que no tienen valor alimenticio, utiliza disolventes verdes extraídos de residuos de la cáscara de cítricos y la síntesis de los biocombustibles se da en un solo paso y no contribuye a un aumento en el nivel de dióxido de carbono en la atmósfera.

Por otro lado, esta investigación comparó y analizó los disolventes verdes y convencionales, y los productos de las transesterificaciones *in situ* y método simple, mediante caracterizaciones de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno (RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>), cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico GC-MS (EI) y la técnica de ionización por electrospray acoplada a espectrometría de masas (ESI-MS). Así como, la determinación de los análisis fisicoquímicos como densidad, viscosidad e índice de yodo de los biocombustibles generados de las transesterificaciones, comparando estos valores fisicoquímicos con los reportados en la Norma Americana (ASTM 6751-08) y Europea (EN 14214/07).

Este estudio demuestra que el uso de los disolventes verdes como el aceite de limón, naranja y el *d*-limoneno a diferentes relaciones semilla *Ricinus communis*/disolvente (1:0.5, 1:1, 1:1.5 y 1:2) son viables para llevar a cabo la reacción de transesterificación *in situ*, pudiendo extraer el aceite de la semilla de *Ricinus communis* en un 55 % y convirtiéndolo simultáneamente a biocombustible, obteniendo conversiones a productos FAME's mayores al 99%.

Un estudio de comparación de impacto ambiental en función al proceso de obtención de biocombustibles por la ruta simple y la ruta *in situ*, realizada en esta tesis, indicó que el método de transesterificación convencional tiene mayores impactos ambientales en las categorías consideradas por el método CML-IA baseline v3.05 / EU25 / caracterización (recursos abióticos, recursos abióticos (combustibles fósiles), calentamiento global

(GWP100a), agotamiento de la capa de ozono (ODP), toxicidad humana, ecotoxicidad de los cuerpos de agua dulce, ecotoxicidad de los cuerpos de agua salada, ecotoxicidad terrestre, oxidación fotoquímica, acidificación y eutrofización) en comparación a la ruta de transesterificación *in situ* en presencia de disolventes verdes. Esto es debido al uso de disolventes convencionales como el hexano, y diclorometano, y el uso de más energía para llevar a cabo la reacción.

Al emplear disolventes verdes para la generación de combustibles alternativos como lo es el biocombustible tipo biodiésel garantiza un menor impacto ambiental ya que se evitan el uso de disolventes convencionales que representa un riesgo al ambiente, a su vez genera una optimización de recursos e incentiva el uso de insumos más amigables con el medioambiente.

## ***i.* ABSTRACT**

The biofuels production must be achieved sustainably. Several biofuels synthesis such as biodiesel is carried out using the edible oilseed crops as raw material, in the presence volatile organic compounds solvents such as hexane, methanol, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, etc. these solvents are harmful by themselves, some can react with other gases and form other air pollutants after they are in the air.

This thesis project proposed the development of a clean process for the preparation of biofuels through a green route, that consisted of using essential oils (extracted from lemon and orange peel) and pure d-limonene terpene as green solvents, for the synthesis via direct transesterification (*in situ*) of non-food crop oil from *Ricinus communis* seed obtained from the wastelands of ENES Morelia, in the presence of homogeneous catalysts (NaOH and HCl). This biofuel preparation route will contribute to the care of the environment since it uses oilseeds that have no food value, it uses green solvents extracted from citrus peel residues, and the synthesis of biofuels occurs in a single step and does not contribute to an increase in the level of carbon dioxide in the atmosphere.

On the other hand, this research compared and analyzed the green and conventional solvents, and the products of *in situ* and single method transesterifications, by means of infrared spectroscopy characterizations (FT-IR), hydrogen nuclear magnetic resonance (NMR-1H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>), gas chromatography coupled to mass spectrometry (MS-GC) and electrospray ionization coupled to mass spectrometry (ESI-MS). As well as the determination of physicochemical analyses such as density, viscosity and iodine index of the biofuels generated from the transesterifications, comparing these physicochemical values with those reported in the American (ASTM 6751-08) and European (EN 14214/07) Standard. This study demonstrates that the use of green solvents such as lemon oil, orange oil and d-limonene at different *Ricinus communis* seed/solvent ratios (1:0.5, 1:1, 1:1.5 and 1:2) are viable to carry out the *in situ* transesterification reaction, being able to extract 55% of the oil from the *Ricinus communis* seed and simultaneously convert it to biofuel, obtaining conversions to FAME products greater than 99%.

A comparison study of environmental impact according to the process of obtaining biofuels by the simple route and the *in situ* route, carried out in this thesis, indicated that the conventional transesterification method has greater environmental impacts in the categories considered by the CML-IA baseline v3 method. 05 / EU25 / characterization (abiotic resources, abiotic resources (fossil fuels), global warming (GWP100a), ozone layer depletion (ODP), human toxicity, ecotoxicity of freshwater bodies, ecotoxicity of saltwater bodies, terrestrial ecotoxicity, photochemical oxidation, acidification and eutrophication) compared to the *in situ* transesterification route in the presence of green solvents.

This is due to the use of conventional solvents such as hexane, and dichloromethane, and the use of more energy to carry out the reaction. The use of green solvents for the generation of alternative fuels such as biodiesel type biofuels guarantees a lower environmental impact since the use of conventional solvents that represent a risk to the environment is avoided, at the same time it generates an optimization of resources and encourages the use of more environmentally friendly inputs.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía y el principal motor de la economía mundial durante varias décadas. Los combustibles fósiles aun representan más de las tres cuartas partes de la producción de la energía. A nivel mundial se reportó que el consumo del petróleo fue de 99.84 millones de barriles por día durante el 2018.(bp, 2019) por otro lado, las estimaciones muestran que, en el 2030, el consumo mundial de la energía será de 18,000 Mtep (Boyle, 2004).

Esta dependencia a los hidrocarburos, como la gasolina y el diésel, se debe a que es un combustible muy efectivo para emplearse en el transporte, ya que cuenta con una alta densidad energética, posee un manejo y transporte relativamente sencillo, así como la vasta infraestructura que se tiene, la cual está diseñada para funcionar con este tipo de hidrocarburos (IEA, 2009).

La dependencia al uso de petróleo ha contribuido a la generación de problemas ambientales derivados de su combustión, por ejemplo, la contaminación del aire ocasionada por la liberación de gases de efecto de invernadero al ambiente principalmente el  $CO_2$ ,  $CH_4$  y  $N_2O$ , los cuales contribuyen directamente al fenómeno del calentamiento global y, a los problemas de salud en el ser humano (Dora et al., 2011; GCE, 2000).

En México para el año 2018 según la SENER los hidrocarburos aportaron 1,110.85 PJ a la producción de energía nacional (la producción total de México es de 6,484.84 PJ, principalmente compuesto por petróleo crudo con una participación de 4,045.95 PJ, los condensados con 48.90 PJ y el gas natural con 1,279.33 PJ. De 2012 a 2018, la producción de hidrocarburos disminuyó 28.4%, afectando drásticamente a la disponibilidad de energía a la que nuestro país tiene acceso, provocando un crecimiento de las importaciones (SENER, 2019).

La reducción de las reservas de combustibles y la contaminación asociada con ellas ha creado la necesidad de desarrollar tecnologías sostenibles que sustituyan al petróleo. Por ejemplo, las energías renovables han sido consideradas como la fuente de energía del futuro, y son aquellas que se producen de forma continua y son inagotables a escala humana. La generación de energías renovables en México representa aproximadamente el 25.2 % de la demanda (Secretaría de Energía, México) (Rionda et al., 2016; Sandoval, 2010). A partir de la ley para el desarrollo de las energías renovables y el financiamiento de la transición energética, promulgada en 2008, México implementó la estrategia nacional de energía 2013-2027, que establece que el 35% de la energía debe provenir de fuentes renovables para 2024 (Fulbright Norton Rose, 2018).

El biodiésel es un combustible alternativo al diésel, principalmente formado por ésteres metílicos de diferentes ácidos grasos, y que se producen a partir de la modificación química de aceites vegetales en presencia de catalizadores homogéneos y heterogéneos básicos y ácidos. Las principales ventajas de este combustible, es su composición que lo hace ser biodegradable; además, ayuda a disminuir emisiones de efecto invernadero, como lo es el monóxido de carbono. Como principales desventajas para la elaboración de este combustible, es que los aceites de las semillas vegetales empleados como materia prima, se extraen a partir de disolventes orgánicos volátiles (COV's), como el hexano, y en algunos casos emplean disolventes clorados, como el diclorometano y 1,2-dicloroetano; a estos disolventes se les asocia con daños al ambiente y a la salud de las personas (Romano Mozo et al., 2011). Actualmente no existe algún método para la producción del biodiésel que emplee disolventes menos agresivos con el medio ambiente.

Por otro lado, la producción industrial del biodiésel ha sido lograda empleando el método de transesterificación convencional de varios aceites que consiste en 1) la extracción de aceite y 2) la transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores ácidos o básicos. Este método requiere una gran cantidad de disolvente para la extracción de aceite, mayor energía para su ejecución, largos períodos de tiempo. Por lo tanto, este método es más caro. Otra ruta para la producción del biodiésel puede ser lograda a partir de una transesterificación directa (*in situ*) de diferentes semillas oleaginosas, que consiste en un proceso donde se lleva a cabo la extracción y la transesterificación del aceite en un solo paso (Martínez et al., 2019a).

Es importante mencionar que actualmente, se conoce una nueva generación de biodiésel, obtenida a partir de nuevas tecnologías no alimentarias, como los cultivos de semillas oleaginosas no comestibles (*Ricinus communis*, *Jatropha curcas* L., microalgas y camelina) (Hermógenes Giraldo Y., 2010). En esta investigación, se trabajará con el aceite no comestible de la semilla *Ricinus communis*, que se encuentra ampliamente distribuida en México y es considerada como una maleza en áreas urbanas y áreas agrícolas de varios estados como Oaxaca, Michoacán, Chiapas, Guanajuato, Sonora, entre otros (Gobierno de México, 2017).

Esta investigación propone una nueva ruta para la producción de biocombustibles tipo biodiésel, la cual está sustentada en los preceptos de la química. Esta ruta consistirá en la preparación de biocombustibles, a partir de la transesterificación directa (*in situ*) del aceite no comestible de la semilla de *Ricinus communis*, obtenida en los terrenos baldíos aledaños al campus de la ENES, empleando disolventes verdes como los aceites esenciales de limón y naranja, y el *d*-limoneno. El emplear los aceites esenciales como disolventes verdes hará que el proceso sea más eficiente, evitando la generación de sustancias que representen un peligro para el ser humano y al ambiente, evitando el uso de los disolventes convencionales y a su vez se incentivará el uso de materias primas renovables. Teniendo como resultado un biocombustible tipo biodiésel con menor impacto ambiental que el diésel.

En la actualidad, no hay investigaciones en las cuales se utilicen los aceites esenciales y terpenos puros como el *d*-limoneno como disolventes verdes para la obtención de combustible tipo biodiesel, por lo cual, en esta investigación se propuso la implementación de una ruta verde empleando los aceites esenciales extraídos de su cáscara, el *d*-limoneno, como disolventes verdes en el proceso de transesterificación *in situ* de aceites no comestibles de las semillas *Ricinus communis*, en presencia de catalizadores homogéneos (NaOH y HCl). Se espera que esta ruta verde de bajo costo tenga un impacto ambiental mínimo debido a la simplificación de la producción en condiciones de reacción moderadas.

### 3. JUSTIFICACIÓN

El uso de recursos renovables para la elaboración de combustibles provee una capacidad continua de materia prima para ser aprovechada, mientras que los combustibles de fuentes no renovables como es el petróleo carecen de esta característica. Un claro ejemplo de estos recursos renovables, son aquellos que provienen de la materia orgánica, como los aceites vegetales que son aprovechados para la generación de biodiésel.

Esta investigación pretende establecer una ruta alterna de síntesis que evite el uso de disolventes convencionales, reemplazándolos por disolventes verdes, optimizando la producción del biodiésel, cuidando diferentes aspectos como: la fuente del aceite, extracción del aceite y transesterificación, con el fin de ahorrar tiempo, energía y recursos, y generar un combustible que tenga menores impactos ambientales que el diésel convencional, por ello la semilla de *Ricinus communis* fue seleccionada. Esta planta para el estado de Michoacán es una especie invasora, lo cual significa que no es nativa, se encuentra fuera de su ámbito de distribución natural y es capaz de sobrevivir, reproducirse y establecerse en hábitats y ecosistemas naturales a su vez que amenaza la diversidad biológica nativa, es por ello que tiene una alta propagación en el medio y se puede encontrar a los costados de las vialidades y en terrenos baldíos. Evitando el uso de semillas destinadas al consumo humano y al uso de zonas agrícolas para su producción. Al ser una planta con alta disponibilidad y que ni su fruto ni la planta misma es comestible y que la semilla posee aproximadamente el 40-53 % de aceite, la hace una gran candidata para la generación de biodiésel (López Guillén et al., 2013).

En esta investigación se propone utilizar un proceso limpio para la obtención de biocombustibles capaces de ser empleados como una fuente de energía limpia. Este proceso limpio considera principios de la química verde, enfocados en emplear como materia prima un recurso renovable como la semilla de *Ricinus communis*, el uso de disolventes verdes como los aceites esenciales (aceite de limón y naranja) y el terpeno *d*-limoneno extraídos de su cáscara. Además, el proceso propone emplear la síntesis de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Ricinus communis* para la producción de biocombustible. La reacción de transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Ricinus communis* tendrá la ventaja de ahorrar energía, tiempos de reacción y cantidad de disolventes, debido a que la reacción sucede en un solo paso (extracción y transesterificación del aceite).

Por otro lado, uno de los principios de la química verde, es el uso de disolventes verdes en una reacción o algún proceso físico; por ello, se pretende utilizar los aceites esenciales como disolventes, no representan un riesgo a la salud ni al ambiente; además, que los aceites esenciales son un recurso renovable ya que se pueden obtener a partir de su cáscara, en comparación de los disolventes convencionales como el hexano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, entre otros, conocidos como disolventes orgánicos volátiles (COVs), que se obtienen del petróleo, un recurso natural no renovable. Como resultado, el uso de estos

disolventes alternativos durante la reacción de transesterificación directa, se pretende obtener un biocombustible tipo biodiésel el cual se espera que cumpla con los parámetros de la norma EN 14214, ASTM D7467, EN 590 y ASTM (NMX-F-017-SCFI-2011) (Federico Ganduglia, 2009).

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1 Dependencia de los combustibles fósiles

Mundialmente, la explotación y el uso generalizado de los combustibles fósiles que datan de la Revolución Industrial conlleva un aumento de sustancias y partículas contaminantes, principalmente dióxido de carbono ( $CO_2$ ), cuyos contaminantes se encuentran asociados a problemas ambientales y al deterioro en la salud de los seres humanos. Los combustibles fósiles son recursos no renovables, finitos. El tiempo de formación de estos recursos energéticos no renovables es mayor que el tiempo en el que el ser humano tarda en disponer de ellos. Conforme pasa el tiempo, las reservas mundiales de estos recursos van en decremento, por lo que adquiere mayor importancia encontrar nuevos yacimientos para su explotación y nuevas alternativas a estos recursos.

A nivel mundial se consumen 99.84 millones de barriles por día (BP, 2019). Esta dependencia al petróleo, como la gasolina y el diésel, se debe a que es un combustible muy efectivo para emplearse en el transporte, ya que cuenta con una alta densidad energética, posee un manejo y transporte relativamente sencillo, así como la vasta infraestructura que se tiene, la cual está diseñada para funcionar con este tipo de hidrocarburos. (IEA, 2009).

Se ha reportado que los combustibles fósiles comprenden el 80 % de la demanda actual de energía primaria a nivel mundial. La dependencia al uso de petróleo ha contribuido a la generación de problemas ambientales derivados de su combustión, por ejemplo, la contaminación del aire ocasionada por la liberación de gases de efecto de invernadero al ambiente principalmente el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), metanol ( $CH_4$ ) y óxido nitroso ( $N_2O$ ), los cuales contribuyen directamente al fenómeno del calentamiento global, y a los problemas de salud en el ser humano. (Dora et al., 2011; GCE, 2000).

Como se mencionó previamente, la problemática va enfocada a la gran dependencia a los recursos no renovables, México ha generado durante el año 2018, 6,484.84 PJ, según la SENER los hidrocarburos aportaron el 82.87 % a la producción de energía nacional (la producción total de México fue de principalmente compuesto por petróleo crudo con una participación de 4,045.95 PJ, los condensados con 48.90 PJ y el gas natural con 1,279.33 PJ. De 2012 a 2018, la producción de hidrocarburos disminuyó 28.4 %, afectando drásticamente a la disponibilidad de energía a la que nuestro país tiene acceso, provocando un crecimiento de las importaciones de estos recursos no renovables (SENER, 2019) . México ha generado iniciativas en forma de leyes que pretenden incentivar el desarrollo de fuentes de energía alternas a los combustibles fósiles, como lo fue la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de febrero del 2008, la cual hace referencia a la promoción y el desarrollo de los bioenergéticos para coadyuvar a la

diversificación energética y el desarrollo sustentable , generando condiciones que permitan dar apoyo al campo mexicano promoviendo la producción de insumos bioenergéticos a partir de actividades agropecuarias, forestales, algas, procesos biotecnológicos y enzimáticos del campo mexicano, sin comprometer la seguridad y soberanía alimentaria del país, procurando la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera y gases de efecto invernadero.(Diario Oficial de la Federación (D.O.F), 2008)

La reducción de las reservas de combustibles, la contaminación asociada y la alta dependencia a los combustibles fósiles ha creado la necesidad de investigar fuentes de energía que sean sostenibles contemplando como recursos aquellos insumos que se encuentren con alta disponibilidad, que sean renovables y que tengan menores impactos ambientales que los energéticos convencionales, una alternativa son los biocombustibles, combustibles obtenidos de materia orgánica, en otras palabras, biomasa. (Salinas & Gasca, 2009).

#### 4.2.Biocombustibles

Los biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano a partir de materias producidas por seres vivos, a las cuales se les denomina “biomasa”, cuya finalidad es liberar la energía contenida en sus componentes químicos, mediante una reacción de combustión. Dichos biocombustibles pueden clasificarse de diferentes maneras, dependiendo del insumo o materia prima, así como de la tecnología empleada para su elaboración. Se clasifican en las siguientes categorías: primera generación, segunda generación, tercera generación y cuarta generación.

Los biocombustibles de primera generación son aquellos que provienen de la biomasa, proveniente de los cultivos agrícolas que son contemplados para la alimentación humana, como el maíz, caña de azúcar y girasol. La tecnología para la producción de biocombustibles de primera generación son las más accesibles económicamente y más sencillas que las empleadas en las otras generaciones (Ramos & Villar, 2016).

Los de segunda generación son aquellos que contemplan las materias primas que no entran en el sector alimentario, ya que emplean el uso de residuos agrícolas y forestales, como el aserrín, hojas y ramas secas, ya que estos están compuestos principalmente por celulosa (Ancín Viguiristi, 2008). También se consideran los aceites no comestibles como el aceite de *Jatropha curcas L.*, aceite de *Ricinus communis*, aceite de Camelina y aceites reciclados como el aceite de cocina. Por ejemplo, la *Jatropha curcas* es una planta que se distribuye principalmente en zonas desérticas, cuyas semillas poseen entre 50-55 % *wt*. De aceite, la cual la hace una gran candidata para su uso en la producción de biodiésel (Hermógenes Giraldo Y., 2010; Martínez et al., 2019a). La tecnología que se necesita para el

aprovechamiento de estos recursos es más avanzada y cara que la empleada en la primera generación provocando que se generen menos ganancias económicas.

Los de tercera generación parten de emplear como materia prima los vegetales no alimenticios que tienen como propiedades una gran densidad energética y que maduren rápido, así como los organismos que generan su propio alimento mediante el aprovechamiento de energía solar y dióxido de carbono. Entre ellos se encuentran las algas verdes y verde-azules, pastos perennes y plantas de crecimiento rápido. (Álvarez, 2009).

Los de cuarta generación parten de modificación genéticamente bacterias, las cuales toman el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) del ambiente para formar alcoholes o hidrógeno, esta bacteria efectúa en su totalidad el proceso de producción de los biocombustibles. Esta generación de biocombustibles aún se encuentra en fase de experimentación (Álvarez, 2009)

Esta investigación se enfoca en producir biocombustibles de segunda generación para la generación del combustible tipo biodiésel. La definición de biodiésel propuesta por la ASTM es “ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales”, también se les conoce a estos ésteres como FAME por sus siglas en inglés “Fatty Acid Metil Esters” (ASTM, 2008).

#### 4.3. Biodiésel

El biodiésel en el mundo se empezó a fabricar de manera industrial en la Unión Europea (UE) a principios de 1990, hoy en día existen 120 plantas, las cuales se encuentran la mayoría situadas en Alemania, Italia, Francia y Suecia (Flach Bob et al., 2017). El uso del biocombustible biodiésel trae consigo varias ventajas, ya que puede ser usado en su totalidad o con alguna mezcla de diésel convencional, es un combustible no tóxico, por ende, facilita su manejo, es biodegradable, ayuda a disminuir emisiones de monóxido de carbono, posee propiedades lubricantes óptimas y una buena eficiencia de combustión, sólo se requiere pocas modificaciones al vehículo para su aprovechamiento. Algunas de las desventajas del biodiésel es que posee una alta viscosidad la cual interfiere con el proceso de inyección lo que brinda una mala autonomía, la mezcla ineficiente al mezclar el aceite con el aire contribuye a tener una combustión incompleta, la combinación de la alta viscosidad y baja volatilidad de los aceites vegetales provoca que los motores en frío enciendan con un retraso, la polimerización oxidante y térmica de los aceites vegetales provoca una capa de sedimentos en los inyectores la cual atrapa el combustible e interfiere con la combustión (Srivastava & Prasad, 2000).

Mundialmente el 95 % de la materia prima para la producción del biodiésel proviene de cultivos de semillas oleaginosas comestibles (soya, palma, colza, girasol, etc.), lo cual ha generado controversia y ha sido cuestionada por el aumento del costo de las semillas con alta

demanda (Reddy et al., 2008). Como una alternativa comercialmente viable a los aceites comestibles, ha surgido una nueva generación de biodiésel avanzado, generado a partir de desechos agroindustriales y bosques gestionados de forma sostenible. Esta producción avanzada de biodiésel se obtiene a partir de materias primas no alimentarias y nuevas tecnologías, como los cultivos de semillas oleaginosas no comestibles (*Jatropha curcas* L., microalgas, *Camelina sativa* y *Ricinus communis*) (Banković-Ilić et al., 2012; Karimi, 2017). El uso de estos aceites es una buena opción para la producción del biodiésel, debido a su resistencia, fácil propagación, adopción a las condiciones agroclimáticas, alto contenido de aceite (50-55 %) y bajo costo de semilla (Achten et al., 2007; Divakara et al., 2010; Hincapié et al., 2011; Joshi et al., 2016), y proporciona una alternativa comercialmente viable a los aceites comestibles.

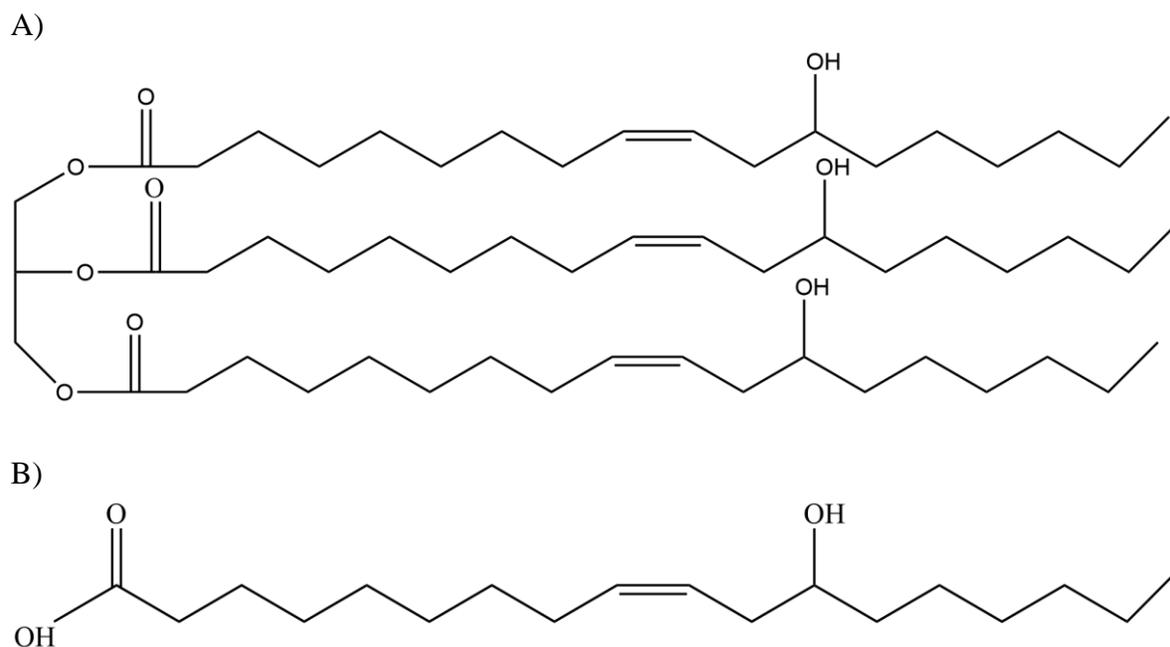
El aceite residual de cocina es aquel aceite formado de aceites comestibles que previamente fueron utilizados en la cocción de alimentos y se usa para la elaboración de biodiésel a partir de una materia prima considerada un desecho (Moecke et al., 2016). La higuera (*Ricinus communis*) es una planta, que pertenece a la familia *Euphorbiaceae*, y es conocida como la planta de aceite de ricino. La planta *Ricinus communis* es originaria del sureste de una Cuenca Mediterránea, África oriental e India, pero también puede encontrarse en todas las regiones tropicales (Rzedowski Calderón Graciela & Rzedowski Jerzy, 2001). La importancia económica de esta oleaginosa radica en el aceite que contiene su semilla (48-53 % *wt*), el cual es empleado como materia prima en diversidad de productos, tales como: pinturas, tintas, lubricantes, poliuretanos, nylon y fluidos funcionales, etc. Los principales países productores son India, China, Mozambique, Etiopía y Brasil. Esta especie oleaginosa se encuentra ampliamente distribuida en México y es considerada como una maleza en áreas urbanas y agrícolas en los estados de Oaxaca, Chiapas, Guanajuato, Querétaro, Sonora, and Yucatán. Actualmente, México ha desarrollado ocho diferentes variedades de semilla de *Ricinus communis* que permitió la cosecha de 10.83 toneladas en 2018 y se espera que la producción aumente a 20.35 toneladas para el año 2024 (Vasco Leal et al., 2017). Actualmente existen varios trabajos de investigación que respaldan el uso de la semilla de *Ricinus communis* para la elaboración de biodiésel, esto se debe porque la semilla tiene un alto porcentaje de aceite (48-53% *wt*) (Martínez et al., 2019a; Vasco Leal et al., 2017).

#### 4.4. Biodiésel a partir del aceite de la semilla *Ricinus communis*

Debido a este alto porcentaje del aceite *Ricinus communis*, su disponibilidad y que no pertenece como cultivo alimenticio se usó la semilla de *Ricinus communis* en este proyecto. Cabe aclarar que también se pueden emplear materias primas de primera generación (*soja*,

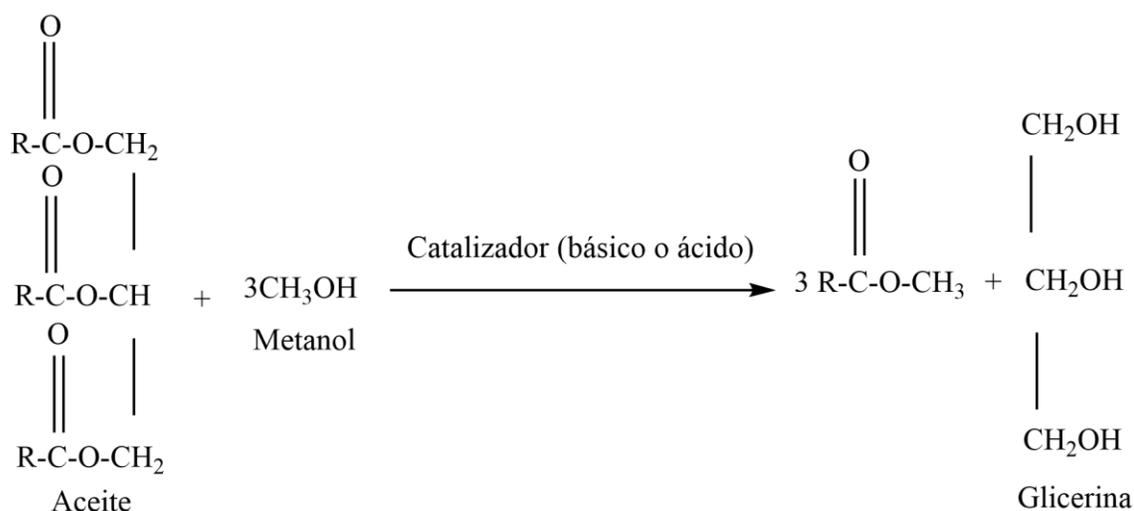
palma, canola, girasol, cártamo, coco y cacahuate) y no alimenticios también conocidos como segunda generación, (*Jatropha curcas l.* y *Camelina sativa*) para la generación de biodiésel.

El método más utilizado para la producción comercial de biodiésel a partir de aceites/grasas vegetales, es mediante procesos de transesterificación convencional o *in situ* (Romero Salvador, 2010). Para llevar a cabo la transesterificación es necesario el aceite vegetal ya que es la fuente de triglicéridos, los cuales contienen los Ácidos Grasos Libres, también conocidos como (AGL) (Mateos G.G et al., 1996), los tipos de triglicéridos que conforman el aceite depende de su composición, en el caso del aceite de *Ricinus communis* corresponden la mayoría a los triglicéridos de ácido ricinoléico, es el más abundante ( $\pm 89\%$ ), le siguen el Oléico ( $\pm 3.50\%$ ), Linoleico ( $\pm 2.70\%$ ), Estearico ( $\pm 0.90\%$ ), Palmítico ( $\pm 0.80\%$ ) y Linoleico ( $\pm 0.50\%$ ) (Meneghetti et al., 2007). En la **Ilustración 1**, se observan las estructuras del aceite de *Ricinus communis* 1(A) y del ácido graso ricinoléico 1(B).



**Ilustración 1.** A) Representación de la estructura del aceite de *Ricinus communis* y B) representación del triglicérido de ácido ricinoléico.

En esta reacción de transesterificación (**Ilustración 2**) las moléculas de triglicéridos (aceite) interactúan con alcoholes de bajo peso molecular (metanol o etanol) con la ayuda de un catalizador básico o ácido para la formación de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos y glicerina (IMP, 2017; Koberg & Gedanken, 2012; Pérez et al., 2014).



**Ilustración 2.** Reacción de Transesterificación

#### 4.5. Procesos para la obtención del biodiesel

La obtención del biodiésel puede ser llevado a cabo *vía* transesterificación convencional o transesterificación directa (*in situ*) de los aceites de las semillas (Martínez et al., 2019a; Pérez et al., 2016). La transesterificación convencional consiste en dos pasos: primero la extracción de aceite y luego la transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores ácidos o básicos (Achten et al., 2007; Joshi et al., 2016). Es importante mencionar que los catalizadores funcionan como pieza clave en la reacción de transesterificación ya que agiliza el proceso de conversión de aceite y alcohol a biodiésel y glicerina. Pueden emplearse catalizadores básicos y ácidos tanto homogéneos como heterogéneos. Por ejemplo, los catalizadores ácidos homogéneos ( $HCl$  o  $H_2SO_4$ ) tienen la posibilidad de transesterificar los ácidos grasos libres (AGL), lo cual es bastante útil con aceites con alto material grasos ácidos; pueden producir ésteres de cadena larga o ramificada, con desventajas que las reacciones de transesterificación son más lentas, requieren alta temperatura y grandes cantidades de catalizador. Por otro lado, los catalizadores básicos homogéneos ( $KOH$  o  $NaOH$ ) proveen un tiempo de reacción más corto, se puede operar a bajas temperaturas y en pocas cantidades de catalizador, en relación con los catalizadores ácidos; a su vez, es menos corrosiva que los ácidos. El mayor inconveniente de los catalizadores básicos es que pueden llegar a saponificarse y neutralizarse (Cuevas García, 2009; Pérez et al., 2014; Romero Salvador, 2010).

El método por transesterificación convencional requiere una gran cantidad de disolvente para la extracción de aceite, mayor energía para su ejecución, largos períodos de tiempo. Mientras en la transesterificación directa el proceso de extracción de aceite y la conversión a metil ésteres, se realiza en un solo paso, ahorrando la etapa de extracción del aceite de la semilla.

Lo cual es ventajoso porque permite un menor consumo de energía, agiliza el proceso y se emplea menor cantidad de disolventes. (Pérez et al., 2014). Asimismo, se ha reportado el uso de catalizadores heterogéneos como óxidos de metales alcalinotérreos (BaO, MgO, CaO y SrO), cerámicas a base de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> y Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), óxidos de metales de transición (ZnO, PbOx, ZrO<sub>2</sub>, etc.), zirconatos de sodio (Kawashima et al., 2009; Martínez et al., 2018, 2019; Negm et al., 2017; Nisar et al., 2017).

Una alternativa al método convencional es la transesterificación directa (*in situ*) de las semillas. La extracción de aceite y la reacción de transesterificación tienen lugar simultáneamente en un solo recipiente. El proceso de un solo paso es más económico y eficiente que el método convencional. Pocos estudios han demostrado que la producción del biodiésel se logra a partir de la transesterificación *in situ* de varias semillas oleaginosas utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos (Amalia Kartika et al., 2013; Liu et al., 2017; Shuit et al., 2010).

Para la extracción de los triglicéridos de las semillas oleaginosas por ambas vías de transesterificación (convencional o *in situ*) se utilizan como disolventes, a los compuestos orgánicos volátiles (COVs), como el diclorometano, metanol, hexano, 1,2-dicloroetano, etc., sin embargo, utilizar disolventes orgánicos generan un impacto al medio ambiente y un riesgo a la salud, por lo que es necesario buscar disolventes alternativos que no sean dañinos para el medio ambiente y/o seres vivos. Por ejemplo, al estar expuesto a los COVs se puede llegar a padecer daño sobre el sistema nervioso central, irritación de ojos, nariz y garganta, leucemia, daños al sistema reproductor y daños al sistema endocrino. En tema ambiental dan lugar a la formación de ozono ambiental. (Romano Mozo et al., 2011)

Basado en los principios de la química verde, uno de sus doce principios está enfocado en “disolventes y productos auxiliares más seguros”. Estos disolventes son conocidos como disolventes alternativos o disolventes verdes, por su baja toxicidad, son fáciles de reciclar, son inertes y no contaminan el producto (Kerton M. et al., 2013). Actualmente hay evidencia de la sustitución de los disolventes convencionales por los disolventes verdes, como en las industrias dedicadas a la pintura, medicinas y pegamentos; y, por ejemplo, se ha reportado que disolventes alternativos como los terpenos, han sido empleados para la extracción de aceite vegetales. El *d*-limoneno, que es un disolvente utilizado en este estudio, es un subproducto importante en la industria de los cítricos (Mira et al., 1999; Njoroge S.M et al., 2005). Este terpeno es el componente principal de los aceites esenciales extraídos de las cáscaras de cítricos. Se ha reportado que el *d*-limoneno, ha sido empleado para extraer aceites vegetales, como el aceite de oliva (Virot et al., 2008), de microalgas (Tanzi et al., 2012) y de salvado de arroz (Kerton M. et al., 2013) como una alternativa al disolvente hexano. Los aceites esenciales como el aceite de limón, naranja, mandarina, etc., son una mezcla de sustancias terpénicas que principalmente contienen *d*-limoneno. Estos aceites esenciales presentan una baja toxicidad, baja volatilidad, no son corrosivos, ni cancerígenos (Flores

Gutiérrez, 2010). En la actualidad, no hay investigaciones en las cuales se utilicen los aceites esenciales y terpenos puros como el *d*-limoneno y los pinenos como disolventes verdes para la obtención de combustibles tipo biodiésel, por lo cual, en esta investigación se propone la implementación de una ruta verde empleando los aceites esenciales extraídos de su cáscara y el *d*-limoneno como disolventes verdes en el proceso de transesterificación *in situ* de aceites no comestibles de la semilla *Ricinus communis*, en presencia de catalizadores homogéneos (NaOH y HCl). Se espera que esta ruta verde de bajo costo tenga un impacto ambiental mínimo debido a la simplificación de la producción en condiciones de reacción moderadas.

## 5. HIPÓTESIS

- Las reacciones de transesterificación *in situ* de aceites vegetales, en específico el aceite *Ricinus communis* L. en presencia de los disolventes verdes como el terpeno *d*-limoneno, y aceites esenciales de naranja y limón, usando catalizadores homogéneos básicos, son rutas accesibles para la química sostenible teniendo como resultado la obtención de biocombustibles tipo biodiésel.
- El aceite de *Ricinus communis* L, será importante materia prima renovable para su transesterificación y obtención de los biocombustibles, ya que es una semilla que no tiene valor alimenticio.
- Los biocombustibles tipo biodiésel (mezcla de ácidos grasos y terpenos) se encontrarán dentro de los parámetros que dictan las normas EN 14214/07 y ASTM 6751-08.
- Se espera que el cálculo de los parámetros involucrados en el análisis de ciclo de vida de la comparación de la producción de combustibles tipo biodiésel empleando una ruta de síntesis verde por transesterificación directa de la semilla del aceite *Ricinus communis* en presencia de disolventes verdes sea menos dañino para el ambiente que la producción del combustible tipo biodiésel por el método convencional.

## 6. OBJETIVOS

### 6.1 Objetivo general

Implementar una ruta verde en función al método alternativo para la síntesis de biocombustibles empleando los aceites esenciales y el terpeno *d*-limoneno como disolventes verdes, en el proceso de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla oleaginosa no comestible de *Ricinus communis*, en presencia de catalizadores homogéneos (NaOH y HCl). Asimismo, estimar y evaluar el impacto ambiental para la producción de combustible tipo biodiésel, empleando el método propuesto en esta investigación.

### 6.2 Objetivos específicos

- Extraer el aceite de la semilla *Ricinus communis* usando disolventes verdes: aceites esenciales (limón y naranja), el terpeno puro del *d*-limoneno; y disolventes orgánicos volátiles (metanol, hexano, diclorometano).
- Obtener biocombustibles vía transesterificación convencional por catálisis homogénea ácida y básica, a partir del aceite *Ricinus communis* extraído.
- Obtener biocombustibles tipo biodiésel vía transesterificación directa (*in situ*) por catálisis homogénea ácida y básica, a partir del aceite *Ricinus communis* en presencia de disolventes verdes y disolventes orgánicos volátiles.
- Comparar el uso de disolventes verdes con aquellos disolventes convencionales en la síntesis de biocombustibles.
- Realizar análisis fisicoquímicos de los biocombustibles obtenidos de acuerdo con las normas: europea EN 14214/07, Americana ASTM 6751-08
- Evaluar el impacto ambiental en la producción de combustible tipo biodiésel, empleando Análisis de ciclo de vida.

## 7. METODOLOGÍA

Para la ejecución de este proyecto se contempló usar los siguientes reactivos (**Tabla 1**):

### 7.1 Reactivos

**Tabla 1.** Reactivos y proveedores

#	REACTIVOS	PROVEEDOR
1	Semilla <i>Ricinus communis</i>	Terrenos baldíos aledaños a la ENES Morelia
2	Metanol 99.8%	Helsam
3	<i>n</i> -hexano 98.5%	Meyer
4	NaOH 97%	Meyer
5	HCl (pureza 38%)	Helsam
6	Aceite esencial de la cáscara de limón	Varfra
7	Aceite esencial de la cáscara de naranja	Varfra
8	Aceite esencial de la cáscara de mandarina	Varfra
9	<i>d</i> -limoneno 98%	Sigma-Aldrich
10	Fenolftaleína	Sigma-Aldrich
11	Agua destilada	Laboratorio de química de la ENES unidad Morelia
12	Cloroformo deuterado	Sigma-Aldrich
13	Hidróxido de sodio (pureza 97%)	Helsam
14	Reactivo Hanus	Aldrich
15	Yoduro de potasio (pureza 99%)	Meyer
16	Tiosulfato de sodio (pureza 99.5%)	Helsam
17	Almidón	-
18	Yodato de potasio	Aldrich

### 7.2 Técnicas de caracterización

La obtención de biocombustibles tipo biodiésel en esta investigación será caracterizada por las siguientes técnicas:

#### 7.2.1 Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Es una herramienta que sirve para la determinación estructural, dicha herramienta reside en la interacción magnética de un núcleo atómico con un campo magnético externo, lo que genera diferentes niveles energéticos, los cuales pueden ser detectados, amplificados y registrados en señales de resonancia. Los espectros fueron registrados a 298 K empleando un

espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz, a 400 MHz, tomando 100 mg de muestra, y se disolvieron en 30 mg de cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ). Los desplazamientos químicos fueron reportados en partes por millón (ppm) y se tomó como referencia interna el tetrametil silano (TMS).

### **7.2.2 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Estudia la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. La cual consiste en la absorción de la radiación infrarroja en una determinada longitud de onda en la molécula, la cual se encuentra vibrando en su estado base a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, obteniendo un cambio en la intensidad de la vibración. El equipo empleado fue el FT-IR Nicolet Modelo 6700 con punta de diamante como agente dispersante. Las muestras se determinaron en porcentaje de transmitancia, a través de 100 barridos por espectro con una resolución espectral de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

### **7.2.3 Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (GC-MS (EI))**

Es una técnica analítica dedicada a la separación, identificación y cuantificación de mezclas de sustancias volátiles y semivolátiles. Una vez separados los componentes, se produce un espectro de masas único para el componente. Esta técnica puede identificar componentes desconocidos, cuantificar los conocidos y obtener información estructural.

Las muestras fueron disueltas en diclorometano grado HPLC y fueron aforadas en viales de 2ml. Los cromatogramas GC-MS fueron obtenidos empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-210/MS-QP2010 (Versión 2.5, software Shimadzu GCMS solution Kyoto, Japan) y equipado con un auto inyector AOC.20i. Las determinaciones se realizaron utilizando una temperatura de inyección de  $335^\circ\text{C}$ , una relación de separación de 1:5 y un volumen de inyección de  $1 \mu\text{l}$ . Se empleó una columna capilar [de  $30\text{m} \times 0.32 \text{ mmID}$  Rtx-5MS (RESTEK)], con un flujo de  $1.22 \text{ ml/min}$  y una presión de helio a  $68 \text{ kPa}$ , usando el gas helio como transportador para la separación de los productos. La temperatura inicial de la columna fue de  $45^\circ\text{C}$  y se mantuvo constante por 3 minutos, después se calentó a una velocidad de  $10^\circ\text{C/min}$  a  $150^\circ\text{C}$  hasta mantenerse constante por 14 minutos. La interface y la fuente de iones se mantuvieron a  $340$  y  $220^\circ\text{C}$ , respectivamente. Los cromatogramas fueron obtenidos por impacto electrónico (IE) a  $70\text{eV}$  con un rango de masas de  $40\text{-}600 (m/z)$  a una velocidad de  $0.1 \text{ scan/s}$ .

#### 7.2.4 Ionización por electrospray (ESI-MS)

Técnica utilizada para determinar la composición de sustancias, cuyo principio radica en generar repulsiones de cargas eléctricas mediante un analito ionizado junto con un disolvente volátil, los cuales al interactuar crean un aerosol compuesto de iones.

Los espectros de las muestras analizadas mediante la técnica de ionización por electrospray acoplado a la espectrometría de masas, se obtuvieron en modo de iones positivo y negativos, utilizando un instrumento microOTOF-Q II (Bruker Daltonics, Bremenm Alemania). Las muestras fueron inyectadas directamente en el espectrómetro. Los triglicéridos (TAG) y los pocos relacionados con FAME se encontraron en modo de iones positivos (ESI (+)-MS). El potencial capilar fue de 2.7 kV, la temperatura del gas fue de 180 °C y el caudal de gas de secado de 4 L/min. Se obtuvieron cromatogramas de iones totales de m/z 50 a 3000. Los datos MS se procesaron utilizando el software Compass TM (Bruker Daltonics).

#### 7.2.5 Análisis fisicoquímicos

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de la materia prima y de los biocombustibles:

##### 7.2.5.1 Solubilidad del aceite de *Ricinus communis*

Para ello se hicieron 30 pruebas, cada prueba constó de verter 1 ml de aceite de *Ricinus communis* en un vaso precipitado, junto con un disolvente (*d*-limoneno, aceite de limón, aceite de naranja, metanol y hexano) a una cantidad de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3 ml, agregándole agitación magnética por 3 minutos a temperatura ambiente. Estas pruebas se llevaron a cabo con la finalidad de saber con cuantos ml de disolvente el aceite de *Ricinus communis* puede ser soluble.

##### 7.2.5.2. Densidad ( $\rho$ )

Se empleó un picnómetro con capacidad de 10 ml modelo DWK Life Sciences 15123R-10, con termómetro de mercurio (14 – 38 °C). Se llenó el picnómetro con el líquido de densidad no conocida (aceite *Ricinus communis*, biodiésel, aceites esenciales), se tapó el picnómetro con su tapón capilar esmerilado. Se pesó el picnómetro lleno del líquido. Se empleó la **Ecuación 1** para el cálculo de la densidad.

$$Densidad = \frac{Masa\ total\ (picnómetro + muestra) - Masa\ picnómetro}{Volumen\ del\ picnómetro}$$

**Ecuación 1.** Cálculo de la densidad empleando picnómetro.

### 7.2.5.3. Viscosidad ( $\mu$ )

La materia prima y los productos de las reacciones de transesterificación del aceite *Ricinus communis* se le determinó su viscosidad, empleando un viscosímetro de Brookfield modelo FV2T, con un kit de viscosidad acoplado. Las viscosidades se determinaron a 40 ° C, de acuerdo con las normas EN14214 y ASTM D6751. También, algunas muestras fueron caracterizadas por el método de Ostwald (muestras bajas en viscosidad), el cual consistió en medir el tiempo en que un fluido tarda en recorrer una distancia determinada, la cual esta señalada en el instrumento, señalando la temperatura de la materia que se desee conocer su viscosidad, **Ecuación 2**. Se determinaron las viscosidades con una muestra de 10 mm a una temperatura de 40°C, como indican las normas europeas EN 14214/07 y americana ASTM 6751-08.

$$\text{Viscosidad} = \frac{\text{Viscosidad del agua} \times \text{densidad del fluido} \times \text{tiempo del fluido}}{\text{densidad del agua} \times \text{tiempo del agua}}$$

**Ecuación 2.** Cálculo de la viscosidad empleando el método Ostwald.

### 7.2.5.4 Porcentaje de acidez por el método de titulación

Para llevar a cabo la determinación del índice de acidez fue necesario realizar una titulación. Previamente a la titulación se preparó el indicador, en este caso se realizó con fenolftaleína al 1% y etanol al 95%. La fenolftaleína actuó como indicador según la acidez de la muestra (Si es ácida la interacción de la muestra con la fenolftaleína es incolora mientras la interacción con una muestra básica esta vira a color rosa).

Para este experimento se aforó a un volumen de 50 ml de solución al 1% de fenolftaleína. Después se preparó el disolvente, en este caso se tomó el etanol neutralizado, en una solución de 100 mL con una proporción de volumen 1:1 de eterdietílico y etanol del 95°. Una vez obtenido el disolvente, a este se le agregó 5 gotas de fenolftaleína al 1%. Para la titulación se utilizó el KOH a 0.1 N, el cual se vertió gota a gota hasta que la muestra de biodiésel con el disolvente neutralizado viró a rosado.

### 7.2.5.5 Índice de yodo

Es la medida de la insaturación de las grasas y aceites y se expresa en términos del número de centigramos de yodo por gramo de muestra (por ciento de yodo absorbible). Se determinó siguiendo la Norma Oficial Mexicana NOM-F-408-1981 empleando el método de Hanus.

Cada muestra valorada se realizó por triplicado.

En un matraz se pesó 30 mg de la muestra (aceite o biodiésel) y se disolvió en 1 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). El matraz fue cubierto con papel aluminio. Enseguida se adicionó 1.5 mL del reactivo Hanus (solución del bromuro de yodo (Ibr) en ácido acético,  $\text{pH} = 2.4$ ), dejándose en agitación durante 90 minutos. Posteriormente, se agregó al matraz 1.5 mL de una solución de KI al 15 % m/v y 1 ml de agua destilada previamente hervida. La reacción permaneció en agitación durante 20 minutos. Finalmente, se agregó con una bureta una solución estandarizada de tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  al 0.1 N y se inició la titulación: Se tituló hasta que el color rojo de la disolución cambió a un amarillo pálido, y posteriormente se agregaron dos gotas de la solución indicadora de almidón (1 % m/v), dando un cambio de color azul intenso. Se continuó adicionando la solución estandarizada hasta que la solución se volvió incolora. Se tomó el registro del volumen total de la solución  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado.

El índice de yodo fue calculado mediante la siguiente **Ecuación 3**:

$$I = \frac{((V_t - V_m) \times N \times 12.69)}{m}$$

**Ecuación 3.** Cálculo del índice de yodo.

Donde:

I Índice de yodo

$V_t$  Volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado en la titulación del blanco, en  $\text{cm}^3$

$V_m$  Volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado en la titulación de la muestra, en  $\text{cm}^3$

m Masa de la muestra, en gramos

N Normalidad de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

La normalidad N, fue obtenida empleando la **Ecuación 4**.

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

**Ecuación 4.** Cálculo de la normalidad.

Donde:

$g_1$  Gramos de  $\text{KIO}_3$

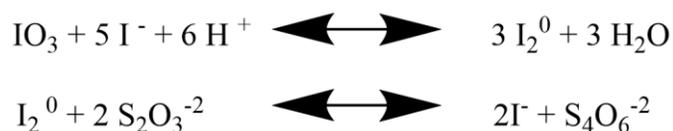
$V_2$  Volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado en la titulación,  $\text{cm}^3$

- Preparación de la solución estandarizada  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.1N):

Previamente se secó 3g o 4 g de  $\text{KIO}_3$  a  $180^\circ \text{C}$  durante una hora. Después se pesó 0.14 a 0.15 g de  $\text{KIO}_3$  y se disolvió en 25 ml de agua destilada, 15 ml de KI (15 % m/v) y 1 ml de HCl (6 M). Con una bureta de 50 ml se adiciona la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  al 0.1 N.

Al adicionar el  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en la solución preparada, se observó un cambio de color rojo a un amarillo pálido. Una vez que ocurrió el cambio de coloración se agregaron dos gotas de solución de almidón lo cual va a provocar un cambio de color azul intenso. Se continuó adicionando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta que la disolución se mostró incolora. Se tomó el registro del volumen total de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado y se realizaron los cálculos para determinar la concentración.

La concentración de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  se determinó empleando al  $\text{KIO}_3$  como patrón primario, como se muestra en las **Ecuaciones 5 y 6**.



**Ecuación 5.** Concentración de tiosulfato de sodio.

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

**Ecuación 6.** Ley de la equivalencia.

Donde:

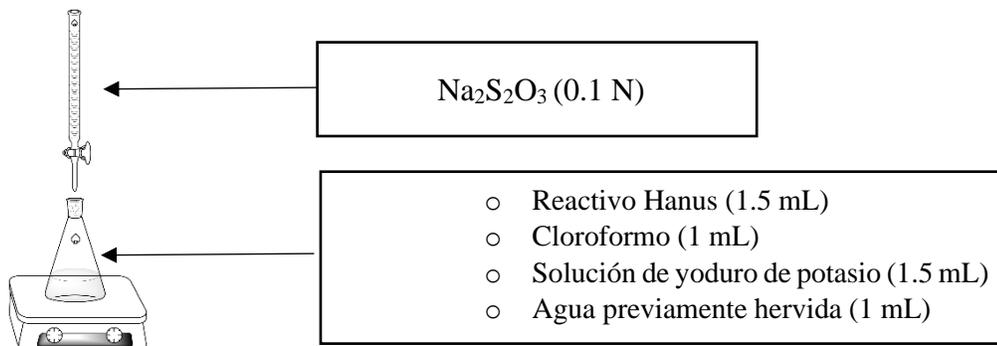
$N_1$ = Normalidad de  $\text{KIO}_3$  [Equivalentes/litro]

$V_1$ = Volumen de disolución de  $\text{KIO}_3$  (mL)

$N_2$ = Normalidad de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [Equivalentes/litro]

$V_2$ = Volumen adicionado de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (mL)

Para la preparación de la titulación en blanco se necesitó un matraz al cual se le adicionaron 1.5 ml de reactivo Hanus, 1 ml de cloroformo, 1.5 ml de una solución de yoduro de potasio y 1ml de agua destilada previamente hervida. Después se procedió con la titulación empleando el procedimiento antes descrito (titulando con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  estandarizado al 1N) (Ilustración 3). La valoración del blanco se realizó tres veces.



**Ilustración 3.** Esquema del montaje para la evaluación del índice de yodo del aceite de *Ricinus communis*, 37iodiesel y un blanco.

### 7.3. Recolección de la semilla *Ricinus communis*, RC

Para la obtención de la semilla se realizó una exploración por las zonas verdes del campus (ENES-Morelia) para localizar la semilla de RC. Al detectar la presencia de esta semilla se procedió a recolectarla cortando las semillas de la planta con unas tijeras. Al tener todas las semillas requeridas, éstas se pusieron a secar al sol para que las semillas pudieran salir de la coraza que las protegía, esto debido a que la semilla de RC tiene la particularidad de dispersar sus semillas por un mecanismo llamado explosión por deshidratación.

### 7.4. Extracción del aceite de la cáscara de RC

La cáscara de RC fue removida con la ayuda de una navaja, posteriormente la cáscara fue triturada con el mortero y fue filtrada con un tamizador con un diámetro de  $0.2\mu\text{m}$ , una vez filtrada la cáscara de la semilla esta se secó en un horno a  $80^\circ\text{C}$  por dos horas con la finalidad de remover la humedad. Ya seca la semilla se extrajo el aceite de la cáscara por el método de extracción simple y soxhlet (explicado en el apartado 7.4.1 y 7.4.2 de la metodología de esta tesis). El rendimiento de la extracción del aceite se calculó por gravimetría (**Ecuación 7**).

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Masa del aceite}}{\text{Masa de la cascara de la semilla de Ricinus communis}} \times 100$$

**Ecuación 7.** Cálculo de rendimiento por gravimetría

### ***Extracción del aceite por el método de extracción simple***

El método de extracción simple contempla el uso de disolventes orgánicos volátiles y disolventes verdes. En esta investigación se empleó el hexano, diclorometano y metanol como disolventes orgánicos volátiles y *d*-limoneno, aceite de naranja y limón (ambos extraídos de su cáscara) como disolventes verdes. Para efectuar este método se utilizó 10 g de cáscara de la semilla de RC en un matraz bola, al cual se le adicionó 50 ml de disolvente (MeOH, n-hexano, *d*-limoneno, aceite de naranja y limón) y un agitador magnético. La mezcla se mantuvo a reflujo durante un tiempo de 12 horas. Al finalizar el tiempo el producto fue filtrado mediante un papel filtro de 2.5 de micrómetros para la remoción de sólidos presentes y después se evaporó el disolvente con ayuda del equipo rotaevaporador. El rendimiento del aceite fue calculado por gravimetría (**Ecuación 8**).

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Masa del aceite}}{\text{Masa de la cascara de la semilla de Ricinus communis}} \times 100 \%$$

**Ecuación 8.** Cálculo de rendimiento por gravimetría

### ***Extracción del aceite por el método soxhlet***

A la semilla de *Ricinus communis* se le retiró la cáscara, se trituró y se secó en un horno a una temperatura de 80 °C. Posteriormente se pesaron 50 g de la semilla tratada y fue colocada en un cartucho de papel filtro, para ser colocada en el interior del equipo soxhlet, después en el matraz bola que se coloca en la parte inferior del equipo soxhlet se colocaron 280 ml de disolvente (metanol o hexano) y un agitador a 500 rpm, dicho matraz estuvo en contacto en un baño de silicón, manteniendo el sistema a reflujo, como se aprecia en la ilustración 4. Para la refrigeración del equipo se utilizó agua. La extracción se llevó a cabo en un tiempo de 24 horas.



**Ilustración 4** Extracción por método de Soxhlet

Al término de la extracción, el aceite y el disolvente estaban de manera homogénea dentro del matraz bola para la separación del disolvente del aceite, este conjunto fue sometido a una rotaevaporación. El rendimiento de la extracción fue calculado por el método de gravimetría, **Ecuación 8.**

## **7.5. Extracción del aceite de la semilla de RC**

Para la extracción del aceite de la semilla de RC, se llevó un pretratamiento el cual consistió en la remoción de la cáscara, después se secó la semilla en un horno a 80°C por dos horas y posteriormente fue molida con el mortero. Una vez pretratada la semilla de RC se extrajo el aceite de la semilla por el método de extracción simple y soxhlet (explicado en el apartado 7.4.1 y 7.4.2).

## **7.6. Transesterificación de la semilla y aceite de *Ricinus communis* para la obtención de biocombustible tipo biodiésel**

La transesterificación se realizó por dos rutas de reacción: a) Transesterificación convencional y b) transesterificación directa (*In situ*), los disolventes empleados fueron disolventes convencionales: diclorometano, hexano, y metanol y disolventes verdes: *d*-limoneno, aceite de limón y aceite de naranja. Los catalizadores empleados para ambos tipos de reacciones de transesterificación fueron el (HCl/MeOH), homogéneo ácido y (NaOH/MeOH), homogéneo básico, respectivamente, y se describe a continuación:

### **7.6.1. Transesterificación convencional del aceite RC**

Se depositaron 20 g de aceite (aceite previamente extraído por método soxhlet) de *Ricinus communis* en un matraz de 100 ml bola, el cual fue transesterificado mediante dos catalizadores uno ácido (HCl/MeOH) y uno básico (NaOH/MeOH) a diferentes concentraciones (3, 5, 6, 8 % *w*t) a 60°C con tiempos de reacción de 5 minutos, 1 hora, 3 horas, 8 horas, 12 horas, 18 horas y 24 horas. El producto fue centrifugado separando en dos fases la glicerina (fase acuosa) del biodiésel (fase orgánica). El rendimiento de transesterificación se obtuvo por el método de gravimetría. Posteriormente se caracterizaron las muestras por RMN-<sup>1</sup>H, FT-IR, cromatografía de gases acoplado a masas por impacto electrónico (GC-MS (EI)), ionización por electrospray (ESI-MS) y se les efectuaron análisis fisicoquímicos.

Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):  $\delta$  5.39-5.30 (m, CH=CH);  $\delta$  03.66(s, CH<sub>3</sub>-O);  $\delta$  3.62 (m, CH-OH);  $\delta$  2.75 (t, =CH-CH<sub>2</sub>=CH);  $\delta$  2.30 (t, CO-CH<sub>2</sub>);  $\delta$  2.21, 1.46 (t,

m, CH<sub>2</sub>-CH-OH);  $\delta$  2.07- 2.02 (m, =CH-CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.63-1.58, 1.31-1.26 (m, m, -CH<sub>2</sub>) y  $\delta$  0.80 (m, -CH<sub>3</sub>).

#### *Ricinus communis* FAME's.

- FT-IR:  $\nu$  3400 cm<sup>-1</sup> (C-OH, tensión), 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H tensión simétrica), 2854 cm<sup>-1</sup> (C-H tensión asimétrica), 1742 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1364 y 1372 cm<sup>-1</sup> (CC(=O)-O deformación), 1019 y 1078 cm<sup>-1</sup> (O-C-C deformación).
- ESI(+)-MS. Iones [FAME + Na]<sup>+</sup>: Éster metílico del ácido linoleico ( $m/z$  = 317, C18:2, 2.30 %), Éster metílico del ácido oleico ( $m/z$  = 319, C18:1, 1.60 %), Éster metílico del ácido esteárico ( $m/z$  = 321, C18:0, 1.40 %), Éster metílico del ácido eicosanoico ( $m/z$  = 349, C20:0, 0.90 %), Éster metílico del ácido ricinoleico ( $m/z$  = 335, C18:1-OH, 93.50 %) y Éster metílico del ácido dihidroxiestearico ( $m/z$  = 353, C18:0-(OH)<sub>2</sub>, 0.30 %).

#### **7.6.2. Transesterificación directa (*in situ*) homogénea de la semilla de *Ricinus communis* para la obtención de biocombustible tipo biodiésel**

Se colocaron 10 g de semilla de *Ricinus communis* en un matraz bola de 100 ml, por cada disolvente (*d*-limoneno, aceite de limón, aceite de naranja y metanol) con diferentes relaciones de semilla/disolvente: 1:2.5, 1:2, 1:1 y 1:0.5, al cual posteriormente se le adicionó el catalizador. Se utilizaron dos tipos de catalizador, como catalizador básico se empleó el [NaOH/MeOH] a diferentes porcentajes masa (3,5,6 y 8%) y como catalizador ácido se implantó el [HCl/MeOH] también a diferentes porcentajes masa (5 y 10%). Una vez listo, el matraz bola con la semilla, el disolvente y el catalizador, se colocó el matraz en un baño de silicón a 65°C, con agitación magnética de 185 rpm y se le adicionó un tubo condensador con agua para su refrigeración, llevando este proceso durante diferentes tiempos: 5 minutos, 1 hora, 3 horas, 8 horas, 12 horas, 18 horas y 24 horas. Al finalizar el tiempo se dejó reposar el producto. El producto fue centrifugado, la fase líquida se purificó con agua acidulada al 10% en peso (HCl/H<sub>2</sub>O) y la fase sólida fue almacenada. Al purificar la fase líquida se separó la glicerina (fase acuosa) del biodiésel (fase orgánica). Una vez purificada la fase líquida se caracterizó por RMN-<sup>1</sup>H, FT-IR, GS-MS y por análisis fisicoquímicos. Los rendimientos de conversión del aceite a biocombustible en los diferentes tiempos fueron determinados por gravimetría.

Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 5.39-5.30 (m, CH=CH); δ 03.66(s, CH<sub>3</sub>-O); δ 3.62 (m, CH-OH); δ 2.75 (t, =CH-CH<sub>2</sub>=CH); δ 2.30 (t, CO-CH<sub>2</sub>); δ 2.21, 1.46 (t, m, CH<sub>2</sub>-CH-OH); δ 2.07- 2.02 (m, =CH-CH<sub>2</sub>); δ 1.63-1.58, 1.31-1.26 (m, m, -CH<sub>2</sub>), δ 0.80 (m, -CH<sub>3</sub>) y δ 1.72 (m, -CH<sub>3</sub>)

FT-IR: ν 3400 cm<sup>-1</sup> (C-OH, tensión), 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H tensión simétrica), 2854 cm<sup>-1</sup> (C-H tensión asimétrica), 1742 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1364 y 1372 cm<sup>-1</sup> (CC(=O)-O deformación), 1019, 1078 cm<sup>-1</sup> (O-C-C deformación), 3083 cm<sup>-1</sup> (=C-H), 2918 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1644 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1450 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>) y 1377 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>).

### 7.7. Cálculo de la conversión del aceite RC a FAME's por la técnica de RMN-<sup>1</sup>H

El cálculo de la conversión del aceite de RC a FAME'S se determinaron mediante los espectros RMN-<sup>1</sup>H de cada reacción. Obteniendo las integrales bajo la curva de los espectros referentes al protón del aceite y del protón del éster graso, dichos valores se tomaron para la aplicación de la **Ecuación 9**:

$$Rendimiento\ RMN - ^1H\ (\%) = \int \frac{VH_2}{VH_1 + VH_2} \times 100\ \%$$

VH<sub>1</sub>: Valor de la integral de un sólo protón del aceite

VH<sub>2</sub>: Valor de un sólo protón del éster graso

**Ecuación 9.** Calculó del rendimiento empleando RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>.

### 7.8. Normas EN 14214/07 y ASTM 6751-08

Los parámetros que se tomaron en cuenta para la evaluación del biocombustible tipo biodiésel fueron los que se especifican en las normas europea y americana: EN 14214/07 y ASTM 6751-08, con los siguientes intervalos de aceptación para las diferentes categorías (**Tabla 2**).

**Tabla 2** Parámetros de las normas Europea (EN 14214/07) y Americana (ASTM 6751-08)

Característica	Unidades	Europea EN 14214/07	Americana ASTM 6751-08
Densidad 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.860-0.900	-
Viscosidad a 40°C	cSt	3.5-5.0	1.9-6.0

<b>Índice de yodo</b>	máx	120	-
<b>Índice de acidez</b>	Mg KOH/g, máx.	0.5	0.5

## 7.9. Análisis de ciclo de vida para la obtención de biocombustibles

Para el análisis de ciclo de vida se empleó el programa SimaPro® y los límites del sistema fueron desde la extracción de los materiales hasta la fabricación del combustible. El estudio se dividió en las siguientes etapas:

- Biodiésel por transesterificación convencional (Hexano como disolvente)
- Combustible tipo biodiésel por transesterificación directa (*d*-limoneno como disolvente)

Los datos que fueron considerados en cada una de las etapas se obtuvieron de la base de datos ELCD, Agri-footprint – mass allocation, Ecoinvent 3 – allocation at point of substitution-system, EU & DK input output database, Industry data 2.0, Swiss input output database y Methods de la plataforma SimaPro®.

### **Etapas consideradas para el análisis de ciclo de vida.**

El estudio compara los impactos ambientales potenciales asociados a cada uno de los combustibles, dichos impactos están asociados desde la extracción de los materiales de la naturaleza hasta la fabricación, omitiendo la etapa de uso, desecho y manejo.

#### ➤ **Asignación**

En este estudio se tomó el enfoque de asignación física. Este enfoque solamente se centra en el ciclo de vida del objeto a analizar, en este caso el de cada tipo de combustible (biodiésel convencional y combustible tipo biodiésel).

#### ➤ **Categorías de impacto**

Se estimó la contribución potencial que otorga cada combustible con la categoría de impacto CML-IA baseline V3.05 / World, 1995.

### **Unidad funcional**

La producción de biodiésel empleando 10 gramos de semilla de *Ricinus communis*.

## 8. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 8.1. Extracción y caracterización del aceite a partir de la semilla y cáscara de *Ricinus communis*

La semilla de *Ricinus communis* (RC) es ideal para la producción de biodiésel porque es una semilla con alta disponibilidad y que ni su fruto ni la planta misma es comestible, por lo que la hace una gran candidata para la generación de biocombustible.

Para el presente trabajo, se recolectó la semilla de *Ricinus communis* de la maleza que rodea las instalaciones de la Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia (ENES) a un costado de la cancha, y en los alrededores de la antigua carretera a Pátzcuaro (**Ilustración 5**).



**Ilustración 5** Área de extracción de semilla en la ENES campus Morelia

En la **Ilustración 6** se muestran las diferentes etapas que se llevan a cabo en la semilla para su aprovechamiento en la producción de biodiésel. En la primera (1) etapa es como se encuentra la semilla en la naturaleza, en la segunda (2) etapa es al secarse, la tercera (3) al romper el armazón y la cuarta (4) cuando se le retira la cáscara para su aprovechamiento.



**Ilustración 6** Tratamiento de las semillas (Natural (1), Secado (2), Separación (3) y descascarillar (4))

La extracción del aceite de la semilla de *Ricinus communis* se obtuvo de dos maneras: por el método soxhlet (**Ilustración 7A**), y por el método convencional de disolventes (**Ilustración 7B**), en ambas rutas se extrajo el aceite de su cáscara, cáscara + semilla y pura semilla, como se muestra en la **Tabla 3**. Es importante mencionar que la cáscara residual fue sometida a un proceso de extracción para conocer el contenido de aceite y optar en su uso, para la producción de los biocombustibles.

Por el método de extracción simple convencional para la extracción del aceite RC, se emplearon diferentes tipos de disolventes: a) disolventes orgánicos volátiles (hexano, diclorometano y metanol) y b) disolventes verdes (*d*-limoneno, aceite de naranja y aceite de limón) con la finalidad de calcular sus rendimientos de aceite extraído.

Para la extracción del aceite a partir de su semilla (sin cáscara), se usaron dos métodos: 1) El método por soxhlet, que consiste en evaporar el disolvente colocado en el matraz bola, para que este pase por el soxhlet y se condense, provocando que el disolvente esté en contacto con el cartucho que contiene la semilla de RC, este contacto entre disolvente y semilla extrae gradualmente el aceite de la semilla (**Ilustración 7A**). 2) El método simple de disolventes consiste en tener una mezcla compuesta de disolvente y semilla de RC adicionada en un matraz bola, el cual está unido a un condensador. El sistema de extracción por este método fue calentado a reflujo, lo cual permitió una constante interacción entre el disolvente y la semilla (**Ilustración 7B**).



**Ilustración 7.** 7A) Diseño del montaje de extracción por Soxhlet y 7B) Diseño del montaje de extracción convencional por el método simple

**Tabla 3.** Extracción del aceite de la semilla de *Ricinus communis*.

# extracción	Extracción del aceite RC <sup>b</sup>	Método de extracción	Disolvente	Temperatura <sup>c</sup> °C	Rendimiento <sup>d</sup> %
1 <sup>a</sup>	cáscara	Método soxhlet	Metanol	65	7.1
2 <sup>a</sup>	cáscara	Método simple	Metanol	65	6.0
3 <sup>a</sup>	cáscara	Método simple	Hexano	69	4.2
4 <sup>a</sup>	cáscara	Método simple	Diclorometano	40	5.1
5 <sup>a</sup>	cáscara	Método simple	<i>d</i> -Limoneno	60	6.3
6	Semilla con cáscara	Método simple	<i>d</i> -Limoneno	60	50.0
7	Semilla con cáscara	Método simple	Aceite de naranja	60	45.0
8	Semilla con cáscara	Método simple	Metanol	65	46.0
9	Semilla con cáscara	soxhlet	Metanol	65	48.0
10	Semilla	Método simple	<i>d</i> -Limoneno	60	55.0
11	Semilla	Método simple	Aceite de limón	60	51.0
12	Semilla	Método simple	Aceite de naranja	60	53.0
13	Semilla	Método simple	Metanol	65	52.0
14	Semilla	Método simple	Hexano	69	48.0
15	Semilla	soxhlet	Metanol	65	58.0
16	Semilla	soxhlet	hexano	69	52.0

<sup>a</sup> La cáscara de la semilla RC fue triturada empleando un mortero.

<sup>b</sup> La extracción del aceite de *Ricinus communis* se obtuvo de 3 diferentes maneras 1) Cáscara (*Extracciones 1 -5*), 2) Semilla con cáscara (*Extracciones 6-8*) y 3) Semilla (*Extracciones 9-15*).

<sup>c</sup> Las temperaturas de ebullición se obtuvieron de la Hoja de seguridad de los disolventes: Metanol, diclorometano y hexano.

<sup>d</sup> Por el método de gravimetría se obtuvieron los rendimientos donde se tomó en consideración el peso seco de la semilla y el peso del aceite obtenido.

En la **Tabla 3**. Se observa que, con la pura cáscara de la semilla de RC la extracción del aceite por el método simple de disolventes, empleando hexano, diclorometano y metanol, se tienen rendimientos de aceite extraído que van del 4.2% al 6% (*extracción 2 al 4*), y cuando se emplea el método de soxhlet en presencia del metanol se obtiene un 7.1 % de aceite (*extracción 1*). Estos rendimientos fueron calculados por el método de gravimetría. Se llevaron a cabo extracciones de aceite RC empleando como disolvente verde al *d*-limoneno, y se observó que es soluble en el aceite, lo cual se pudo extraer de la cáscara hasta un 6.3 % (*extracción 5*), un rendimiento similar a la *extracción 2* cuando se emplea el metanol como disolvente.

Por otro lado, fueron estudiadas las extracciones del aceite que contempla la semilla con su cáscara empleando disolventes verdes como el *d*-limoneno y aceite de naranja (*extracciones 6 y 7*) por el método convencional. Los rendimientos de aceite extraído fueron del 50 % cuando se empleó el *d*-limoneno y del 45 % con el aceite de naranja. Este último, tuvo un valor similar a la extracción del aceite en presencia del metanol (*extracción 8*), donde se emplearon ambos métodos de extracción (método convencional de disolventes y método soxhlet) 46 -48 %. Con el uso de la pura semilla, se pudo extraer el aceite de un 51 a 55% con disolventes verdes de *d*-limoneno, aceite de limón y aceite de naranja (*extracciones 10-12*), de la misma manera, se compararon estos rendimientos con aquellas extracciones de aceite empleando hexano y metanol como disolventes, teniendo de un 48 % a un 58 % de aceite, respectivamente (*extracciones 13-16*). Observamos que, al emplear la semilla con cáscara, el aceite extraído fue menor que, empleando la pura semilla, esto se pudo deber a la interacción entre cáscara-semilla que no permitió una extracción completa. El método convencional de disolventes fue el método que se empleó para las extracciones del aceite con disolventes verdes, debido a que no se logra un reflujo por los altos puntos de ebullición. Dichos disolventes verdes pretenden ser una alternativa al uso de disolventes convencionales, con la ventaja de tener un menor impacto ambiental. Además, al notar que el aporte de la semilla en la extracción de aceite era menor al 8%, se optó por no incluirla, debido a que influye en poca medida a los rendimientos de extracción, además implica un ahorro al tratar sólo la semilla sin cáscara ya que al conservar la cáscara se requiere un aumento en el disolvente para su procesamiento en la extracción.

Se pudo observar que el uso de disolventes de *d*-limoneno, aceite de limón y aceite de naranja para la extracción de aceite de RC es equiparable a las extracciones de aceite con disolventes orgánicos volátiles (hexano, diclorometano y metanol), por ejemplo, en la **Tabla 3** se observa que las extracciones del aceite con *d*-limoneno y los aceites de naranja y limón (*extracciones 11 y 12*) tuvieron rendimientos similares a las extracciones con metanol y hexano (*extracciones 13 y 16*), incluso en la comparación entre el mejor resultado de disolventes orgánicos volátiles que fue el metanol (*extracción 15*) con un rendimiento de 58% contra el mejor resultado del disolvente verde que fue el *d*-limoneno (*extracción 10*) con un

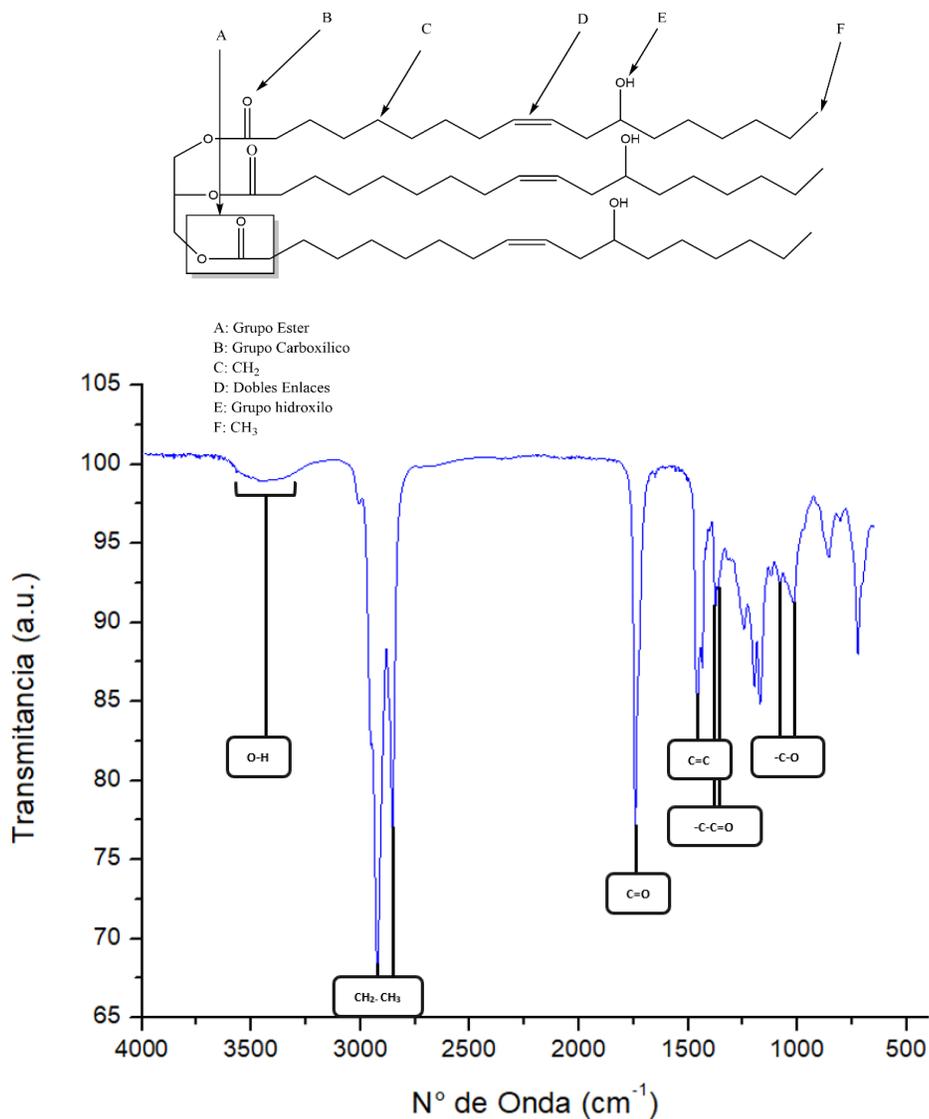
rendimiento de 55%, se puede observar que existe una diferencia del 3% al emplear el disolvente verde *d*-limoneno.

Las extracciones por el método soxhlet (*extracciones 15 y 16*) al emplear hexano como disolvente se obtuvo un rendimiento del 52%, mayor que el rendimiento empleado por el método convencional de disolventes (48%, *extracción 14*). Cuando se usa metanol para la extracción por el método soxhlet se obtuvo un rendimiento del 58%, obteniendo mayor rendimiento al emplear el método convencional de disolventes (52%, *extracción 3*). La principal ventaja de emplear el método soxhlet sobre el método de disolventes es que como el disolvente está en contacto con la semilla, al evaporar el disolvente y después condensarlo por repetidas ocasiones, generando sifonadas, dichas sifonadas benefician la extracción de la semilla de RC.

Es importante mencionar que el uso de los disolventes orgánicos volátiles tiene impactos al medio ambiente y a la salud de las personas, ya que son sustancias catalogadas altamente inflamables y tienen la posibilidad de reaccionar con el oxígeno representando un riesgo a las vías respiratorias de las personas. Es por ello que se contempló la extracción del aceite de RC con disolventes verdes como alternativa de los disolventes convencionales orgánicos volátiles. Los disolventes verdes pueden ser conformados por aceites esenciales como el aceite de naranja, mandarina, limón y el aceite de pino que contienen en su mayor composición isómeros de los terpenos de  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno. En esta investigación sólo se utilizó el *d*-limoneno, aceite de limón y naranja como disolventes para la obtención de los biocombustibles.

El aceite de RC obtenido por las extracciones anteriormente mencionadas fue caracterizado por diferentes técnicas. En la **Ilustración 8** se muestra el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-FT) del aceite de *Ricinus communis*.

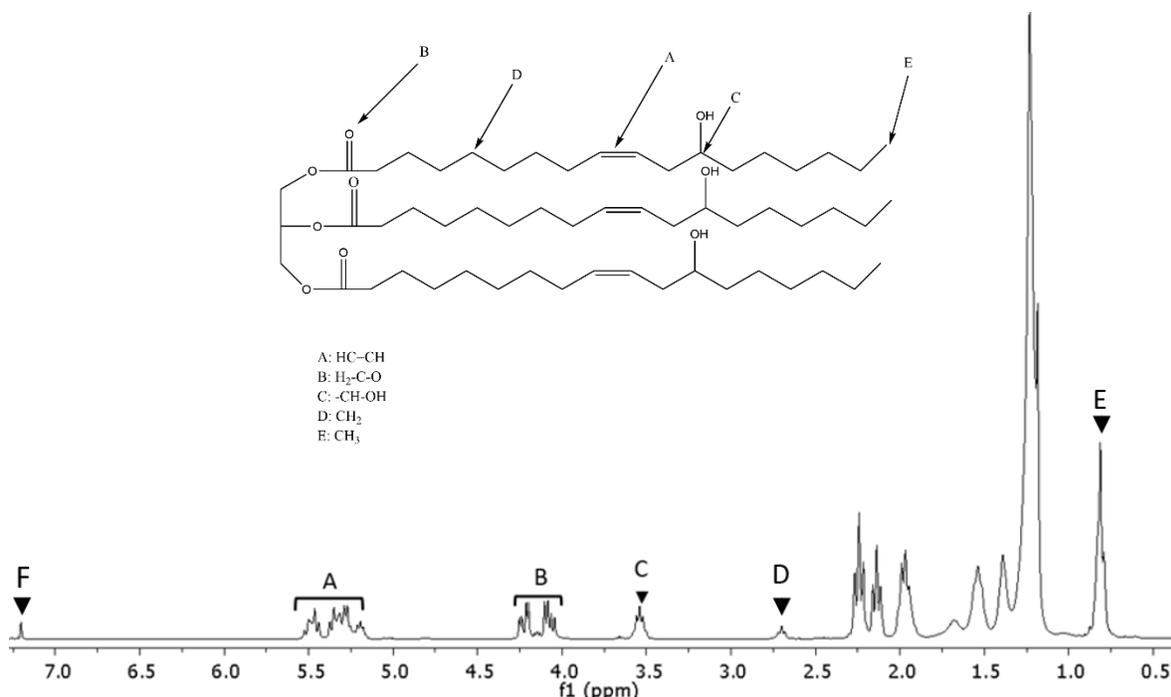
El aceite de RC tiene grupos funcionales que son identificados y representados en el espectro de IR-FT (**Ilustración 8**). Se puede observar que el aceite de RC muestra señales en 1019  $\text{cm}^{-1}$  y 1078  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales corresponden al grupo ( $-\text{C}-\text{O}$ ) y los picos en 1372  $\text{cm}^{-1}$  1364  $\text{cm}^{-1}$  (tensión simétrica) corresponden al grupo ( $-\text{C}-\text{C}=\text{O}$ ). La señal en 1,742  $\text{cm}^{-1}$  es característica al grupo carbonilo del éster ( $\text{C}=\text{O}$ ), el pico de banda ancha representado en 3400  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al grupo hidroxilo ( $\text{O}-\text{H}$ ). Otros grupos bien definidos son los grupos de  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  encontrados en 2920  $\text{cm}^{-1}$  y en 2854  $\text{cm}^{-1}$ , y en 1460 $\text{cm}^{-1}$  podemos observar el grupo de los dobles enlaces ( $\text{C}=\text{C}$ ) con una tensión que se estrecha, generalmente encontrado en aceites que contienen ácidos grasos insaturados.



**Ilustración 8.** Espectro IR-TF del aceite de *Ricinus communis*

El aceite se caracterizó por el método por Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDC<sub>3</sub>). Para determinar la estructura del triglicérido, esta técnica consiste en irradiar energía electromagnética para conocer la distribución de los átomos de hidrógeno. Como se muestra en la **Ilustración 9**. El hidrógeno del-triglicérido (H-C-O); está en el pico  $\delta$  4.32-4.04 ppm (B), las señales presentadas en  $\delta$  5.39-5.30 ppm (A) fueron asignadas a los protones de grupo vinilo (HC=CH). El espectro muestra la señal del hidrógeno unido al grupo hidroxilo (-CH-OH) que es observado en la señal  $\delta$  3.62 ppm (C) La señal en  $\delta$  2.75 (D) representa los grupos de CH<sub>2</sub> adyacentes a los dobles enlaces C=C. Esta señal nos representa aquellos triglicéridos que pueden contener estructuras linoleicas y linolénicas, donde más

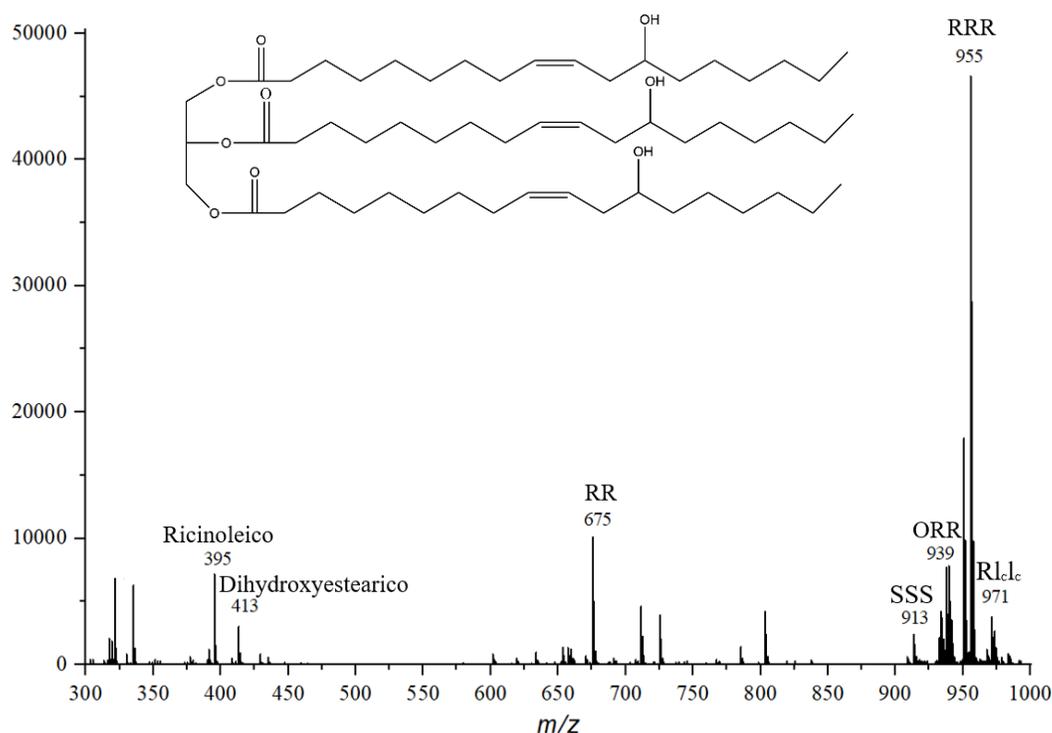
adelante serán estudiadas por la técnica electrospray. Por último, la señal con desplazamiento en  $\delta$  0.8 (E) representa al grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ).



**Ilustración 9.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del aceite de *Ricinus communis* (400MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Por otro lado, el aceite extraído de la semilla RC fue caracterizado por la técnica de Cromatografía en Permeación en Gel (GPC), esta técnica permite conocer los pesos moleculares de un compuesto y su distribución. El aceite de *Ricinus communis* tuvo un peso molecular promedio en número de  $M_n = 927$  g/mol. Se determinó la composición del aceite de *Ricinus communis* mediante la técnica de ionización por electrospray acoplada a espectrometría de masas (ESI-MS), cuyo principio radica en generar repulsiones de cargas eléctricas mediante un analito ionizado junto con un disolvente volátil, los cuales al interactuar crean un aerosol compuesto de iones. En la **Ilustración 10**, se observa el cromatograma del aceite de RC, se puede apreciar que cada señal corresponde a un compuesto contenido en el aceite. Por ejemplo, las señales de lado derecho del cromatograma representan a los triglicéridos, la señal más abundante corresponde al triglicérido ricinoléico RRR ( $m/z = 955$ ), seguido de los triglicéridos ORR ( $m/z = 939$ ) y el triglicérido LRR ( $m/z = 937$ ). Además, se pueden apreciar señales de diglicéridos y monoglicéridos con valores  $m/z = 939$  y  $m/z = 321-335$ , respectivamente.

\*Mediante esta técnica los triglicéridos (TAG) fueron detectados como iones [TAG+Na]



**Ilustración 10.** Cromatograma del aceite de *Ricinus communis* obtenido por ESI (+)-MS.

La **Tabla 4** muestra la composición de los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos contenidos en el aceite de *Ricinus communis*. Los triglicéridos (TAG) fueron detectados como iones  $[TAG + Na]^+$ , los cuales son constituidos por Ic, L, O y S (Ic = ácido 10,13,16-Icosatrienoico, L = ácido linoleico, O = ácido oleico, R = ácido ricinoléico y S = ácido esteárico). Conformando a RRR como el triglicérido más abundante con una composición del 49.78 %, seguido del ORR y LRR en un 9.48 % y 9.23 %, respectivamente. Además, se encontró en el aceite de *Ricinus communis*, diglicérido ricinoléico en un 8.43 %, monoglicéridos menores al 4 % (ricinoléico y dihydroxyestearico). El aceite de RC, contenía ácidos libres de ricinoléico e icosanoico menor al 2.87 %.

El método ESI (+)-MS permitió determinar la composición del aceite de RC. los triglicéridos (TAG) fueron detectados como iones  $[TAG+Na]^+$ , indicándonos con el área bajo la curva la presencia de los compuestos más abundantes, a mayor número mayor abundancia. La composición del aceite de RC se determinó a partir del área bajo la curva con la siguiente formula (**Ecuación 10**):

Composición del compuesto %

$$= \frac{\sum \text{Área bajo la curva}}{\text{Área bajo la curva del compuesto deseado}} \times 100$$

**Ecuación 10.** Fórmula para la obtención de la composición del compuesto

**Tabla 4.** Composición del aceite *Ricinus communis*

No	Aceite <i>Ricinus communis</i>	Compuesto <sup>a</sup>	TAG <sup>b</sup>	[TAG + Na] <sup>+c</sup>	Área <sup>d</sup>	Composición %
<b>Peso molecular del aceite <i>Ricinus communis</i> <math>M_n^e = 927</math> g/mol</b>						
1	Triglicéridos	Rlc <sub>c</sub>	948	971	273	4.66
2		RRR	932	955	2918	49.78
3		SRR	918	941	233	3.97
4		ORR	916	939	556	9.48
5		LRR	914	937	541	9.23
6		LSS	886	909	31	0.53
7		SSS	890	913	161	2.75
8	Diglicéridos	RR	652	675	494	8.43
9	Monoglicéridos	Ricínolico	372	395	222	3.79
10		Dihydroxystearico	390	413	105	1.79
11	Ácidos libres	Ácido ricínolico	298	321	168	2.87
12		Ácido icosanoico	312	335	160	2.73

<sup>a</sup> Composición del triglicérido de *Ricinus communis*. I<sub>c</sub> = ácido 10,13,16-Icosatrienoico, L = ácido linoleico, O = ácido oleico, R = ácido ricínolico y S = ácido esteárico.

<sup>b</sup> TAG = Éster derivado de glicerol y tres ácidos grasos. Peso molecular de los Triglicéridos;

<sup>c</sup> TAG fueron detectados como iones [TAG + Na]<sup>+</sup> en el rango de  $m/z = 300 - 1000$ . Representa el peso molecular de los triglicéridos más el peso molecular del Sodio (Na = 23 g/mol);

<sup>d</sup> Área bajo la curva, nos refleja cual es el compuesto con mayor y menor abundancia;

<sup>e</sup> Peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y distribución del peso molecular ( $MWD$ ) fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) con THF como efluente y se emplea el PS como estándar.

## 8.2 Disolventes verdes en la preparación de combustibles

Los procesos para la producción de biocombustibles deben llevarse a cabo de manera sostenible. Actualmente la obtención de biocombustible como el biodiésel emplean como disolventes aquellos compuestos orgánicos volátiles como el metanol, diclorometano, hexano, 1,2-dicloroetano, etc. Se sabe que estos disolventes generan un impacto al medio ambiente y un riesgo a la salud. En este proyecto se busca cumplir con varios de los 12 principios de la química verde, uno de ellos es el principio 5, “empleo de disolventes seguros” (Ilustración 11).

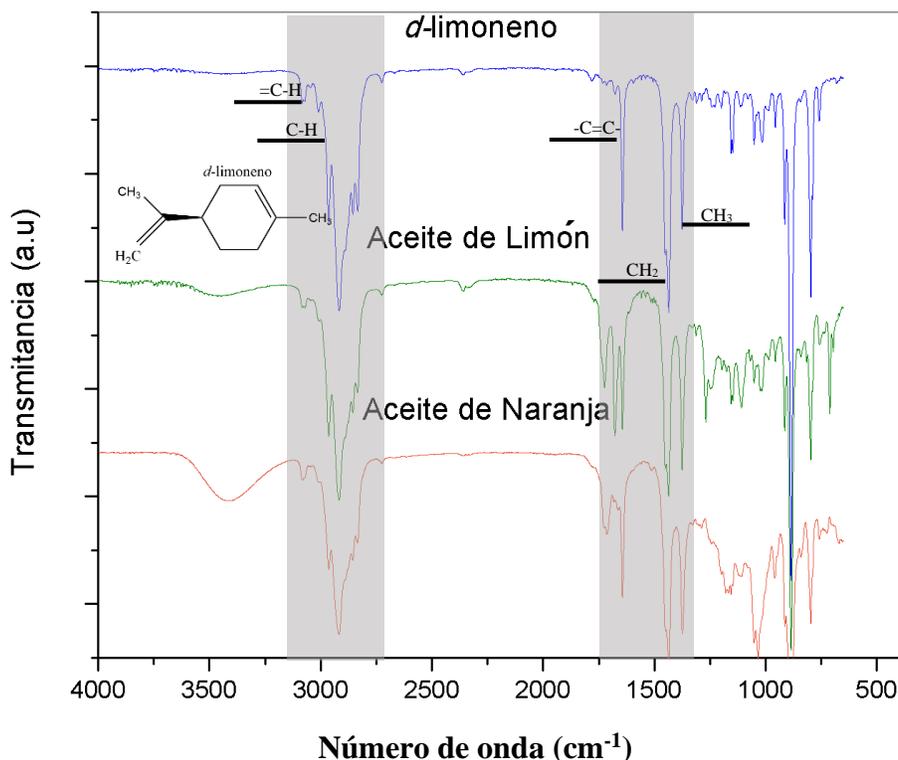


**Ilustración 11.** Los 12 principios de la química verde.

Los aceites esenciales como el aceite de limón, naranja, mandarina, etc., son una mezcla de sustancias terpénicas que principalmente contienen *d*-limoneno. Estos aceites esenciales presentan una baja toxicidad, baja volatilidad, no son corrosivos, ni cancerígenos. En la actualidad, no hay investigaciones en las cuales se utilicen los aceites esenciales y el *d*-limoneno como disolventes verdes, para la obtención de combustibles tipo biodiésel, por lo cual en esta investigación se propone la implementación de una ruta verde empleando el *d*-limoneno, y los aceites de naranja y limón extraídos de su cáscara.

Antes de emplear el aceite de naranja y limón, y el *d*-limoneno como disolventes en las reacciones de transesterificación directa del aceite de la semilla *Ricinus-communis*, estos fueron caracterizados con el objetivo de conocer las propiedades fisicoquímicas, la solubilidad, y su composición química.

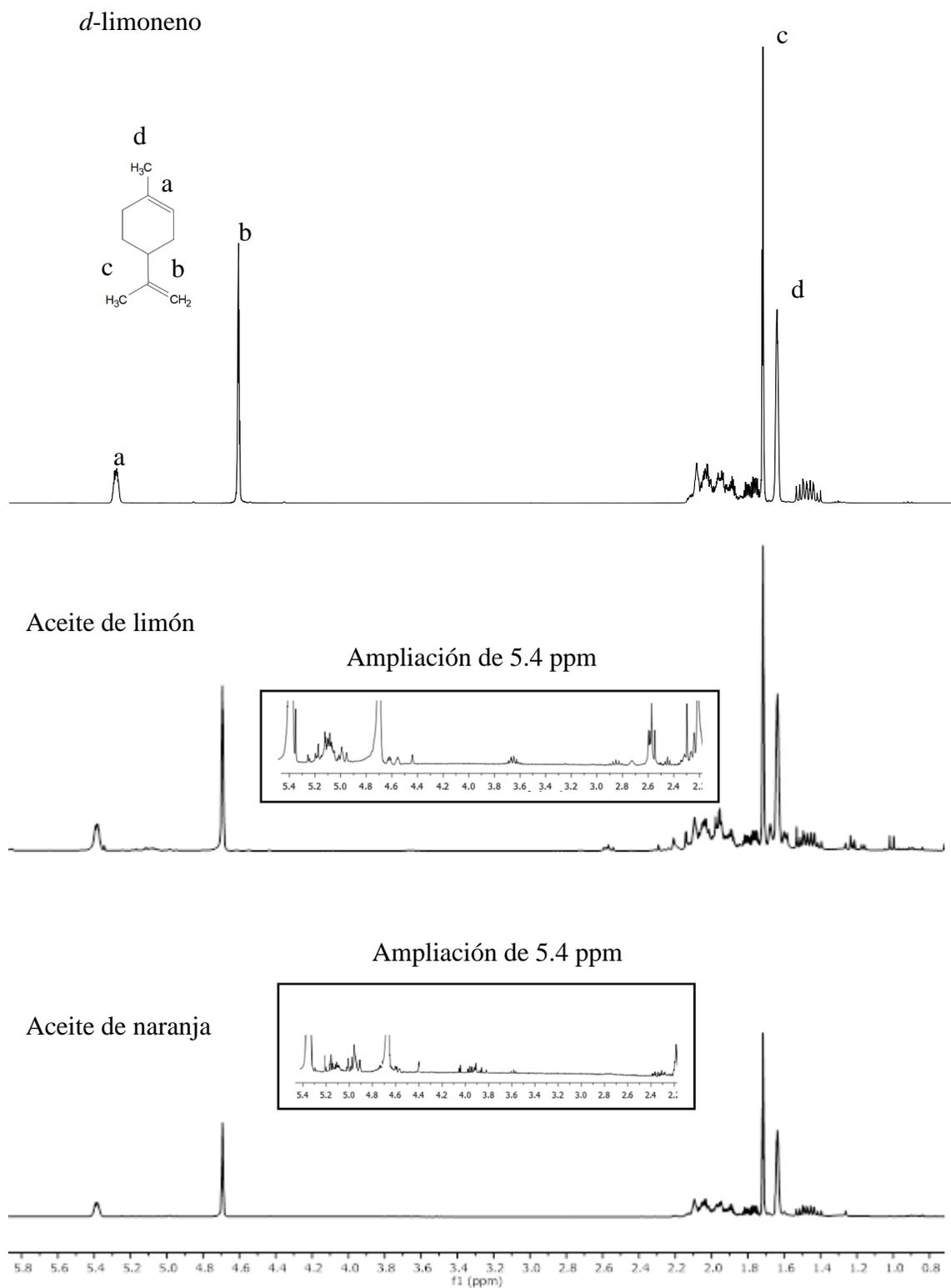
Los disolventes verdes primero se caracterizaron mediante el análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-FT) (**Ilustración 12**). En la **Ilustración 12**, se aprecia una relación entre los tres espectros (*d*-limoneno, aceite de limón y aceite de naranja), dichas relaciones se pueden ver reflejadas principalmente en las zonas sombreadas. Esta relación se le atribuye al contenido de *d*-limoneno presente en el aceite de limón y aceite de naranja, con sus señales representativas en los grupos funcionales en  $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$  (=C-H),  $\nu = 2918 \text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>) y  $\nu = 1377 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>3</sub>). (Derdar et al., 2019).



**Ilustración 12.** IR-FT Disolventes verdes

Por otro lado, para determinar la estructura de los disolventes verdes, estos fueron caracterizados por el método de Resonancia Magnética Nuclear (RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>), **Ilustración 13**. El espectro del *d*-limoneno puro, muestra señales con desplazamientos de 5.40 ppm y 4.60 ppm que corresponden a los dobles enlaces **C=C a** y **b** del terpeno, respectivamente. El *d*-limoneno en su estructura tiene dos grupos metilo (CH<sub>3</sub>) que son localizados en el espectro en 1.72 ppm para **c** y 1.64 ppm para **d**. Estas señales se ven reflejadas en el aceite de limón y de naranja, como lo muestra la **Ilustración 13**, señalando que es el principal componente de estos disolventes verdes, a su vez comprobando los resultados arrojados por la técnica de infrarrojo FT-IR. Es importante mencionar, que el resto de las señales corresponden a otros compuestos, que por este método de RMN es

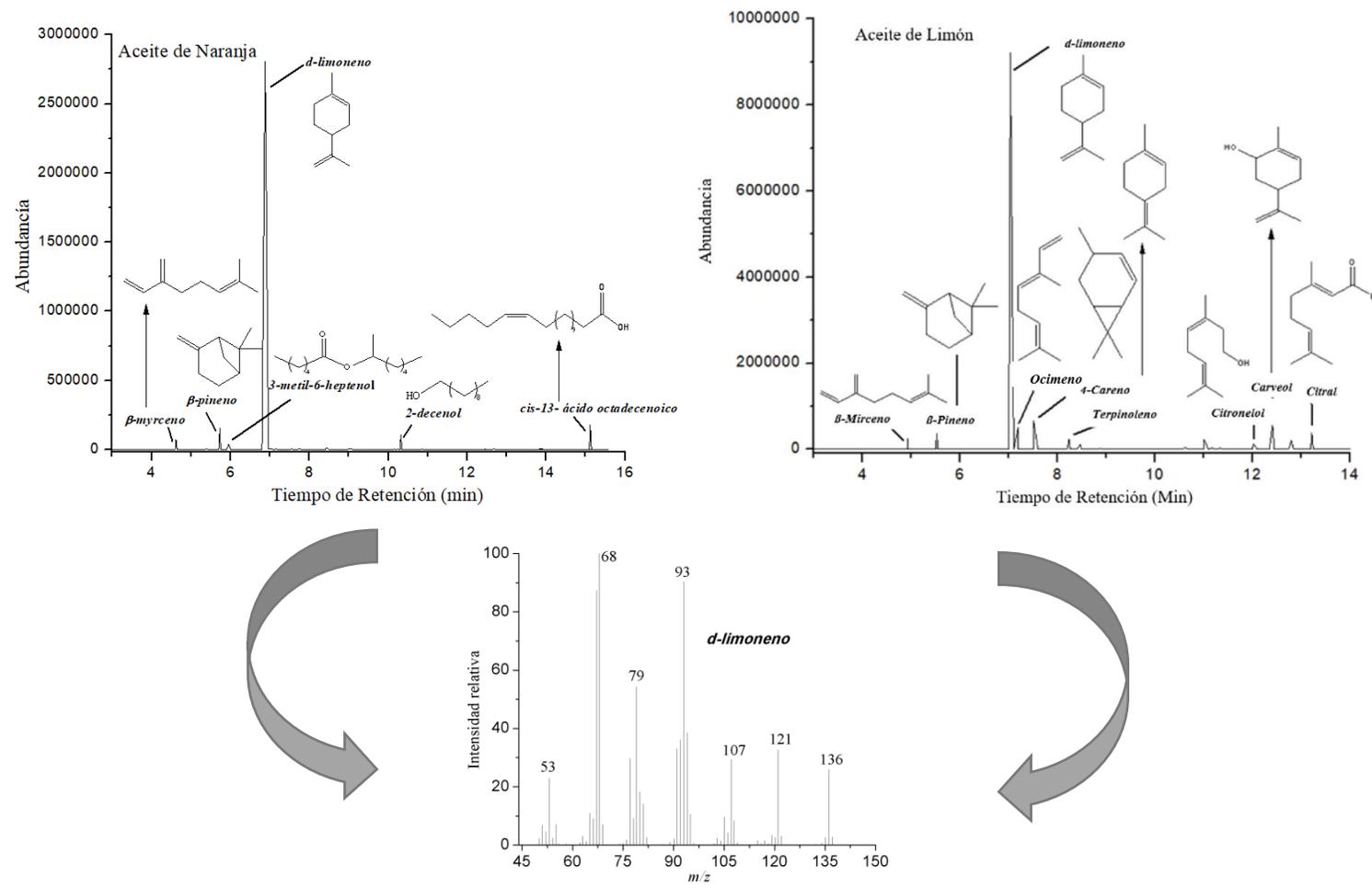
complicado determinar, por ello se empleó la cromatografía de gases acoplado a gases masas (GC/MS).



**Ilustración 13.** RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>. del *d*-limoneno y los disolventes verdes

Para la obtención de los compuestos que conforman los disolventes verdes se ejecutó la técnica de cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas GC/MS (EI) (**Ilustración 14, Tabla 5**). En la Ilustración 14, se muestran los cromatogramas, donde se puede apreciar los compuestos que se encuentran en el aceite de naranja y en el aceite de limón, acompañados de su estructura. El pico más alto que comparten ambos cromatogramas se encuentra aproximadamente en un tiempo de retención en el minuto 7, el cual hace referencia al *d*-limoneno, este pico indica la abundancia del compuesto, y su espectro se ve representado en la parte inferior de la **Ilustración 14**.

En la **Tabla 5**, se observa la composición de cada aceite esencial (limón y naranja), indicando que el *d*-limoneno es el compuesto con mayor presencia con una abundancia del 81.13% en el aceite de naranja y con un 70.21% en el aceite de limón (**Tabla 5, No.4**). Además, en los cromatogramas y en la **Tabla 5** de componentes podemos observar que el aceite de naranja y aceite de limón contienen dos compuestos semejantes como el  $\beta$ -mirceno y el  $\beta$ -pineno. Los aceites cuentan con otros compuestos como en el aceite de naranja, el cual contiene 1-Metilhexil hexanoato, 2-decenol y *Cis*-13-ácido octadecenoico. En el caso del aceite de limón se encuentran compuestos como el ocimeno, 4-careno, 1,4-terpinoleno, citronelol, carveol y el citral.



**Ilustración 14.** Cromatogramas del aceite de naranja y aceite de limón, y el espectro del *d*-limoneno, generados a partir de la técnica GC/MS (EI).

**Tabla 5.** Composición de los aceites esenciales de naranja y limón por GC-MS (EI)

No.	Compuesto <sup>a</sup>	Aceite de Naranja		Aceite de Limón	
		RT <sup>b</sup> (Min)	Composición <sup>c</sup> (%)	RT <sup>b</sup> (Min)	Composición <sup>c</sup> (%)
1	<i>β</i> -mirceno	4.62	2.10	4.93	1.95
2	<i>β</i> -pineno	5.73	4.48	5.53	2.85
3	1-Metilhexil hexanoato	5.95	1.13		
4	<b><i>d</i>-limoneno</b>	<b>6.88</b>	<b>81.13</b>	<b>7.03</b>	<b>70.21</b>
5	2-Decenol	10.31	3.15		
6	<i>Cis</i> -13-ácido octadecenoico	15.12	5.12		
7	Ocimeno			7.19	3.79
8	4-Careno			7.51	5.03
9	1,4-Terpinoleno			8.24	1.85
10	Citronelol			12.03	1.05
11	Carveol			12.41	4.32
12	Citral			13.22	3.05
13	Otros	--	3.74	--	5.90

<sup>a</sup>Compuestos de aceite esencial de naranja y limón determinado por GC-MS (EI).

<sup>b</sup>RT= Tiempo de retención (min).

<sup>c</sup>Composición de los aceites de naranja y limón

Una vez conocida la composición de cada aceite, fue necesario conocer las propiedades fisicoquímicas de cada uno, con la finalidad de estudiar el comportamiento de los aceites en el medio. Para ello se determinaron los siguientes parámetros:

- A. La densidad.
- B. La viscosidad.
- C. El índice de acidez

#### **A, B) Densidad y viscosidad:**

Para la medición de la densidad de los disolventes verdes se utilizó el picnómetro, y para los disolventes convencionales como el hexano y metanol se tomaron valores de referencia obtenidos de los proveedores. La medición de la densidad se realizó a dos temperaturas (23°C (temperatura ambiente) y 40°C), con el objetivo de ser comparadas más adelante con los combustibles y las normas correspondientes al biodiésel. Como se muestra en la (Tabla 6), se observan las densidades del *d*-limoneno y los aceites de naranja y limón en un intervalo de 0.841 - 0.850 g/cm<sup>3</sup>.

Se realizaron pruebas de viscosidad mediante dos métodos: 1) Empleando el viscosímetro de Ostwald, sólo se pudo determinar el *d*-limoneno con una viscosidad dinámica de 12.62 P (poise), el cual fue comparado cuando se empleó el 2) viscosímetro Brookfield, donde se obtuvo una viscosidad dinámica de 12.59 P, como se observa en la (Tabla 6). Las viscosidades de los aceites esenciales fueron determinados empleando el viscosímetro de Brookfield, mientras que la viscosidad de los disolventes convencionales fue otorgada por el proveedor. Para obtener la viscosidad cinemática. se empleó la siguiente fórmula (Ecuación 11):

$$\text{Viscosidad cinemática} = \frac{\text{Viscosidad dinámica (P)}}{\rho \text{ del disolvente } \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} [=] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

**Ecuación 11.** Fórmula para la obtención de la viscosidad cinemática

Los valores de la viscosidad cinemática son muy contrastantes entre los disolventes verdes y los disolventes convencionales. Los disolventes verdes sus valores fluctúan entre 12.62 a 19.5 P y para los disolventes convencionales los valores de viscosidad cinemática oscilan entre 2.08 a 2.30 P. Lo que significa que los disolventes verdes son más viscosos que los disolventes convencionales.

**Tabla 6.** Parámetros de densidad y viscosidad de los disolventes

Disolvente	Tiempo promedio (Segundos)	Temperatura (°C)	Densidad $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidad <sup>d</sup> $\mu$	
				$\mu^e$ (P)	$\nu^f$ (mm <sup>2</sup> /s)
<i>d</i> -limoneno	168 <sup>g</sup>	23	0.841	12.62	2.20
		23		12.59	
Aceite de limón	171	23	0.850	18.9	2.22
		40		17.9	2.10
Aceite de Naranja	169	23	0.845	19.5	2.30
		40		18.4	2.17
Metanol <sup>c</sup>	-	-	0.792	5.6	-
Hexano <sup>c</sup>	-	-	0.655	2.94	-
<sup>a</sup> Agua (H <sub>2</sub> O)	10	23	0.997	89.1	1.00

<sup>a</sup> El agua se utilizó como valor de referencia para obtener la viscosidad de los disolventes.

<sup>b</sup> Se empleo el viscosímetro de Ostwald

<sup>c</sup> Los valores de densidad y viscosidad de Metanol y Hexano se obtuvieron de Aldrich

<sup>d</sup> Viscosidad se calculó con el promedio de los resultados obtenidos por el método de Ostwald

<sup>e</sup>  $\mu$ : Viscosidad dinámica 1 P = (1 g/cm\*s), se determinó utilizando el viscosímetro brookfield DV2T

<sup>f</sup>  $\nu$ : Viscosidad cinemática

<sup>g</sup> Se empleo el viscosímetro de Ostwald

Es importante conocer la solubilidad del aceite de *Ricinus communis* frente a los disolventes, con el objetivo de conocer en que es soluble el aceite, y a que concentración se puede disolver. Se evaluó una solución de 1 ml de *Ricinus communis* en una serie de disolventes orgánicos volátiles (metanol, diclorometano y hexano) y disolventes verdes del *d*-limoneno, aceite de limón y aceite de naranja.

Se observó que el *d*-limoneno, aceite de limón y naranja fueron solubles en 1ml del aceite de *Ricinus communis*, cuando fueron empleados cantidades > 3 ml hasta una menor cantidad de 0.5 ml de disolvente verde, como se observa en la **Tabla 7**. Por lo tanto, en las reacciones de transesterificación se puede emplear hasta la cantidad mínima de disolvente verde que es de 0.5 ml. Es muy importante observar que esto no sucede con el disolvente hexano, donde la máxima solubilidad que se presentó fue con 1.5 ml en 1ml de aceite de *Ricinus communis*, esto puede deberse al grupo OH presente en la cadena del triglicérido, lo que lo hace ser una molécula más polar. Con el disolvente metanol, se observó que es muy soluble en el aceite *Ricinus communis*, comparado con otros triglicéridos, debido a la formación de puentes de hidrogeno de los OH del aceite y el metanol.

**Tabla 7.** Solubilidad en 1 ml de aceite de *Ricinus communis*

Disolvente	Cantidad de disolvente en ml soluble en 1 ml de aceite de <i>Ricinus communis</i>					
	0.5 ml	1 ml	1.5 ml	2 ml	2.5 ml	3 ml
<b>Concentración (moles)</b>	0.69	0.52	0.41	0.34	0.29	0.26
<b><i>d</i>-limoneno</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Aceite de limón</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Aceite de naranja</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Metanol</b>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Hexano</b>	✓	✓	✓	X	X	X

\*✓= Soluble

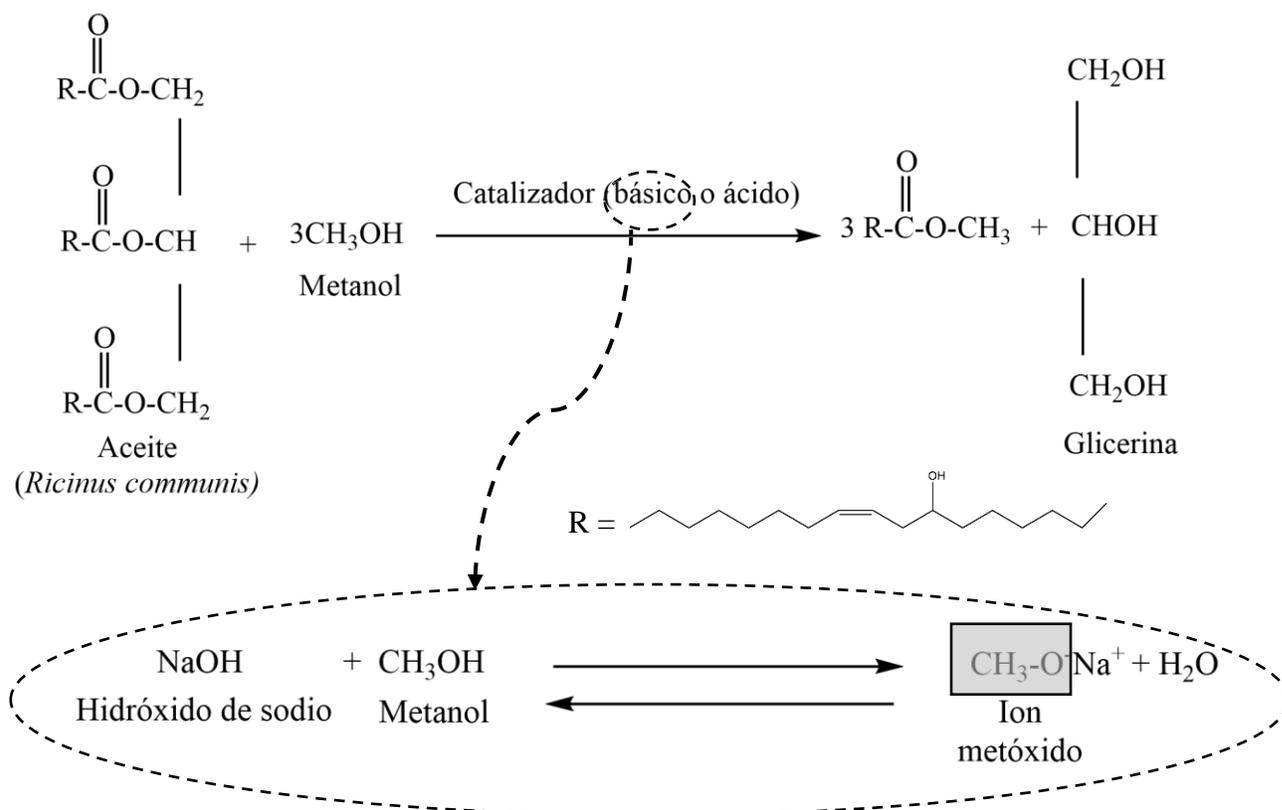
\*X= Insoluble

### 8.3 Transesterificación directa (*in situ*) del aceite de la semilla de *Ricinus communis* empleando disolventes verdes

Los procesos para la producción de biocombustibles deben llevarse a cabo de manera sostenible. Actualmente, la obtención de biocombustibles como el biodiésel emplean como disolventes aquellos compuestos orgánicos volátiles como el hexano, metanol, diclorometano, 1,2-dicloroetano, etc. Se sabe que estos disolventes generan un impacto al medio ambiente y un riesgo a la salud. Además, la mayor producción del biodiésel proviene de cultivos de semillas oleaginosas comestibles, y su síntesis está basada en las reacciones de transesterificación convencional que consta de dos pasos: primero, la extracción del aceite y luego la transesterificación de los triglicéridos. Por este método convencional se tienen los inconvenientes como largos tiempos, gran cantidad de disolventes para la extracción del aceite y gran cantidad de agua para neutralizar los ésteres metálicos, para eliminar el catalizador, emulsiones y jabones.

El presente capítulo describe el desarrollo de un proceso limpio para la preparación de biocombustibles tipo biodiésel mediante una ruta verde que consiste en emplear a los aceites esenciales (extraídos de la cáscara de limón y naranja) y el terpeno del *d*-limoneno como disolventes verdes, para la síntesis *vía* transesterificación directa (*in situ*) de los aceites de cultivo no alimenticios de las semillas de *Ricinus communis* en presencia de catalizadores homogéneos (NaOH y HCl).

La **Ilustración** 15, muestra de manera general la reacción de transesterificación de los triglicéridos (TAG) del aceite de *Ricinus communis* para la obtención principalmente de ésteres metálicos de ácidos grasos (FAME) y secundariamente de glicerol. Los FAME son los que conforman al biodiésel, y el glicerol es el subproducto también denominado glicerina.



**Ilustración 15.** Reacción de transesterificación empleando un catalizador básico.

En la **Ilustración 15** se observa como se lleva a cabo la transesterificación del aceite. Primero el aceite se le adiciona metanol con el fin de generar un medio propicio para que el catalizador reaccione y genere un alcóxido, el cual se encargara de disociar la cadena del aceite liberando los esteres para la conformación de biodiésel y glicerina.

Como se aprecia en la **Tabla 8** se contemplaron dos tipos de reacción de transesterificación (convencional y directa) para la obtención del biocombustible. La reacción en la que se empleó disolvente fue en la transesterificación directa (*in situ*). Sin embargo, ambas reacciones tienen como fin la formación de esteres de ácidos grasos, dicha reacción se da por el mecanismo de transesterificación. En la cual se rompe la estructura del triglicérido con la adición de un catalizador (ácido o básico), generando la unión del grupo al alcohol mediante un enlace covalente formando un éster de ácido graso y la liberación de una molécula de agua. (**Ilustración 15**).

En la **Tabla 8** se observa que al emplear los disolventes verdes como el aceite de limón y *d*-limoneno en la reacción de transesterificación directa del aceite de la semilla de *Ricinus*

*communis* en presencia del catalizador básico (NaOH/MeOH) se logra obtener conversiones mayores al 99.2% (**Reacciones 4 y 5**). Estos resultados son comparados a las mismas condiciones de reacción catalizador aceite =1.2 y metanol aceite 9:1 cuando son empleados los disolventes orgánicos volátiles como el metanol (98.99%), hexano (97.50%) y diclorometano (98.01%) (**Tabla 8 Reacciones 6-8**). Por otro lado podemos observar que estos resultados de conversión de FAME en la presencia de disolventes verdes son ligeramente mayores que al emplear el método de transesterificación convencional, mostrando una conversión del 98.99% (**Tabla 8 Reacción 2**). El empleo de disolventes verdes en las reacciones de transesterificación garantizamos una mayor tasa de conversión.

En ambas transesterificaciones se empleó el catalizador homogéneo ácido (HCL/MeOH), tomándose en cuenta un porcentaje en peso de 31% y una relación molar [MeOH]/[Aceite] = 327:1. Lo cual nos indica que al emplear el catalizador ácido se requiere 37 veces más metanol que el catalizador básico, por ello en la reacción de transesterificación directa con catalizador ácido (**Tabla 8 reacción 3**) no fue necesaria la adición de metanol, debido a la alta cantidad de metanol ya presente. Los rendimientos de transesterificación del aceite oscilaron entre 97.50% (*reacción 3*) y 98.80% (*reacción 1*) de conversión a ácidos grasos de ésteres metílicos (FAME).

**Tabla 8** Reacciones de transesterificación convencional y directa (*in situ*) en presencia de disolventes COV's y disolventes verdes.

Reacción	Transesterificación <sup>a</sup>	Disolvente	Catalizador	Catalizador/aceite % peso <sup>b</sup>	[MeOH]/[aceite] <sup>c</sup>	Tiempo (h)	Conversión RMN- <sup>1</sup> H, (%) <sup>d</sup>
1	Convencional	--	HCl/MeOH	31	327/1	9	98.80
2	Convencional	--	NaOH/MeOH	1.2	9/1	7	98.99
3	Directa ( <i>in situ</i> )	Metanol	HCl/MeOH	31	327/1	11	97.50
4	Directa ( <i>in situ</i> )	<i>D</i> -limoneno	NaOH/MeOH	1.2	9/1	13	99.60
5	Directa ( <i>in situ</i> )	Aceite limón	NaOH/MeOH	1.2	9/1	13	99.20
6	Directa ( <i>in situ</i> )	Metanol	NaOH/MeOH	1.2	9/1	13	98.99
7	Directa ( <i>in situ</i> )	Hexano	NaOH/MeOH	1.2	9/1	13	97.50
8	Directa ( <i>in situ</i> )	Diclorometano	NaOH/MeOH	1.2	9/1	13	98.01

<sup>a</sup> Todas las transesterificaciones se llevaron a cabo a 60°C.

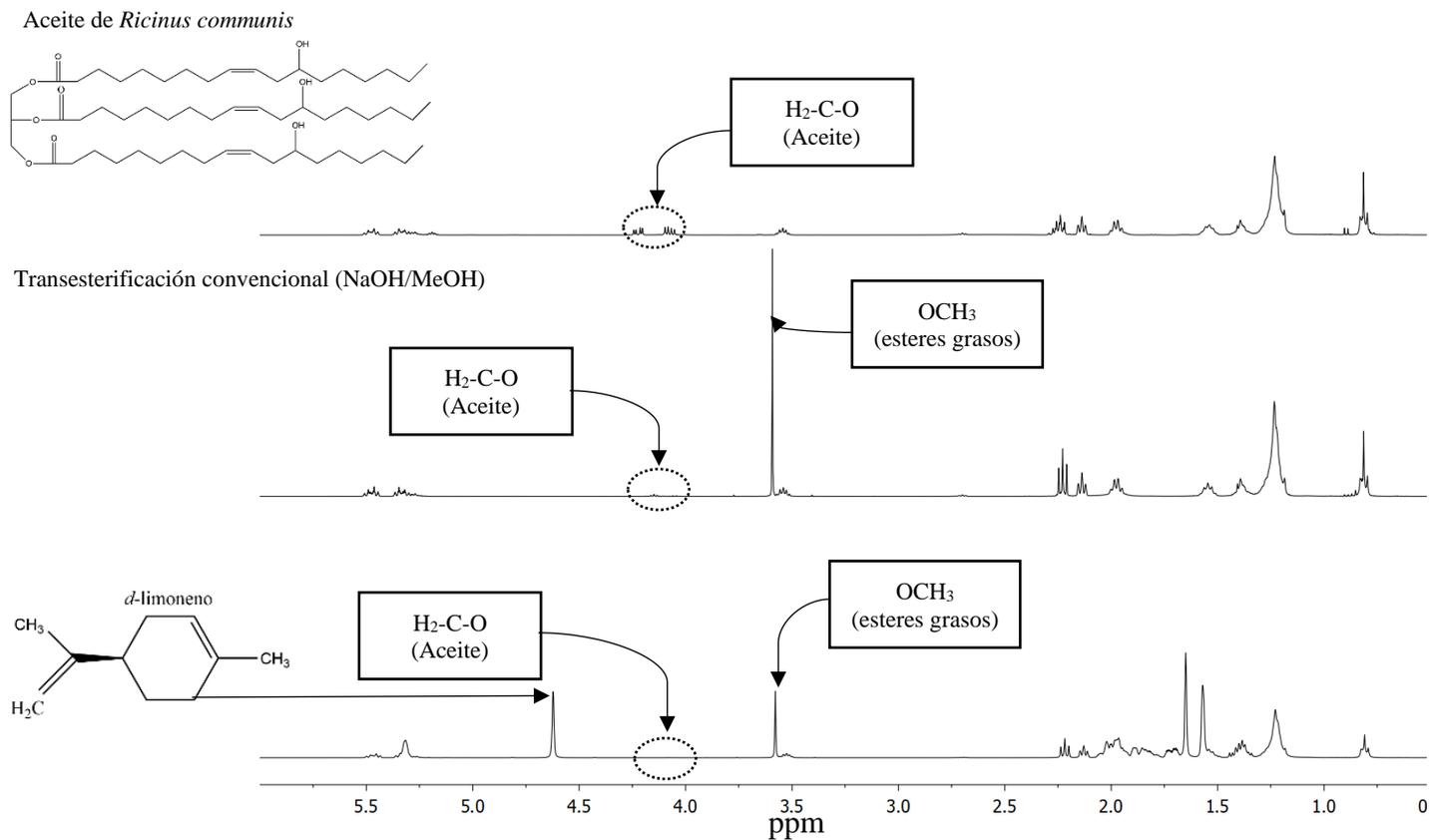
<sup>b</sup> Porcentaje en peso (% peso) del catalizador con respecto al aceite de RC.

<sup>c</sup> Relación molar [MeOH]/[aceite RC].

<sup>d</sup> La conversión de los productos fueron determinados por RMN-<sup>1</sup>H.

La conversión del aceite a esteres grasos metílicos (FAME) se calculó con la ayuda de la resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) mostrada en la ilustración 16, obteniendo la integral bajo la curva de las señales de H<sub>2</sub>-C-O (aceite) y del OCH<sub>3</sub> (esteres grasos) en el espectro de resonancia magnética nuclear, para la obtención de los valores de los protones, del cual nos interesa conocer solo el valor de un protón para la ejecución de la ecuación 7 mostrada en la sección 7.7 de esta tesis.

Los espectros de resonancia magnética nuclear nos muestran a continuación las señales del aceite de *Ricinus communis* antes de ser transesterificado y después de ser transesterificado por ambos métodos (convencional y directa). Estos espectros como se mencionó anteriormente se utilizaron para obtener el porcentaje de rendimiento de conversión, tomando en cuenta las señales de H<sub>2</sub>-C-O y OCH para su determinación. Las señales mostradas en 4.08 – 4.34 ppm representa los triglicéridos del aceite (H<sub>2</sub>-C-O) que componen al aceite, el cual al ser transesterificado en su totalidad el espectro no mostrará dichas señales o en su defecto al no conseguir la totalidad de la transesterificación mostrará las señales de los triglicéridos del aceite con una menor intensidad. Al llevar a cabo la transesterificación sobre el aceite, el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) indicara con una señal en 3.64-3.70 ppm representando los FAME (OCH<sub>3</sub>), mostrando como claro indicador la conversión a ácidos grasos de esteres metílicos, como se ve en la **Ilustración 16**.



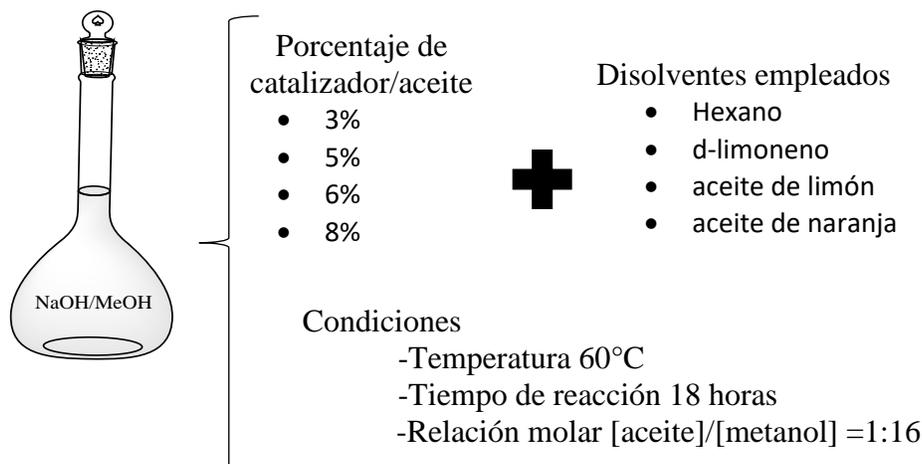
**Ilustración 16.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del aceite de *Ricinus communis* y su conversión por el método convencional y directo con el disolvente d-limoneno.

Por otro lado, se realizó un estudio enfocado a la optimización de parámetros empleados durante las reacciones de transesterificación *in situ* del aceite de semilla *Ricinus communis* empleando como disolvente el *d*-limoneno, aceite de limón y naranja. Se estudiaron parámetros de cantidad de catalizador, tiempo de reacción y cantidad de disolvente utilizados en este proceso de transesterificación, con la finalidad de obtener la máxima conversión y rendimiento de los esteres grasos metílicos, FAME (99.99 %). A continuación, se enumeran los parámetros estudiados para su optimización:

- 1.- Cinética de reacción con respecto a la cantidad de catalizador.
- 2.- Cinética de reacción en la conversión a biodiésel con respecto al tiempo
- 3.- Optimización sobre la cantidad de disolventes verdes empleado en las reacciones de transesterificaciones *in situ*.

*1.- Cinética de reacción con respecto a la cantidad de catalizador.*

La cantidad de catalizador utilizado en las reacciones de transesterificación de aceites es un parámetro que debe ser optimizado. Se realizaron las reacciones de transesterificación, convencional e *in situ* del aceite de la semilla *Ricinus communis* a diferentes concentraciones de catalizador básico NaOH/MeOH del 3%, 5%, 6% y 8%, incorporando diferentes tipos disolventes, y cambiando las condiciones de reacción como se muestra en la **Ilustración 17**.

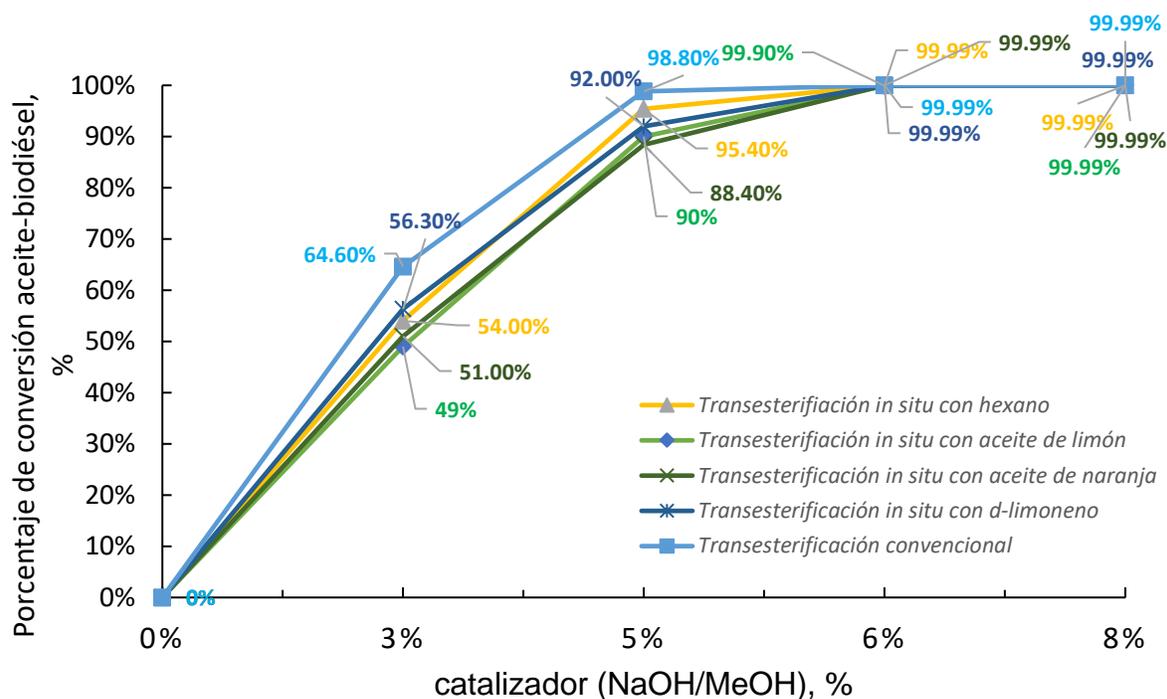


**Ilustración 17.** Condiciones de reacción para la optimización de la cantidad del catalizador (NaOH/MeOH), wt %.

En el caso de las reacciones *in situ* se llevaron a cabo en presencia del *d*-limoneno, aceites de limón, naranja, y el hexano como disolventes. Se varió la cantidad de catalizador básico (NaOH/MeOH) en: 3%, 5%, 6% y 8% en masa (% *wt.*) utilizando estos disolventes mencionados. La cantidad de catalizador se seleccionó hasta tener un rendimiento de conversión constante del aceite como observa en la Gráfica 1.

Las semillas de *Ricinus communis* se mezclaron con el hexano, terpenos del *d*-limoneno, aceite de limón o aceite de naranja como disolventes de extracción del aceite, que a su vez se transesterificó en presencia del catalizador. En la literatura se reporta que el uso del disolvente hexano en las reacciones de transesterificaciones *in situ* logra la máxima conversión a biodiésel empleando concentraciones de catalizador básico homogéneo NaOH/MeOH al 6 % (Hermógenes Giraldo Y., 2010; Martínez et al., 2019). Este análisis fue corroborado en esta investigación, donde vemos en la Gráfica 1 que el 99.99 % de la conversión a biodiésel se logra a una concentración de catalizador al 6 % *wt.* Observamos que, al sustituir el hexano por disolventes verdes, durante la reacción de transesterificación *in situ*, el disolvente logra interaccionar con la semilla para extraer el aceite y al mismo tiempo tiene contacto con el catalizador para así transformarlo a biodiésel.

El uso de los disolventes verdes puede lograr que la reacción de transesterificación *in situ* se tengan conversiones de aceite-biodiésel similares al hexano a diferentes concentraciones del catalizador. Por ejemplo, cuando se emplea el *d*-limoneno observamos un aumento de conversión a biodiésel cuando se aumenta el % de catalizador NaOH/MeOH, hasta llegar a tener conversiones del 98.80 % y 99.99 % con concentraciones de catalizador del 5% y 6 %, respectivamente. En presencia de disolventes verdes como los aceites esenciales de limón y naranja, podemos observar la misma tendencia en comparación con el disolvente *d*-limoneno logrando conversiones mayores al 99.90 %. El aumento de concentración de catalizador al 8 % mantiene la máxima conversión a biodiésel en todos los casos.



**Gráfica 1.** Cinética de reacción de transesterificación (*in situ* y convencional) del aceite *Ricinus communis* en función de diferentes concentraciones de catalizador básico (NaOH/MeOH) con diferentes disolventes.

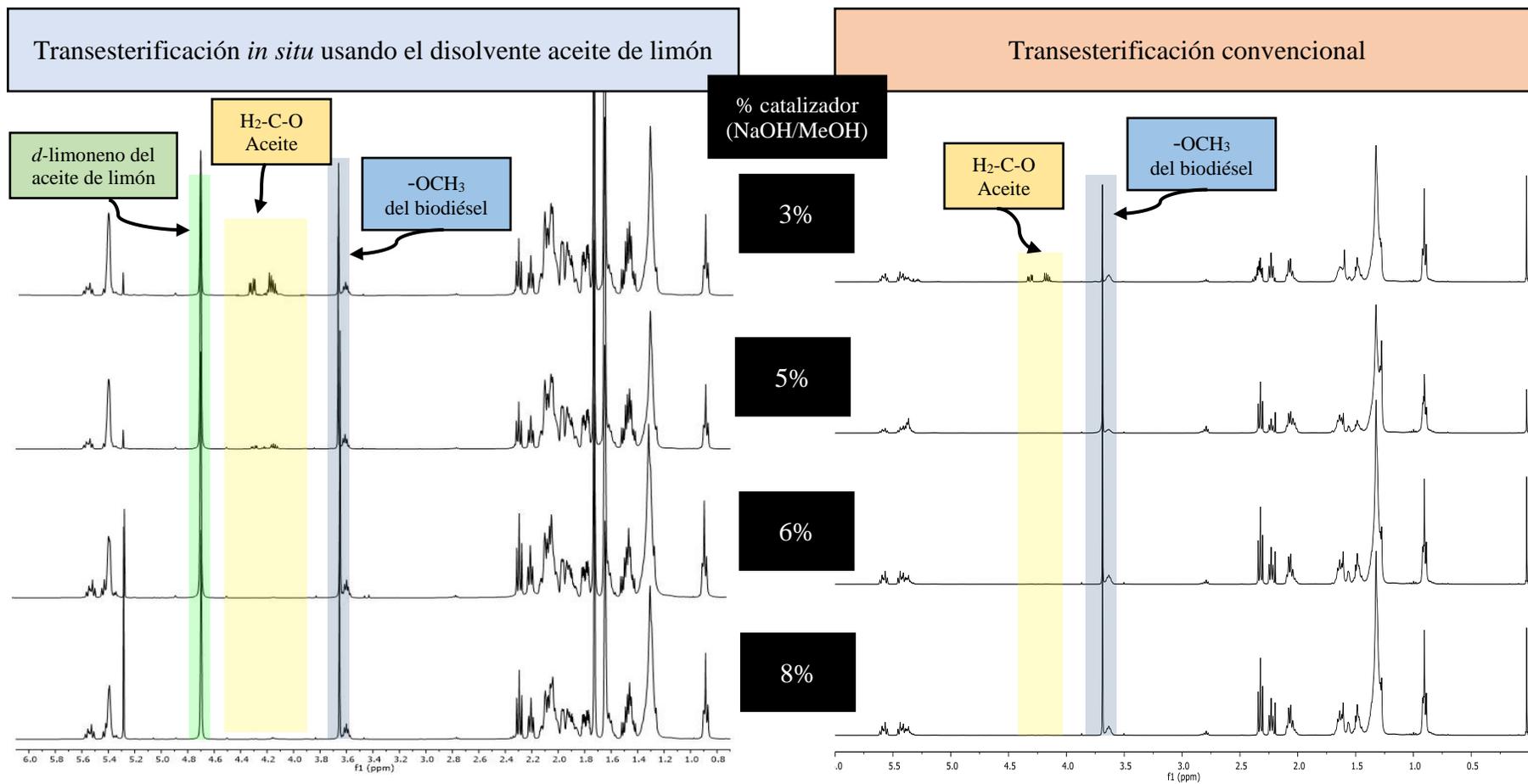
Por otro lado, las reacciones de transesterificación convencional, durante el proceso químico, suelen llevarse a cabo en tiempos menores y pequeñas concentraciones de catalizador básico homogéneo comparados con aquellas reacciones *in situ* (Martínez et al., 2019). Se analizaron los resultados obtenidos de la transesterificación convencional del aceite RC y la transesterificación *in situ* de la semilla RC, en presencia del aceite de limón como disolvente, a partir de la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H). Estos resultados se aprecian en la **Ilustración 18**, donde se observa la presencia de señales en la región de 4.08-4.34 ppm que es referente a los hidrógenos del aceite (H<sub>2</sub>-C-O) se deben aquellas reacciones de transesterificación *in situ* y convencional cuando se empleó una concentración de catalizador del 3 %. En los espectros se muestra la región con un desplazamiento de 3.70-3.60 ppm la cual muestra los ésteres grasos que conforman el biodiésel (OCH<sub>3</sub>) y, teniendo conversiones del 49.00 % y 64.60 %, respectivamente (ver **Ilustración 18**). La reacción convencional va alcanzando una mayor conversión al 90.80 de biodiésel al 5 % de catalizador, mayor, comparada a la reacción *in situ*. Hay que destacar que ambas reacciones al utilizar el catalizador al 5% llegan a tener rendimientos superiores al 90%, llegando a un equilibrio cuando se emplea el catalizador al 6 % y al 8 %, donde se obtienen valores de conversión muy favorables del 99.99%. En el caso de las reacciones *in situ*, se muestra otra

señal que destaca en la región 4.8-4.6 ppm la cual hace alusión al *d*-limoneno presente en el aceite esencial de limón.

Si se desea garantizar el mejor rendimiento sin demandar mayores cantidades de catalizador se recomienda el uso del catalizador al 6%, ya que también presenta valores circundantes al 99.99% de conversión, así como los obtenidos al emplear el catalizador al 8%.

En la **Ilustración 18**, podemos observar dos fenómenos:

- 1- Los rendimientos de conversión se van haciendo constantes tendiendo al 99.99% de conversión del aceite a partir del uso del catalizador al 6%.
- 2- Siempre que esté presente el catalizador se efectuará una conversión del aceite.

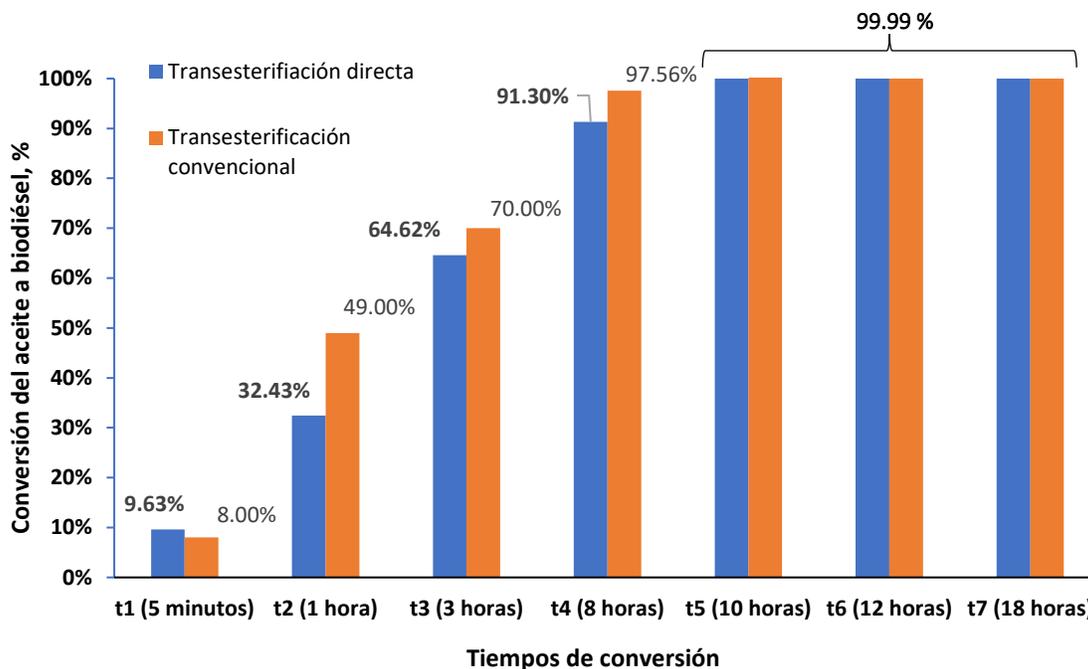


**Ilustración 18.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de las transesterificaciones (*In situ* y convencional) a diferentes porcentajes de catalizador básico (NaOH/MeOH).

## 2.- Cinética de reacción en la conversión a biodiésel con respecto al tiempo

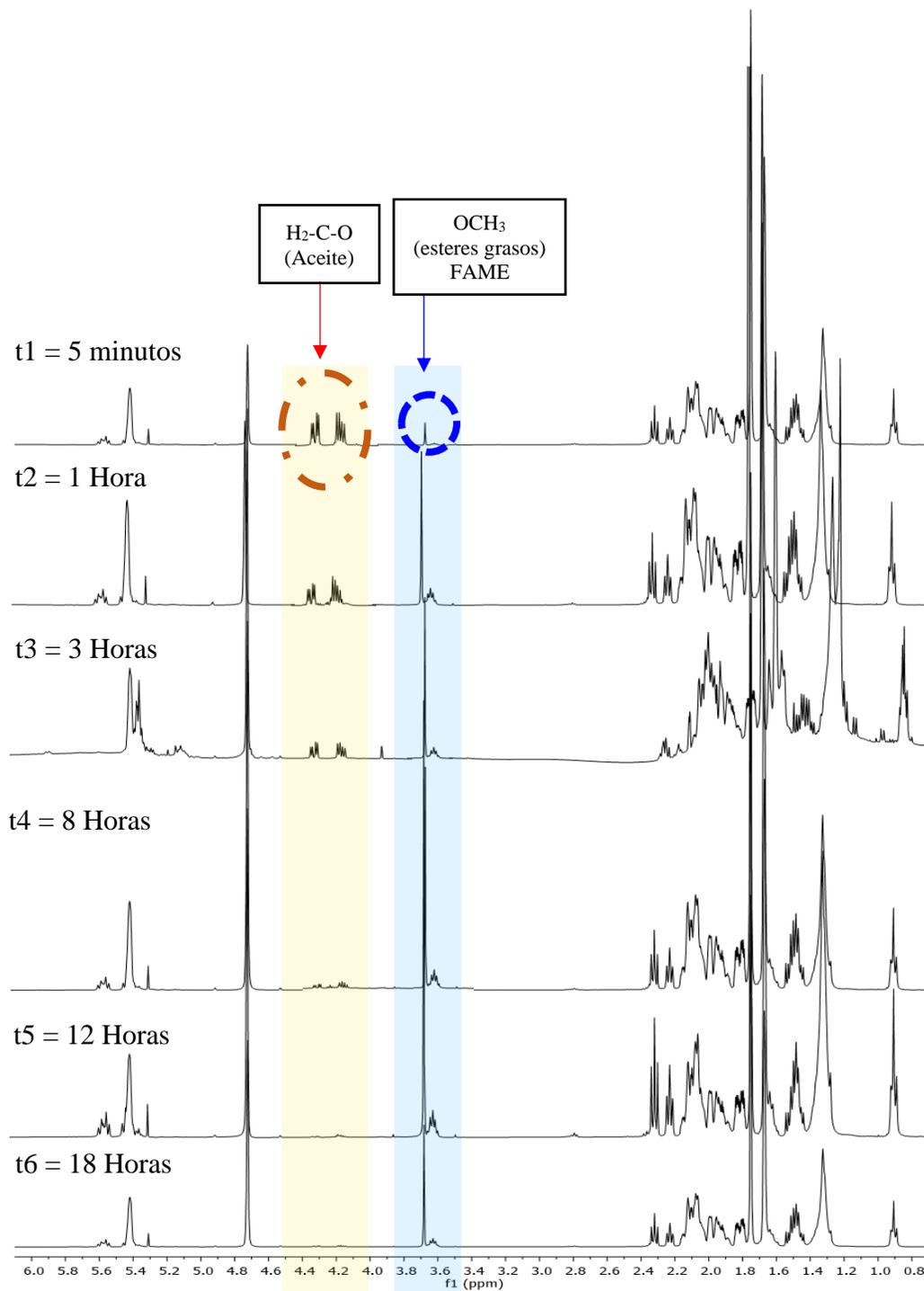
Para la optimización del proceso de obtención del biodiésel fue necesario tener en consideración el tiempo de reacción, con la finalidad de obtener un tiempo idóneo donde se consiga el mayor rendimiento de conversión del aceite a biodiésel. Se empleó el catalizador NaOH/MeOH al 6% *wt* a una temperatura de 60°C para ambas reacciones de transesterificación (*in situ* empleando disolventes verdes y convencional), a su vez se contempló una relación molar de [aceite]/[metanol] = 1:16. Para la transesterificación *in situ* se empleó el disolvente verde aceite de limón a una relación molar de [semilla]/[disolvente] = 1:1.5. Se ejecutaron ambas reacciones de transesterificación con la finalidad de comparar los rendimientos de obtención del biodiésel a diferentes tiempos transesterificación (5 minutos, 1 hora, 3 horas, 8 horas, 10 horas, 12 horas y 18 horas). Estos tiempos se tomaron en estos intervalos ya que observa cómo se va efectuando la conversión del aceite desde un tiempo relativamente corto de 5 minutos, hasta tomar el valor de 18 horas como tiempo máximo, debido a que se logra una conversión del aceite de 99.99% a este tiempo.

En la Gráfica 2, se observa una comparación de la conversión del aceite al biodiésel entre la transesterificación directa y convencional a través del tiempo (5 minutos -18 horas). En el caso de la transesterificación *in situ* en presencia del disolvente aceite de limón, durante el período de 5 minutos a tres horas, la conversión de triglicéridos en FAME aumentó con valores que oscilan entre 9.63 % a 64.62 %. Después de 8 horas, la conversión de FAME fue mayor a 91.30 % hasta alcanzar el equilibrio. La reacción llega a su máxima conversión a FAME de 99.99 % a las 10 horas en adelante. Es importante mencionar que un incremento en el tiempo de reacción por ejemplo > 10 horas no afecta la cantidad de producción de biodiésel producido. Si bien las transesterificaciones convencionales se llevan a cabo en tiempos menores, es importante tomar en cuenta el tiempo que se extrae el aceite. En el caso de las reacciones por transesterificación directa de las semillas oleaginosas como la de *Ricinus communis* se lleva a cabo en un solo paso, y podemos observar que la presencia de disolventes verdes es una alternativa para sustituir aquellos disolventes orgánicos volátiles.



**Gráfica 1.** Cinética de conversión del biodiésel contra el tiempo de reacción de la transesterificación *in situ* (empleando el aceite de limón como disolvente verde) y la transesterificación convencional.

En la **Ilustración 19**, se aprecian los espectros de RMN-<sup>1</sup>H. de la transesterificación *in situ* en los diferentes tiempos (5 minutos -18 horas). Se observa como la señal representativa del aceite (H<sub>2</sub>-C-O) ubicada en 4.08 – 4.34 ppm va en decrecimiento conforme se reduce el tiempo, es por ello que en el tiempo 1 (*t1*) esta señal se aprecia con mayor presencia, mientras que en el tiempo (*t6*) es casi nula. Por otro lado, la señal referente a los esteres grasos (OCH<sub>3</sub>) que conforman el biodiésel, ubicada en 3.70-3.60 ppm está en aumento conforme el tiempo va en aumento. Esta señal de los esteres grasos es de nuestro interés que este en aumento ya que nos indica que la cantidad de aceite está disminuyendo y se está efectuando la transesterificación del aceite a biodiésel. Claramente se observa que existe una relación inversamente proporcional entre la abundancia de esteres grasos (OCH<sub>3</sub>) y la existencia del aceite (H<sub>2</sub>-C-O) a través del tiempo, donde a mayor tiempo de transesterificación mayor cantidad de esteres grasos y menor cantidad de aceite, hasta llegar a un máximo de 99.99% para los tiempos superiores a 12 horas (*t5*). El efecto ocurre de manera idéntica en la transesterificación convencional, consultar anexo (2).



**Ilustración 19.** Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los espectros de transesterificación *in situ* con el disolvente aceite de limón al 6% de catalizador en función al tiempo.

### 3.- Optimización sobre la cantidad de disolvente verde empleado en las reacciones de transesterificación *in situ*.

El uso de los disolventes verdes en un proceso químico es un parámetro importante que debe ser considerado dentro de la química sustentable. Este proyecto de investigación tuvo como finalidad emplear principalmente el terpeno puro del *d*-limoneno y otros terpenos encontrados en los aceites esenciales. Los disolventes empleados en las reacciones de transesterificación *in situ* del aceite de semilla *Ricinus communis*, tuvieron un efecto interesante durante la reacción para la obtención de productos FAME's, ya que se observó una completa extracción de aceite y al mismo tiempo su conversión. Esto pudo ser estudiado al finalizar la reacción cuando se pesó el producto aislado por gravimetría y se empleó el análisis de RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub> para obtener la cantidad de biodiésel convertido.

Para este estudio las reacciones de transesterificación *in situ* emplean un disolvente verde para su reacción con el aceite de la semilla *Ricinus communis*, dicho disolvente queda mezclado con los productos FAME's obtenidos, al finalizar la reacción, quedando una mezcla homogénea disolvente-FAME's; es por ello, que es necesario determinar la relación óptima entre la semilla de *Ricinus communis* con el disolvente verde. Para ello se realizaron reacciones de transesterificación *in situ* a 10 horas, se empleó el catalizador básico (NaOH/MeOH) al 6% *wt.* a una temperatura de 60°C. También se contempló una relación molar de [aceite]/[metanol] = 1:16, y las relaciones en peso (semilla)/(disolvente) fueron de 1:0.5, 1:1, 1:1.5 y 1:2, respectivamente (**Tabla 9**). Los disolventes que se tomaron en cuenta fueron: *d*-limoneno, aceite de naranja y el aceite de limón, esta clase de disolventes fueron comparados con los disolventes orgánicos volátiles de diclorometano, hexano y metanol.

En la **Tabla 9**, se puede observar las reacciones de transesterificación *in situ* del aceite *Ricinus communis* empleando aceites esenciales como disolventes, en diferentes relaciones en peso (semilla)/(disolvente) = 1:0.5, 1:1, 1:1.5 y 1:2, respectivamente (**Reacciones 1-12**) y, empleando disolventes orgánicos volátiles a una relación en peso (semilla)/(disolvente) = 1:0.5 y 1:1 (**Reacciones 13-16**). Al utilizar una relación (semilla)/(disolvente) = 1:0.5 se observó que las reacciones no se homogenizaban durante la transesterificación *in situ*, debido a la poca cantidad de disolvente que se agregó. Estas reacciones a esas condiciones la agitación no permitió la integración completa semilla-disolvente verde quedando cantidad de semilla en las paredes del matraz sin reaccionar. Este inconveniente, no permitió que se llevara a cabo una completa extracción en presencia de disolventes *d*-limoneno, aceite de naranja y limón, y al mismo tiempo una conversión a productos FAME's. Se obtuvieron rendimientos menores al 76 % con conversiones al biodiésel (FAME's) que iban del 47.50 % al 51.93 % (**Reacciones 1, 5 y 9**). Las reacciones de transesterificación *in situ* se llevaron a cabo a las mismas condiciones y a la misma relación (semilla)/(disolvente) = 1:0.5 empleando el disolvente hexano, mostrando el mismo comportamiento en función a la

integración de la semilla y su conversión a FAME's, en este caso se tuvo como resultado un rendimiento del 68 % con una conversión a productos FAME's del 50.20 %.

Al agregar más disolvente verde por ejemplo el disolvente *d*-limoneno a relaciones (semilla)/(disolvente) = 1:1, 1:1.5 y 1:2 (**Reacciones 2-4**) se logró un aumento de conversión a FAME's que fue del 99.90 %, 99.99 % y 99.92 %, respectivamente; y un incremento en los rendimientos con intervalos del 89 % al 90 %. Esta tendencia se observa al emplear los disolventes aceite de naranja y aceite de limón mostrando una alta conversión de aceite a productos FAME's (**Reacciones 6-8 y 10-12**).

Sabemos que las transesterificaciones *in situ* de semillas oleaginosas se logran empleando los disolventes orgánicos volátiles, principalmente el diclorometano, hexano y metanol. Comparamos los resultados obtenidos por esta ruta de reacción propuesta con la aquella ruta empleando estos últimos disolventes, observamos que al emplear disolventes a una relación (semilla)/(disolvente) = 1:1, también los rendimientos y conversiones fueron altos (**Reacciones 13, 15 y 16**). Utilizando el disolvente diclorometano se obtuvo un rendimiento del 87 % con una conversión a FAME's del 97.56 %, con el disolvente hexano el rendimiento fue de 89 % con 98.89 % de conversión. Asimismo, el uso del metanol como disolvente tuvo un rendimiento del 90 % y una conversión a FAME's del 99.00 %. El uso de terpenos y aceites esenciales como disolventes para las reacciones de transesterificación *in situ*, es una ruta viable para la obtención de biocombustibles.

**Tabla 9.** Biocombustibles tipo biodiésel empleando aceites esenciales como disolventes, en diferentes relaciones en peso (semilla)/(disolvente).

No.	Disolvente	Mezcla <sup>a</sup> (Semilla:Disolvente)	Rendimiento <sup>b</sup> %	Conversión a FAME RMN (%) <sup>c</sup>	FAME/disolvente %, (Teórico) <sup>d</sup>		FAME/disolvente %, (Experimental) <sup>e</sup>	
					Biodiésel	Disolvente	Biodiésel	Disolvente
1	<i>d</i> -limoneno	1:0.5	75	51.93	33.33	66.67	17.31*	69.00
2	<i>d</i> -limoneno	1:1	89	99.90	50.00	50.00	49.00	51.00
3	<i>d</i> -limoneno	1:1.5	90	99.99	60.00	40.00	59.00	41.00
4	<i>d</i> -limoneno	1:2	90	99.92	66.67	33.33	59.00	41.00
5	Aceite de naranja	1:0.5	72	47.50	33.33	66.67	15.83*	64.05
6	Aceite de naranja	1:1	90	99.90	50.00	50.00	48.00	52.00
7	Aceite de naranja	1:1.5	91	99.99	60.00	40.00	61.00	39.00
8	Aceite de naranja	1:2	90	99.99	66.67	33.33	67.00	33.00
9	Aceite de limón	1:0.5	76	49.99	33.33	66.67	16.65*	66.20
10	Aceite de limón	1:1	89	99.99	50.00	50.00	50.00	50.00
11	Aceite de limón	1:1.5	90	99.99	60.00	40.00	58.00	42.00
12	Aceite de limón	1:2	90	99.99	66.67	33.33	66.00	34.00
13	Diclorometano	1:1	87	97.56	-	-	-	-
14	Hexano	1:0.5	68	50.20	-	-	-	-
15	Hexano	1:1	89	98.89	-	-	-	-
16	Metanol	1:1	90	99.00	-	-	-	-

<sup>a</sup>Relación en peso (% wt) (semilla)/(disolvente).

<sup>b</sup>Rendimiento de FAME's + terpenos y del aceite no transesterificado fue obtenido por el método de gravimetría.

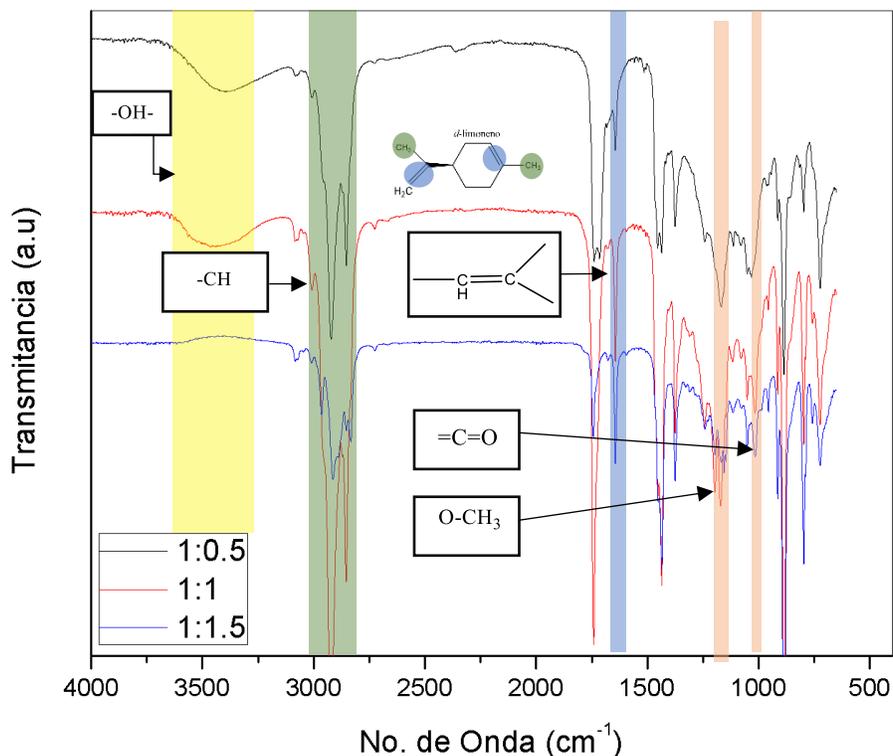
<sup>c</sup>Se llevo a cabo mediante una catálisis básica de (NaOH/MeOH) al 6% por 10 horas a una temperatura de 60°C

<sup>d</sup>Valores calculados con la ecuación 7 del cálculo del rendimiento empleando RMN-1H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub>.

<sup>e</sup> Los valores obtenidos consideran el biodiésel, el aceite que no se transesterifico y el disolvente, obteniendo una sumatoria del porcentaje del 100 % (exceptuando los valores marcados con “\*\*”)

Por otro lado, en la obtención de biocombustibles tipo biodiésel, se puede apreciar en la **Tabla 9**, que las mezclas FAME-terpenos (disolventes verdes) a diferentes relaciones en masa (semilla)/(disolvente), los valores teóricos se asemejan bastante a los valores experimentales, lo cual nos indica que el comportamiento de las mezclas es predecible tomando en cuenta las variables semilla y disolvente, también otro factor que podemos notar es que las mezclas solo se componen de disolvente y biodiésel ya que la sumatoria de los porcentajes experimentales de las mezclas da 100%.

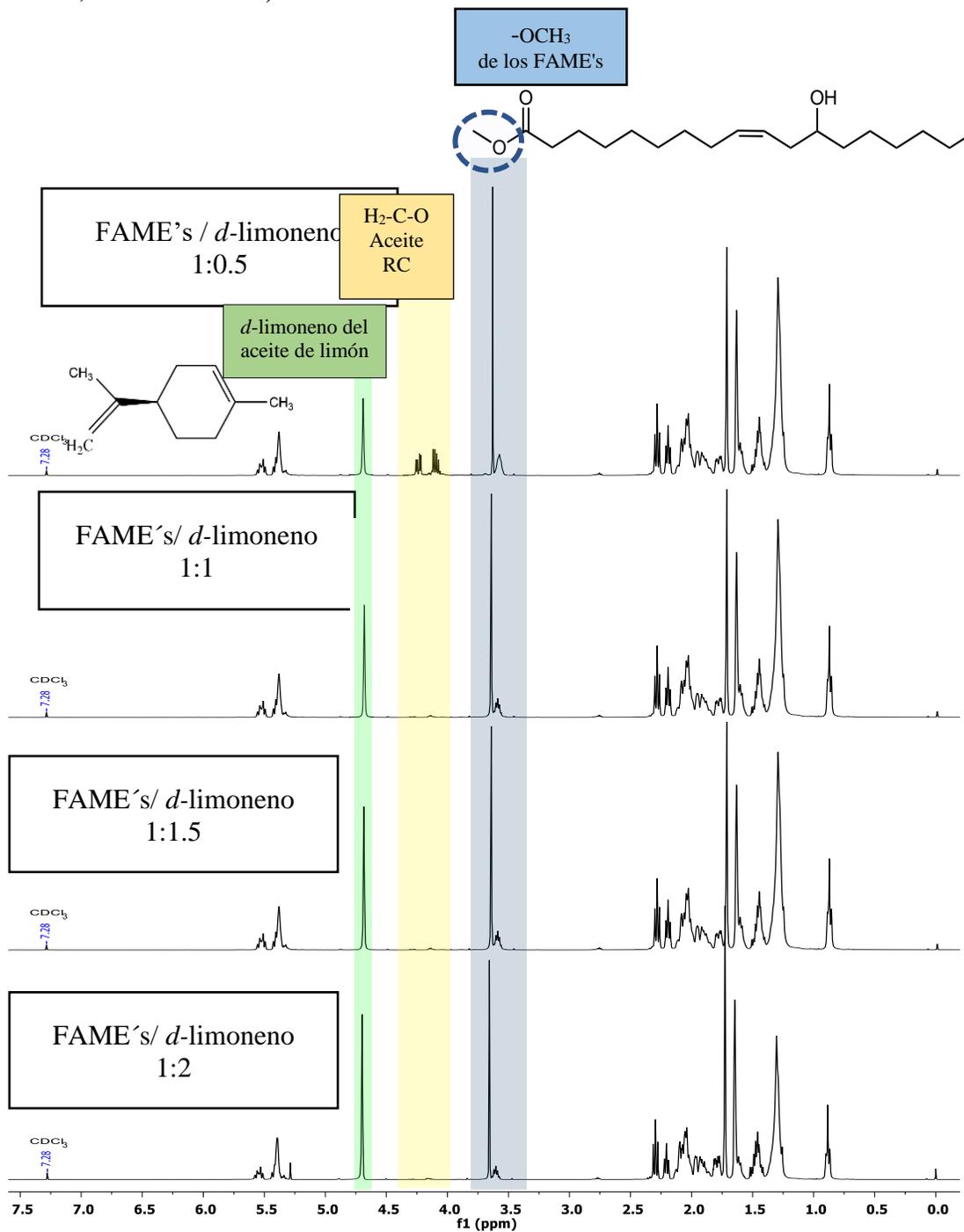
Para la comprobación de la conversión del aceite de *Ricinus communis* a FAME's y la obtención de biocombustibles tipo biodiésel (FAME-terpenos) se emplearon varias técnicas de caracterización. En primer lugar, los productos fueron analizados por la técnica de infrarrojo (FT-IR) como se observa en la **Ilustración 20**. El grupo OH característico del aceite de *Ricinus communis* se distingue por ser una banda ancha que se extiende en  $\nu = 3586-3269 \text{ cm}^{-1}$ , esta banda decrece al aumentar la relación de disolvente por la abundancia de este mismo, aunque sabemos que la técnica no es cuantificable, se observó una ligera señal del grupo hidroxilo en los FAME's, como se observa en la **Ilustración 20**, relación 1:1.5. La señal correspondiente al disolvente *d*-limoneno, identificado por la presencia de dobles enlaces CH=C se encuentran a una frecuencia de  $\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$ , las señales representativas de los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> de los FAME y del aceite se encuentran desde  $2925-2855 \text{ cm}^{-1}$ , las señales representativas del biodiésel se observan por los grupos funcionales =C=O en  $\nu = 1017 \text{ cm}^{-1}$  y el grupo O-CH<sub>3</sub> en  $\nu = 1197 \text{ cm}^{-1}$ .



**Ilustración 20.** Espectros FT-IR del biodiésel empleando el *d*-limoneno como disolvente a diferentes relaciones en peso (semilla)/(disolvente).

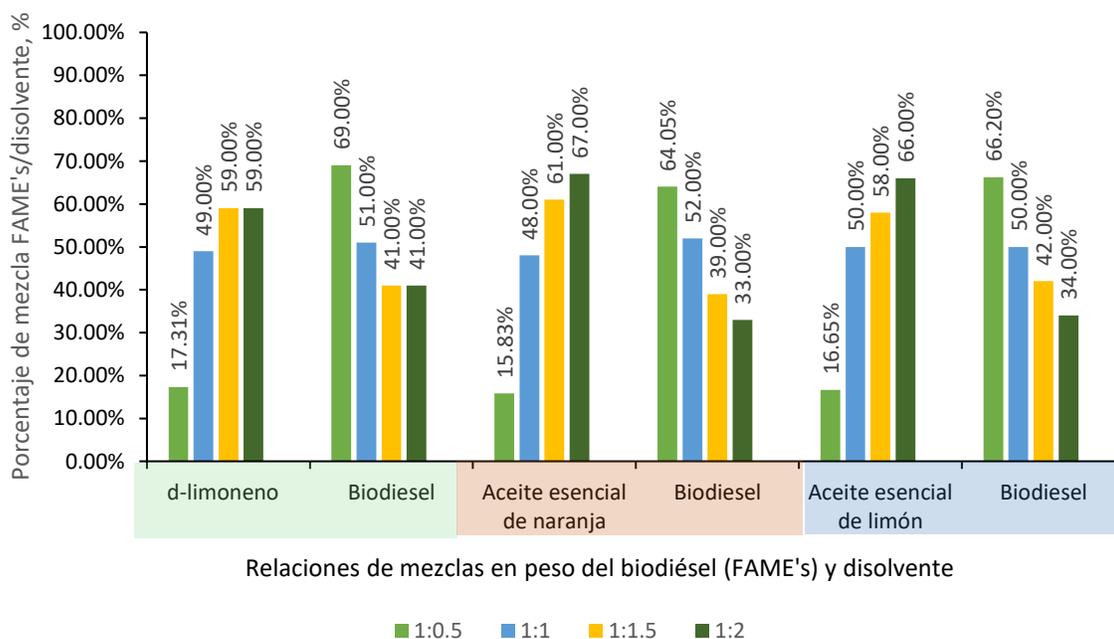
En cuanto a la cuantificación de la conversión del aceite de *Ricinus communis* a FAME y la obtención de biocombustibles tipo biodiésel (FAME-terpenos) el análisis de RMN, nos permitió determinar la cantidad de aceite de RC no transesterificado y su porcentaje en conversión a productos FAME. Por ejemplo, para la obtención de biocombustibles empleando el *d*-limoneno como disolvente se puede observar en la **Ilustración 21**, las diferentes cantidades de disolvente que fue agregado en la reacción de transesterificación. A una relación (semilla)/(disolvente) = 1:0.5, observamos que la mezcla que esperábamos a una conversión completa a productos FAME's (señal característica -OCH<sub>3</sub> con desplazamiento (3.64-3.70 ppm) aparece en el espectro la presencia de aceite con una señal de desplazamiento característico H<sub>2</sub>-C-O- (4.08 – 4.34 ppm). Al cuantificar la cantidad del aceite que no reaccionó y el biodiésel obtenido por el método de integración de señales (Ec.1) se tuvo como resultado una conversión a productos FAME's de 51.93 (**Tabla 1, reacción 1**), la señal del aceite *Ricinus communis* fue desapareciendo a medida que se incrementaba la relación en peso (semilla)/(disolvente) = 1:1 a 1:2. Por otro lado, el análisis por RMN, permitió cuantificar la cantidad de disolvente presente en los productos FAME's, teniendo mezclas FAME-terpenos (disolventes verdes) a diferentes relaciones en masa

(semilla)/(disolvente), los valores teóricos se asemejan bastante a los valores experimentales (Tabla 1, Reacciones 2-4).



**Ilustración 21.** Espectro RMN-<sup>1</sup>H, 400MHz, CDCl<sub>3</sub> de la transesterificación *in situ* empleando d-limoneno como disolvente a diferentes concentraciones.

Como se muestra en la Gráfica 3, al emplear la relación 1:1 (azul) las conversiones a FAME's son cercanas al 99.99 % en los tres casos (1:1,1:1.5 y 1:2). Como se puede observar en la relación 1:05 los porcentajes de la sumatoria de la mezcla entre el disolvente verde y el biodiésel no suma el 100%, debido a que parte del aceite no reaccionó durante la reacción. Sin embargo, se observa que al disminuir la cantidad de disolvente en la relación disolvente verde/semilla hará que exista una mezcla muy rica en biodiésel, siendo esto una ventaja ya que al emplear menor cantidad de disolvente tenemos mayores porcentajes de biodiésel como se refleja en las relaciones 1:0.5 y 1:1 con mezclas superiores al 50% de biodiésel. Si se opta por emplear las relaciones mayores a 1:1.5 se demanda mayor cantidad de disolvente, lo cual se contrapone al quinto principio de la química verde, el cual se refiere a reducir al mínimo el uso de sustancias auxiliares como disolventes en los procesos químicos, principios a los que la tesis se apega. Por ello la relación óptima sin considerar los parámetros establecidos en las normas ASTM 6751-08 y EN 14214/07 y tomando en cuenta una mezcla del 100% (biodiésel/disolvente) es 1:1 ya que se obtienen mezclas superiores a 50% de biodiésel contemplando los 3 tipos de disolvente (*d*-limoneno, aceite de naranja y aceite de limón), garantizando una menor demanda de los disolventes y la obtención de una mezcla más rica o igual de biodiésel/disolvente. Al ser una mezcla de biodiésel con disolvente verde se le acuña el nombre de biocombustible tipo biodiésel.



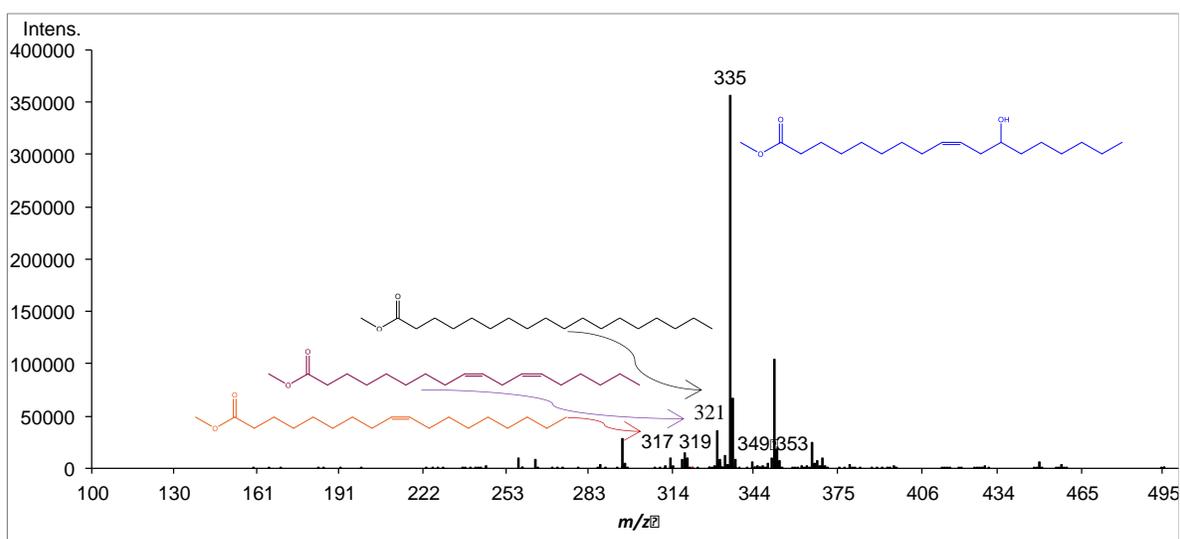
**Gráfica 3.** Proporción en porcentaje de mezcla de biocombustibles tipo biodiésel (biodiésel (FAME's) – disolvente verde a diferentes relaciones en peso.

Para conocer la composición química del biodiésel *Ricinus communis* se tuvo que analizar una muestra usando la técnica de ionización por electrospray acoplada a espectrometría de

masas (ESI-MS), mediante esta técnica los grupos FAME fueron detectados como iones [FAME+Na].

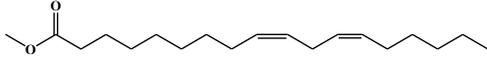
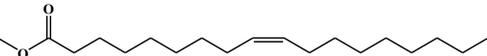
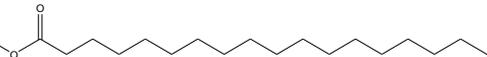
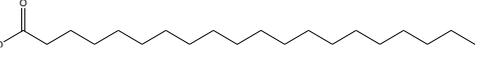
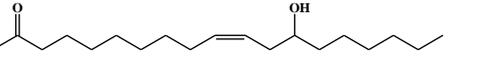
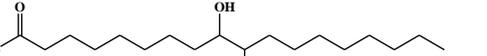
En la **Ilustración 22**, se observa el cromatograma de los grupos FAME de RC, se puede apreciar que cada señal corresponde a un compuesto contenido en el biodiésel obtenido a partir de la transesterificación *in situ* del aceite RC empleando el catalizador NaOH/MeOH al 0.6 %. El cromatograma del biodiésel RC, presenta señales que son atribuidas a diferentes esteres metílicos de ácidos grasos, principalmente al éster metílico de ácido ricinoleico ( $m/z = 335$ ), que muestra la señal más abundante, seguida de señales en menor proporción como los esteres metílicos de ácidos linoleico ( $m/z = 317$ ), oleico ( $m/z = 319$ ), y esteárico ( $m/z = 321$ ).

La **Tabla 10** muestra la composición de los grupos FAME contenidos en el biodiésel del RC. Se observa que la muestra FAME corresponde a fracciones de éster metílico del ácido: linoleico (C18:2), oleico (C18:1), esteárico (C18:0), eicosanoico (C20:0), ricinoléico (C18:1-OH) y el dihidroxiestearico (C18:0-(OH)<sub>2</sub>). La composición y el rendimiento de esta muestra de biodiésel indica que el principal éster metílico de los ácidos grasos es para el ricinoléico con un rendimiento de 93.50 %.



**Ilustración 22.** Cromatograma de los esteres metílicos de ácidos grasos *Ricinus communis* obtenidos por la técnica de ESI (+)-MS.

**Tabla 10.** Composición y rendimiento de los productos FAME obtenido por ESI (+)-MS de la muestra del biodiésel *Ricinus communis*.

<b>Composición</b>				
No.	FAME <sup>a</sup> g/mol	[FAME+Na] <sup>+</sup> m/z <sup>b</sup>	FAME del <i>Ricinus communis</i> , %	<i>Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME)</i>
1	294	<b>317</b>	2.80	 Ester metílico del ácido linoleico (C19:2)
2	296	<b>319</b>	1.60	 Ester metílico del ácido oleico (C19:1)
3	298	<b>321</b>	1.40	 Ester metílico del ácido esteárico (C19:0)
4	326	<b>349</b>	0.90	 Ester metílico del ácido eicosanoico (C21:0)
5	312	<b>335</b>	93.0	 Ester metílico del ácido ricinoléico (C19:1)-OH
6	330	<b>353</b>	0.30	 Ester metílico del ácido dihidroxiestearico (C19:0)-(OH) <sub>2</sub>

<sup>a</sup> FAME = Peso molecular de los esteres metílicos de ácidos grasos.

<sup>b</sup> FAME fueron detectados como iones [TAG + Na]<sup>+</sup> en el rango de  $m/z = 100 - 1000$ . Representa el peso molecular de los esteres metílicos de los ácidos grasos más el peso molecular del Sodio (23 g/mol);

Las propiedades de densidad, viscosidad, índice de yodo e índice de acidez del biocombustible tipo biodiésel fue comparado con las evaluadas en la norma americana (ASTM 6751-08) y con la norma europea (EN 14214/07), con el fin de conocer si este biocombustible está dentro de los valores límites de las especificaciones de biodiésel.

**Tabla 11** Comparación de las propiedades fisicoquímicas del biocombustible generado a partir de la semilla de *Ricinus communis* con la norma Americana (ASTM 6751-08) y Europea (EN 14214/07).

No.	Disolvente	Mezcla (Semilla/disolvente)	FAME/disolvente (Experimental) <sup>f</sup> , %		Densidad <sup>a</sup> a 15 °C, $\delta$ (g/ml)	Viscosidad cinemática $\mu$ [mm <sup>2</sup> /s]	Índice de yodo
			Biodiésel	Disolvente			
<b>NORMA ASTM 6751-08</b>					0.86-0.90	3.50-5.00	120 máx.
<b>NORMA EN 14214/07</b>					-	1.90-6.00	-
<b>1</b>	<i>d</i> -limoneno	1:1	49.00	51.00	0.8860	2.87	95.43
<b>2</b>	<i>d</i> -limoneno	1:1.5	59.00	41.00	0.8817	2.26	94.75
<b>3</b>	<i>d</i> -limoneno	1:2.0	59.00	41.00	0.8784	2.15	83.58
<b>4</b>	Aceite de naranja	1:1	48.00	52.00	0.900	4.73	87.31
<b>5</b>	Aceite de naranja	1:1.5	61.00	39.00	0.890	4.12	77.83
<b>6</b>	Aceite de naranja	1:2.0	67.00	33.00	0.883	3.86	81.89
<b>7</b>	Aceite de limón	1:1	50.00	50.00	0.890	3.60	91.37
<b>8</b>	Aceite de limón	1:1.5	58.00	42.00	0.886	3.21	91.37
<b>9</b>	Aceite de limón	1:2.0	66.00	34.00	0.880	2.93	77.83
<b>10</b>	Hexano	1:1	--		0.930	17.08	85.00
<b>11</b>	Metanol	1:1	--		0.930	17.08	85.00

<sup>a</sup> La densidad se tomó a 15°C

<sup>b</sup> La viscosidad se tomó a 40°

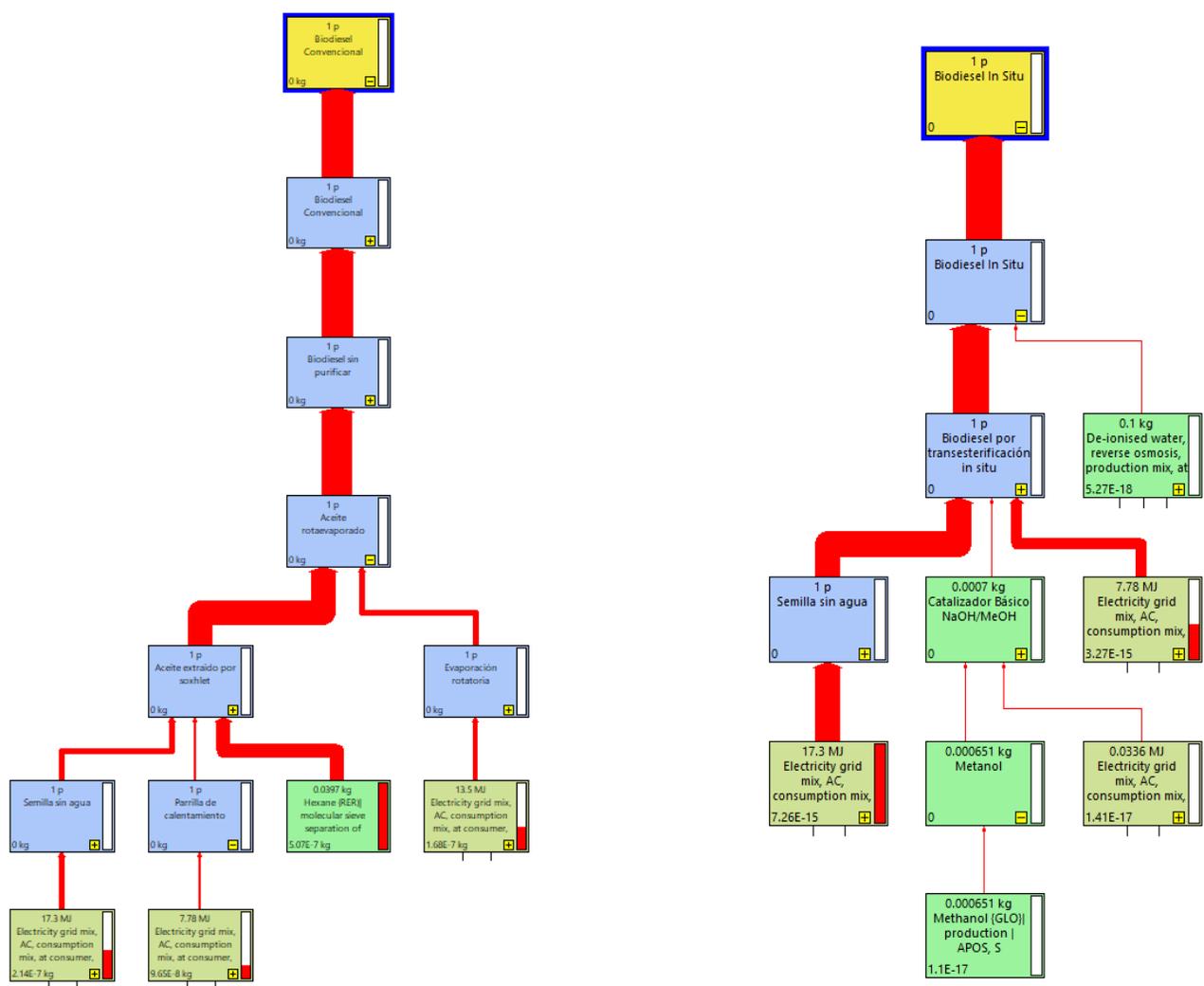
Las propiedades de densidad, viscosidad, índice de yodo e índice de acidez del biocombustible tipo biodiésel fue comparado con las evaluadas en la norma americana (ASTM 6751-08) y con la norma europea (EN 14214/07), con el fin de conocer si este biocombustible está dentro de los valores límites de las especificaciones de biodiésel. En la **Tabla 11**, podemos observar que los biocombustibles obtenidos a partir del aceite de RC en presencia de los disolventes verdes a diferentes relaciones en peso (mezcla (semilla/disolvente), tienen una similitud en las propiedades fisicoquímicas al biodiésel. La norma ASTM 6751-08 reporta que biodiésel debe tener una densidad con intervalo de 0.86 – 0.90 g/ml a 15 °C. Podemos ver que los biocombustibles tipo biodiésel en presencia del disolvente *d*-limoneno a diferentes relaciones de (semilla/disolvente) = 1:1, 1:1.5 y 1:20 tiene densidades que van de 0.87 g/ml a 0.89 g/ml (**Reacciones 1-3**). Lo mismo sucede cuando se tiene biocombustibles biodiésel en presencia de disolventes con aceite de naranja y de limón con densidades de 0.88 g/ml a 0.9 g/ml (**Reacciones 4-9**), quedando dentro de lo que solicita la norma. El biodiésel obtenido a partir del aceite de *Ricinus communis* empleando el hexano o metanol como disolventes, la densidad es de 0.93 g/ml con una viscosidad de  $\mu = 17.08$  mm<sup>2</sup>/s (**Reacciones 10-11**) lo cual supera lo permitido por esta norma y también para la norma EN 14214/07. Asimismo, la viscosidad se encuentra en un intervalo de  $\mu = 2.15$  mm<sup>2</sup>/s a 4.73 mm<sup>2</sup>/s (**Reacciones 1-9**) encontrándose dentro del intervalo que marcan estas dos normas. Además, podemos observar en la **Tabla 11**, los resultados obtenidos para el parámetro del índice de yodo de los combustibles, el cual nos indica la cantidad de insaturación contenida en los FAME's. Se sabe que altos valores de índice de yodo, en general, muestran una mayor tendencia del biodiésel a la oxidación La Norma ASTM 6751-08 reporta que el índice de yodo en el biodiésel debe ser como máximo de 120. Los combustibles mezclas FAME-disolventes verdes cumplen con este parámetro, ya que se encuentran en un intervalo de 77.83 – 95.75. Estos parámetros nos indica que los combustibles tipo biodiésel obtenido puede utilizarse y ser sustitutos del biodiésel de petróleo.

#### 8.4 Análisis de ciclo de vida de la producción de combustible tipo biodiésel

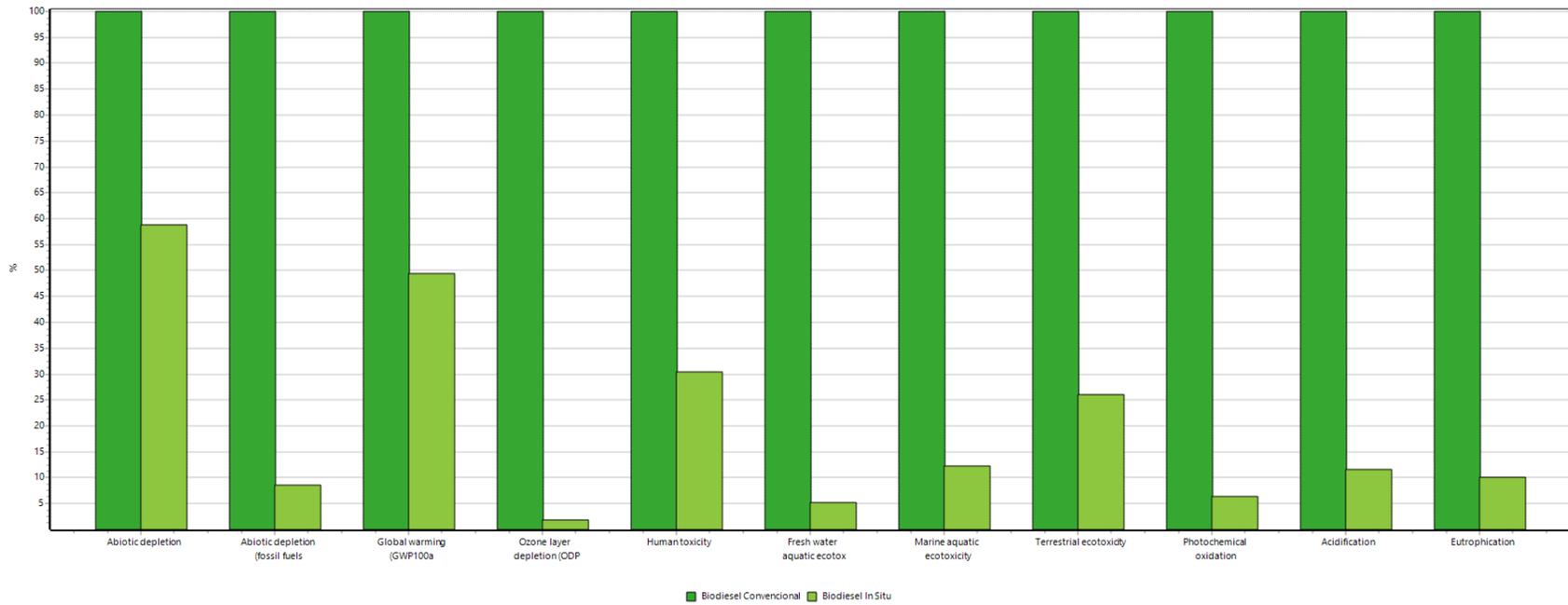
El objetivo de este estudio fue tener una aproximación del impacto ambiental de la elaboración de combustible tipo biodiésel por transesterificación *in situ* y convencional empleando 10 gramos de *Ricinus communis*, así como realizar una comparación de los impactos de ambos combustibles, abarcando desde la extracción de los materiales de la naturaleza hasta su producción.

Se observa en la **Ilustración 23** que al emplear la ruta convencional de transesterificación se contemplan dos etapas más que la ruta *in situ*, como se puede apreciar en el anexo 1. La etapa de rota-evaporación y la etapa de extracción del aceite, aportando a obtener un mayor impacto ambiental, a su vez también se observa que al emplear el disolvente de hexano es el factor que aporta el mayor impacto ambiental, esto debido al proceso del cual se contempla la extracción de este (Hexane {GLO}| production | APOS, S).

La categoría de impacto CML-IA baseline V3.05 / World, 1995 considera al hexano (Hexane {GLO}| production | APOS, S) junto con el uso de electricidad (Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S) para la transesterificación convencional como altamente dañino para el ambiente en las 11 etapas que considera esta categoría de impacto (**Ilustración 24**), asignándoles un 100% de aportación de impacto ambiental en cada etapa, mientras que la ruta de transesterificación *in situ* tiene su mayor aportación en el agotamiento de recursos con un 55% de impacto ambiental. En conclusión, el uso de energía eléctrica sí contribuye a tener un impacto ambiental, pero no es comparable al uso del hexano como disolvente ya que aumenta el impacto ambiental en 100% en todas las categorías.



**Ilustración 23.** Comparación del flujo de los impactos asociados por la elaboración de biodiésel por la ruta convencional entre la ruta *in situ* en kg.



Method: CML-IA baseline V3.05 / EU25 / Characterization  
 Comparing 1 p 'Biodiesel Convencional' with 1 p 'Biodiesel In Situ'

**Ilustración 24.** Porcentaje de impacto en las categorías de CML-IA Baseline V3.05/EU25/Characterization

La mayor contribución asociada a los impactos se debe al uso del hexano, como se observa en la figura 23 solo en el biodiésel convencional ya que contempla la etapa de extracción del aceite, mientras que en la fabricación del biodiésel por medio de la transesterificación *in situ* la extracción del aceite y la transesterificación ocurren simultáneamente empleando como disolvente un disolvente verde (*d*-limoneno) el cual no posee impactos ambientales ya que se obtuvo como residuo; En segundo lugar, el impacto es asociado al uso de electricidad empleada en la producción de ambos combustibles. Por último, podemos observar que al elaborar biodiésel convencional podemos llegar a afectar en 99.99% cada una de las categorías de impacto por el empleo del disolvente convencional hexano, mientras al emplear el biodiésel con transesterificación directa afectamos en menor medida el ambiente ya que son daños asociados al uso de la energía eléctrica.

## 9. CONCLUSIONES

El aceite de las semillas *Ricinus communis* es una importante materia prima renovable para su transesterificación y obtención de biocombustibles, ya que son semillas que no tienen valor alimenticio.

El uso de disolventes verdes como el *d*-limoneno, aceite esencial de naranja y al aceite esencial de limón logran ser un gran sustituto a los disolventes convencionales (COV's) para la extracción del aceite de *Ricinus communis* y para la obtención de biodiésel.

El uso de los disolventes verdes sirve como medio de interacción entre las semillas de RC en presencia de los catalizadores para la obtención de los biocombustibles tipo biodiésel

Los mayores rendimientos de extracción de aceite de la semilla de *Ricinus communis* sin cáscara por el método de disolventes fueron aquellos que implementaron como disolventes, el *d*-limoneno (55%) y el aceite de naranja (53%) mientras que los disolventes convencionales como el hexano y el metanol tuvieron rendimientos de 48% y 52% respectivamente. El aceite de limón fue el único disolvente verde que obtuvo rendimientos de extracción equiparables a los disolventes de metanol y hexano contando con un 51% rendimiento de extracción.

La síntesis de transesterificación directa (*in situ*) de la semilla del aceite de *Ricinus communis* L, empleando disolventes verdes como el terpeno *d*-limoneno y los aceites esenciales de naranja y limón, en presencia del catalizador homogéneo NaOH/MeOH, es una ruta accesible para la química sostenible teniendo como resultado la obtención de biocombustibles tipo biodiésel.

Se comprobó que la transesterificación *in situ* es la mejor técnica de conversión de triglicéridos a FAME's ya que se obtienen valores de conversión del 99% a las 10 horas reacción y porque evita la etapa de la extracción del aceite ahorrando tiempo, energía y reactivos.

Se demostró mediante la asignación de impacto ambiental por el método de CML-IA Baseline V3.05/EU25 que la principal responsabilidad al daño ambiental al fabricar biodiésel es por el uso de disolventes convencionales.

## 10. REFERENCIAS

1. Achten, W. M. J., Mathijs, E., Verchot, L., Singh, V. P., Aerts, R., & Muys, B. (2007). Jatropha biodiesel fueling sustainability? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(4), 283–291. <https://doi.org/10.1002/bbb.39>
2. Álvarez, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía Informa*, 359, 63–89.
3. Amalia Kartika, I., Yani, M., Ariono, D., Evon, P., Rigal, L., Kartika, A., Biodiesel, L., Amalia Kartika, I., Yani, M., Ariono, D., Evon, P., & Rigal, L. (2013). Biodiesel production from jatropha seeds: Solvent extraction and in situ transesterification in a single step. *Fuel*, 106, 111–117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.021>
4. ASTM. (2008). *Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels*. <https://doi.org/10.1520/D6751-08>
5. Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2012). Biodiesel production from non-edible plant oils. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 6, pp. 3621–3647). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.002>
6. Boyle, G. (2004). *Renewable energy: power for a sustainable future*. Oxford University Press.
7. BP. (2019). BP Statistical Review of World Energy. In *BP Statistical Review of World Energy* (Vol. 68, Issue 1).
8. Cuevas García, R. (2009). Catálisis II clasificación de los catalizadores. *Clasificación Catalizadores*, 1–24. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores\\_6456.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores_6456.pdf)
9. Derdar, H., Belbachir, M., & Harrane, A. (2019). A green synthesis of polylimonene using maghnite-H+, an exchanged montmorillonite clay, as eco-catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14(1), 69–78. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2692.69-78>
10. Diario Oficial de la Federación (D.O.F). (2008). *Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos*. <https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LPDB.pdf>
11. Divakara, B. N., Upadhyaya, H. D., Wani, S. P., & Gowda, C. L. L. (2010). Biology and genetic improvement of *Jatropha curcas* L.: A review. In *Applied Energy* (Vol. 87, Issue 3, pp. 732–742). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.07.013>
12. Dora, C., Hosking, J., Mudu, P., & Fletcher, E. R. (2011). Transporte Urbano y Salud. *División 44 Agua, Energía, Transporte*, 66.
13. Flach Bob, Lieberz Sabine, & Rossetti Antonella. (2017). *EU Biofuels Annual 2017*. [https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual\\_The%20Hague\\_EU-28\\_6-19-2017.pdf](https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-28_6-19-2017.pdf)
14. Flores Gutiérrez, M. C. (2010). *Investigación de los aceites esenciales, sus características y finalidad de uso: análisis del estado de su regulación en Chile y el mundo* [Universidad de Chile]. [http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2010/qf-flores\\_mc/pdfAmont/qf-flores\\_mc.pdf](http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2010/qf-flores_mc/pdfAmont/qf-flores_mc.pdf)
15. Fulbright Norton Rose. (2018). Renewable energy in Latin America. In *Norton Rose Fulbright*. <https://www.nortonrosefulbright.com/-/media/files/nrf/nrfweb/imported/renewable-energy-in-latin->

america.pdf?revision=66edb636-af27-43d7-8c44-c65564b1833b&revision=5247924920227387904

16. Ganduglia Federico, León José Guillermo, Gasparini Raúl, Huarte Guillermo José, Rodríguez María Elena, Estrada José, & Filgueiras Ernani. (2009). *Manual de biocombustibles ARPEL IICA*.
17. Gobierno de México. (2017). Método de Evaluación Rápida de Invasividad (MERI) para especies exóticas en México (*Ricinus communis L.*). *Natural Compounds*, 18–18. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/221074/Ricinus\\_communis\\_final.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/221074/Ricinus_communis_final.pdf)
18. Grupo Consultivo de Expertos sobre las comunicaciones nacionales de las partes no incluidas en el anexo I de la convención (GCE). (2000). *MANUAL DEL SECTOR DE LA ENERGÍA: Quema de Combustibles*. <https://unfccc.int/sites/default/files/7-bis-handbook-on-energy-sector-fuel-combustion.pdf>
19. Hackenberg Norbert. (2008). Biocombustibles de segunda generación. *Revista Virtual REDESMA*, 19, 30–33.
20. Hermógenes Giraldo Y. (2010). Extracción con solventes y purificación de aceite a partir de semillas de *Jatropha Curcas*. *Revista Investigaciones Aplicadas*, 4(2), 77–86.
21. Hincapié, G., Mondragón, F., & López, D. (2011). Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production. *Fuel*, 90(4), 1618–1623. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.027>
22. IEA. (2009). Transport, energy and CO<sub>2</sub>. In IEA PUBLICATIONS (Ed.), *Energy*.
23. IMP. (2017). Reporte de inteligencia tecnológica. *Reporte de Inteligencia*, 1–100. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/313548/Reporte\\_Inteligencia\\_Tecnologica\\_BIODIESEL\\_270318.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/313548/Reporte_Inteligencia_Tecnologica_BIODIESEL_270318.pdf)
24. Joshi, G., Rawat, D. S., Sharma, A. K., & Pandey, J. K. (2016). Microwave enhanced alcoholysis of non-edible (algal, *jatropha* and *pongamia*) oils using chemically activated egg shell derived CaO as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 219, 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.011>
25. Karimi, M. (2017). Exergy-based optimization of direct conversion of microalgae biomass to biodiesel. *Journal of Cleaner Production*, 141, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.032>
26. Kawashima, A., Matsubara, K., & Honda, K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100(2), 696–700. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>
27. Kerton M., Francesca, & Ray Marriot. (2013). *Alternative Solvents for Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849736824>
28. Koberg, M., & Gedanken, A. (2012). Direct Transesterification of Castor and *Jatropha* Seeds for FAME Production by Microwave and Ultrasound Radiation Using a SrO Catalyst. *Bioenergy Research*, 5(4), 958–968. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9210-6>
29. Liu, Y., Tu, Q., Knothe, G., & Lu, M. (2017). Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. *Fuel*, 199, 157–161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.094>
30. López Guillén, G., Gómez Ruiz, J., Barrera Gaytan, J. F., Herrera Parra, E., Hernández Arenas, M., Bravo Mosqueda, E., Solís Bonilla, J. L., & Zamarripa Colmenero, A. (2013). Artrópodos asociados a Higuierilla (*Ricinus communis L.*) en el sur de México.

- In CIR-Pacífico Sur (Ed.), *Artrópodos asociados a Higuierilla (Ricinus communis L.) en el sur de México* (Folleto Núm. 28.). SAGARPA-INIFAP-CIRPAS .
31. Martínez, A., Mijangos, G. E., Romero-Ibarra, I. C., Hernández-Altamirano, R., & Mena-Cervantes, V. Y. (2019). In-situ transesterification of *Jatropha curcas* L. seeds using homogeneous and heterogeneous basic catalysts. *Fuel*, 235(January 2018), 277–287. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.082>
  32. Martínez, A., Mijangos, G. E., Romero-Ibarra, I. C., Hernández-Altamirano, R., Mena-Cervantes, V. Y., & Gutiérrez, S. (2018). A novel green one-pot synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* seeds by basic heterogeneous catalysis. *Journal of Cleaner Production*, 196, 340–349. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.241>
  33. Mateos G.G, Rebollar P.G, & Medel P. (1996). *Utilización de grasas y productos lipídicos en alimentación animal: Grasas puras y mezclas*. <http://prodanimal.fagro.edu.uy/cursos/NUTRICION/TEORICOS/08d%20-%20Metabolismo%20-%20Material%20de%20lectura%20II.pdf>
  34. Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Serra, T. M., Barbosa, D. C., & Wolf, C. R. (2007). Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy & Fuels*, 21(6), 3746–3747. <https://doi.org/10.1021/ef070039q>
  35. Mira, B., Blasco, M., Berna, A., & Subirats, S. (1999). Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition1. *Journal of Supercritical Fluids*, 14, 95–104.
  36. Negm, N. A., Sayed, G. H., Yehia, F. Z., Habib, O. I., & Mohamed, E. A. (2017). Biodiesel production from one-step heterogeneous catalyzed process of Castor oil and *Jatropha* oil using novel sulphonated phenyl silane montmorillonite catalyst. *Journal of Molecular Liquids*, 234, 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.043>
  37. Nisar, J., Razaq, R., Farooq, M., Iqbal, M., Khan, R. A., Sayed, M., Shah, A., & Rahman, I. ur. (2017). Enhanced biodiesel production from *Jatropha* oil using calcined waste animal bones as catalyst. *Renewable Energy*, 101, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.08.048>
  38. Njoroge S.M, Koaze H., Karanja P.N., & Sawamura M. (2005). *Flavour Fragrance* . 79–80.
  39. Pérez, L., Salgueiro, J. L., & Maceiras, R. (2014). *Producción de Biodiesel mediante transesterificación in situ a partir de algas marinas* (Meubook S.L., Ed.; Issue September 2014).
  40. Ramos, F. D., & Villar, M. A. (2016). *¿De qué se trata? ¿Qué son los biocombustibles y qué lugar ocupan en el panorama energético argentino y mundial?* 69–73. [http://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/25791/CONICET\\_Digital\\_Nro.cf291889-a370-4b7a-915b-4de3e1058c97\\_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y](http://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/25791/CONICET_Digital_Nro.cf291889-a370-4b7a-915b-4de3e1058c97_A.pdf?sequence=2&isAllowed=y)
  41. Reddy, B. V. S., Ramesh, S., Ashok Kumar, A., Wani, S. P., Ortiz, R., Ceballos, H., & Sreedevi, T. K. (2008). Bio-Fuel Crops Research for Energy Security and Rural Development in Developing Countries. *BioEnergy Research*, 1(3–4), 248–258. <https://doi.org/10.1007/s12155-008-9022-x>
  42. Rionda, A., Muñoz Cano, L. A., Guerrero Gutiérrez, L. G., Rodríguez Bolaños, F., Ubaldo, L. A., & Ramos Bautista, A. L. (2016). *Prospectiva de energías renovables 2016-2030*. 1–132.
  43. Romano Mozo, D., Gadea Merino, R., Santos, T., & García García, A. (2011). Utilización de compuestos orgánicos volátiles (COV) como disolventes en empresas españolas. *Archivos de Prevención de Riesgos Laborales*, 14(1), 27–37.

44. Romero Salvador, A. (2010). Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles. *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*, 104(2), 331–345. <http://www.rac.es/ficheros/doc/00979.pdf>
45. Rzedowski Calderón Graciela, & Rzedowski Jerzy. (2001). *Flora fanerogámica del Valle de México*. [https://www.biodiversidad.gob.mx/publicaciones/librosDig/pdf/Flora\\_del\\_Valle\\_de\\_Mx1.pdf](https://www.biodiversidad.gob.mx/publicaciones/librosDig/pdf/Flora_del_Valle_de_Mx1.pdf)
46. Salinas, E., & Gasca, V. (2009). Los biocombustibles. *El Cotidiano*, 157, 75–82. <http://www.redalyc.org/pdf/325/32512739009.pdf>
47. Sandoval, G. (2010). Advanced biofuels in Mexico. *Mexican Bioenergy Network*.
48. SENER. (2019). *Balance Nacional de Energía 2018*.
49. Shuit, S. H., Lee, K. T., Kamaruddin, A. H., & Yusup, S. (2010). Reactive extraction of *Jatropha curcas* L. Seed for production of Biodiesel: Process optimization study. *Environmental Science and Technology*, 44(11), 4361–4367. <https://doi.org/10.1021/es902608v>
50. Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111–133. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1)
51. Tanzi, C. D., Vian, M. A., Ginies, C., Elmaataoui, M., & Chemat, F. (2012). Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. *Molecules*, 17(7), 8196–8205. <https://doi.org/10.3390/molecules17078196>
52. Vasco Leal, J. F., Hernández- Rios, I., Méndez-Gallegos, S. de J., Ventura-Ramos, E. Jr., Cuellar-Núñez, M. L., & Mosquera-Artamonov, J. D. (2017). Relación entre la composición química de la semilla y la calidad de aceite de doce accesiones de *Ricinus communis* L. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 8(6), 1343. <https://doi.org/10.29312/remexca.v8i6.299>
53. Virot, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F., & Chemat, F. (2008). Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination. Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation. *Journal of Chromatography A*, 1196–1197(1–2), 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.035>

## 11. ANEXOS

- 1) Inventario de datos del ciclo de vida para las transesterificaciones por el método convencional en la producción del biodiesel de la semilla *Ricinus communis*.

Etapa	Insumos	Cantidad	Unidad	watts	Proveedor
Semilla RC	Horno	4	h	1.2	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Extracción del aceite	MeOH	39.74	g		Methanol {GLO}  production   APOS, S
	Semilla RC	10	g		
	Agua baño	1500	g		De-ionised water, reverse osmosis, production mix, at plant, from groundwater RER S
	Luz para parrilla	12	h	180	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
	Agua	3500	g		De-ionised water, reverse osmosis, production mix, at plant, from groundwater RER S
	Rotavapor	2	h	40	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
	baño maría	2.5	h	1500	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Catalizador	NaOH	0.4752	g		Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   APOS, S
	MeOH	6.28	g		Methanol {GLO}  production   APOS, S
	Parrilla	0.5	h	180	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Biodiesel	Parrilla	2	h	180	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
	Catalizador	0.6	mL		-
	Aceite	5	mL		-
Purificación	Aceite	70	mL		-
	Biodiesel	4.5	mL		-

2) Inventario de datos del ciclo de vida para las transesterificaciones por el método convencional en la producción del biodiesel de la semilla *Ricinus communis*.

Etapa	Insumos	Cantidad	Unidad	Watts	Proveedor
Semilla RC	Horno	4	h	1.2	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Catalizador	NaOH	0.4752	g		Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO}  market for   APOS, S
	MeOH	6.28	g		Methanol {GLO}  production   APOS, S
	Parrilla	0.5	h	180	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Biodiesel	<i>d</i> -limoneno	6	g		
	Semilla RC	10	g		
	Catalizador	0.6	mL		
	Parrilla	12	h	180	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S
Purificación	Agua	70	mL		De-ionised water, reverse osmosis, production mix, at plant, from groundwater RER S