



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**APROVECHAMIENTO SUSTENTABLE DE LAS SEMILLAS DE GUANÁBANA  
(*ANNONA MURICATA*) EN LA OBTENCIÓN DE BIODIESEL**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

**PRESENTA**

**GEMA HAYDEÉ JUÁREZ RICO**



**MÉXICO, D.F.**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

- PRESIDENTE:**           **Profesor: Lucio Antonio Reyes Chumacero**
- VOCAL:**               **Profesor: Elvia del Socorro Reynoso Herrera**
- SECRETARIO:**       **Profesor: Benito Reyes Trejo**
- 1er. SUPLENTE:**      **Profesor: Inés Miranda Martínez**
- 2° SUPLENTE:**       **Profesor: Lino Joel Reyes Trejo**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

- 1) LABORATORIO DE PRODUCTOS NATURALES, ÁREA DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE PREPARATORIA AGRÍCOLA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHAPINGO**
- 2) DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

**ASESOR DEL TEMA: DR. BENITO REYES TREJO**

---

**FIRMA**

**SUPERVISOR TÉCNICO: DR. LINO JOEL REYES TREJO**

---

**FIRMA**

**SUSTENTANTE: GEMA HAYDEÉ JUAREZ RICO**

---

**FIRMA**



---

Este trabajo de tesis generó una contribución científica titulada: “Obtención del aceite de semillas de Guanábana (*Annona muricata*) y su transformación a biodiesel”. Mismo que se presentó en calidad de cartel estudiantil C/EST-50, en el 30° Congreso Mexicano de Educación Química y 46° Congreso Mexicano de Química, celebrado en Querétaro, Qro. México, del 10 al 14 de septiembre del 2011.



## *Manual para la siembra de deseos:*

*La semilla, es un sueño que una vez decidiste plantar.*

*El campo de siembra es el universo, un inmenso horno alquímico que transforma en realidad los pensamientos, creencias, miedos y también los deseos.*

*I.- Para que germine la semilla, hay que cultivar dentro de uno mismo el don de la paciencia y seguir viviendo con conciencia el presente. Confiar en que vendrán las buenas lluvias y la luz del sol lucirá sobre los campos.*

*Recuerda que la naturaleza también se toma su tiempo.*

*II.-Vendrán malos vientos, temporales, nevadas, pero una semilla que lleva dentro un potencial deseo, terminará floreciendo. Nadie dijo que no habría obstáculos, sin embargo cada uno de ellos es un maestro del que hay que aprender para seguir creciendo por lo que hay que adaptarse y confiar.*

*III.- El abono y el riego son imprescindibles para que continúe el proceso de germinación. Los pequeños detalles, los actos de cada día que nos dirigen hacia nuestra finalidad, harán que nos alineemos con la meta hasta alcanzarla.*

*III.- Llegará un segundo, de un minuto, de una hora, en un día de tantos, en el que veremos como florece al fin la semilla de aquel deseo. Pisaremos fuerte el suelo para sentir que ya no es un sueño, es una realidad para vivirla; entonces es el momento de agradecer y seguir sembrando.*



---

## *Agradecimientos*

Esta tesis es un gran reto resultado de mucho esfuerzo, dedicación, paciencia, aprendizaje e inmenso apoyo. Doy gracias a Dios y a la vida por todas las alegrías y logros que he alcanzado, también por los obstáculos a los que me ha enfrentado de los que he aprendido a ser mejor persona y me han dado la fortaleza para continuar.

Mis agradecimientos más sinceros a todas las personas que han compartido conmigo este trayecto y sobre todo a las que me acompañan día a día, muchas gracias por haber vivido junto a mi esta gran experiencia, por todos y cada uno de sus consejos, sus palabras y guía.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de ser parte de ella, por las enseñanzas que me han hecho crecer tanto profesional como personalmente.

A mi Facultad de Química, a la cual me siento muy orgullosa de pertenecer, por brindarme tanto aprendizaje, una inigualable formación y maravillosas experiencias.

Le agradezco mucho al Ing. Raúl Juárez Santiago Administrador General de la empresa “Extractos y Aromáticos Botánicos S.A. de C.V.” por habernos proporcionado las semillas.

Al laboratorio de Productos Naturales de la Preparatoria Agrícola de la Universidad Autónoma de Chapingo. Muchas gracias por haberme brindado todas las facilidades para realizar el proyecto. Gracias a las personas que me acogieron durante mi estancia y me hicieron sentir como en casa, al Dr. Benito Reyes, Dra. Diana Guerra, Sra. Benita Palacios y Dr. Holber Zuleta.



---

Mi más sinceros agradecimientos al Dr. Benito Reyes Trejo, por brindarme toda su confianza para realizar este proyecto; por su asesoría, el apoyo, la paciencia y las herramientas necesarias para la presentación en el Congreso Nacional de Química, sin duda una experiencia inolvidable.

A mi asesor técnico el Dr. Lino J. Reyes, le agradezco mucho haberme dado la oportunidad de llevar a cabo este proyecto del que he aprendido tanto, gracias por sus consejos y por recibirme en su laboratorio.

Al Mtro. Antonio Reyes Chumacero, por su magnífica orientación, por compartir conmigo sus anécdotas, darme excelentes consejos y su revisión. Muchas Gracias.

A mi sinodal la Mtra. Elvia del Socorro Reynoso Herrera, gracias por el tiempo dedicado a la revisión y su atención.

A la Profesora Inés Miranda Martínez, muchas gracias por su colaboración y por sus lindas palabras.

Neri, ¡muchas gracias! por contagiarme de tu inagotable alegría, los consejos y la asesoría en el modelado molecular.

A mi familia porque sin su apoyo, llegar a este momento hubiera sido muy difícil. Gracias por dejarme ser, por tener siempre sus brazos extendidos para mí, por todas y cada una de sus palabras alentadoras, pero sobretodo por no haberme dejado vencer. Son lo más bello que la vida me ha podido regalar.



---

Alejandro, por estar siempre a mi lado, llenándome de mucho cariño, fuerza, entereza y apoyo. Gracias, ¡gracias totales! por compartir conmigo tus metas, alentarme a alcanzar las mías y caminar a mi lado para llegar al final de este ciclo.

A mis amiga(o)s porque cada uno de ustedes ha enriquecido mi vida con sus consejos, porras y muchos momentos compartidos. Mil gracias por ser parte de mi mundo y dejarme ser parte del suyo. ¡Los quiero un montón!

A todos ustedes les agradezco infinitamente ser parte de este lindo proyecto, por terminar conmigo un ciclo maravilloso, mi licenciatura y compartir conmigo el inicio de una etapa más en mi vida. ¡Lo logramos!



---

## *Dedicatorias*

A mis papás, Marco Antonio Juárez y María Verónica Rico, por la paciencia, el apoyo que me han dado para alcanzar mis sueños, por impulsarme a crear y llegar, por estar en los momentos más difíciles y ayudarme a superarlos. No me queda más que entregarles el resultado del gran esfuerzo que siempre han hecho por mí. Esta tesis es para ustedes.

¡Gracias Mamá! por siempre tener las palabras precisas, en el momento indicado, por enseñarme que tengo que luchar y trabajar por lo que realmente quiero sin darme por vencida antes de intentarlo. Gracias por ser la mejor guía. ¡Eres mi máximo!.

¡Papá! gracias por comprenderme, llenarme de valentía y deseos de superación, se que no ha sido fácil, pero hoy comprendo que trabajando arduamente como tú lo has hecho, los límites no existen. Para mí es una fortuna tener un papá que depositó sus sueños en sus hijas, dio todo y más de lo que pudo por verlos hecho realidad. Hoy se cumple ese tercer sueño y espero lo disfrutes tanto o más que yo.

A mi hermano, por ser tan especial, mi gran ejemplo de vida, tenacidad y carácter, siempre tan al pendiente de mi, Marquito este trabajo es para ti.

A mis hermanas Cynthia y Sagrario, porque siempre han sido un gran ejemplo, es todo un honor poder compartir con ustedes mis logros.



---

Cynthia y Héctor, son un gran ejemplo de constancia y perseverancia de la que he aprendido demasiado, gracias por las palabras de aliento y el apoyo incondicional.

Sagrario y Alfredo, han sido un gran motor siempre, durante esta etapa mucho más, sus consejos y todos los detalles me dieron la fuerza para continuar. Millones de gracias por creer en mí, por todo su apoyo, ustedes son un gran motivo para nunca darme por vencida. ¡Los quiero mucho!

A mis sobrinitos Diego, Vero y Denisse, porque basta con voltear a verlos para contagiarme de su energía, alegría, sueños y juegos. Todo lo que realizo va lleno de esa magia que ustedes me transmiten. Por ustedes mis niños.

A mi abuelita Catita, por ser un gran pilar de la familia y enseñarme a salir adelante ante cualquier circunstancia de la vida.

A memoria de una dulce, fiel y eterna compañía, abuelita Adelina y pequeña Luisita, porque juntas vamos dejando huella.

A mi chino Alejandro, porque la vida nos ha permitido compartir infinidad de experiencias que nos han hecho crecer y llegar a ser lo que hoy somos. Eres parte fundamental de mis aventuras, metas y proyectos.

A mis tíos Jaime y Lucí, mucho de lo que soy se los debo a ustedes, por estar siempre dispuestos a ayudarme y aconsejarme, este es un gran logro que les dedico con mucho agradecimiento y cariño.



---

A mis primas, Jessica y Jimena, porque sé que este paso que estoy dando también las llena de alegría. Me siento muy contenta de compartir con ustedes este gran momento y recuerden que jamás estarán solas porque ante cualquier circunstancia de la vida, yo estoy para ustedes.

Sol, porque sin tus palabras siempre tan entusiastas en los momentos de debilidad todo hubiera sido más difícil. Por ayudarme a liberar el estrés e ir escribiendo cada uno de las anécdotas tan divertidas e imborrables que tenemos y seguimos escribiendo. Gracias por ser parte de cada momento... ¡gracias por siempre!

Maripao, empezamos juntas esta gran etapa, llenas de ilusiones pero a la vez de miedo. Lo recorrimos juntas y siempre estabas ahí para ayudarme a levantar en los momentos más difíciles; creamos un gran equipo. Compartimos muchas horas de clases, aprendimos a reírnos de los errores, de los malos días, hasta de las malas calificaciones. Pasábamos de la frustración a la alegría en segundos; de los temas de clase a los temas personales y fue así como fuimos creando lo que hoy llamo una gran amistad. Mil gracias por haberme brindado tu confianza, por leerme y aconsejarme, has sido parte importante de esta etapa, por lo tanto, eres parte esencial de este logro.

A mis amiguitos Andrea, Armando, Giorch, Karla, Kike, Mayra, Nico y Peak, por mantenerme latente en sus corazones, por sus consejos y muchas porras. ¡Si se pudo!



---

A mi equipo 23: Gris, Pao, Susy y Vero por permitirme conocerlas y juntas hacer que el compañerismo traspasara aulas-laboratorios y continuara con una linda y valiosísima amistad.

A mis compañeras del laboratorio 208: Ale, Ara, Ema, Erendira, Moni y Neri por su entusiasmo, las risas, la compañía, el aprendizaje, para mí ha sido un placer compartir este proceso con ustedes.

*Hoy confirmo una vez más que lo que de verdad se quiere se puede.*

*Por ustedes y para ustedes, con muchísimo cariño.*

*Gema Haydeé Juárez Rico*  
*Septiembre 2012*

# Índice

Índice de tablas	V
Índice de gráficas	VI
Índice de esquemas	VI
Índice de figuras	VII
Instituciones	VIII
Unidades, fórmulas químicas y terminología	IX
1. Introducción.....	1
2.Objetivos	
2.1 Objetivo general.....	3
2.2 Objetivos particulares.....	3
3. Hipótesis.....	3
4. Marco teórico	
4.1 Energía.....	4
4.2 Problemática social del sistema energético actual.....	6
4.3 Panorama energético en México.....	7
4.3.1 Emisiones de CO <sub>2</sub> en México.....	12
4.4 Panorama de energía a nivel mundial.....	13
4.5 Energías renovables.....	13
4.5.1 Energía solar.....	15
4.5.2 Energía eólica.....	16
4.5.3 Energía hidráulica.....	18
4.5.4 Energía geotérmica.....	19
4.5.5 Energía oceánica o maremotriz.....	20
4.5.6 Energía de hidrógeno.....	22
4.5.7 Bioenergía.....	23
4.6 Biomasa.....	24
4.7 Clasificación de la biomasa.....	24
4.8 Bio-refinería.....	26

---

4.9 Biocombustibles.....	27
4.9.1 Biocombustibles de primera generación.....	27
4.9.2 Biocombustibles de segunda generación.....	28
4.9.3 Biocombustibles de tercera generación.....	30
4.10 Ventajas del uso de biocombustibles.....	30
4.11 Biocombustibles líquidos.....	31
4.11.1 Bioalcoholes.....	33
4.11.2 Bioetanol.....	33
4.11.3 Biometanol.....	34
4.11.4 Biobutanol.....	35
4.11.5 Dimetil éter.....	36
4.11.6 Bio-oil.....	36
4.12 Biodiesel.....	37
4.13 Definición de biodiesel.....	37
4.14 Composición de grasas y aceite.....	38
4.15 El uso de aceites vegetales y grasas en los motores de combustión.....	39
4.16 Materia prima para la producción de biodiesel.....	40
4.16.1 <i>Jatropha curcas</i> .....	42
4.17 Métodos para mejorar aceites como biocombustibles.....	44
4.17.1 Dilución del aceite vegetal.....	44
4.17.2 Microemulsión de aceites.....	44
4.17.3 Cracking catalítico y pirolisis.....	45
4.18 Preparación de biodiesel.....	45
4.18.1 catálisis ácida.....	46
4.18.2 catálisis básica.....	46
4.18.3 catálisis enzimática.....	47

---

4.19 Estudios mecanocuánticos de la reacción de transesterificación.....	48
4.20 Usos de la glicerina.....	48
4.21 Propiedades del biodiesel.....	49
4.21.1 Densidad relativa.....	51
4.21.2 Índice de acidez.....	51
4.21.3 Número de cetano.....	52
4.21.4 Agua y sedimentos.....	52
4.21.5 Índice de yodo.....	53
4.21.6 Viscosidad cinemática.....	53
4.21.7 Punto de ignición.....	54
4.21.8 Propiedades de flujo en frío.....	55
4.21.9 Influencia de la cadena de carbonos.....	56
4.21.10 Lubricidad.....	56
4.21.11 Estabilidad oxidativa.....	57
4.21.12 Valor calorífico.....	58
4.22 Costo del biodiesel.....	58
4.23 Impacto ambiental del biodiesel.....	59
4.23.1 Cambio climático.....	60
4.23.2 Efecto invernadero.....	62
4.23.3 Emisiones del biodiesel.....	62
4.24 Semillas de guanábana como materia prima potencial para biodiesel.....	65
4.24.1 Acetogeninas (ACG).....	67
4.24.2 Características estructurales de las acetogeninas.....	67
4.24.3 Mecanismo de acción de las acetogeninas.....	68
4.24.4 Método de extracción de acetogeninas.....	69

---

5. Metodología	
5.1 Materia vegetal.....	70
5.2 Limpieza y molienda de semillas.....	70
5.3 Caracterización de semillas.....	70
5.4 Extracción del aceite de la semilla.....	71
5.5 Extracción de acetogeninas.....	72
5.6 Obtención del biodiesel.....	73
5.7 Pruebas de calidad para el aceite y biodiesel.....	74
5.8 Modelado molecular.....	78
6. Resultados y discusión	
6.1 Características físicas de las semillas.....	83
6.2 Obtención de los aceites.....	84
6.3 Caracterización de los aceites.....	86
6.4 Obtención de biodiesel.....	89
6.5 Propiedades del biodiesel.....	91
6.6 Entalpía de combustión.....	94
6.7 Detección de acetogeninas en el bagazo.....	99
6.8 Modelado molecular.....	103
7. Conclusiones.....	110
8. Bibliografía.....	112
9. Anexo.....	122

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> Resumen de la producción de energía renovable a nivel mundial	14
<b>Tabla 2.</b> Países con mayor capacidad de energía al final del 2010	15
<b>Tabla 3.</b> Principales ventajas de los biocombustibles	31
<b>Tabla 4.</b> Especificaciones Internacionales del biodiesel. Propiedades físicas y químicas	50
<b>Tabla 5.</b> Emisiones promedio de biodiesel en comparación con el diesel de petróleo	64
<b>Tabla 6.</b> Características físicas de las semillas de <i>Annona muricata</i>	84
<b>Tabla 7.</b> Propiedades del aceite extraído de la semilla de <i>Annona muricata</i>	84
<b>Tabla 8a.</b> Pruebas de calidad del aceite extraído de la almendra de <i>Annona muricata</i>	86
<b>Tabla 8b.</b> Pruebas de calidad del aceite extraído de la cáscara de <i>Annona muricata</i>	86
<b>Tabla 9.</b> Rendimiento de biocombustible obtenido con el aceite proveniente de la almendra	90
<b>Tabla 10.</b> Parámetros de calidad de biocombustible de maceración	91
<b>Tabla 11.</b> Composición de los ácidos grasos de la semillas <i>Annona muricata</i>	93
<b>Tabla 12.</b> Resultados de calor de combustión y acidez de emisiones de combustión de aceite	95
<b>Tabla 13.</b> Resultados de calor de combustión y acidez de emisiones de combustión de biodiesel y diesel	97
<b>Tabla 14.</b> Cuantificación del extracto de acetogeninas	100
<b>Tabla 15.</b> Cuantificación de las particiones de acetogeninas	100
<b>Tabla 16.</b> Energías relativas (en kcal/mol, a 25°C) de los puntos estacionarios modelados para la reacción de transesterificación de varios etil ésteres con metanol en medio básico	106

**ÍNDICE DE GRÁFICAS**

<b>Gráfica 1.</b> Producción de la energía primaria en México	12
<b>Gráfica 2.</b> Generación de energía eléctrica mundial en 2010	14
<b>Gráfica 3.</b> Producción de etanol y biodiesel a nivel mundial (2000-2010)	32
<b>Gráfica 4.</b> Rendimiento de aceite extraído de la semilla <i>Annona muricata</i>	85
<b>Gráfica 5.</b> Rendimiento de biocombustible producido	90
<b>Gráfica 6.</b> Perfil térmico de calor de combustión del aceite de maceración	95
<b>Gráfica 7.</b> Entalpía de combustión del aceite de <i>Annona muricata</i>	96
<b>Gráfica 8.</b> Entalpía de combustión del aceite de <i>Annona muricata</i>	97
<b>Gráfica 9.</b> Entalpía de combustión de biodiesel de <i>Annona muricata</i> y diesel	98
<b>Gráfica 10.</b> Acidez de combustión de biodiesel de <i>Annona muricata</i> y diesel	99
<b>Gráfica 11.</b> Cuantificación de acetogeninas en la almendra de la semilla	100
<b>Gráfica 12.</b> Cuantificación de acetogeninas en la cáscara de la semilla	101
<b>Gráfica 13.</b> Perfil de energía de la reacción de transesterificación con ión metóxido de los ésteres etílicos de fórmula R-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . (a) R= -CH <sub>3</sub> ; (b) R= -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ; (c) R= -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ; (d) R= -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> .	107

**ÍNDICE DE ESQUEMAS**

<b>Esquema 1.</b> Reacción general de transesterificación de aceites	46
<b>Esquema 2.</b> Equilibrio ácido-base de CO <sub>2</sub> y agua	61
<b>Esquema 3.</b> Estructura general de las acetogeninas	68
<b>Esquema 4.</b> Esquema de una bomba calorimétrica	77
<b>Esquema 5.</b> Reacción de transesterificación de triglicéridos	79
<b>Esquema 6.</b> Esterificación de ácidos grasos	87
<b>Esquema 7.</b> Reacción de transesterificación con metóxido	103

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1.</b> Semilla de <i>Jatropha curcas</i>	42
<b>Figura 2.</b> Ciclo del biodiesel en el medio ambiente	63
<b>Figura 3.</b> <i>Annona muricata</i> (Guanábana)	66
<b>Figura 4.</b> Estrategia experimental de la extracción de aceite y transformación a biodiesel	81
<b>Figura 5.</b> Extracción de acetogeninas de las semillas de <i>Annona muricata</i> con disolventes orgánicos	82
<b>Figura 6.</b> Semillas de <i>Annona muricata</i>	83
<b>Figura 7.</b> Placa cromatográfica indicando el final de la transesterificación y aspecto de la separación de biodiesel y glicerina	89
<b>Figura 8.</b> Cromatograma de los ésteres metílicos de ácidos grasos	93
<b>Figura 9.</b> Estructuras de las sustancias aisladas de <i>Annona diversifolia</i> Saff.	102
<b>Figura 10.</b> Formación de un anillo pentagonal en el estado de transición del primer paso de la transesterificación con ión metóxido de los ésteres etílicos de fórmula R-COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . (a) R= -CH <sub>3</sub> ; (b) R= -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ; (c) R= -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ; (d) R= -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> .	104
<b>Figura 11.</b> Mapa del potencial electrostático de la reacción de transesterificación con metanol en medio básico. (a) Heptanoato de etilo, (b) TS1, (c) Intermediario tetrahédrico, (d) TS2.	105
<b>Figura 12.</b> Estructuras optimizadas de los principales puntos estacionarios de la reacción de transesterificación de un éster insaturado con metanol en medio básico. (a) <i>cis</i> 9-pentadecenoato de etilo (b) TS1, (c) TS2.	108
<b>Figura 13.</b> Espectro de RNM- <sup>1</sup> H (300 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de la partición de Diclorometano de semillas de Guanábana	123

**Instituciones**

<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>CEN</b>	Comité Europeo de Normalización
<b>CFE</b>	Comisión Federal de Electricidad
<b>CONUEE</b>	Consejo Nacional para el Uso Eficiente de la Energía
<b>CRE</b>	Comisión Reguladora de Energía
<b>CEN</b>	Comité Europeo de Normalización
<b>IIE</b>	Instituto de Investigaciones Eléctricas
<b>LFC</b>	Luz y Fuerza del Centro
<b>PEMEX</b>	Petróleos Mexicanos
<b>SEDESOL</b>	Secretaría de Desarrollo Social
<b>SENER</b>	Secretaría de Energía
<b>SEMARNAT</b>	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
<b>USA</b>	Estados Unidos de América

**Unidades, fórmulas químicas y terminología**

<b>ATP</b>	Trifosfato de adenosina
<b>ACG</b>	Acetogeninas
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>CFC</b>	Cloro fluorocarbonos
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>CP</b>	Cloud point (punto de turbidez o niebla)
<b>DME</b>	Dimetil éter
<b>GNL</b>	Gas natural licuado
<b>GW /Gw/h</b>	gigawatt/ gigawatt-hora
<b>HFC</b>	Hidrofluorocarbonos
<b>IY</b>	Índice de yodo
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Agua
<b>Km</b>	Kilómetro
<b>KOH</b>	Hidróxido de potasio
<b>KW</b>	Kilowatt
<b>kWH/m<sup>2</sup></b>	Kilowatt hora por metro cuadrado
<b>MGA</b>	Método General de Análisis
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MTBE</b>	Metil ter-butil éter
<b>ml</b>	Mililitro
<b>MHz</b>	Mega Hertz
<b>MW/ MWh</b>	Megawatt/ megawatt-hora
<b>NADH</b>	Nicotin-adenin deshidrogenasa

<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Tiosulfato de sodio
<b>NC</b>	Número de cetano
<b>No<sub>x</sub></b>	Óxido de nitrógeno
<b>nPAH</b>	Hidrocarburos policiclicos aromáticos nitrados
<b>PAH</b>	Hidrocarburos policiclicos aromáticos
<b>PJ</b>	Pentajoule
<b>PP</b>	Pour point (punto de fluidez)
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RMN-<sup>1</sup>H</b>	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
<b>SO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azufre
<b>SO<sub>2</sub></b>	Anhidro sulfuroso
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>THP</b>	Tetrahidropirano
<b>TWh</b>	Tetrawatt-hora
<b>δ</b>	Desplazamiento químico

## **1. Introducción**

El crecimiento de la población a nivel mundial y en consecuencia la mayor demanda de energía y el cambio en las condiciones ambientales, han planteado a la sociedad la necesidad de buscar fuentes alternativas para cubrir sus necesidades. La denominación de energías renovables, alternativas sustentables engloban a una serie de fuentes energéticas, tales como los biocombustibles líquidos en donde se encuentra el biodiesel cuyo desarrollo se ha intensificado debido a la disminución de reservas de petróleo y la necesidad de disminuir la emisión de gases con efecto invernadero relacionados con la contaminación ambiental. Aunque no es la única solución al problema energético por sí solo, la cuestión de fondo no es sólo buscar un reemplazo para el petróleo, sino tratar de reducir el consumo energético y mejorar su eficiencia, para ello se requiere un cambio de hábitos y de tecnología. Por lo que el biodiesel es un combustible destinado a mejorarse y a su vez a buscar más insumos con el fin de aprovechar los recursos energéticos locales y crear procedimientos que hagan esta alternativa más viable.

En los últimos años, ha habido un aumento constante en la cantidad de residuos sólidos generados a partir de procesos de fabricación, industrias y residuos municipales, tal es el caso del residuo de semillas no comestibles que genera el fruto de Guanábana (*Annona muricata*). Por lo que en esta investigación se pretende

estudiar el aceite contenido en la semilla de la *Annonaceae* y su transformación a biodiesel a través de la reacción de transesterificación con la finalidad de proponer una alternativa sustentable para la producción de biodiesel, considerando que México es uno de los principales países productores del fruto mismo del que se aprovecha principalmente la pulpa con fines alimenticios y a su vez cuenta con semillas no aptas para el consumo por la presencia de compuestos citotóxicos.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo general

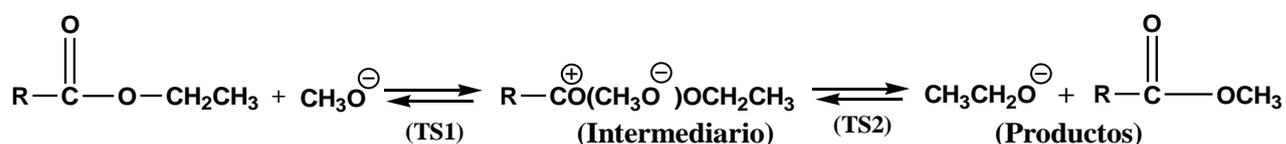
Proponer una nueva fuente de aceite no comestible para la producción de biodiesel a partir de la semilla de *Annona muricata* (Guanábana), para contribuir en la producción de energía renovable y asegurar su aprovechamiento total.

### 2.2 Objetivos particulares

- Obtener y caracterizar el aceite de las semillas de *Annona muricata*
- Transformar el aceite de *Annona muricata* a biodiesel
- Caracterizar el biocombustible de *Annona muricata*
- Describir un mecanismo de reacción de transesterificación basado en la metodología de modelado molecular

## 3. Hipótesis

El aceite contenido en la semilla de *Annona muricata* tiene propiedades tales que representará una buena alternativa para la producción de biodiesel. La reacción de transesterificación propuesta es:



En donde "R" es un grupo alquilo (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, y -C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>), en la cual el intermediario tendrá una forma tetraédrica al igual que los dos estados de transición que se formen y el tamaño del radical "R" influirá en la estabilidad de los productos que se obtengan.

## **4. Marco Teórico**

### **4.1 Energía**

La energía es la capacidad para realizar un trabajo. Existe energía debido a la posición, al movimiento, a la composición química, a la masa, la temperatura y otros parámetros asociados con la materia; se encuentra en todas partes, no se puede destruir, sólo transformar. Económicamente, la energía se encuentra en todos lados y es un recurso natural esencial ya que no existe ningún proceso o actividad, natural o artificial que no suponga transformación de energía, por lo tanto es uno de los fundamentos de la vida. Las plantas aprovechan directamente la energía luminosa del sol y los animales toman la energía contenida en sus alimentos. El hombre además de consumir alimentos como su fuente básica de energía aprendió hace miles de años a hacer uso de otras fuentes de energía para satisfacer otras necesidades y mejorar su calidad de vida (Castro *et al.*, 2007). Empezó a utilizar el fuego como fuente de energía, lo capturaba de algún incendio natural causado por rayos y lo mantenía en sus cavernas añadiéndole trozos de madera. El fuego tenía la función de calentar las cavernas donde vivían, cocer partes de los animales que no eran digeribles y endurecer las puntas de sus lanzas para facilitar la caza. Las civilizaciones antiguas aprendieron a utilizar la leña para producir fuego, inventaron los hornos en los que se podía concentrar

el calor del fuego y luego descubrieron el carbón vegetal (Karkanias *et al.*, 2007).

En la época preindustrial, otras fuentes de energía (luego de la leña), la constituían los esclavos, el arrastre animal, la energía del viento en la navegación y la del agua en los molinos hidráulicos (Castro *et al.*, 2007). El sistema energético mundial pasó por dos transiciones altamente significativas: la primera de ellas la denominada Revolución Industrial, sustentada en la máquina de vapor producido este por carbón, con la que se efectuó la primera conversión de recursos energéticos fósiles. La máquina de vapor permitió significativos avances en la minería, la industria siderúrgica y la industria textil, así como en el transporte, primero se creó el ferrocarril y finalmente el automóvil. La segunda transición fue la diversificación de las tecnologías y las fuentes de abastecimiento de energía. Junto con la introducción de la electricidad se dio una creciente dependencia del petróleo como el energético primario que cubriría las necesidades cada vez mayores de combustibles para la generación eléctrica y transporte (IILSEN, 2004). El consumo del petróleo se impuso de manera importante a partir de la Segunda Guerra Mundial, dando origen a la llamada era del petróleo. La era actual del petróleo, con todos sus beneficios también ha traído numerosas consecuencias no siempre positivas destacando, la división de países vendedores y compradores.

Finalmente el aspecto que ha cobrado gran relevancia a nivel mundial es el referente a las afectaciones que los recursos energéticos fósiles generan sobre el ambiente y la salud humana, en este aspecto deben señalarse dos sectores que generan emisiones masivas a la atmósfera: el primero de ellos es la generación termoeléctrica, altamente dependiente del carbón, el petróleo y del gas natural. El segundo sector que más emisiones genera es el transporte, dependiente mayoritariamente de combustibles provenientes del petróleo (IILSEN, 2004).

#### **4.2 Problemática social del sistema energético actual**

La mayor parte de las reservas de petróleo y gas natural se encuentra dentro de un pequeño grupo de países del Medio Oriente mismos que tienen el 63% de las reservas mundiales por lo tanto son los principales proveedores del petróleo (Demirbas, 2009a). Este sistema de energía actual es insostenible debido a cuestiones de política, inequidad así como las preocupaciones ambientales y económicas. Los servicios que la energía puede proveer, como iluminación, calefacción, cocción de alimentos, transporte motorizado, bombeo de agua y molienda, son esenciales para el desarrollo social y económico. Los servicios energéticos tienen un efecto multiplicador sobre los servicios de salud, educación, transporte, telecomunicaciones, agua, así como sobre las inversiones y la productividad de actividades generadoras de ingresos, como la

agricultura y la industria. Por lo tanto un mayor acceso a los servicios energéticos es fundamental para el crecimiento y un continuo desarrollo (Castro *et al.*, 2007). La demanda mundial de energía sigue creciendo a pesar de que la eficiencia de muchos vehículos, aparatos eléctricos y procesos industriales ha mejorado, es por ello que el progreso científico y tecnológico ha determinado la aparición en el mapa energético de nuevas formas de aprovechamiento de energías renovables que contribuyan a mejorar la demanda energética, la competencia en el mercado internacional del petróleo, los crecientes costos de los combustibles fósiles y los daños al medio ambiente (Projeckt-Consult, 2007).

### **4.3 Panorama energético en México**

El sector energético en México es un componente esencial de la economía nacional y uno de los factores clave para contribuir al desarrollo productivo y social del país. En los últimos años, ha habido cambios importantes tanto en el entorno energético global como en el nacional, por lo que hay muchos retos importantes por resolver.

En México, el sistema eléctrico se basa en combustibles fósiles de alto costo con deficiencias de abastecimiento. La empresa estatal Petróleos Mexicanos (PEMEX) es el único productor del petróleo y gas en México. Gran parte de las reservas se encuentran en el Golfo de México y áreas terrestres adyacentes a la costa del Golfo de los cuales sólo el 68 % de los depósitos están siendo explotados.

En 1937 el gobierno federal creó la Junta Federal de Electricidad para aumentar la generación de electricidad. En 1960 la Comisión Federal de Electricidad (CFE) contribuyó con el 54% del total de electricidad generada. En 1971 la potencia instalada era 7.874 MW, 10 años más tarde llegó a 17.360 MW, mientras que en 1991 era 26.797 MW, en el 2008 la capacidad de energía instalada fue de 51 GW (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

Las empresas responsables de la generación, transmisión, suministro y distribución de electricidad eran hasta el 2009 la CFE y Luz y Fuerza del Centro (LFC), el primero responsable del 80% del sistema eléctrico nacional y el segundo sólo se encargaba de la región central del país (20%) sin embargo a partir del 2009 desapareció LFC por lo que la CFE quedó al frente del suministro de energía. La estructura energética utilizada para satisfacer las necesidades de los sectores tradicionales de consumo (residencial, comercial, industrial y de transporte) se basa en dos tipos de energía, primaria y secundaria. Las energías primarias son, el carbón, petróleo (crudo y condensado), gas natural, energía nuclear, eólica, hidráulica, geotérmica, biomasa y las energías secundarias las constituyen, el coque, gases licuados de petróleo, gasolina, naftas, queroseno, diesel, gasoil, gas seco (metano), gas natural licuado (GNL) y la electricidad (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

Las principales instituciones gubernamentales que participan en el desarrollo de recursos renovables son:

- La Secretaría de Energía (SENER).
- La Comisión Reguladora de Energía (CRE), quien concede licencias para la generación de energía.
- El Consejo Nacional para el Uso Eficiente de la Energía (CONUEE) que fomenta el ahorro, eficiencia energética y el uso de las energías renovables.
- El Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) desarrolla estudios para las energías no convencionales.
- La Comisión Federal de Electricidad (CFE), la empresa responsable del suministro de electricidad al público.
- La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), que atrae a los recursos ambientales y naturales las políticas de conservación.
- La Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), que promueve proyectos para la explotación de las energías renovables.

Se han elaborado diversas leyes relativas a la energía por las anteriores instituciones. Por ejemplo la Ley Orgánica de Administración Pública Federal, la Ley para la Regulación del Comité de Energía y Reglamento Interno de la Energía; han realizado una de las normas más importantes sobre la explotación de energía renovable, aunque todavía en su fase de planificación (PROY-NOM-151-SEMARNAT-2006), que establece las especificaciones técnicas para la protección ambiental durante la construcción y

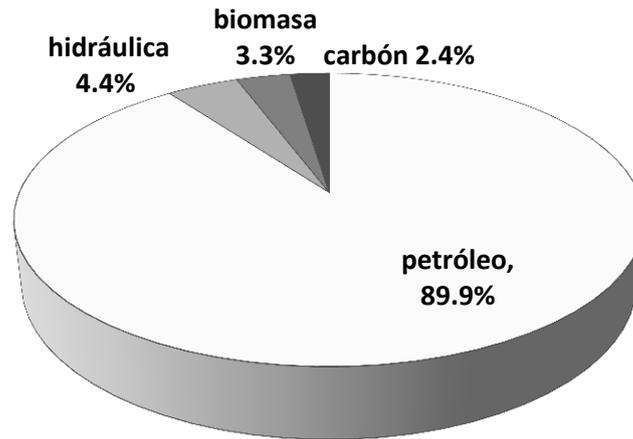
funcionamiento. Así mismo se han elaborado diferentes estrategias con el fin de impulsar el desarrollo energético. Tal es el caso de “El Plan Nacional de Desarrollo 2007-2012” mismo que establece el uso racional y sostenible de los recursos naturales y la disminución progresiva de las emisiones de gases de efecto invernadero como objetivos prioritarios (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

Actualmente existe un programa llamado “Estrategia Nacional de Energía” con un horizonte de quince años; la estrategia tiene como base la visión en 2024 y está conformada por tres ejes que son: 1) seguridad energética, 2) eficiencia económica y productiva, 3) sustentabilidad ambiental. Esta estrategia tiene como objetivos principales (SENER, 2010):

- Restituir reservas
- Mantener la producción de gas natural.
- Diversificar las fuentes de energía, incrementando la participación de tecnologías limpias.
- Reducir el impacto ambiental del sector energético.
- Operar de forma eficiente y segura la infraestructura energética.
- Ejecutar las inversiones necesarias en capacidad de procesamiento para reducir el costo de suministros energéticos.
- Fortalecer la red de transporte, almacenamiento, distribución de gas y petróleo.

A nivel nacional en los últimos años se han logrado avances en materia energética. Entre los retos que quedan pendientes por resolver destacan, la exploración y producción de crudo por la madurez de algunos yacimientos más importantes del país, en cuanto a las reservas de hidrocarburos gran parte de ellas se encuentran en yacimientos con mayores complejidades técnicas, la participación de energías limpias es relativamente baja, el consumo de energía en el sector transporte está creciendo aceleradamente, hay zonas en el país con acceso limitado a energéticos de calidad, en ambas empresas paraestatales (PEMEX y CFE) existen brechas operativas; desde el punto de vista de la demanda por lo que es necesario fomentar el uso eficiente de la energía y los requerimientos de investigación. El incremento en la participación de tecnologías limpias es un factor clave para la seguridad energética y sustentabilidad ambiental, que permitirá diversificar las fuentes de energía y disminuir la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero. En México es necesario impulsar el desarrollo del mercado bioenergético bajo condiciones competitivas protegiendo la seguridad alimentaria y sustentabilidad ambiental (SENER, 2010).

En 2008 la producción de energía primaria fue de 10. 522 PJ de la cual el 89.9 % fue generada a partir de petróleo, 4.4 % de energía hidráulica, 3.3 % de biomasa y 2.4 % de carbón (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010), como se muestra en la gráfica 1.



**Gráfica 1.** Producción de la energía primaria en México.

En el año 2009, el Gobierno Federal publicó el programa especial para el aprovechamiento de energías renovables, en el cual establece que la capacidad instalada, deberá alcanzar el 7.6 % para el año 2012, sin contar proyectos hidroeléctricos con capacidad mayor a 30 MW (SENER, 2010).

#### **4.3.1 Emisiones de CO<sub>2</sub> en México**

Las emisiones totales de gases dañinos en México por efecto de las actividades humanas, crecieron entre 1996 y 2006 a una tasa anual de aproximadamente 1.3 % hasta llegar a 712 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> en 2006. En ese año, el sector energético, destacando la generación eléctrica y el transporte, representaron el 60 % de las emisiones totales del país (SENER, 2010). La tasa media anual de crecimiento de México relacionado con las emisiones de CO<sub>2</sub> no biogénico son de 4.3 %, uno de los más altos en el mundo, México se

encuentra entre los 20 países con más alta liberación de estos gases de efecto invernadero (Islas *et al.*, 2007).

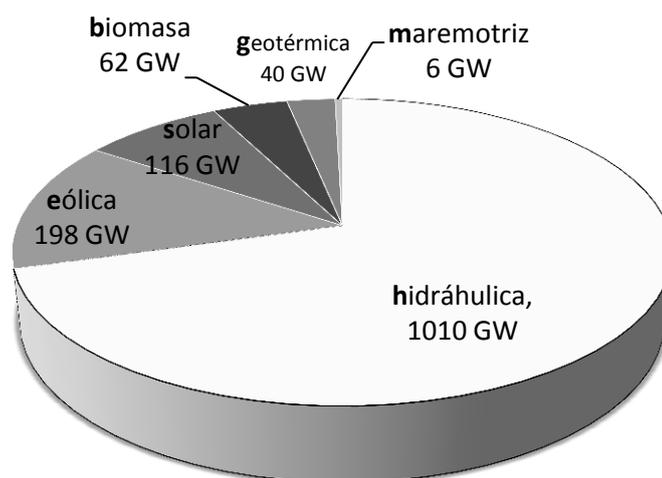
#### **4.4 Panorama de energía a nivel mundial**

En el ámbito mundial, el 89 % del consumo total de energía se produce a partir de fuentes no renovables y sólo el 11 % proviene de fuentes renovables como la energía eólica, geotérmica, hidráulica, mareomotriz, solar y la bioenergía (SAGARPA, 2011).

La región de Asia-Pacífico es la región más grande en consumo de energía siendo China, Japón, India y Corea del Sur los consumidores más importantes. Actualmente la reserva/producción de petróleo es de 41.6 años, mientras que las proporciones de gas natural y el carbón son 60.3 y 133 años respectivamente (Valdez-Vazquez *et al.*, 2010).

#### **4.5 Energías renovables**

La energía renovable es una de las maneras más eficaces para lograr el desarrollo sustentable. Durante el período comprendido entre finales de 2005 hasta el 2010, la capacidad total mundial (gráfica 2) de las tecnologías de energía renovable crecieron a tasas que van de 15 % al 50 % anual (REN21, 2011).



**Gráfico 2.** Generación de energía renovable a nivel mundial en 2010

La inversión mundial para la energía renovable ha ido en crecimiento del 2006 al 2010 (Tabla 1).

**Tabla 1.** Resumen de la producción de energía renovable a nivel mundial (REN21, 2011)

Indicador		2006	2008	2010
□ Inversión mundial en energía renovable (anual)	Mil millones de USD	130	160	211
□ Capacidad de energía renovable (existente, no incluida la energía hidroeléctrica)	GW	200	250	312
□ Capacidad de energía renovable (existente, incluyendo la energía hidroeléctrica)	GW	1150	1230	1320

La tabla 2 muestra los cinco países con la mayor capacidad energética según la fuente, las clasificaciones se basan en las cantidades absolutas de la capacidad de generación de energía o la

producción de biocombustibles, únicamente considerando la capacidad de potencia (GW).

**Tabla 2.** Países con mayor capacidad de energía al final del 2010

	<b>Capacidad de energía renovable *</b>	<b>Capacidad de energía renovable **</b>	<b>Energía eólica</b>	<b>Energía biomasa</b>	<b>Energía geotérmica</b>	<b>Energía solar</b>
1	Estados Unidos	China	China	Estados Unidos	Estados Unidos	Alemania
2	China	Estados Unidos	Estados Unidos	Brasil	Filipinas	España
3	Alemania	Canadá	Alemania	Alemania	Indonesia	Japón
4	España	Brasil	España	China	México	Italia
5	India	Alemania /India	India	Suecia	Italia	Estados Unidos

\*No incluida la hidroeléctrica

\*\* incluida la hidroeléctrica

#### 4.5.1 Energía solar

La radiación solar que se recibe en la superficie terrestre puede convertirse en calor, electricidad o energía mecánica mediante diversas tecnologías. La energía solar puede utilizarse para secado de productos agrícolas, refrigeración de productos perecederos, desalinización de agua y calentamiento de fluidos (agua, aceites, aire, etc.). A pesar de su enorme potencial todavía en México no es la energía más utilizada; 75 % del territorio recibe en promedio 5 kWh/m<sup>2</sup> al día. Los estados cerca de la costa del Océano Pacífico son los que tienen la más alta radiación que llega a 7 kWh/m<sup>2</sup> al día, comparado con 3 kWh/m<sup>2</sup> para el resto del país. Se espera que en 2013 haya 25 MW fotoeléctrico disponible para generar 14 GWh/año. En San Juanico (Baja California Sur), se

encuentra instalada una central que se compone de 17 kW fotovoltaico. En Agua Prieta Sonora, se terminó de construir una termoeléctrica con capacidad a 30 MW que empezó a funcionar en el año 2009 (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

A nivel mundial la industria fotovoltaica proporciona alrededor de 40 GW, la Unión Europea domina el mercado mundial de este tipo de energía particularmente Alemania (REN21, 2011).

#### 4.5.2 Energía eólica

La radiación solar calienta el aire sobre la Tierra, generándose gradientes de temperatura y presión que dan origen a los vientos, estos son la base de la energía eólica, que se puede utilizar para realizar trabajo mecánico (molinos y bombas de viento) y también para producir electricidad (aerogeneradores) (Castro *et al.*, 2007).

Para que la energía del viento sea aprovechada es necesario que su intensidad tenga pocas variaciones y sea la adecuada para el generador, se considera que sólo los vientos con velocidades entre 18 y 45 Kilómetros por hora son aprovechables (IILSEN, 2004). Un impacto que se le atribuye a los sistemas eólicos es el visual en tanto que se argumenta que estos sistemas dañan el paisaje, así como las emisiones de ruido pueden llegar a ser un inconveniente cuando los sistemas se instalan cerca de lugares habitados. Ambos dependen en buena medida de la cercanía de los sistemas eólicos con las poblaciones y de la percepción de las personas. Otro impacto más de

las instalaciones lo tienen sobre el hábitat de las aves y sus costumbres (IILSEN, 2004).

En México, estudios llevados a cabo por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables, se estima que el potencial eólico nacional es de más de 40 GW. La región del Istmo de Tehuantepec es una de las mejores regiones a escala mundial para la generación de electricidad a partir del viento. La inauguración en 2007 del primer parque eólico a gran escala (La Venta II con 83 MW) fue la mayor contribución de este tipo de energía en México. Hoy en día es el parque eólico de mayor potencia de salida en el conjunto de Iberoamérica. La SENER tiene previsto instalar más de 500 MW de energía eólica en Oaxaca. Los parques eólicos de La Venta III, IV, V, VI y VII (cada uno de 100 MW), programados para comenzar a operar entre 2009 y 2012, en el Istmo de Tehuantepec podría contar con un total de 585 MW (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

A nivel mundial en 2010 la energía eólica proporciona un total de 198 GW. El mayor aporte por países en desarrollo y mercados emergentes, principalmente China, quien representó la mitad del mercado. Las tendencias incluyen el desarrollo continuo en alta mar y la creciente popularidad de proyectos eólicos (REN21, 2011).

### 4.5.3 Energía hidráulica

El calor del sol también da lugar al ciclo hidrológico por el cual el agua sobre la Tierra se evapora, condensa, precipita y fluye en forma de ríos. Los ríos son la fuente de la energía hidráulica utilizada desde la antigüedad para realizar trabajo mecánico (molinos de agua) y en las hidroeléctricas para generar electricidad. Cabe mencionar que algunos autores no consideran a la energía hidroeléctrica convencional (es decir, las grandes presas hidroeléctricas) como una fuente renovable en sí debido a los grandes impactos ambientales y sociales que pueden generar (cambios en los caudales de ríos que afectan a la fauna y las actividades económicas en la zona, desvío de ríos, desplazamiento de poblaciones, etc.). Debido a estos inconvenientes ambientales y a los altos costos que implica el mitigar esos impactos la generación con grandes centrales hidroeléctricas es una opción a la que cada vez se recurre menos (IILSEN, 2004).

Sin embargo, las centrales hidroeléctricas de tamaño pequeño (mini-hidroeléctricas) sí son consideradas apropiadas. La forma más común de hidroelectricidad consiste en el aprovechamiento de la energía potencial al embalsar un río debido a la diferencia de altura se tiene agua a alta presión que es conducida hacia una turbina hidráulica desarrollando en la misma un movimiento giratorio que acciona un alternador donde se genera una corriente eléctrica (IILSEN, 2004).

La energía hidráulica es el recurso renovable más explotado en México. Actualmente hay 4000 presas que generan 19 TWh/año. En

2005, el potencial hidroeléctrico nacional se estimó en 5.3 GW, de los cuales 3.2 GW corresponde a mini-hidráulica. La Comisión Reguladora de Energía, señaló que la generación de energía eléctrica podría alcanzar 80 TWh. En los estados de Veracruz y Puebla, el potencial se eleva a 400 MW que se generan cerca de 3.5 TWh/año, Chicoasén es la mayor planta hidráulica en el país, tiene 2400 MW de potencia instalada y está situada en el estado de Chiapas. En el 2007 la planta "El Cajón" comenzó a trabajar en el estado de Nayarit, con 750 MW de potencia. La planta de "La Parota" (900 MW) se encuentra en construcción y está situada en el estado de Guerrero, se espera que una vez que esté terminada, se podría generar anualmente 1.529 GW/h y evitar 0.94 millones de toneladas de emisiones de CO<sub>2</sub> (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010).

La producción de energía hidroeléctrica mundial representa alrededor del 16 % de la producción mundial de electricidad en el 2010. Con una capacidad global de 1.010 GW. Asia (liderado por China) y América (liderado por Brasil) son las regiones más activas para nuevo desarrollo hidroeléctrico (REN21, 2011).

#### 4.5.4 Energía geotérmica

El interior de la Tierra está constituido por magma y materia incandescente, a una profundidad de aproximadamente 6370 Km, se tiene un promedio de temperaturas cercano a los 4500 °C. Dado que la temperatura de la superficie es mucho menor, este calor se

desplaza hacia la superficie en forma natural. Sin embargo, la energía térmica se sigue produciendo al interior de la Tierra por reacciones nucleares. Las erupciones volcánicas, geisers, lagunas calientes, volcanes de lodo o manantiales de aguas termales son prueba de este flujo térmico. En el interior de grutas o minas se percibe claramente un aumento de temperatura respecto a la temperatura en la superficie (García-Gutiérrez et al., 2010).

México con 960 MW de potencia instalada ocupa el cuarto lugar en el mundo para la generación de energía eléctrica a partir de fuentes geotérmicas. Las reservas conocidas de este recurso se han evaluado en 1.3 GW. Los yacimientos geotérmicos abarcan toda la escala de temperaturas (alta, media y baja). La explotación actual del recurso de alta temperatura es 853 MW y 107 MW de temperatura media (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010). El calor producido por fuentes geotérmicas aumentó a una tasa promedio de casi 9 % anual en la última década, con una capacidad global de llegar a más de 11 GW. (REN21, 2011).

#### 4.5.5 Energía oceánica o maremotríz

Las mareas se forman de la atracción gravitacional del sol y la luna y de la rotación de la Tierra. La energía de las mareas se deriva de la energía cinética del agua moviéndose de una localización más alta a una más baja. El agua de las mareas se suele embalsar y para convertirla en electricidad se deja salir a través de turbinas que

activan a un generador eléctrico. Actualmente, la planta maremotriz de mayor capacidad se encuentra en La Rance al norte de Francia y tiene 240 MW instalados. La energía del océano se manifiesta de dos maneras: como energía mecánica y energía térmica. La energía mecánica se presenta en forma de mareas y olas, la energía de las olas es función directa a la cantidad de agua desplazada del nivel medio del mar que a su vez depende de la velocidad del viento y el tiempo en que esté en contacto con él. El potencial total estimado de las olas que rompen e las costas del mundo es del orden de 2000 a 3000 GW (IILSEN, 2004).

La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) ha calculado que en el Mar de Cortés (Península de Baja California), sería posible obtener una alta generación de electricidad de las mareas, debido a las corrientes marinas en el Canal de Infiernillo y las ventilas hidrotermales (fallas de distensión en el fondo del mar). Por el momento, el país no cuenta con plantas eléctricas para hacer uso de la energía de las mareas (Cancino-Solórzano *et al.*, 2010). A nivel mundial por lo menos 25 países están involucrados en desarrollo de tecnologías para la energía del océano. A finales del año 2010, se estimó un total de 6 MW, la mayor parte de esta capacidad instalada en Europa (REN21, 2011).

#### 4.5.6 Energía de hidrógeno

El hidrógeno es el elemento químico gaseoso más abundante del universo, al quemarse sólo produce energía y agua por lo que es el combustible más limpio que existe. Sin embargo no se utiliza como tal, por el contrario tiene multiplicidad de usos no energéticos en la industria (IILSEN, 2004). El hidrógeno es un portador de energía ya que puede producirse fácilmente a partir de la disociación del agua con electrocatalizadores y puede servir para almacenar energía, es fácilmente transportable y si es producido con fuentes renovables de energía tiene el potencial de formar un sistema energético prácticamente sin emisiones contaminantes. El hidrógeno también puede ser producido a partir de la gasificación de la biomasa, donde podría almacenarse el 75% de su contenido energético en forma de hidrógeno (Haeseldonckx *et al.*, 2011).

Otra forma novedosa de producción de bio-hidrógeno en etapa de investigación se presenta a través de algas o bacterias que lo sintetizan al digerir residuos orgánicos, preferentemente agrícolas (IILSEN, 2004). La obtención y perfeccionamiento de tecnologías del hidrógeno ha recibido gran atención en los últimos tiempos y se le están dedicando a nivel mundial gran cantidad de recursos tanto a la investigación como a su desarrollo.

#### 4.5.7 Bioenergía

Se denomina bioenergía a la energía derivada del uso de la biomasa, misma de la que se obtienen los biocombustibles. La bioenergía tiene el potencial de reducir la emisión de gases de efecto invernadero relacionada con los combustibles fósiles, ya que el carbón diseminado durante la combustión puede ser recapturado durante el crecimiento de la planta. El proceso para producir combustible a partir de biomasa dependerá de factores tales como: la materia prima utilizada, la tecnología de conversión aplicada y el energético deseado (FAO, 2010). La bioenergía producida dentro de una nación ayudaría a sustituir las importaciones de combustibles fósiles y a su vez a lograr varios objetivos políticos, agrícolas, a la mitigación del cambio climático y seguridad energética.

En México, la Empresa Bioenergética de Nuevo León desarrolló un proyecto donde se produjeron 7 MW a partir de la digestión anaerobia de los residuos sólidos urbanos, este proyecto entró en funcionamiento en diciembre de 2003 y se ha ido ampliando con el objetivo de llegar a los 12 MW (Huacuz, 2005). América Latina y el Caribe se consideran una región con una ventaja en la producción de biocombustibles debido al potencial de la biomasa. En este sentido, México es el tercer país más grande de América Latina en términos del área de tierras de cultivo, después de Brasil y Argentina.

Actualmente, hay 1.6 billones de hectáreas de tierras de cultivo en uso en todo el mundo. Se ha estimado que el potencial para la

expansión de las tierras de cultivo podría aumentar desde 1.6 hasta 4.2 billones de hectáreas. En el mercado mundial se estima que 62 GW de capacidad de energía con biomasa estaba en funcionamiento a finales de 2010. El mercado de la biomasa se está expandiendo de manera constante, sobre todo en Europa, Estados Unidos, China, India y otros países. Las tendencias incluyen el aumento del consumo de la biomasa sólida (REN21, 2011).

#### **4.6 Biomasa**

Es una fuente de energía renovable orgánica que comprende tanto a los productos de origen vegetal y animal; incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial ya sea de cultivos energéticos, residuos agrícolas, residuos de alimentos y desechos industriales (Valdez-Vazquez *et al.*, 2010). La biomasa tiene un gran potencial como fuente de energía renovable, representa el 35 % del consumo de energía primaria en los países en desarrollo (Demirbas *et al.*, 2011).

#### **4.7 Clasificación de la biomasa**

La mayor parte de la biomasa proviene de desechos de madera (64%), seguido de los residuos sólidos (24%), residuos agrícolas (5%), y gases de relleno (5%) (Demirbas *et al.*, 2011). La biomasa puede clasificarse de acuerdo a su origen para la producción de bioenergía en:

- Biomasa natural: La biomasa natural es producida espontáneamente en las tierras no cultivadas y que el hombre ha utilizado tradicionalmente para satisfacer sus necesidades calóricas, como la leña y el estiércol.
- Biomasa residual: La biomasa residual consiste en los materiales de desecho que se asocian con diversas actividades humanas ya sea de origen industrial, doméstico, agrícola y forestal, que pueden ser reutilizados y por lo tanto pueden convertirse en un recurso para la producción industrial o la generación de energía.
- Cultivos energéticos: Los cultivos energéticos son cultivos agrícolas o forestales producidos con fines energéticos en lugar de alimenticios.

Dentro de los cultivos energéticos, se incluyen cultivos agrícolas como la caña de azúcar, maíz, mandioca, trigo, cultivos oleaginosos como la soya, colza y materias ligno-celulósicas; cultivos aptos para consumo alimenticio, lo cual en los últimos años ha causado gran controversia, por lo que actualmente se le está dando un enfoque alternativo que consiste en utilizar los residuos de cultivos que son compatibles con la alimentación y la producción de energía (Antizar-Ladislao *et al.*, 2008). Los cultivos energéticos deben cumplir con ciertas características, como (FAO, 2010):

- a) Tener altos niveles de productividad en biomasa.
- b) Bajos costos de producción.

c) La producción de biocombustibles debe ser económicamente viable en relación con los combustibles de origen fósil.

d) No debe contribuir a la degradación del medio ambiente.

La relación entre los cultivos y la industria energética debe abarcar temas que van desde cuestiones técnicas, económicas y geográficas.

Los cultivos energéticos también proporcionan ciertas ventajas ya que pueden ayudar a mantener la fertilidad del suelo gracias a la incorporación de los residuos del cultivo posteriormente, lo que puede contribuir a reforestar o revegetar tierras previamente degradadas.

El papel que jugará la obtención de biomasa a partir del desarrollo de los cultivos modificados genéticamente en el futuro no puede ser ignorado ya que actualmente es posible desarrollar una variedad de plantas que tengan la capacidad de fijar nitrógeno, consumir relativamente poca agua, que sean fáciles de cosechar, que puedan crecer extensivamente para producir proteínas, carbohidratos y fibras, que puedan ser procesados para una gran variedad de usos ya sea alimentarios, industriales o energéticos (IILSEN, 2004).

#### **4.8 Bio-refinería**

La bio-refinería es una instalación que integra los procesos de conversión de biomasa y equipos para producir combustibles y productos químicos de la biomasa (Demirbas, 2009a).

## **4.9 Biocombustibles**

Son aquellos combustibles producidos directa o indirectamente de la biomasa. Recientemente los biocombustibles líquidos y gaseosos se han convertido en la opción más atractiva debido a sus ventajas medioambientales (Demirbas *et al.*, 2011). La conversión de biomasa en biocombustible se lleva a cabo a través de diversos procesos. Las tecnologías de conversión consisten en métodos físicos, térmicos y biológicos. Los cuatro métodos principales para la conversión de residuos orgánicos a los combustibles sintéticos son: (1) hidrogenación, (2) pirólisis, (3) gasificación y (4) bio-conversión (Demirbas *et al.*, 2011). Los biocombustibles pueden ser clasificados en función de sus tecnologías de producción en:

- Biocombustible de primera generación
- Biocombustible de segunda generación
- Biocombustible de tercera generación

### 4.9.1 Biocombustibles de primera generación

Son combustibles elaborados a partir de azúcar, almidón, aceites vegetales o grasas animales, mediante tecnologías convencionales. La materia prima utilizada para la producción de biocombustibles de primera generación son cultivos alimentarios en donde se emplean las siguientes tecnologías:

- Combustión de materiales orgánicos para la recuperación de energía o sistemas energéticos combinados para la producción tanto de calor como de energía eléctrica (FAO, 2010).
- Transesterificación de los triglicéridos de aceites de origen vegetal y animal de los cultivos oleaginosos, para la obtención del biodiesel.
- Fermentación de cultivos de almidón y azúcar tales como maíz, trigo, papa, azúcar de caña, remolacha, para la producción de bioetanol (Potters *et al.*, 2010).
- Fermentación anaeróbica de residuos orgánicos para generar biogas.

#### 4.9.2 Biocombustibles de segunda generación

El desarrollo de tecnologías de segunda generación ofrece la oportunidad de aumentar el tipo de materia prima ya que utilizan biomasa residual compuesta por productos no alimentarios, residuos industriales, incluye el aprovechamiento de fuentes lignocelulósicas no utilizadas, facilita el uso de tierras no aptas para cultivos alimentarios pero si para cultivos energéticos. Antizar-Ladislao *et al.*, 2008, propone que las tecnologías utilizadas para la transformación de materia leñosa o desechos en biocombustible sean:

- Métodos enzimáticos, la celulosa y la hemicelulosa se puede dividir enzimáticamente, produciendo azúcares que pueden fermentarse para producir etanol.

- Métodos químicos y térmicos, como la combustión de la biomasa que en presencia de grandes cantidades de oxígeno, se quema por completo convirtiéndose en CO<sub>2</sub> y energía térmica (Potters *et al.*, 2010).
- Gasificación, los componentes de la lignocelulosa se calientan, mientras se mantiene un flujo regulado de oxígeno, efectuando la combustión de la biomasa y ésta se divide en gas de síntesis (una mezcla de monóxido de carbono y gas hidrógeno, que puede utilizarse para sintetizar diesel, etanol u otros productos químicos) y energía térmica.
- Pirólisis, ocurre cuando la biomasa se calienta en ausencia casi total de oxígeno a temperaturas superiores a 500 °C. Es una forma de romper las largas cadenas de carbono de la lignocelulosa en una fracción de moléculas pequeñas (biogas), aunque una fracción de moléculas permanecen líquidas a temperatura ambiente (el aceite bio-aceite de pirólisis) y una fracción de moléculas más grandes (carbón) se quedan en el reactor. El gas se puede quemar en una central eléctrica de gas o se puede utilizar para sintetizar combustibles líquidos (biodiesel) o hidrógeno y el carbón puede ser quemado en más de una instalación de combustión (Potters *et al.*, 2010).

La producción de los biocombustibles de segunda generación implica altos costos, avances en tecnología e infraestructura, por ello aún no

se pueden producir a gran escala, por lo que se está trabajando en avances enzimáticos, en tratamientos previos y fermentación con el fin de hacer los procesos más económicos y eficaces (Antizar-Ladislao *et al.*, 2008).

#### 4.9.3 Biocombustibles de tercera generación

Esta clasificación apenas está surgiendo, es aquella proveniente del uso de algas y cianobacterias, cuyo aceite puede ser tratado como biocombustible de primera y segunda generación (Potters *et al.*, 2010). Las microalgas son microorganismos fotosintéticos que pueden producir lípidos, proteínas e hidratos de carbono en grandes cantidades durante períodos cortos de tiempo. Estos productos se pueden procesar y convertirse en biodiesel, bioetanol, bioaceite, biohidrógeno y el biometano a través de métodos termoquímicos y bioquímicos (Demirbas, 2011b).

#### **4.10 Ventajas del uso de biocombustibles**

El uso de biocombustibles tiene gran potencial en el ámbito ambiental, económico y con los consumidores, ya que contribuyen a la diversificación del sector energético. La Tabla 3 muestra las principales ventajas del uso y producción de biocombustibles (Demirbas, 2009b).

**Tabla 3.** Principales ventajas de los biocombustibles

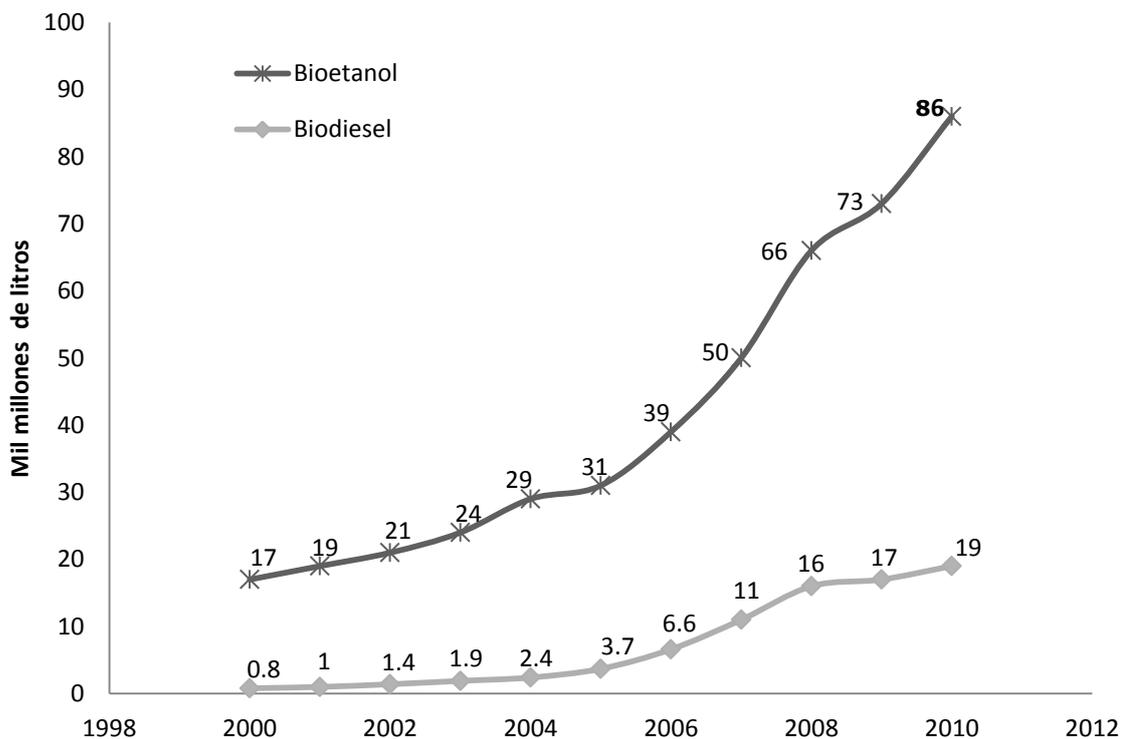
Impacto económico	Sustentabilidad
	Diversidad de combustibles
	Aumento en el número de empleos rurales
	Incremento en inversiones en planta y equipo
	Reducción de la dependencia de petróleo importado
	Proveer la energía demandada al menor costo posible
Impacto ambiental	Reducción de gases de efecto invernadero
	Reducción de contaminación del aire
	Biodegradabilidad
	Mayor eficiencia de combustión
	Aumento de importancia de cultivos no alimentarios
	Mejora de la tierra y uso de agua
Seguridad energética	Reducir el uso de combustibles fósiles – renovabilidad
	Disponibilidad inmediata

#### 4.11 Biocombustibles líquidos

Dentro de la categoría de biocombustibles líquidos se encuentran:

(a) bioalcoholes, (b) biodiesel, (c) bio-oil, estos biocombustibles son específicamente utilizados para satisfacer la demanda energética para el transporte a nivel mundial. Los combustibles fósiles destinados a este fin son la gasolina, diesel, gas licuado y gas natural comprimido, específicamente, el bioetanol y el biodiesel son los biocombustibles destinados para sustituir a los combustibles fósiles en este sector. Los biocombustibles líquidos contribuyen aproximadamente con el 2.7 % para el transporte a nivel mundial. Estados Unidos aporta el 47 % siendo el mayor productor mundial de bioetanol (Demirbas *et al.*, 2011). En 2010 la producción total de bioetanol alcanzó los 86 mil

millones de litros, incrementándose un 17% en 2009. De los cuales Estados Unidos y Brasil son productores del 88% del total de la producción de etanol. Así mismo la producción de biodiesel, aumentó a nivel mundial en un 7.5 % en 2010, casi 19 mil millones de litros (gráfica 3), dando un 38 % de crecimiento promedio en cinco años (de finales de 2005 hasta el 2010). La Unión Europea representa el centro de producción mundial de biodiesel con más de 10 mil millones de litros que representa casi el 53% de la producción total de 2010. Alemania es el mayor productor mundial de biodiesel con 2.9 mil millones de litros en 2010, seguido por Brasil, Argentina, Francia y Estados Unidos (Kaul *et al.*, 2007).



**Gráfica 3.** Producción de etanol y biodiesel a nivel mundial (2000 -2010) (REN21, 2011).

#### 4.11.1 Bioalcoholes

Prácticamente cualquier tipo de alcoholes líquidos puede ser utilizado como combustible. Los alcoholes que se pueden emplear para los combustibles de motor son: bioetanol ( $C_2H_5OH$ ), biometanol ( $CH_3OH$ ), propanol ( $C_3H_7OH$ ), biobutanol ( $C_4H_9OH$ ). Sin embargo, sólo el bioetanol y el biometanol son técnica y económicamente adecuados para motores de combustión interna siendo el más utilizado el bioetanol (Demirbas *et al.*, 2011).

#### 4.11.2 Bioetanol

El bioetanol se puede utilizar directamente en vehículos diseñados para funcionar con etanol puro o mezclado con gasolina para hacer "gasohol". Se requiere bioetanol anhidro para mezclar con gasolina. No es necesaria ninguna modificación del motor para utilizar la mezcla. El bioetanol es un combustible que contiene 35 % de oxígeno, lo que reduce emisiones de partículas y de NOx de la combustión. La producción de bioetanol como combustible vehicular es casi totalmente dependiente de almidón y azúcares a partir de cultivos alimentarios existentes. Un problema importante con la producción es la disponibilidad de materias primas ya que estas pueden variar considerablemente de una temporada a otra, dependiendo a su vez de la ubicación geográfica (Demirbas *et al.*, 2011).

#### 4.11.3 Biometanol

El biometanol es producido principalmente a partir de gas natural, pero la biomasa también se puede gasificar a metanol. La gasificación crea gas sintético (syngas), que es esencialmente hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO). El biometanol se produce a partir de gas de síntesis utilizando gasificación convencional de biomasa a altas temperaturas (799.15 – 999.85 °C). Esta es una alternativa prometedora, con una diversidad de aplicaciones de los combustibles, con beneficios ambientales, económicos y de consumo. Como combustible, el biometanol se utiliza con mayor frecuencia como una mezcla con la gasolina llamado M85 (85 % biometanol y 15 % de gasolina), aunque el combustible también puede ser utilizado en una forma casi pura (M100), incluso en el uso de M100 en un motor de gasolina requiere pocas modificaciones, ya que se necesita un tanque más grande y la mezcla debe ser precalentada debido al aumento de calor de vaporización del biometanol tres veces mayor que la gasolina y el contenido de energía de aproximadamente un 50% menor. El metanol se produce en una escala muy grande, sin embargo aproximadamente el 30 % se utiliza para la producción de formaldehído y el 30 % de MTBE (metil ter-butil éter). Sólo un pequeño porcentaje se utiliza como combustible (Demirbas *et al.*, 2011).

#### 4.11.4 Biobutanol

A pesar de que el bioetanol es actualmente el principal candidato para reemplazar a la gasolina como combustible para el transporte, las propiedades del biobutanol como combustible son superiores a las del bioetanol debido a su mayor contenido de energía y una mejor relación de aire-combustible. El biobutanol también es menos volátil y explosivo que el bioetanol, tiene un mayor punto de inflamación y baja presión de vapor que hace que sea más seguro de almacenar. El isobutanol (un isómero ramificado de butanol de cadena lineal) se puede mezclar hasta con un 15 % de gasolina. Por otro lado, el butanol tiene un número de octano similar al de la gasolina y menor que el de etanol. Por lo tanto el butanol no se puede emplear como un mejorador de octano. La principal desventaja del butanol, parece ser su toxicidad.

El butanol es en realidad un producto químico con una amplia gama de usos industriales; casi la mitad de la producción mundial se utiliza en forma de acrilato de butilo y ésteres de metacrilato utilizados en los revestimientos de superficie de producción de látex, esmaltes, lacas de nitrocelulosa, adhesivos o incrustaciones, textiles, fibras y plásticos. Al igual que el bioetanol, el biobutanol puede ser producido por fermentación (Demirbas *et al.*, 2011)

#### 4.11.5 Dimetil éter

Recientemente, el dimetil éter (DME) se puede producir a partir de diferentes fuentes incluyendo el gas natural, aceite, productos de desecho y biomasa, también se puede producir a partir de gas de síntesis "syngas", mediante el procedimiento en fase líquida. DME ha atraído gran atención como un combustible alternativo, debido a su fácil transporte y limpieza, tiene un alto número de cetano y conduce fácilmente a la ignición. Se puede utilizar directamente como un combustible para el transporte en mezcla con metanol, o como un aditivo para combustible. En particular, DME se perfila como una alternativa de combustible ultra-limpio para motores diesel. La viscosidad de DME es muy baja y su carácter lubricante es pobre, por lo tanto es necesario dar un tratamiento especial en la superficie del sistema de inyección de combustible o añadir una cierta proporción de lubricante para evitar su desgaste anormal. Las ventajas de DME son: la disminución de las emisiones de CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos (Demirbas *et al.*, 2011).

#### 4.11.6 Bio-Oil

El Bio-Oil es un combustible renovable líquido producido por la pirólisis rápida de biomasa. En América del Norte y Europa, el bio-aceite es producido a partir de residuos forestales (aserrín, cortezas, virutas). En América Central y del Sur; el Caribe y el Pacífico Sur; Australia, Asia y África, se ha producido a partir de bagazo de caña y

residuos agrícolas. Otras materias primas abundantes potenciales incluyen paja de trigo, cáscara de arroz y fibra de coco (Xu et al., 2010).

#### **4.12 Biodiesel**

El concepto del Biodiesel viene del griego bio, vida y diesel de Rudolf Diesel, nace en 1895 cuando el Dr. Rudolf Diesel (1858-1913) desarrolla el primer motor Diesel usando aceite de maní como combustible y en 1980 se comienza a estudiar el uso de los ésteres de ácidos grasos como combustible propulsor (APER, 2005).

El Biodiesel se refiere a un combustible procesado, específicamente apto como sustituyente parcial o total del petróleo en motores diesel sin modificación.

#### **4.13 Definición de Biodiesel**

El biodiesel es definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como: "un combustible compuesto por ésteres monoalquílicos de cadena larga de ácidos grasos derivados de aceites vegetales o grasas animales, designado B100" que cumple con los requisitos de la norma ASTM D6751. Químicamente el biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, **Fatty Acid Methyl Esters**). La química de la conversión en biodiesel es básicamente la misma, el aceite o grasa reacciona con metanol

o etanol, en presencia de un catalizador de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio para formar biodiesel y glicerol (Demirbas, 2009c).

#### **4.14 Composición de grasas y aceites**

Los triglicéridos representan más del 95% en peso de la mayoría de las grasas y aceites alimentarios, se componen fundamentalmente de tres ácidos grasos unidos por enlaces éster a una molécula de glicerina. Cuando solo tiene unido dos ácidos grasos en una molécula específica de glicerina se denomina diglicérido; si solamente se une un ácido graso, la molécula es un monoglicérido (Meyer, 2008). Los ácidos grasos libres, son los ácidos grasos no unidos a la glicerina o a algunas otras moléculas en el aceite o grasa. La mayoría de los aceites no refinados contienen cantidades relativamente elevadas de ácidos grasos libres. Los aceites y grasas refinadas que están listos para el uso en alimentos tienen habitualmente un nivel de ácidos grasos libres inferior al 0.05%, es decir un porcentaje muy bajo. Los ácidos grasos naturales son cadenas alifáticas saturadas o no con un número par de átomos de carbono y un radical carboxilo. Las propiedades físicas y químicas de la grasa (aceite o grasa) dependen en gran medida de la proporción de los ácidos grasos que los constituyen, así como del modo en el que se distribuyen en el esqueleto del glicerol. La variabilidad de estos parámetros es el

resultado de exigencias fisiológicas de la planta que los produce (EUFIC, 2006).

Los aceites vegetales son la mayor fuente de importancia económica como productos naturales y la producción mundial de semillas oleaginosas se estimó de 438 millones de toneladas para 2009/2010. Los aceites se utilizan principalmente como alimento, pero también se utilizan en la industria química para la producción de pinturas, lubricantes, cosméticos, detergentes, plásticos y resinas. Cada vez más como materia prima para la producción de biodiesel (He *et al.*, 2011). En muchos países los aceites comestibles no son abundantes por lo tanto es imposible utilizarlos para la producción de biodiesel.

#### **4.15 El uso de aceites vegetales y grasas en los motores de combustión**

Los aceites vegetales tienen el potencial para reemplazar una parte de los destilados de petróleo y productos petroquímicos derivados del petróleo en un futuro próximo. Sin embargo, su uso directo en motores de compresión se restringió debido a su alta viscosidad que dio lugar a una atomización pobre del combustible, combustión incompleta, deposición de sedimentos en el inyector y asientos de válvula, obstruyendo gravemente el funcionamiento (Karmakar *et al.*, 2009). Recientemente se ha estudiado que la materia prima debe tener ciertas características y cumplir con parámetros que permitan

transformar el aceite en biodiesel de manera óptima, dentro de los parámetros más importantes están: el índice de acidez, tipo y cantidad de ácidos grasos y densidad. Se están utilizando mezclas de diesel y biodiesel, sin que ocasione ningún inconveniente, cuando esto sucede debe indicarse la cantidad de biodiesel utilizado, expresado en porcentaje seguido de una letra mayúscula B. Por ejemplo B100 significa que se está utilizando biodiesel al 100 %, pero B20 indica que la mezcla contiene 20 % de biodiesel y 80 % de diesel, actualmente ésta es la mezcla mayormente utilizada (King *et al.*, 2007).

#### **4.16 Materia prima para la producción de biodiesel**

Una gran variedad de lípidos puede ser usado para producir biodiesel ya que los aceites vegetales son una fuente renovable e inagotable de energía, con un contenido energético cercanamente similar a la del combustible diesel, por lo que se utilizan aceites vegetales de uso alimenticio, también aceite vegetal usado y el proveniente de animales como la grasa, sebo y manteca. Actualmente, más del 95 % del biodiesel en el mundo se produce a partir de aceites comestibles que son fácilmente disponibles dentro de la industria agrícola. Por lo tanto, la producción continua y en gran escala a partir de aceites comestibles ha sido recientemente motivo de gran preocupación debido a que compiten con los productos alimenticios. Tales inconvenientes podrían minimizarse mediante el uso de una materia

prima menos valiosa como los residuos agrícolas aceitosos e intensificando el uso de aceites no comestibles (Demirbas *et al.*, 2011). Dentro de las materias primas más utilizadas de consumo alimenticio son, el aceite de soya que es utilizado comúnmente en Estados Unidos, el aceite de colza cuyo uso se centra en países europeos para la producción de biodiesel, mientras que el aceite de coco y aceite de palma se utilizan en Malasia en mayor proporción, aunque también se ha llevado a cabo con aceite de canola y girasol, almendra, andiroba (*Carapa guianensis*), babasú (*Orbignia sp.*), la camelina (*Camelina sativa*), la copra, cumaru (*Dipteryx odorata*), aceite de pescado, maní, laurel, entre otras (Sharma *et al.*, 2008) (Demirbas, 2011a). La producción de biodiesel a partir de diferentes cultivos de semillas oleaginosas no comestibles ha sido ampliamente investigada en los últimos años. Los aceites no comestibles tales como la *Jatropha curcas*, *Madhuca indica*, *Ficus elastica*, *Azadirachta indica*, *Calophyllum inophyllum*, el neem, *Pongamia pinnata*, semillas de caucho, Mahua (*Madhuca indica*), árbol de seda de algodón, aceite de ricino (*Ricinus cumunis*), y microalgas como la (*Chlorella vulgaris*) están disponibles en los países en desarrollo y son muy económicos comparables a los aceites comestibles (Demirbas *et. al.*, 2011). Otros tipos de materiales como los aceites y grasas vegetales utilizados en los procesos de freído se utilizan también para la producción de biodiesel. Sin embargo, estos sufren reacciones oxidativas y degradación hidrolítica, por lo que tienen un alto índice

de acidez, siendo la alta temperatura el factor principal responsable de la modificación de las características físico-químicas, ya que el aceite se vuelve oscuro y viscoso, por lo que aumenta la acidez y genera un olor desagradable (Azam *et al.*, 2005).

#### **4.16.1 *Jatropha curcas***

Una de las fuentes más importantes para la obtención de aceites, son las semillas de *Jatropha curcas* planta originaria de México (Figura 1).



**Figura 1.** Semilla de *Jatropha curcas*

*Jatropha curcas*, también conocida como piñón de cerro o aixthle, es un arbusto resistente a la sequía perteneciente a la Familia *Euphorbiaceae*, que se cultiva en América Central, el Sur América, el sudeste de Asia, India y África. Es fácil de establecer, crece en grava,

arena y suelos salinos (Martínez-Herrera *et al.*, 2006). Las semillas de *J. curcas* tienen entre 31 y 41 % de aceite, a veces hasta 60 %, este aceite tiene propiedades valiosas, tales como un acidez baja, es rico en ácidos grasos insaturados, tiene mayor estabilidad en comparación con el aceite de soya, baja viscosidad en comparación con el aceite de ricino y mejores propiedades en frío, en comparación con el aceite de palma. La conversión a sus ésteres metílicos de ácidos grasos da de 90 a 97 % de rendimiento (Pecina-Quintero *et al.*, 2011), además, el aceite de *Jatropha* tiene mayor número de cetano por lo que constituye hasta el momento una de las principales alternativas para la producción de biodiesel, *J. curcas* se ha promovido como un cultivo de semillas oleaginosas para satisfacer la demanda mundial creciente de producción de aceite vegetal y en particular, como materia prima para la producción de biodiesel. La harina de las semillas de *J. curcas* es un subproducto rico en proteínas de la extracción de aceite vegetal, que puede ser utilizado como un fertilizante orgánico o para la alimentación animal. Sin embargo, la conversión de la harina de semilla de *J. curcas* en la alimentación animal se complica por la presencia de compuestos tóxicos, dentro de estos compuestos se encuentran los ésteres de forbol y un tipo de proteína (curcina), que provoca la inactivación de los ribosomas. Los ésteres de forbol no son destruidos por el calor convencional, por lo tanto limita el valor del residuo obtenido después de la extracción de aceite.

Se ha informado que en México *J. curcas*, se encuentra dentro de la categoría de aceite "comestible" o "no tóxico", que carece de ésteres de forbol. Los niveles de otros compuestos anti-nutrimientales presentes en estas semillas, incluyendo los inhibidores de la proteasa y fitatos fueron similares a los observados para las semillas tóxicas, sin embargo posterior a un tratamiento térmico a la harina de la semilla, los estudios sugieren que puede ser adecuado para la alimentación animal (He *et al.*, 2011).

#### **4.17 Métodos para mejorar aceites como biocombustibles**

Se han considerado diferentes métodos para reducir la viscosidad de los aceites vegetales; como la dilución, la microemulsificación, la pirolisis y la transesterificación (Demirbas, 2009c).

##### 4.17.1 Dilución del aceite vegetal

La dilución de los aceites vegetales con disolventes, para disminuir la viscosidad, así como también algunos problemas de rendimiento del motor, como la coquización del inyector y más depósitos de carbón (Demirbas, 2009c).

##### 4.17.2 Microemulsión de aceites

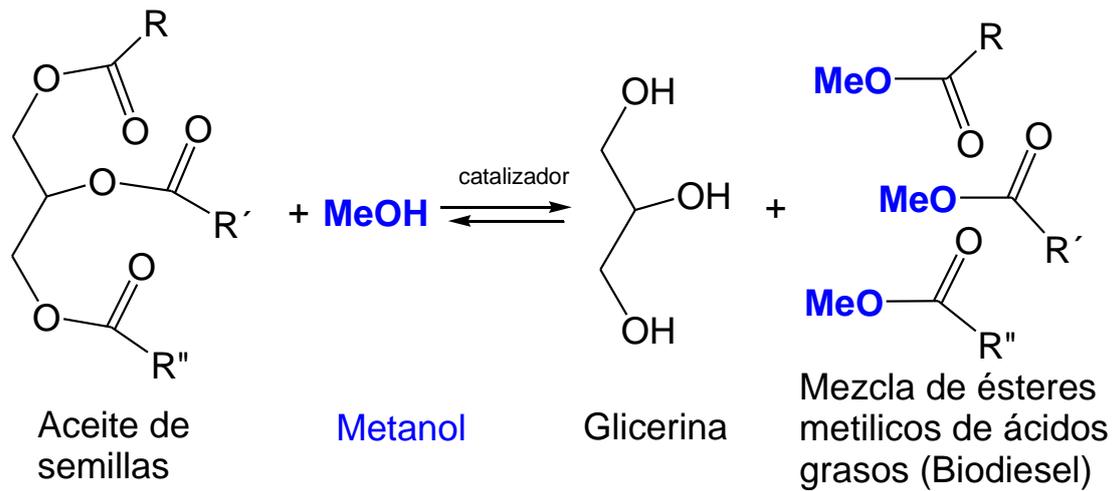
Alcoholes de cadena corta, como el etanol o metanol se utiliza para microemulsiones. Con el objetivo de reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales (Demirbas, 2009c).

#### 4.17.3 Cracking catalítico y pirólisis

El material de pirólisis puede ser el aceite vegetal. El combustible líquido producido a partir de la pirólisis tiene componentes químicos similares a los combustibles derivados del petróleo (Demirbas, 2009c).

#### **4.18 Preparación de biodiesel**

El método más directo en la preparación de biodiesel consiste en la reacción de transesterificación, misma que puede ser catalizada en medio ácido, básico o por la acción de enzimas principalmente. Esta reacción se remonta a 1846, cuando Rochieder describe la preparación de glicerina a través de la etanolisis de aceite de ricino. La reacción de transesterificación, es el proceso más viable conocido hasta ahora para la reducción de la viscosidad de los aceites vegetales, el más común y del cual se obtienen dos productos con valor comercial, ésteres metílicos (biodiesel) y glicerol como un subproducto. Consiste en tres reacciones reversibles entre los triglicéridos y el alcohol en presencia de un catalizador ya sea ácido, básico o enzimas (Demirbas, 2009c), de acuerdo con el esquema 1.



**Esquema 1.** Reacción general de transesterificación de aceites

#### 4.18.1 Reacción de transesterificación catalizada por ácido

En la reacción de transesterificación catalizada por ácidos se utilizan ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido sulfónico. Es decir ácidos de Brønsted, preferiblemente el ácido sulfúrico. Estos catalizadores dan rendimientos muy altos en ésteres de alquilo, pero las reacciones son lentas (Karmakar *et al.*, 2010). Un exceso de alcohol favorece la formación de ésteres de alquilo, pero una cantidad excesiva de alcohol hace la recuperación de la glicerina difícil, por lo que la relación ideal de alcohol /aceite tiene que ser establecida empíricamente, teniendo en cuenta cada proceso.

#### 4.18.2 Reacción de transesterificación catalizada por base

La transesterificación de los aceites vegetales catalizada por álcalis procede más rápido que la reacción catalizada por ácido. El primer paso en el mecanismo de la reacción implica la reacción de la base

con metanol para producir una especie alcóxido. La reacción de transesterificación se completa a través de un estado de transición, en el que la formación del anillo a partir del carbono del grupo carboxilo y alcoxi, forma un intermediario tetraédrico. Este producto intermediario se descompone para formar un éster de alquilo y el anión correspondiente de los diglicéridos. Este paso es seguido por la desprotonación de metanol por el anión diglicérido y la regeneración del alcóxido. Los diglicéridos y monoglicéridos se convierten en este mismo mecanismo en los ésteres de alquilo y la glicerina (Sharma *et al.*, 2008). Sin embargo este mecanismo solo es una descripción de lo que en teoría ocurre al realizar la reacción, mediante el uso de cálculos mecanocuánticos, este puede describirse y fundamentarse en base a valores energéticos (Karmakar *et al.*, 2010).

#### 4.18.3 Reacción de transesterificación catalizada por enzimas

La inmovilización de lipasas y optimización de las condiciones de transesterificación da como resultado un rendimiento adecuado de biodiesel, aunque este proceso aún no está desarrollado comercialmente. Los rendimientos, así como los tiempos de reacción siguen siendo desfavorables en comparación con los sistemas de reacción catalizada por base, las enzimas hidrolíticas se han aplicado ampliamente en la síntesis orgánica. La lipasa tiene ventaja sobre los ácidos y el catalizador alcalino, pero su costo es un factor limitante para su uso en la producción a gran escala de biodiesel.

#### **4.19 Estudios mecanocuánticos de la reacción de transesterificación**

Actualmente, la química cuántica computacional se usa para analizar el mecanismo de las reacciones en un primer intento. Se utilizan los cálculos cuánticos computacionales para estudiar los caminos más viables en la formación de productos más estables, lo cual permite proponer mecanismos de reacción y determinar si la reacción es viable energéticamente. En el caso del mecanismo de reacción de transesterificación catalizado por base, se parte del hecho teórico que cuando el grupo carbonilo ( $R-C=O$ ) es atacado por un grupo alcoxi ( $RO^-$ ), la reacción produce un intermediario y dos estados de transición de geometría tetraédrica. En los últimos años se han realizado varios trabajos teóricos con el propósito de elucidar el mecanismo de la reacción de la obtención de biodiesel en medio básico (Limpanuparb *et al.*, 2010; De Lima *et al.*, 2010; Asakuma *et al.*, 2009; Tapanes *et al.*, 2008)

#### **4.20 Usos de la glicerina**

Al realizar la reacción de transesterificación, se obtiene como subproducto la glicerina, por lo que recuperar la glicerina es importante, ya que esta tiene numerosas aplicaciones en diferentes procesos industriales, por ejemplo se emplea principalmente en la fabricación y conservación de gran cantidad de productos ya sea cosméticos, fármacos, alimentos o bebidas. La glicerina obtenida de

la producción del biodiesel forma parte de la rentabilidad del biodiesel. Ya que también a partir del glicerol una reacción de eterificación con isobutileno y con una resina de intercambio iónico para producir éteres de butilo de glicerol, el cual podría ser utilizado como un aditivo oxigenado para el combustible diesel (Huber *et al.*, 2006).

#### **4.21 Propiedades del biodiesel**

La calidad del biodiesel depende de dos factores importantes: el tipo de aceite y la calidad de fabricación, sin embargo es útil tener en cuenta las especificaciones normalizadas que han sido establecidos por las diversas organizaciones de normalización, en particular la American Society for Testing and Materials (ASTM) en los Estados Unidos de América (USA) y el Comité Europeo de Normalización (CEN). La ASTM ha establecido las especificaciones estándar para combustible biodiesel (B100) ASTM D6751, así como para las mezclas de biodiesel ASTM D7467. Hasta la fecha, el CEN sólo ha establecido las especificaciones estándar para el B100 en EN14214, pero no para los de nivel medio, tales como las mezclas B20 (Hoekman *et al.*, 2012). A continuación se citan las propiedades más relevantes y los valores se presentan en la tabla 4:

**Tabla 4.** Especificaciones internacionales del biodiesel (Hoekman *et al.*, 2012)

Parámetro	Biodiesel (B100)				Mezcla B6-B20	
	U.S.A. (ASTM D6751-08)		Europa (EN 14214)		U.S.A. (ASTM D7 467-08)	
	Limite	Método	Limite	Método	Limite	Método
Agua y sedimento (V%, máx.)	0.05	D 2709	0.05	EN 12937	0.05	D 2709
Contaminación total (mg/kg, máx.)			24	EN 12662		
Viscosidad cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-6.0	D 445	3.5-5.0	EN 3104/3105	1.9-4.1	D 445
Punto de inflamación, vaso cerrado (°C, min.)	93	D 93	101	EN 3679	52	D 93
Metanol (p%, máx.)	0.02 <sup>a</sup>	EN 14110	0.20	EN 14110		
No. Cetano (min.)	47	D613	51	EN 5165	40	D 613
Punto de niebla (°C)	Report <sup>d</sup>	D2500	Country specific <sup>d</sup>		Report <sup>d</sup>	D 2500
Cenizas sulfatadas (p%, máx.)	0.020	D 874	0.020	EN 3987		
Cenizas totales (p%, máx.)					0.01	D 482
Gp I metales Na+K (mg/kg, max.)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14108/14109		
Gp II metales Ca +Mg (mg/Kg, max.)	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538		
Azufre total (ppm, máx.)	15 <sup>b</sup>	D 5453	10	EN 20846	15	D 5453
Fósforo (ppm/, máx.)	10	D 4951	4	EN 14107		
No. Acidez (mgKOH/g, máx.)	0.50	D 664	0.50	EN 14104	0.3	D 664
Residuo de carbón (p%, máx.)	0.05	D 4530	0.30 <sup>e</sup>	EN 14105	0.35 <sup>e</sup>	D 524
Glicerina libre (p%, máx.)	0.02	D 6584	0.02	EN 14105		
Glicerina total (p%, máx.)	0.24	D 6584	0.25	EN 14105		
Monoglicerido (p%, máx.)			0.80	EN 14105		
Diglicerido (p%, máx.)			0.20	EN 14105		
Triglicérido (p%, máx.)			0.20	EN 14105		
Destilación (T <sub>90</sub> °C, máx.)	36 <sup>c</sup>	D 1160			343	D 86
Corrosión a la lamina de cobre (3h a 50°C, máx.)	No.3	D130	No1.	EN 2160	No.3	D 130
Estabilidad de oxidación (h a 110°C, min.)	3.0	EN 14112	6.0	EN 14112	6	EN 14112
Linoleato de metilo (p%, máx.)			12.0	EN 14103		
Ésteres metílicos poliinsaturados (p%, máx.)			1.0	prEN 15799		
Contenido de ester (p%, min.)			96.5	EN 14103	6-20 vo.%	D 7371
Índice de yodo (g I <sub>2</sub> /100g. max)			120	EN 14111		
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )			860-900	EN 3675	520	D6079
Lubricidad a 60°C, WSD, microns (max.)						

<sup>a</sup> una alternativa, punto de inflamación puede ser > 130 °C

<sup>b</sup> Para mezclar con "ULSD" (Diesel Ultra bajo en Azufre) Para otros combustibles, el aumento de los niveles de azufre está permitido.

<sup>c</sup> atmosférica equivalente a T-90 puntos.

<sup>d</sup> propiedades a bajas temperaturas no están bien definidas, sino que debe ser acordado por el proveedor de combustible o el comprador.

<sup>e</sup> Este límite se basa en la fracción inferior 10% del combustible

#### 4.21.1 Densidad relativa

La densidad del combustible es una propiedad clave que afecta el rendimiento del motor. Debido a que la inyección de combustible a las bombas se mide en volumen, no en masa, una masa mayor o menor cantidad de combustible es inyectado en función de su densidad. Por lo tanto, la relación aire-combustible y el contenido de energía dentro de la cámara de combustión se ven influidos por la densidad del combustible. En general, las densidades de los combustibles biodiesel son ligeramente superiores comparados con los del diesel de petróleo (Tat *et al.*, 2000). La densidad es fuertemente afectada por el grado de insaturación ya que con un mayor grado de insaturación se conduce a una mayor densidad. Se ha informado que la densidad del biodiesel también se ve afectada por la longitud de la cadena, a mayor longitud de la cadena menor será la densidad del combustible (Lapuerta *et al.*, 2010).

#### 4.21.2 Índice de acidez

Determina el nivel de ácidos grasos libres, que se presentan en el combustible. Si posee un alto grado de acidez se formará una cantidad importante de depósitos y también producirá mayor corrosión en el sistema (Ramadhas *et al.*, 2005). Además, los índices de acidez superiores al 3 % en los aceites, dificultan la obtención de biodiesel, produciéndose una emulsión jabonosa.

#### 4.21.3 Número de cetano

El número de cetano (NC) es la capacidad del combustible para encender rápidamente después de que se inyecta. Dado que el biodiesel se compone en gran parte de los grupos de hidrocarburos de cadena larga (casi sin ramificaciones o estructuras aromáticas) por lo general tiene un NC mayor que el diesel de petróleo y por lo que en mezclas de biodiesel aumenta el NC de la mezcla. El NC de combustibles varía con el grado de insaturación, a mayor grado de insaturación se conduce a la disminución del Número de Cetano, el biodiesel producido a partir de materias primas ricas en ácidos grasos saturados (como el sebo y palma) tienen un mayor NC que los combustibles producidos a partir de materias primas menos saturada (como la soja y colza). La calidad de la ignición es mejor a un valor de NC alto. Este es uno de los parámetros más importantes a considerar para establecer la calidad del biodiesel (Azam *et.al.*, 2005).

#### 4.21.4 Agua y sedimentos

El agua se puede formar por condensación en el tanque de almacenamiento, la presencia de agua y sólidos pueden dañar filtros y disminuir la lubricidad; el agua puede causar corrosión en los componentes del motor y atacar los tanques de almacenamiento. Los sedimentos pueden ser debidos al mal proceso de purificación del

combustible o contaminación. Afecta a la temperatura de cristalización y al índice de cetano (Koh *et. al*, 2011).

#### 4.21.5 Índice de yodo

Índice de yodo (IV) es una medida de insaturación total. Se determina midiendo la cantidad de  $I_2$  que reacciona con los dobles enlaces, por lo tanto da idea del número de dobles o triples enlaces carbono-carbono en el aceite y biocombustible (Lapuerta *et al.*, 2009), en este sentido, a mayor índice de yodo, mayor es la cantidad de insaturaciones en el biodiesel y por lo tanto se mantendrá en estado líquido a bajas temperaturas (Por ejemplo a 3° C).

#### 4.21.6 Viscosidad cinemática

La viscosidad es una medida de la resistencia al flujo de un líquido debido a la fricción interna de una parte de un fluido en movimiento sobre otro. Esta es una característica importante ya que afecta el comportamiento por inyección del combustible. En general, una mayor viscosidad conduce a una pobre combustión y aumento de emisiones. La viscosidad de la mayoría de los combustibles biodiesel es significativamente mayor que el diesel de petróleo. La viscosidad de las mezclas de biodiesel aumenta a medida que el nivel de mezcla (B) incrementa. La viscosidad es muy afectada por la temperatura. Por lo tanto, muchos de los problemas derivados de la alta viscosidad son más notables a baja temperatura y las

condiciones de arranque en frío del motor. También existe una correlación entre la densidad y la viscosidad del biodiesel ya que con una mayor densidad la viscosidad disminuye. A su vez con el grado de insaturación, con un mayor grado de insaturación provoca una disminución de la viscosidad, la ubicación del doble enlace de la cadena tiene poca influencia sobre la viscosidad, además la configuración de doble enlace influye en la viscosidad, con configuración *trans* da una mayor viscosidad que el *cis*, la mayoría de los aceites naturales están dominados por los dobles enlaces *cis*, los aceites usados de cocina pueden tener niveles importantes de la configuración *trans* (Geller *et al.*, 2008).

#### 4.21.7 Punto de ignición

El punto de ignición (flash point) es la temperatura mínima necesaria para que un material inflamable desprenda vapores que mezclados con el aire, se inflamen en presencia de una fuente ígnea, es inversamente proporcional a la volatilidad del combustible. Las especificaciones de biocombustibles para el punto de inflamación están destinadas a proteger contra las impurezas principalmente del exceso de metanol que queda después de los procesos de extracción del producto. Pequeñas cantidades de metanol residual en la flama hará un punto de inflamación significativamente menor (Hoekman *et al.*, 2012).

#### 4.21.8 Propiedades de flujo en frío

- Punto de turbidez (CP)
- Punto de fluidez o punto de vertido (PP)

El punto de turbidez o niebla que por sus siglas en inglés "Cloud point" (CP) es la temperatura a la que una muestra de combustible comienza a aparecer turbia, indicando la formación de cristales de cera, de tal forma que puede obstruir los conductos y los filtros en el sistema de combustión de un vehículo.

El punto de fluidez o "Pour Point" (PP) es la temperatura a la cual el combustible no fluirá. El rendimiento a baja temperatura es una de las consideraciones más importantes para los usuarios de biodiesel. Al igual que con el diesel convencional, se deberán tomar precauciones para asegurar el funcionamiento satisfactorio de baja temperatura del biodiesel y sus mezclas. El bajo rendimiento de baja temperatura puede ser exhibido de varias maneras, pero principalmente por la obstrucción del filtro debido a la formación de cera y el motor debido al flujo de combustible. Tanto USA y Europa no incluyen especificaciones explícitas de las propiedades de flujo en frío, para el diesel convencional o el biodiesel, debido a la gran variabilidad estacional de la temperatura (Sarin *et al.*, 2009).

#### 4.21.9 Influencia de la cadena de átomos de carbono

Los ésteres metílicos saturados aumentan significativamente el punto de turbidez o niebla y del punto de fluidez, incluso cuando se mezclan con diesel convencional. Las materias primas con las estructuras de ácidos grasos altamente insaturados producen combustibles con un mejor rendimiento (Hoekman *et al.*, 2012).

#### 4.21.10 Lubricidad

La lubricidad se refiere a la reducción de la fricción entre superficies sólidas en movimiento relativo. Hay dos mecanismos generales que contribuyen a la lubricación en general: (1) lubricación hidrodinámica y (2) lubricación límite. En la lubricación hidrodinámica, una capa líquida (como el combustible diesel en un inyector) impide el contacto entre las superficies opuestas. Los lubricantes límite son compuestos que se adhieren a las superficies metálicas, formando una capa delgada y de protección contra el desgaste de la capa. La lubricación límite se vuelve importante cuando el lubricante hidrodinámico ha sido eliminado de las superficies opuestas. Una buena lubricidad en el combustible diesel es fundamental para proteger los sistemas de inyección de combustible. En muchos casos, el combustible mismo es el único lubricante dentro de un inyector. El biodiesel es considerado generalmente como buen lubricador, en particular, los ácidos grasos libres y monoglicéridos son lubricantes eficaces. Se ha observado que la purificación del biodiesel por medio de destilación disminuye su

lubricidad, porque estas impurezas se eliminan. El impacto positivo de las impurezas en la lubricidad es particularmente notable, ya que algunas de las mismas impurezas (tales como monoglicéridos) son responsables de los problemas de mala operatividad a baja temperatura. Los esfuerzos para reducir estas impurezas (para mejorar las propiedades a baja temperatura) podrían tener la consecuencia involuntaria de empeoramiento de la lubricidad (Hoekman *et al.*, 2012).

#### 4.21.11 Estabilidad oxidativa

Un combustible inestable puede conducir a aumento de la viscosidad, así como la formación de gomas, sedimentos y otros depósitos. La estabilidad oxidativa está determinada no sólo por las propiedades de la composición de los esteres metílicos de ácidos grasos, sino también por la edad del biodiesel y las condiciones en que se ha almacenado. Además, muchas muestras de biodiesel contienen aditivos que mejoran la estabilidad, sin afectar la composición. La estabilidad a la oxidación se ve influenciada por la insaturación. En general, el aumento de insaturación conduce a una menor estabilidad, a pesar de que la auto-oxidación de los compuestos grasos insaturados procede a un ritmo diferente en función del número y posición de los dobles enlaces. La orientación de carbono-carbono es importante con respecto a la estabilidad oxidativa. En general las cadenas de configuración *trans* son más estables que el

*cis*. Un mayor valor práctico para mejorar la estabilidad del biodiesel es la mezcla de dos materias primas con diferentes niveles de estabilidad a la oxidación.

Otro método factible para mejorar la estabilidad del biodiesel implica la utilización de aditivos antioxidantes. Aunque las grasas y aceites en bruto por lo general contienen antioxidantes naturales como los tocoferoles, carotenoides y antioxidantes sintéticos por lo general han demostrado ser más eficaces (Maia *et al.*, 2011).

#### 4.21.12 Valor calorífico

El valor calorífico, determina el contenido de energía del combustible por unidad de masa. El biodiesel tiene un menor contenido de carbono y de hidrógeno en comparación con el combustible diesel, lo que resulta en aproximadamente un 10% menor contenido de energía en masa. Sin embargo, debido a la densidad del biodiesel, su contenido de energía es 5.6% más bajo que el diesel de petróleo (Zogg *et al.*, 2004)

### **4.22 Costo del biodiesel**

El biodiesel es una alternativa tecnológicamente viable, pero hoy en día los costos de biodiesel son de 1.5 a 3 veces más que el diesel de origen fósil (Demirbas, 2009b). Los costos de producción de biocombustibles pueden variar ampliamente en materia prima, alrededor del 70-95% del costo total de operación, proceso de

conversión, escala de producción y de la región. Otros costos importantes son el metanol y el catalizador, que debe ser añadido a la materia prima. Uno de los objetivos fundamentales al producir un biocombustible es utilizar biomasa de bajo costo para que permita conservar el concepto de desarrollo sustentable mismo que implica la interrelación y el equilibrio entre las preocupaciones económicas, sociales y ambientales (Demirbas *et al.*, 2011).

#### **4.23 Impacto ambiental del biodiesel**

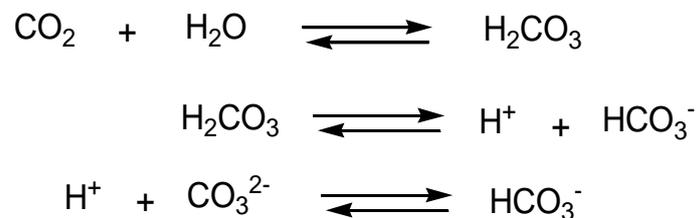
El petróleo y diesel entran en la categoría de combustibles no renovables con un período limitado de tiempo. Estos combustibles no renovables, emiten contaminantes en forma de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, óxidos de carbono, plomo, hidrocarburos, etc. El biodiesel se obtiene a partir de aceites vegetales y por lo tanto es un combustible renovable. El impacto ambiental del biodiesel debido a las emisiones de gases varía dependiendo de su origen, por ejemplo si se emplea una mezcla de diesel/ biodiesel, en un motor diesel convencional, se reducen considerablemente las emisiones de hidrocarburos no quemados, monóxido de carbono, sulfatos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos aromáticos policíclicos nitrados y material particulado. Estas reducciones tienden a aumentar a medida que se incremente la cantidad de biodiesel en la mezcla con diesel (Demirbas, 2009b).

#### **4.23.1 Cambio climático**

Las emisiones anuales del CO<sub>2</sub> del aumentaron en torno a un 80% entre 1970 y 2004. La concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> en 2005 fue de 379 ppm. El aumento de la concentración se debe principalmente a la oxidación de carbono orgánico producto de la combustión de combustibles fósiles y la deforestación (IPCC, 2007). Estos cambios en la composición de la atmósfera (aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> y otros gases) están incrementando el efecto invernadero (por un aumento en la retención de la radiación terrestre) y están contribuyendo al calentamiento de la atmósfera y de la superficie terrestre lo que conocemos como calentamiento global. Los principales efectos del cambio climático registrados hasta la actualidad son: el aumento de la temperatura media de 0.74 °C (tendencia lineal a 100 años, desde 1906-2005), el incremento del nivel del mar ya que se ha elevado entre 12 y 22 cm. La extensión de los glaciares y masas de hielo en las montañas ha decrecido en todo el mundo. Se están produciendo lluvias más fuertes y extremas en latitudes medias y altas del hemisferio norte. Se han observado sequías más intensas y largas en extensas zonas desde la década de los años 70's, especialmente en la región tropical y subtropical. Se ha observado un incremento en la actividad de ciclones tropicales intensos en el Atlántico Norte (Stromberg *et al.*, 2011).

Un cambio climático aún más significativo va a resultar si no se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> del sistema energético. Se calcula que

para el año 2100 la temperatura media del aire podría aumentar entre 1.4 y 5.8 °C. El Océano que cubre el 70% de la superficie de la Tierra; absorbe más del 80% del total del calentamiento inducido por el hombre. Otra consecuencia del dióxido de carbono rico en la atmosfera es la acidificación del océano, causado por la disolución del dióxido en agua, que genera ácido carbónico, que de acuerdo con el equilibrio, el carbonato disuelve las conchas y esqueletos de los organismos marinos (Armaroli *et. al.* 2011), como se muestra en el esquema 2:



**Esquema 2.** Equilibrio acido-base del CO<sub>2</sub> y agua

Uno de los efectos negativos del aumento de la absorción de dióxido de carbono en los océanos incluyen el agotamiento del oxígeno del agua de mar tropical, debido a un mayor crecimiento de algas marinas, seguido del oxígeno que consume la descomposición bacteriana y la reducción de la disponibilidad de hierro para el fitoplancton marino (Armaroli *et al.*, 2011).

#### **4.23.2 Efecto invernadero**

El efecto invernadero es un fenómeno, cuyo fundamento se basa en que la atmósfera es prácticamente transparente a la radiación ultravioleta de onda corta emitida por el sol, pero la radiación de onda larga que rebota en la superficie de la Tierra es parcialmente retenida por algunos gases presentes en la atmósfera, principalmente el dióxido de carbono y en menor medida el vapor de agua, el metano, el óxido nitroso, el ozono, los clorofluorocarbonos (CFC) y los hidrofluorocarbonos (HFC), este fenómeno es el que mantiene la temperatura de la Tierra en un valor medio global de 15 °C en lugar de los -18 °C que le corresponderían por su distancia al sol si estos gases no estuvieran en la atmósfera. Sin embargo los gases ya están presentes en una gran concentración lo cual ya es un factor que no está siendo benéfico al ambiente (Castro *et al.*, 2007).

#### **4.23.3 Emisiones del biodiesel**

Todos los combustibles fósiles son contaminantes del medio ambiente a través de los gases que emiten. Uno de los contaminantes más importantes es el azufre, este sale por el conducto del escape como óxido de azufre (SO<sub>x</sub>), el cual con la humedad del aire se convierte en ácido sulfúrico, contribuyendo a la generación de lluvia ácida. Otro contaminante es el nitrógeno, los óxidos nitrosos también son precursores de la lluvia ácida por la generación de ácido nítrico.

El uso de bio-residuos como combustibles proporciona ventajas en lo que respecta al medio ambiente, tal como se muestra en la figura 2.



**Figura 2.** Ciclo del Biodiesel en el medio ambiente

La biomasa absorbe CO<sub>2</sub> durante el crecimiento, y lo emite durante la combustión. El CO<sub>2</sub> producido al quemarse el biodiesel es de nuevo fijado por la masa vegetal mediante el proceso de la fotosíntesis, a través del "ciclo de carbono" hace que el CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera, vuelva a ser fijado y el ciclo tenga como resultado un balance cero, por lo que representa una excelente alternativa para mejorar las condiciones ambientales, de esta manera se reducen las emisiones de dióxido de carbono, por más del 78% (King *et al.*, 2007).

Por la problemática ambiental que se está viviendo actualmente y a favor de ayudar a detener el deterioro, el biodiesel constituye una de

las principales alternativas energéticas para la sustitución del uso de combustibles fósiles que son los que emiten la mayor cantidad de contaminantes al ambiente. En cuanto a las emisiones del biodiesel tanto en su modalidad de mezclado en proporción de 20% (B20) diesel y biodiesel (B100), presenta importantes reducciones de todas las emisiones excepto de las emisiones de óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), tal como se indica en la tabla 5.

**Tabla 5.** Emisiones promedio de biodiesel B100 y B20

<b>Emisiones</b>	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Total de hidrocarburos sin quemar	-67 %	-20 %
Oxido de nitrógeno (NO <sub>x</sub> )	+10 %	+2 % a -2 %
Monóxido de carbono (CO)	-48 %	-12 %
Partículas sólidas	-47 %	-12 %
Sulfatos (SO <sub>3</sub> )	-100 %	-20 %
Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH)	-80 %	-13 %
Hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados (nPAH's)	-90 %	-50 %

Las emisiones de sulfatos son esencialmente eliminados con biodiesel al no contener azufre. La fracción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) mismos que se han identificado como compuestos cancerígenos también muestra una disminución del 80 %, a su vez los hidrocarburos policíclicos aromáticos nitrados nPAH son compuestos que forman la capa de ozono muestran una reducción de 90% para biodiesel puro.

#### **4.24 Semillas de Guanábana como materia prima potencial para biodiesel**

Dentro de la familia de las *Annonaceas* se encuentra la Guanábana. Las *Annonaceas* son de importancia económica en muchos países de África y Asia, así como en el Sur, Norte y América Central. El nombre de "*Annona*" deriva del latín "cosecha anual" (Ríos *et al.*, 2003). Las *Annonaceae* representan a una familia de árboles y arbustos tropicales y subtropicales que comprenden cerca de 120 géneros y más de 2000 especies. Muchas de las especies de esta familia se han usado en la medicina tradicional para varios propósitos (Rupprecht *et al.*, 1990), debido a la presencia de compuestos bioactivos llamados acetogeninas. La Guanábana (*Annona muricata*) es un fruto climatérico, originaria de las Antillas, se difundió a los países tropicales de América y África occidental. Se cultiva en las regiones tropicales del mundo. Siendo México, Brasil y Venezuela, los mayores productores de esta especie (Rodríguez *et al.*, 2007). En México, la Guanábana se cosecha en una superficie de 2230.70 hectáreas de las cuales se tiene una producción anual de 17796.17 toneladas, principalmente en los estados de Nayarit, Colima, Guerrero y Michoacán (SIAP, 2010).

La Guanábana tiene forma alargada es de color verde oscuro brillante que se vuelve verde mate cuando está madura y está cubierta de espinas, tiene forma alargada con un peso comprendido de 2 a 4 kilos. La pulpa es blanda, generalmente de color blanco aunque

puede ser ligeramente amarillenta, de una textura carnososa, jugosa y un sabor marcadamente ácido, es la parte del fruto con mayor aporte nutrimental y además cuenta con excelentes características sensoriales que le brindan un gran potencial para su consumo como producto fresco o transformado en alimentos como jugos, helados, gelatinas, néctar, yogurt y jaleas (SIAP, 2010). El fruto alberga en su interior numerosas semillas de color negro que se desprenden fácilmente y que constituyen el 4% del fruto entero (ICUC, 2006), un aspecto de este fruto se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** *Annona muricata* (Guanábana)

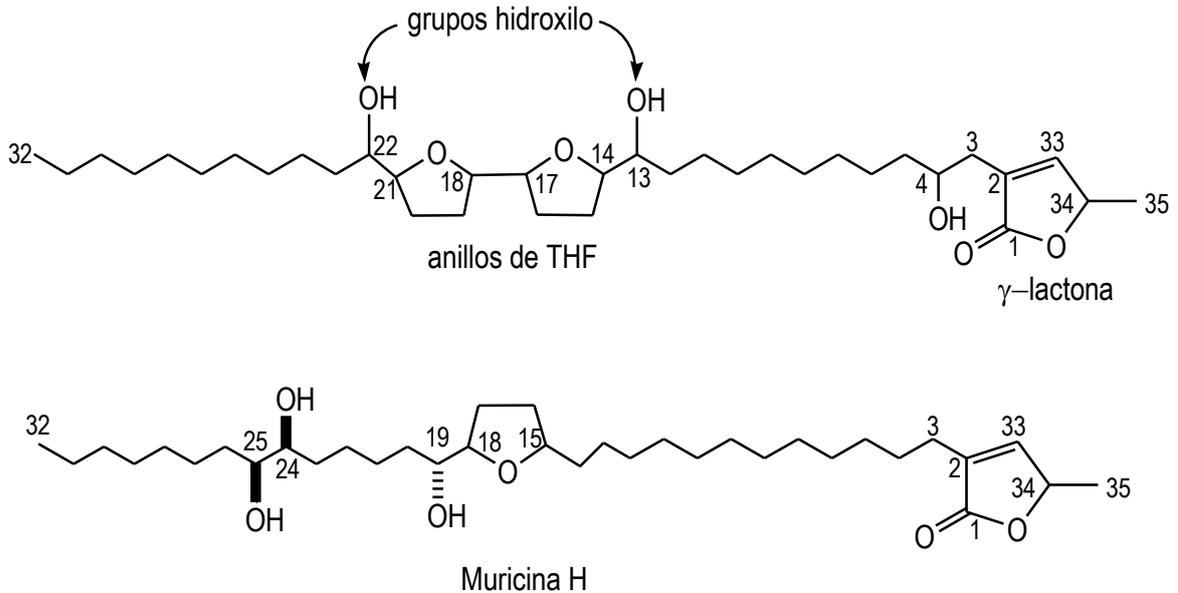
#### **4.24.1 Acetogeninas (ACG)**

Las acetogeninas (ACG's) de *Annonaceas* son un importante grupo de metabolitos secundarios, químicamente conocidas como anticancerígenas ya que tienen la capacidad de inducir apoptosis (muerte celular programada) en las células cancerígenas, actualmente comprende a un grupo de más de 430 compuestos naturales, encontrados únicamente en la familia *Annonaceae*, el descubrimiento de otras actividades biológicas como la antiparasitaria, insecticida, antimicrobiana, antifúngica y antitumoral ha dado un impulso importante a las investigaciones bioquímicas y farmacológicas de estas moléculas (Schlie-Guzmán *et al.*, 2009).

#### **4.24.2 Características estructurales de las acetogeninas**

Estructuralmente, la mayoría de las acetogeninas poseen una cadena alifática de 35 ó 37 átomos de carbono con uno, dos o tres anillos tetrahidrofuránicos (THF) adyacentes o no, así como sustituyentes oxigenados (hidroxilos, cetonas y epóxidos) localizados a lo largo de ésta. En uno de sus extremos presentan un anillo  $\gamma$ -lactónico metil sustituido;  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado, en ocasiones saturado o reordenado como cetolactona. También se han descrito compuestos con dobles enlaces en la cadena alifática, compuestos con anillos epoxi o tetrahidropirano (THP) así como lineales (Bermejo *et al.*, 2005). Aunque su biosíntesis aún no ha sido bien establecida, las ACG parecen derivar de la ruta de los policétidos y se sugiere que los

anillos THF, THP y epóxidos se producen mediante la epoxidación y ciclación de dobles enlaces (Schlie-Guzmán *et al.*, 2009). El esquema 3 muestra la estructura de algunas acetogeninas.



**Esquema 3.** Estructura general de las acetogeninas

#### 4.24.3 Mecanismo de acción de las acetogeninas

Actualmente a las ACG se les considera como uno de los grupos de inhibidores más potentes del complejo I mitocondrial. Su modo de acción se centra en los electrones transportadores mitocondriales con una acción específica sobre la enzima NADH (complejo I). La acción de las acetogeninas (ACG) se debe a la capacidad inhibitoria de la NADH ubiquinona oxido-reductasa (enzima unida a la membrana de la cadena respiratoria mitocondrial) y esencial para la producción de ATP en la fosforilación oxidativa, por lo que al interferir en la producción de ATP se produce una disminución en la concentración de

ATP en el interior celular y en consecuencia se promueve la muerte (Guzmán, 2001) lo cual explica la potencia de este tipo de compuestos. Los efectos de ACG se ha demostrado que son más potentes que los clásicos inhibidores de las vías respiratorias tales como la rotenona o piericidicina A (Melot *et al.*, 2009)

#### **4.24.4 Métodos de extracción de acetogeninas**

Para la extracción de las acetogeninas generalmente se emplea hexano o éter de petróleo para eliminar los aceites. Enseguida el residuo vegetal se trata con metanol o etanol que es donde se concentran las acetogeninas (Rupprecht *et al.*, 1990) La adición de agua al extracto alcohólico (10%) y la posterior re-extracción líquido-líquido por partición con hexano, diclorometano (cloruro de metileno) y acetato de etilo, permite aún reconcentrar a las acetogeninas. activas en la partición de diclorometano (Guzmán, 2001). En el proceso de extracción del aceite de las semillas de guanábana se obtiene un residuo o bagazo en el que se encuentra un alto porcentaje de fibra o harina (27 %) (Fasakin *et al.*, 2008) lo que permitiría su utilización en la fabricación de alimento para animales o bien si se lleva a cabo una correcta extracción de acetogeninas (eliminar toxicidad) ésta también puede ser opción para consumo humano.

## **5. Metodología**

### **5.1 Material vegetal**

Una muestra de 100 kg de semillas de *Annona muricata* fueron proporcionadas por el Ing. Raúl Juárez Santiago, Administrador General de la Empresa "Extractos y Aromáticos Botánicos S.A. de C.V.". Ubicada en Calle Matlame No. 48, Col. Zapata Vela, Delegación Iztacalco, México D.F.

### **5.2 Limpieza y molienda de semillas**

Consistió en eliminar la mayor cantidad de pulpa, luego se lavaron con jabón y posteriormente se colocaron sobre una superficie limpia en donde se dejaron secar bajo la sombra por 3 días. Enseguida se procedió a la selección que consistió en eliminar aquellas que presentaran daños físicos como huecos, hoyos o larvas, se oprimió y observó una a una. Posteriormente se separó físicamente la cáscara de la almendra, utilizando unas pinzas. Se conservaron tanto la almendra como la cáscara por separado y finalmente se molieron en una licuadora.

### **5.3 Caracterización de semillas**

Un lote de 35 semillas fue seleccionado al azar y se les determinaron sus características físicas: dimensiones (largo, ancho, y grosor) para lo cual se utilizó un Vernier, se pesó la semilla completa, luego solo la

almendra y por diferencia de pesos se determinó el peso de la cáscara.

#### **5.4 Extracción del aceite de la semilla**

Se llevó a cabo por dos métodos: soxhlet y maceración.

- Método de Soxhlet

Se utilizaron 50 g de almendra molida y cáscara respectivamente, se colocó en un cartucho que posteriormente se introdujo a la cámara de soxhlet y se agregaron 300 mL de hexano, se realizó por triplicado, durante 18 h (tiempo óptimo para una extracción completa del aceite). Se sometieron a un tratamiento de secado con sulfato de sodio anhidro. Finalmente se filtró y se concentró el aceite en un rotavapor.

- Método de extracción por maceración

Para este método se utilizaron 3710 g de almendra molida, la cual se colocó en un matraz de 10 L, se adicionaron 3.4 litros de hexano y se dejó reposar durante 1 semana, luego se separó el residuo vegetal del disolvente, este se evaporó y concentró en un rotavapor al vacío. Se efectuaron 5 extracciones de la misma forma descrita anteriormente hasta agotar la semilla del aceite. También de esta forma se extrajo el aceite contenido en la cáscara en donde se colocaron 1842 g de cáscara molida con 3 L de hexano.

### **5.5. Extracción de acetogeninas**

Tanto los residuos vegetales de almendra como de cáscara desgrasadas se sometieron a una extracción por maceración con metanol. Para los residuos de almendras se utilizaron 4 L de metanol y para los residuos de cáscaras, se emplearon 6 L de este disolvente. Se dejaron reposar durante una semana, luego se filtró el extracto, se evaporó y concentró en rotavapor para dar un extracto de metanol rico en acetogeninas. Esta operación se repitió dos veces adicionales. El extracto de metanol se sometió a una extracción líquido-líquido para la purificación de las acetogeninas. Dicho extracto se transfirió a un embudo de separación de 2 L adicionando 200 mL de agua, enseguida se extrajo con 200 mL de hexano (3 veces) para la obtención de la partición con hexano. A la fase metanol-agua residual se efectuaron tres extracciones con 200 mL de diclorometano para obtener la partición correspondiente. Finalmente la fase orgánica de metanol-agua resultante se extrajo tres veces con acetato de etilo y se obtuvo el extracto de partición, posteriormente se evaporaron los disolventes en rotavapor, se concentraron los extractos, se pesaron y calculó el rendimiento en peso de cada una de las particiones obtenidas. Para establecer la identidad de las acetogeninas, se pesaron 20 mg de la partición obtenida de diclorometano, misma a la que se le realizó un análisis de RMN-<sup>1</sup>H a 300 MHz, en un equipo Varian Unity Inova, se utilizó como referencia interna Tetraetilsilano (TMS) y cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente.

## 5.6 Obtención del biodiesel

- Reacción de transesterificación

En un matraz de fondo plano se colocó 0.0715 g de hidróxido de potasio, el cual se disolvió con 6.5 mL de metanol anhidro, se calentó para disolver completamente y se adicionó 12.5 mL del aceite extraído de *Annona muricata*. Se mantuvo en agitación constante a 60 °C durante 60 min., el desarrollo de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina, eluyendo en una mezcla hexano/AcOEt/ácido acético (9:1:0.1) usando una cámara de yodo como revelador. La mezcla de reacción se enfrió y transfirió a un embudo de separación y se dejó reposar toda la noche. La fase superior del biodiesel se lavó con dos porciones de 10 mL de una disolución de ácido cítrico al 0.1 %, después con agua caliente a 60°C (2 x 20 mL), y se secó con sulfato de sodio anhidro. Finalmente, se midió el volumen del biodiesel obtenido, se pesó y calculó el porcentaje de rendimiento con base a la cantidad de aceite utilizado. El aceite obtenido por el método de maceración se transformó a biodiesel, las cantidades utilizadas se calcularon para 800 mL de aceite. Siendo la única modificación el uso de ácido cítrico al 4 %.

## 5.7 Pruebas de calidad para el aceite y biocombustible

- Rendimiento en peso

El % de rendimiento, se obtuvo por medio de una relación entre el peso del extracto y la cantidad de materia utilizada por 100 g, empleando la ecuación:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{peso extracto (g)} \times 100}{\text{peso materia prima (g)}}$$

- Determinación de la densidad relativa

La densidad relativa (*DR*) se determinó siguiendo el método oficial MGA 0251 descrito en la Farmacopea De los Estados Unidos Mexicanos. Consistió en calcular la relación entre el peso de la muestra y el peso del mismo volumen de agua a temperatura de 20 °C. La densidad relativa de la muestra se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$DR = \frac{\text{Peso de la muestra (g)}}{\text{Peso del agua (g) a } 20^{\circ}\text{C}}$$

- Determinación del grado de acidez libre

El índice de acidez (% *AGL*) se llevó a cabo con 1 g de muestra a la cual se le adicionaron 2 mL de etanol y 0.1 mL de fenofaleína, se mantuvo en agitación vigorosa a 50 °C y se tituló con solución valorada de KOH 0.0097 N, hasta que en la muestra permaneció el color rosa durante varios minutos, se registró el volumen gastado de KOH y se realizaron los cálculos, utilizando la ecuación:

$$\% \text{ AGL} = \frac{\text{ml de KOH} \times N \times 56.102 \text{ g KOH}}{\text{peso de la muestra (g)}}$$

- Determinación del perfil de ácidos grasos

El perfil de ácidos grasos se determinó a una muestra de biocombustible, por medio de cromatografía de gases, en un equipo, Agilent 6890 y una columna ATSilar (30m -0.25 mm ID), con un detector de ionización de llama (FID). El gradiente de temperatura de la columna osciló entre 170 a 240 °C, se utilizó hidrógeno con un caudal de 1.8 mL por min como gas transportador. Se corrió una mezcla estandarizada de ésteres metílicos de ácidos grasos, se utilizaron los tiempos de retención en la identificación de los picos y se determinaron los niveles de ácidos grasos como el porcentaje del área de la superficie del pico total de ésteres metílicos.

- Índice de yodo

El índice de yodo (IY) se determinó de la manera siguiente; se pesó de 0.15 a 0.20 g de muestra dentro de un matraz de yodo de 250mL, el matraz se cubrió con papel aluminio, se agregó 10 mL de tetracloruro de carbono y 10 mL de reactivo de Wijs, se mezcló y dejó reposar en la oscuridad durante 30 min, después, se añadió 10 mL de disolución de yoduro de potasio al 10% y 100 mL de agua destilada hervida, se tituló el yodo liberado con una solución valorada de tiosulfato de sodio 0.1 N, hasta que la solución se tornó amarillo, posteriormente se añadió 1 mL de solución de almidón como indicador. Se tituló el reactivo de Wijs con la disolución valorada de

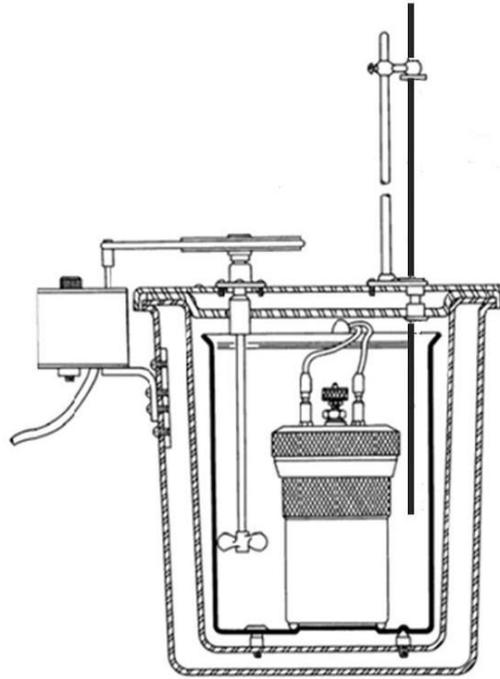
tiosulfato de sodio 0.1 N sin añadir aceite, esta titulación se empleó como blanco. Se calculó el índice de yodo utilizando la ecuación siguiente:

$$IY = \frac{(T_2 - T_1) \times 127 \text{ g } I_2 \times N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \times 100}{\text{peso del aceite (g)}}$$

Donde  $T_1$  es el volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N consumidos en la titulación del aceite,  $T_2$  es el volumen de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N consumidos en la titulación del reactivo de Wijs. Este procedimiento se realizó para cada muestra de aceite y para el biodiesel por triplicado.

- Determinación del calor de combustión

El calor de combustión se determinó en una bomba calorimétrica (Esquema 4) marca Parr, catálogo 1341, modelo 1108. Se empleó un termómetro digital marca Erco-Hart modelo 850. Para lo cual se pesó 1 g de biocombustible en la cápsula porta muestra de metal y se puso en contacto con el alambre-filamento conectado a los electrodos, cuidando que el filamento no tocara las paredes del porta muestra. Se colocó dentro de la bomba a la cual se le agregó 1 mL de agua destilada, se cerró y purgó con oxígeno; la cámara se alimentó con 30 atmósferas de oxígeno.



**Esquema 4.** Esquema de una bomba calorimétrica

Para continuar con la determinación del calor de combustión, se conectaron los electrodos de ignición a la bomba y se sumergió en 2000 g de agua destilada contenida en el calorímetro, que enseguida se cerró y se procedió a observar la temperatura del laboratorio, se estableció que la diferencia de temperatura entre el ambiente y dentro de la bomba fuera menor a  $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para minimizar la diferencia de temperatura entre el calorímetro y sus alrededores), para luego iniciar los registros de temperatura sin agitación durante 2 min cada 30 s, posteriormente se inició la agitación y se registraron las temperaturas durante 5 min cada 30 s, luego se llevó a cabo la ignición y el registro de temperaturas cada 20 s hasta que la temperatura se estabilizó y de nuevo empezó a disminuir, una vez sucedido, el registro de temperaturas fue cada 30 s por 5 min. Se

procedió a realizar un gráfico de temperatura vs tiempo y se determinó la diferencia de temperatura corregida  $\Delta T$ , se calculó el calor de combustión  $\Delta H$ , mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \frac{K \times \Delta T - e}{m}$$

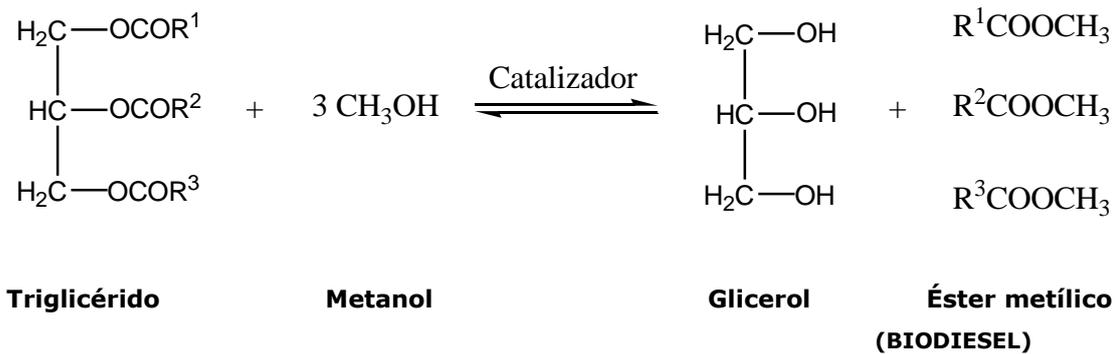
En donde K es la constante del calorímetro (cal/°C), "e" la corrección en calorías por la entalpía de combustión del alambre fusible (2.3 cal/cm) y m es la masa en gramos de la muestra.

- Cuantificación de ácido producido durante la reacción de combustión

Una vez concluida la determinación de calor de combustión, a la bomba calorimétrica se añadieron 19 mL de agua destilada para tomar 4 alícuotas de 5 mL, mismas que fueron valoradas con KOH 0.001 N utilizando fenoftaleína como indicador.

### **5.8 Modelado molecular**

La reacción de transesterificación en medio básico es una secuencia de tres reacciones consecutivas reversibles en donde  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  representan largas cadenas de grupos alquilo. Los triglicéridos se convierten en diglicéridos, de diglicéridos se convierten en monoglicéridos seguido por la conversión de monoglicéridos a glicerol, eliminando un grupo acilo en cada paso para producir un éster. Tres moléculas de éster son producidas a partir de una molécula de triglicérido (Esquema 5).



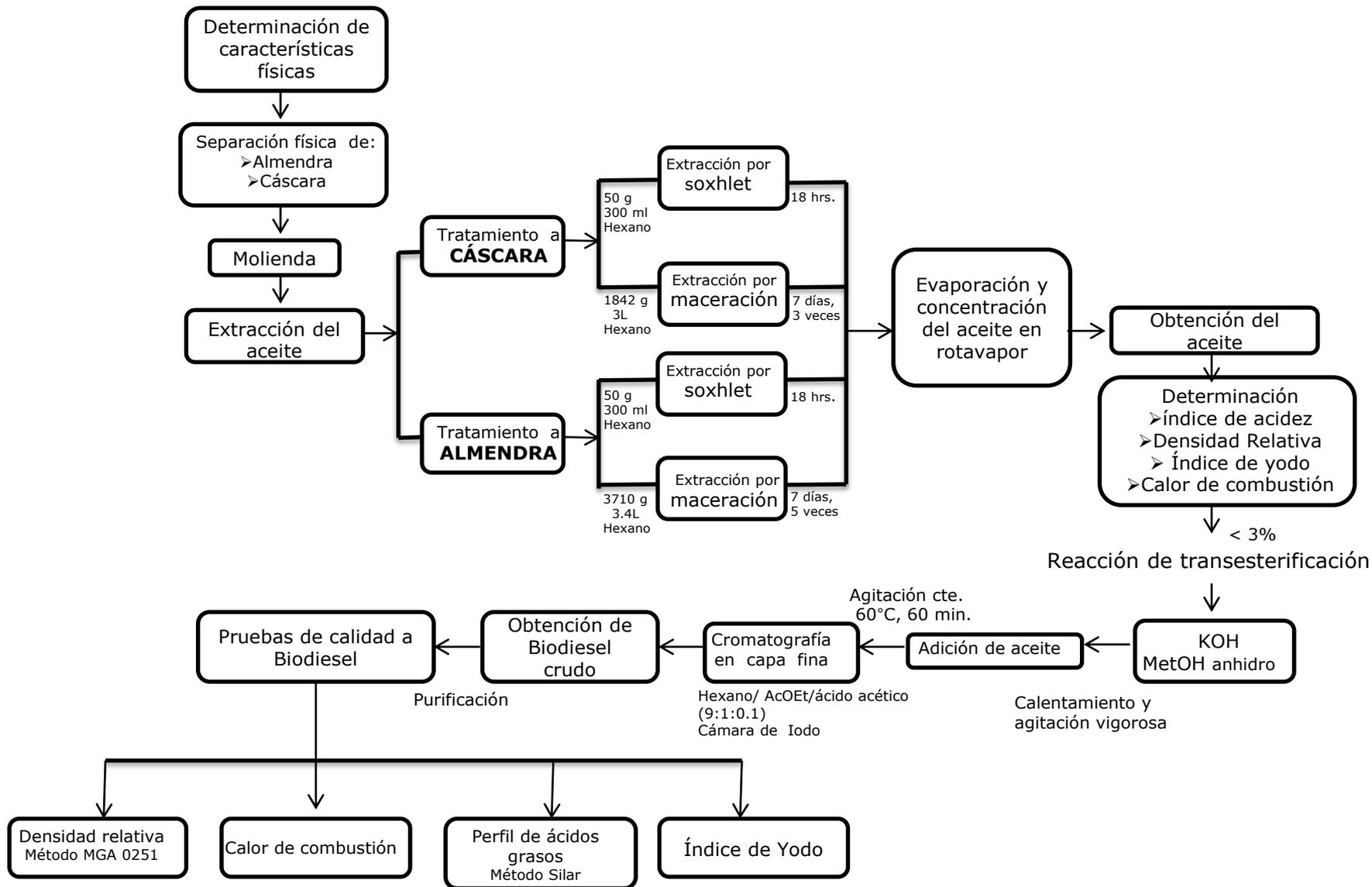
**Esquema 5.** Reacción de transesterificación de triglicéridos

Estequiométricamente tres moles de alcohol, se requieren para 1 mol de triglicérido, en la práctica se requiere emplear una cantidad más alta de alcohol para desplazar el equilibrio a la derecha y obtener una mejor producción de esteres. Si bien la transesterificación catalizada con base es la mejor alternativa para producir biodiesel, ésta presenta algunas desventajas. Se requiere un bajo contenido de ácidos grasos libres y que los reactivos sean anhidros para evitar la saponificación. La formación de jabones disminuye la cantidad del biodiesel formado y dificulta su separación del glicerol, incrementando los costos de operación. Por lo tanto, es necesaria la optimización de este proceso (Tapanes *et al.*, 2008).

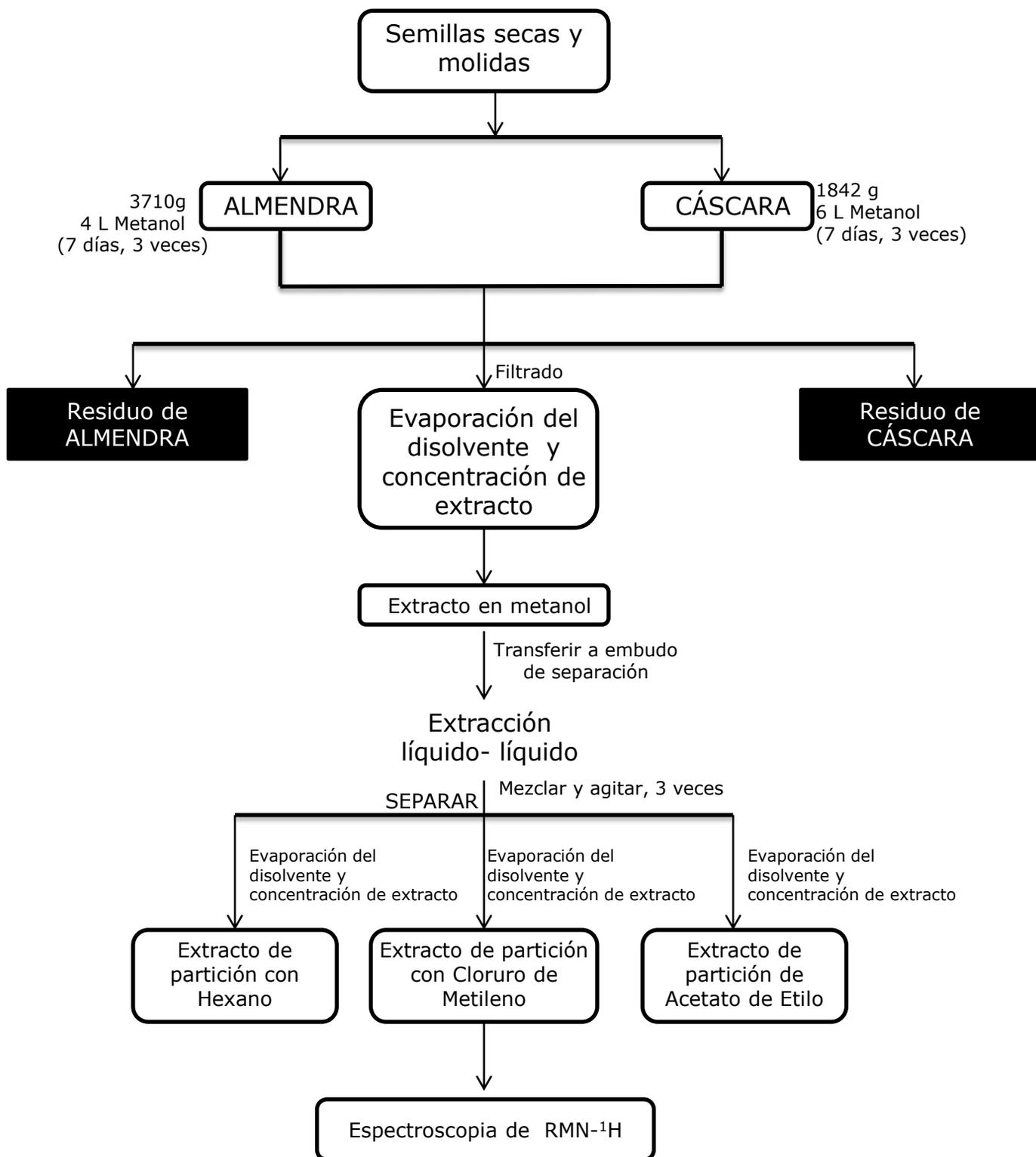
Con el propósito de entender y controlar las variables que afectan la reacción de transesterificación catalizada con base, es necesario conocer su mecanismo. A la fecha, existe controversia acerca de los pasos involucrados en el mecanismo de esta reacción. En particular, no está claro el proceso que involucra la formación y ruptura del

intermediario tetrahédrico (Limpanuparb *et al.*, 2010; De Lima *et al.*, 2010; Asakuma *et al.*, 2009).

Actualmente los métodos mecano-cuánticos se utilizan como una valiosa herramienta para estudiar la cinética y mecanismo de las reacciones químicas. Por tal razón se realizaron cálculos teóricos para estudiar la reacción de transesterificación en medio básico, con el objetivo de relacionar los datos obtenidos de la simulación computacional con los resultados obtenidos experimentalmente (Tapanes *et al.*, 2008). Los cálculos se llevaron a cabo con el programa de modelado molecular PcSpartan 08 (Wavefunction, Inc.), implementado en un Servidor Opteron Dual Core. Se estudió la reacción de transesterificación básica de triglicéridos, utilizando como modelo la reacción de varios ésteres etílicos de fórmula  $R\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$  ( $R = \text{-CH}_3, \text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{-C}_{10}\text{H}_{21}, \text{y } \text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ ) con metóxido de sodio, usando el método Semi-empírico PM3 (Kong *et al.*, 2000). Empleando el efecto de solvatación, se calcularon las energías de cada uno de los puntos estacionarios y posteriormente, las energías relativas de cada uno con respecto a la energía de los reactivos.



**Figura 4.** Diagrama de la estrategia experimental de extracción de aceite y transformación a biodiesel



**Figura 5.** Extracción de acetogeninas de las semillas de *A. muricata* con disolventes orgánicos

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Características físicas de las semillas

Con la finalidad de conocer las características físicas de la materia prima utilizada en este estudio, se determinaron las dimensiones de las semillas, dichos resultados se encuentran en la Tabla 6. Siendo la longitud promedio de una semilla de 1.58 cm, en comparación con los datos reportados en el estudio realizado por Fasakin *et al.*, 2008, en dónde indica que la longitud de estas es de 2 cm, entonces las semillas utilizadas en este estudio son más pequeñas. El peso es en promedio de 0.2894 g, en dónde en proporción, a la almendra le corresponde el 60.5%, en tanto que la cáscara pesó en promedio 0.114 g, correspondiendo al 39.5 % del peso total de la semilla.



**Figura 6.** Semillas de *Annona muricata*

**Tabla 6.** Características físicas de las semillas de *Annona muricata*

Característica	Semilla	Almendra
Peso (g)	0.2894 ± 0.0565	0.1752±0.0432
Grosor (cm)	0.60 ± 0.11	0.49 ±0.09
Ancho (cm)	0.94 ± 0.12	0.74 ±0.12
Largo (cm)	1.58±0.13	1.12 ±0.20

## 6.2 Obtención de los aceites

Con respecto a la cantidad de aceite extraído de las semillas de Guanábana (Tabla 7), en principio se estimó que por el método de maceración de la almendra se obtiene una mayor cantidad de aceite.

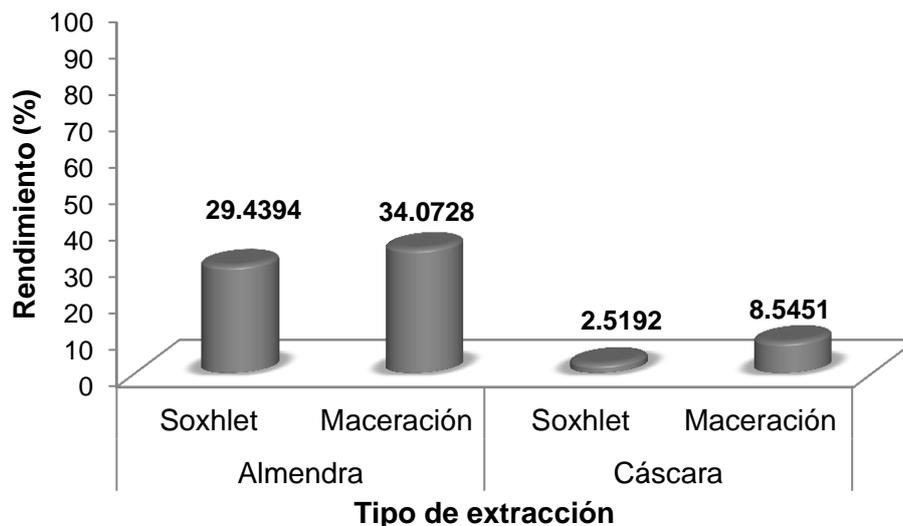
**Tabla 7.** Propiedades del aceite extraído de la semilla *Annona muricata*

Semilla	Almendra		Cáscara	
	Soxhlet	Maceración	Soxhlet	Maceración
Propiedades/ Extracción				
Cantidad de materia utilizada (g)	50	3710	50	1842
Volumen de aceite obtenido (mL)	30	1480	1.6	175
Peso de aceite (g)	14.7197±0.0846	1264.1	1.2596±0.2245	157.4
Rendimiento (%)	29.4394±0.1692	34.0728	2.5192±0.4490	8.5451

Comparando los métodos de extracción de aceite utilizados (soxhlet y maceración) se observa en la gráfica 4 que el rendimiento por el método de maceración de ambas partes de la semilla (almendra y cáscara) permitió extraer mayor cantidad de aceite. De la almendra por el método de maceración se obtuvo un mayor rendimiento siendo este 34.0728 %, que en comparación con otras semillas estudiadas y destinadas para la producción de biodiesel tales como la semilla de

soya misma que tiene un contenido de aceite de 15-20 %, la semilla de colza 38-46 % y de girasol (25-35 %) (Karmakar *et al.*, 2010), el rendimiento de aceite de la *Annonacea* es muy similar al de las semillas antes mencionadas. Realizando la comparación con semillas no aptas para el consumo alimenticio y destinadas para fines bioenergéticos tales como la semilla de *Jatropha curcas* cuyo contenido de aceite es de 30-40%, Mahua 35-42% y Neem 40-50% (Karmakar *et al.*, 2010), el rendimiento obtenido del aceite de la semilla de *A. muricata* es menor en comparación con el rendimiento de Mahua y Neem, sin embargo es semejante al de *J. curcas*. Cabe mencionar que es necesario analizar otras propiedades fisicoquímicas que permitan establecer la calidad del aceite para su total aprovechamiento.

### Extracción de aceite



**Gráfica 4.** Rendimiento de aceite extraído de la semilla *A. muricata*

### 6.3 Caracterización de los aceites

Con la finalidad de cumplir con el criterio de selección de aceites para su transesterificación o transformación a biodiesel, se determinó el índice de acidez de los mismos, así como sus valores de densidad e índice de yodo (Tablas 8a y 8b). Cabe destacar que las propiedades de los aceites dependen de factores como el tipo de semilla y de la procedencia de la planta.

**Tabla 8a.** Pruebas de calidad del aceite extraído de la almendra de *A. muricata*

<b>Almendra</b>		
Propiedad/ Extracción	Soxhlet	Maceración
Densidad relativa a 20°C (g/ml)	0.9167±0.0010	0.9199
Índice de acidez (mg de KOH/g)	1.5301± 0.0297	1.1429±0.0843
Índice de yodo (g de I <sub>2</sub> /100 g de aceite)	111.1830±1.5238	111.1579±1.5234

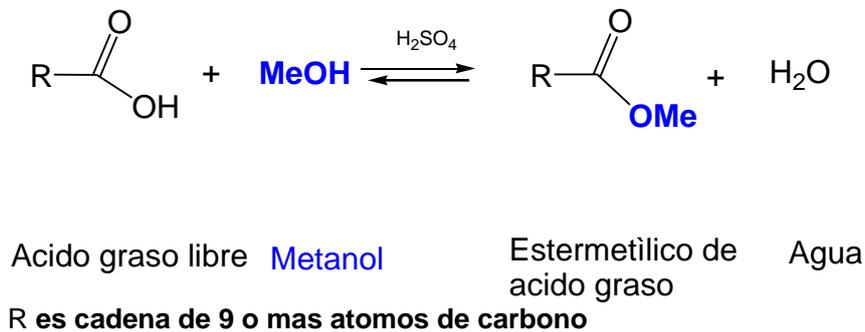
**Tabla 8b.** Pruebas de calidad del aceite extraído de la cáscara de *A. muricata*

<b>Cáscara</b>		
Propiedad/ Extracción	Soxhlet	Maceración
Densidad relativa a 20°C (g/ml)	0.7880±0.8406*	0.9137
Índice de acidez (mg de KOH/g)	8.8469	5.5994±0.3291
Índice de yodo (g de I <sub>2</sub> /100 g de aceite)	80.8644±1.3650	96.1369±2.9811

\* Valor estimado a partir del peso y el volumen medido

El índice de acidez, es una medida del número de grupos funcionales ácidos en una muestra y se mide en términos de la cantidad de

hidróxido de potasio necesario para neutralizar la muestra. El contenido de ácidos grasos libres en el aceite no debe exceder de 3% ya que la reacción de transesterificación es más eficiente si el contenido de ácidos grasos es menor. Aunque si el contenido de ácidos grasos es mayor a 3 %, se puede llevar a cabo un pre-tratamiento por medio de una catálisis ácida con ácido sulfúrico y metanol para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres y posteriormente se realiza la transesterificación. Este pre-tratamiento consiste en esterificar a los ácidos grasos libres y se lleva a cabo con ácido sulfúrico, de acuerdo con la reacción mostrada en el esquema 6 (Ghadge *et al.*, 2006)



**Esquema 6.** Esterificación catalizada por ácido de ácidos grasos

El aceite obtenido de la almendra de la semilla *Annona muricata* presenta una acidez menor al 3 % por lo que sin inconvenientes pudo utilizarse para llevar a cabo la reacción, sin embargo el aceite de la cáscara tiene alto contenido de ácidos grasos libres, por lo que debe ser sometido al pre-tratamiento mencionado.

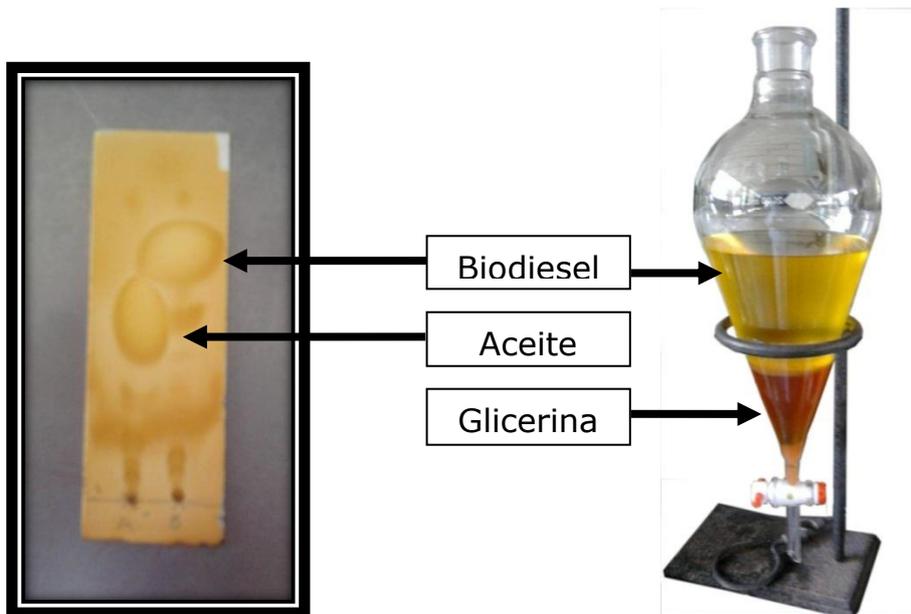
El índice de yodo del aceite extraído de la almendra tiene un valor de 111 g de I<sub>2</sub>/100 g de aceite, que es semejante al índice de yodo reportado para la semilla de *Jatropha curcas* 92-112 g de I<sub>2</sub>/100 g (Koh *et al.*, 2011). En comparación con el valor estimado (73.2 g I<sub>2</sub>/100 g de aceite) en el estudio realizado por Kalayasiri *et al.*, 1996 con semillas de origen Tailandés el de la semilla *A. muricata* objeto de este estudio es mayor, por lo que tiene un mayor número de insaturaciones, mismas que favorecen a ciertos parámetros de calidad del biodiesel, pero también implican menor estabilidad a la oxidación.

De acuerdo con el análisis cromatográfico (Figura 8) de los ácidos grasos presentes en el aceite de la semilla de Guanábana, 76.02 % de los ácidos grasos del aceite son insaturados y 23.98 % saturados. De los cuales el ácido oleico y el linoléico son los que se encuentra en mayor proporción con 43.086 % y 31.124 % respectivamente, aunque también contiene un porcentaje considerable de ácido palmítico 18.18% (Tabla 11).

El índice de yodo del aceite proveniente de la cáscara en comparación con el aceite de la almendra, tiene un menor grado de insaturación. Este parámetro es otro indicativo de que la composición del aceite de la cáscara es diferente al de la almendra.

#### 6.4 Obtención de biodiesel

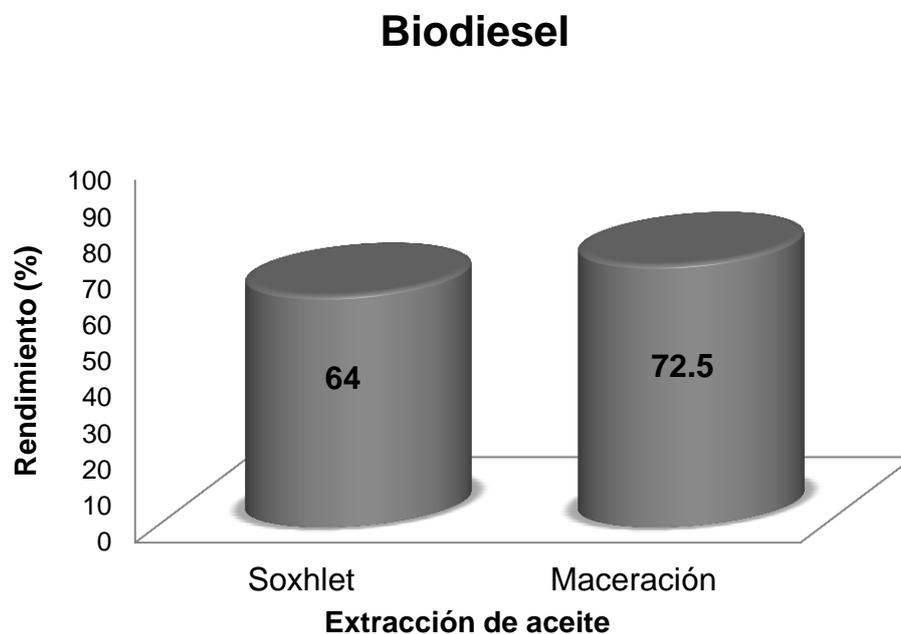
Una vez que se llevó a cabo la reacción de transesterificación para la obtención del biodiesel, se hizo un seguimiento por cromatografía en capa delgada (Figura 7). Para comprobar que la reacción se llevó a cabo satisfactoriamente al comparar el aceite con el producto de reacción. Siendo las manchas de mayor valor de  $R_f$  las que corresponden a los ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y las de menor  $R_f$  las que corresponden al aceite (banda izquierda). Otro aspecto, donde se muestra físicamente la separación del biodiesel y la glicerina se muestra en la figura 7.



**Figura 7.** Placa cromatográfica indicando el final de la transesterificación y aspecto de la separación de biodiesel y glicerina

Tal como se observa en la gráfica 5 (Tabla 9), el porcentaje obtenido de biocombustible fue mayor cuando se utilizó el aceite proveniente

de la extracción por el método de maceración, esto podría estar estrechamente relacionado con la cantidad de ácidos grasos libres, tal como se observó en la tabla 8a, el contenido de ácidos grasos libres en el aceite extraído por el método de soxhlet es ligeramente mayor en comparación con el de maceración, por lo que se puede inferir que entre menor sea la acidez del aceite el porcentaje de transformación a esteres metílicos de ácidos grasos (Biodiesel) es mayor.



**Gráfica 5.** Rendimiento del biocombustible producido

**Tabla 9.** Rendimiento de biocombustible obtenido con el aceite proveniente de la almendra

<b>Propiedad/ Origen del aceite</b>	<b>Soxhlet</b>	<b>Maceración</b>
Cantidad de aceite utilizado (mL)	12.5	800
Volumen de biocombustible (mL)	8	580
Rendimiento del biocombustible (%)	64	72.5

Tanto el índice de acidez como la densidad relativa del biodiesel son menores en comparación con los parámetros medidos del aceite.

En las especificaciones internacionales para el biodiesel B100 (ASTM D6751-08 y EN 14214) se indica que el valor máximo de acidez recomendado es de 0.5 mg de KOH / g de biodiesel y de 0.3 mg de KOH/ g de biodiesel, respectivamente; por lo que el valor obtenido en el biodiesel del aceite de *A. muricata* (0.51 mg de KOH/g de biodiesel) es mayor al valor sugerido, estando este parámetro asociado con la estabilidad y reactividad del biodiesel.

La densidad (Tabla 10) permite mayor fluidez en el suministro de biocombustible a los equipos ya que es un parámetro que está relacionado con la viscosidad y a su vez con la variación en la potencia del motor, consecuentemente en las emisiones y consumo del combustible, para este parámetro no hay un valor límite de densidad establecido para el biodiesel al 100 %.

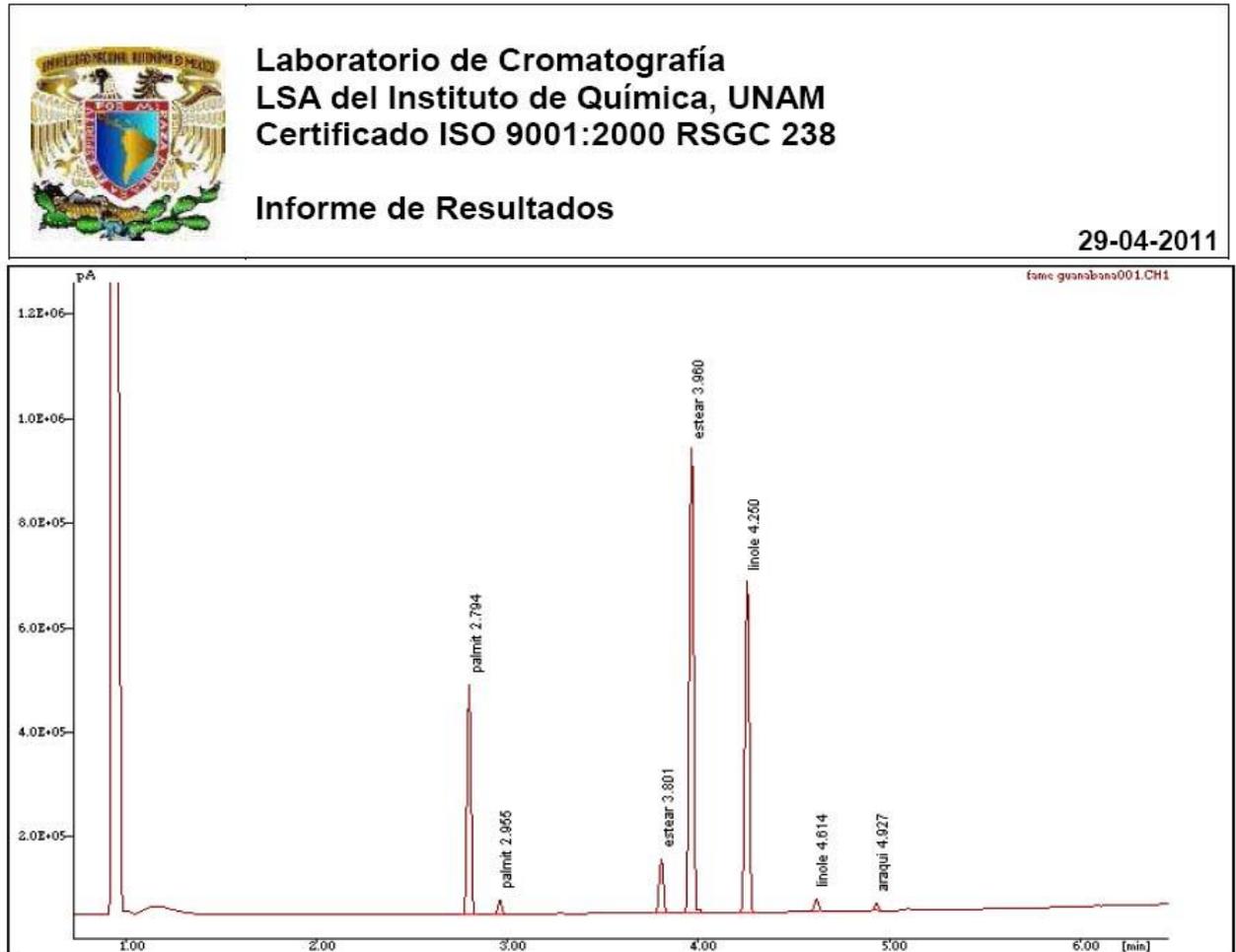
## 6.5 Propiedades del biodiesel

**Tabla 10.** Parámetros de calidad del biocombustible maceración

Parámetro	Resultado
Densidad relativa a 20°C	0.9066
Índice de acidez (mg de KOH/g de biodiesel)	0.5142 ± 0.0847
Índice de yodo (g de I <sub>2</sub> /100 g de biodiesel)	104.1205±0.0542

Otro criterio importante para la selección de esteres metílicos de ácidos grasos es el grado de insaturación medido como índice de yodo, la norma Europea (EN 14214) indica que el valor máximo para

este parámetro es de 120 g de  $I_2$ /100 g de biodiesel, el biocombustible obtenido a partir del aceite de la semilla *A. muricata* no excede esta especificación, la misma norma indica que la concentración del linoleato (18:3) o de esteres metílicos con más de 4 dobles enlaces no debe exceder de 12 % y 1 % respectivamente, de acuerdo a la composición de los esteres metílicos de ácidos grasos (Tabla 11, Figura 8) la concentración del linoleato es de 1.127 % y la del araquidato (20:4) es de 0.540 % por lo que el aceite cumple estas especificaciones, no excediendo los límites recomendados, con lo que se asegura la estabilidad oxidativa del biodiesel, ya que entre mayor grado de insaturación las dobles ligaduras pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico, formar peróxidos y polimerizar formando gomas que puede ocasionar obstrucciones dentro del motor de combustión. Así mismo se observa que el grado de insaturación disminuyó después de realizar la reacción de transesterificación. Otras propiedades del biodiesel tales como, el índice de cetano, viscosidad, punto de ebullición, punto de inflamación, entre otras, aunque no fueron determinadas, son fuertemente influenciadas por la estructura y concentración de los ésteres de ácidos grasos.



**Figura 8.** Cromatograma de los ésteres metílicos de ácidos grasos

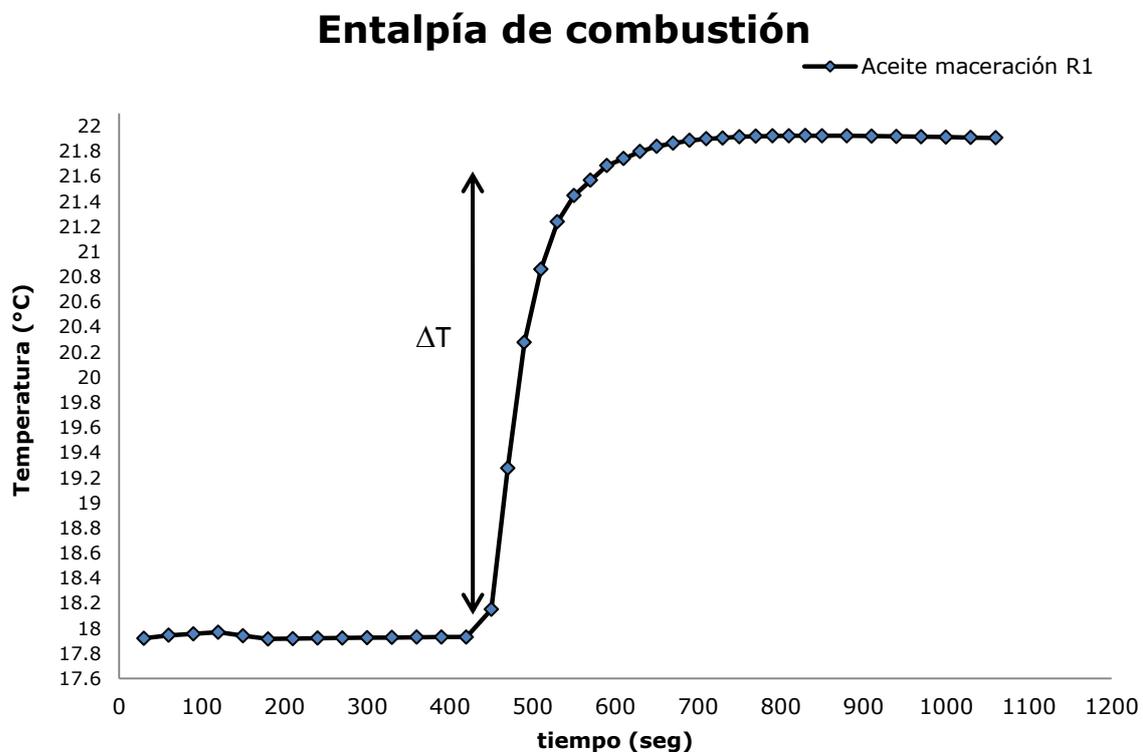
**Tabla 11.** Composición de los ácidos grasos de las semillas *Annona muricata*

<b>Ácido graso (nombre común)</b>	<b>Nombre sistemático</b>	<b>Estructura</b>	<b>%</b>
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenoico	18:1	43.086
Linoléico	<i>cis</i> -9- <i>cis</i> -12-octadecadienoico	18:2	31.124
Palmítico	Hexadecenoico	16:0	18.180
Estearico	Octadecenoico	18:0	4.841
Linolenico	<i>cis</i> -9- <i>cis</i> -12- <i>cis</i> 15-octadecenoico	18:3	1.127
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-octadecenoico	16:1	1.102
Araquidónico	<i>cis</i> -5- <i>cis</i> -8- <i>cis</i> -11- <i>cis</i> -14 eicosatetraenoico	20:4	0.540

## 6.6 Entalpía de combustión

La calorimetría de bomba es ampliamente aceptada como uno de los métodos más confiables y precisos para la determinación de la entalpía de combustión de los materiales (Theodorou *et al.*, 2011). La mayor diferencia entre el aceite y el petróleo es el contenido de oxígeno de 10% al 44%, la única desventaja es que el combustible oxigenado tiene menos contenido de energía. Para biocombustibles en particular, el calor de combustión es utilizado para el cálculo de la eficiencia del combustible en el motor y juega un papel importante en la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero (Theodorou *et al.*, 2011). La combustión consiste en la reacción química de los compuestos de carbono e hidrógeno principalmente. Esta reacción se completa cuando el carbono, el hidrogeno y el azufre presentes han formado los productos de la reacción: anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ). Además de los productos de la reacción en la combustión se obtiene una determinada cantidad de energía. A la cantidad de energía desprendida cuando un mol de un hidrocarburo se quema a dióxido de carbono y el agua a presión constante se llama entalpía de combustión. La combustión a dióxido de carbono y agua es característica de los compuestos orgánicos. En la gráfica 6 se observa un ejemplo del perfil de temperaturas obtenido de la combustión del

aceite de maceración de la semilla de *A. muricata*, mismo que se utilizó para realizar los cálculos correspondientes.



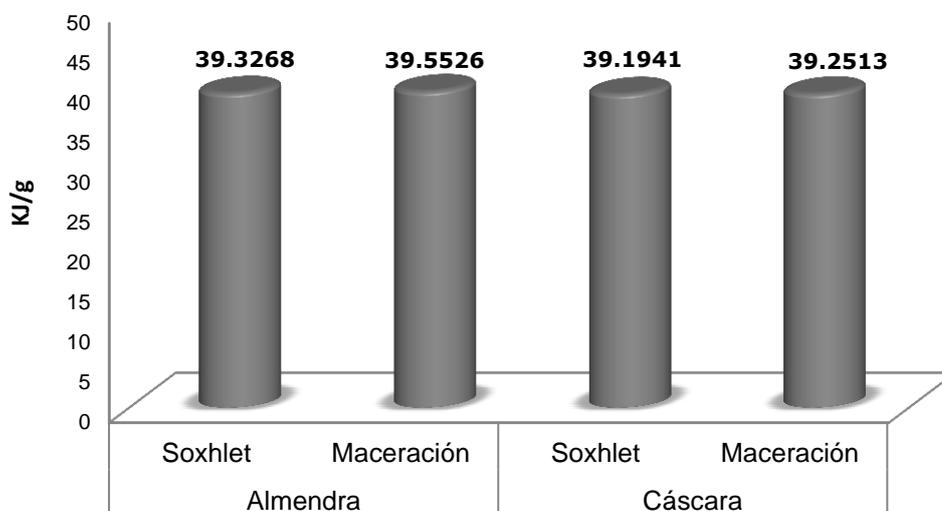
**Gráfica 6.** Perfil térmico de la entalpía de combustión del aceite de maceración

El mayor valor de la entalpía de combustión proveniente del aceite de la almendra de *A. muricata* (Tabla 12) (Gráfica 7) fue de 39.5526 KJ/g.

**Tabla 12.** Resultados de entalpía de combustión y acidez de emisiones de combustión del aceite

	Semilla		Almendra		Cáscara	
	Extracción	Soxhlet	Maceración	Soxhlet	Maceración	
Entalpía de combustión (KJ/g)		39.3268±0.4927	39.5526±0.3690	39.1941	39.2513±0.4514	
Acidez de combustión (mg de H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /mL)		11.9495± 3.3792	3.8578± 0.7670	6.2438±0.2377	5.8664 ± 0.0148	

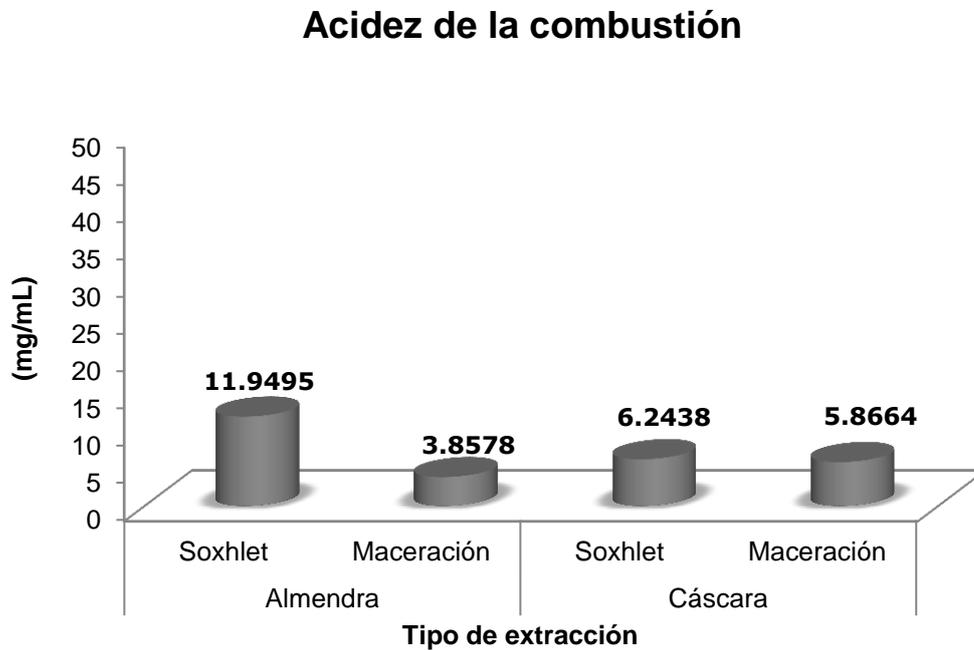
### Entalpía de combustión del aceite



**Gráfica 7.** Entalpía de combustión del aceite de *Annona muricata*

En una reacción de combustión, el monóxido de carbono se forma principalmente a través de la reducción de  $\text{CO}_2$  que no ha reaccionado y de la degradación de los fragmentos de carbonilo (CO) en las moléculas de combustible. Si se produce una combustión completa, los elementos combustibles (C, H y S) reaccionan con el contenido de oxígeno del aire para formar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  principalmente (Demirbas, 2009c). Cabe mencionar que debido a la composición de los aceites en la que en su mayoría contiene átomos de carbono y en menor proporción compuestos en cuyas estructuras están presentes el azufre, nitrógeno, se consideró y cuantificó únicamente el anhídrido carbónico como producto de reacción que al ponerse en contacto con el agua se transforma en ácido carbónico, involucrado en la acidificación de los mares y ambiente. De la muestra de aceite

proveniente del método de soxhlet se obtuvo mayor cantidad de ácido carbónico, observar gráfica 8.



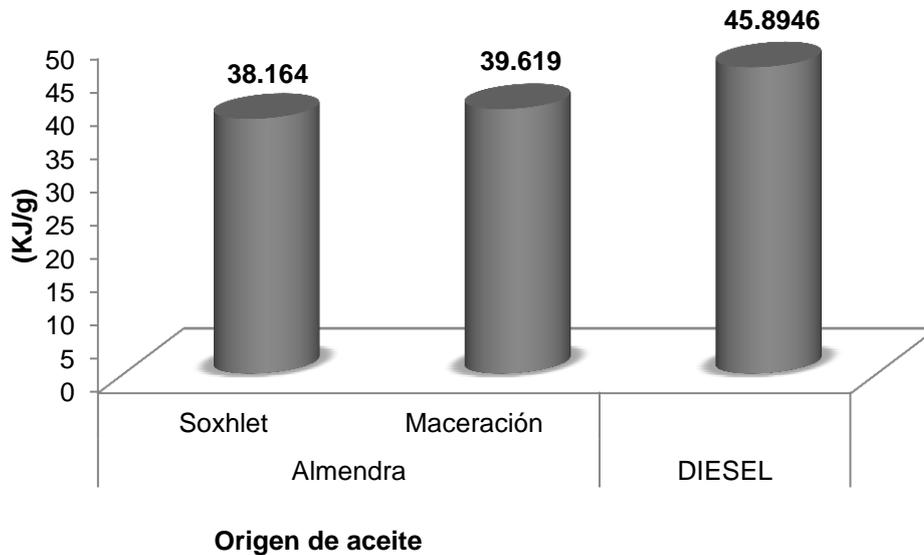
**Gráfica 8.** Acidez de la combustión de aceite de *Annona muricata*

La entalpía de combustión del biodiesel proveniente del aceite de *Annona muricata* por ambos métodos 38.16 KJ/g y 39.61 KJ/g es menor que el diesel de PEMEX 45.89 KJ/g (Gráfica 9), pero mayor en comparación con el biodiesel de *Annona diversifolia* el cual tiene una entalpía de combustión de 36 KJ/g.

**Tabla 13.** Resultados de la entalpía de combustión y acidez de emisiones de combustión de biodiesel y diesel

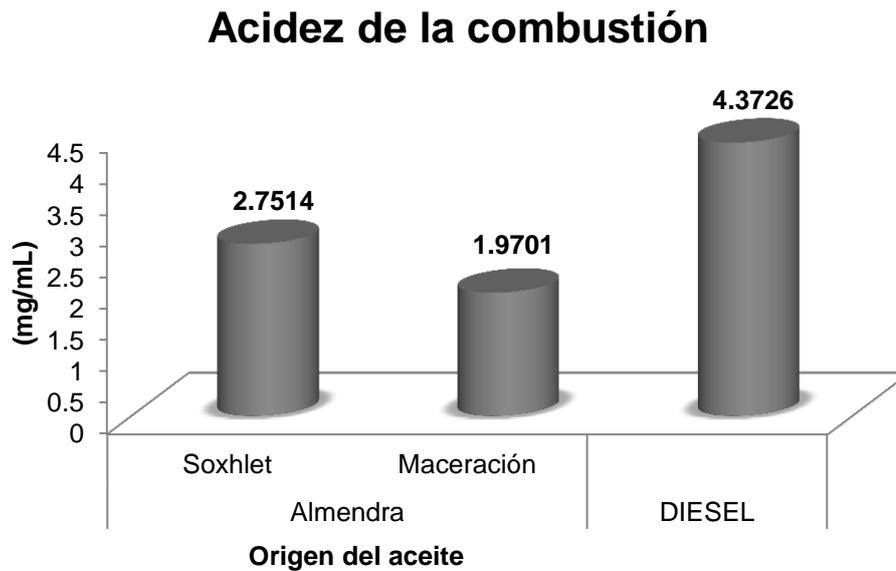
<b>Semilla</b>	<b>Almendra</b>		<b>DIESEL</b>
Aceite utilizado	Soxhlet	Maceración	
Entalpía de combustión (KJ/g)	38.1640 ± 0.0760	39.6190 ± 0.2157	45.8946± 0.0809
Acidez de combustión (mg/mL)	2.7514 ± 0.2619	1.9701 ± 1.5657	4.3726± 1.5723

## Entalpía de combustión



**Gráfica 9.** Entalpía de combustión de biodiesel de *Annona muricata* y Diesel

Los biocombustibles, especialmente aquellos derivados de aceites vegetales han destacado como una alternativa para motores diesel debido sus propiedades físico-químicas similares a las del diesel de petróleo y motores de encendido por compresión y además porque disminuyen las emisiones contaminantes, comparadas con los biocombustibles fósiles (DeOliveira *et al.*, 2006). Siendo el biodiesel obtenido del aceite de maceración el que menor emisiones tiene en comparación con el Diesel, gráfica 10.



**Gráfica 10.** Acidez de la combustión de biodiesel de *Annona muricata* y diesel

### 6.7 Detección de acetogeninas en el bagazo

Las acetogeninas se encuentran por lo general en las semillas de las anonáceas (Londoño *et al.*, 2010). La Guanábana es la fuente natural más abundante de acetogeninas (Cabra *et al.*, 2002). De las extracciones realizadas, como se observa en la tabla 14. La cantidad de extracto metanólico rico en acetogeninas presente en la semilla *Annona muricata* es de 11.7445 %, siendo la almendra la que potencialmente contiene mayor cantidad de estos compuestos. Para que el aceite pueda ser ingerido sin que cause problemas de salud debido a la presencia de los compuestos citotóxicos, este debe someterse a un pre-tratamiento para la extracción de estos, es por ello que este aceite no es de las fuentes principales de consumo, pero bien puede ser útil para la producción de biodiesel.

**Tabla 14.** Cuantificación del extracto de acetogeninas

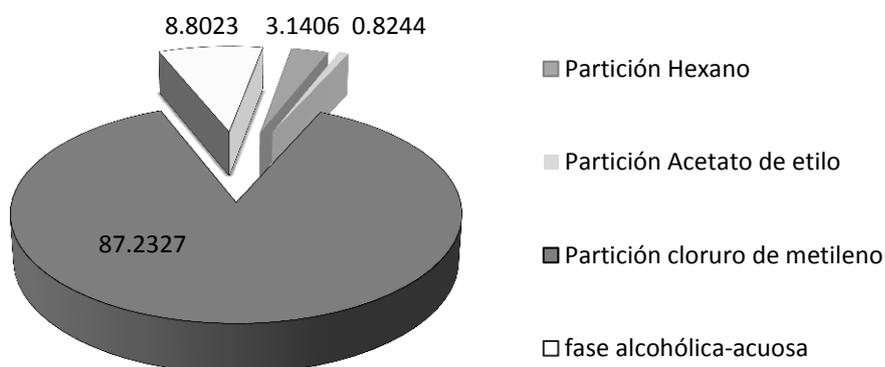
	<b>Almendra</b>	<b>Cáscara</b>
Masa de materia (g)	3710.0	2972.0
Masa de extracto (g)	254.7	145.0
Rendimiento (%)	6.9	4.9

**Tabla 15.** Cuantificación de las particiones de acetogeninas

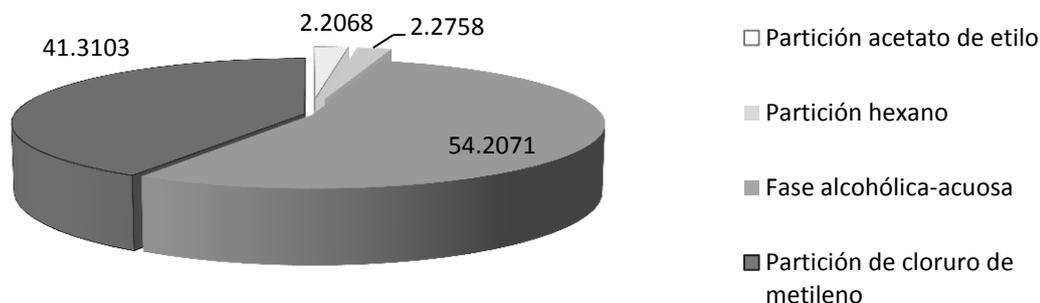
<b>Partición</b>	<b>Almendra</b>	<b>Cáscara</b>
Hexano (g)	8.0	2.3
Acetato de etilo (g)	2.1	2.2
Cloruro de metileno (g)	222.2	41.3

Tanto en la almendra como en la cáscara, el mayor contenido de acetogeninas se encuentra en la partición de cloruro de metileno (polaridad media), pero no en la de hexano y finalmente en la de acetato de etilo (Tabla 15) (Gráfica 11). Sin embargo en la cáscara la fase alcohólica-acuosa representa una gran proporción. Observar Gráfica 12.

### Extracción de acetogeninas de almendra

**Gráfica 11.** Cuantificación de las acetogeninas en la almendra de la semilla

## Extracción de acetogeninas de cáscara



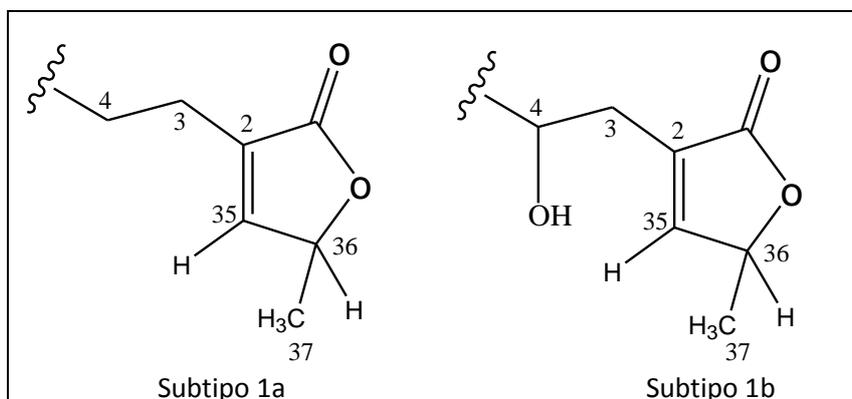
**Gráfica 12.** Cuantificación de acetogeninas en la cáscara de la semilla

- Análisis de espectro de RMN-<sup>1</sup>H

Con la finalidad de demostrar la existencia de las sustancias bioactivas en las semillas de *Annona muricata*, se llevó a cabo un análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (RMN-<sup>1</sup>H), en donde se observan los desplazamientos característicos de las acetogeninas, específicamente del anillo  $\gamma$ -lactónico que constituye a estos compuestos.

En el estudio químico de las semillas de *Annona diversifolia* Staff, se aislaron algunas sustancias dentro de las cuales se encuentran unas fracciones que corresponden a las lactonas, en la figura se presenta un par de estructuras de los compuestos aislados de la *Annona diversifolia* Saff. (Ilama) que corresponden a dos de los subtipos de

acetogeninas, estas estructuras se presentan en la figura 9 (Montero, 1998).

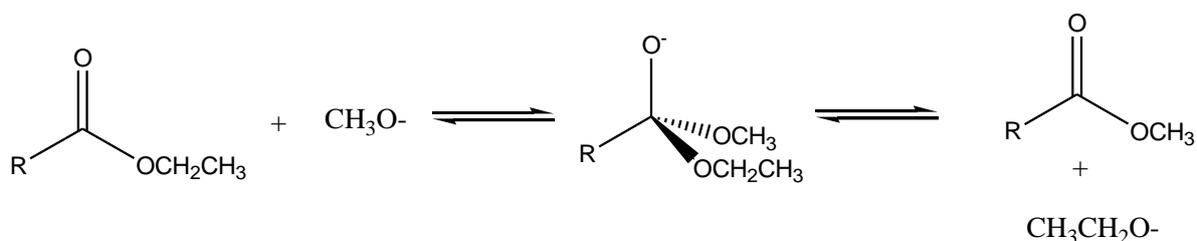


**Figura 9.** Estructuras parciales de las acetogeninas presentes en las semillas de *Annona diversifolia* Saff.

Con base a datos espectroscópicos y por comparación con los datos del estudio de Mortero, 1998; se pueden observar en el espectro anexo (Figura 13) los desplazamientos químicos que coinciden con señales características de las acetogeninas subtipo 1a ( $\delta$  7.25) y 1b ( $\delta$  7.08). Las señales típicas de los anillos de THF aparecen en  $\delta$  3.8-3.9, las cadenas alquílicas ( $\delta$  1.3-2.0), los metilos terminales aparecen como señales triples en  $\delta$  0.88 y el metilo sustituido en posición  $\gamma$  al anillo de la lactona en  $\delta$  1.4, el desplazamiento del clorofomo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) se encuentra en  $\delta$  7.26. Se recomienda realizar una separación y purificación del extracto por cromatografía en columna y posteriormente llevar a cabo un análisis de espectroscopia conjunta para la identificación específica de las acetogeninas.

### 6.8 Modelado molecular

Se estudió el mecanismo de la reacción de transesterificación básica empleando como modelo la reacción entre el anión metóxido y varios ésteres etílicos, esquema 7. Se optimizaron las geometrías de los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial de esta reacción: reactivos, estado de transición de la adición del metóxido (TS1) para formar el intermediario tetraédrico y el correspondiente a su descomposición (TS2). Las energías relativas de estos, se presentan en la Tabla 16.

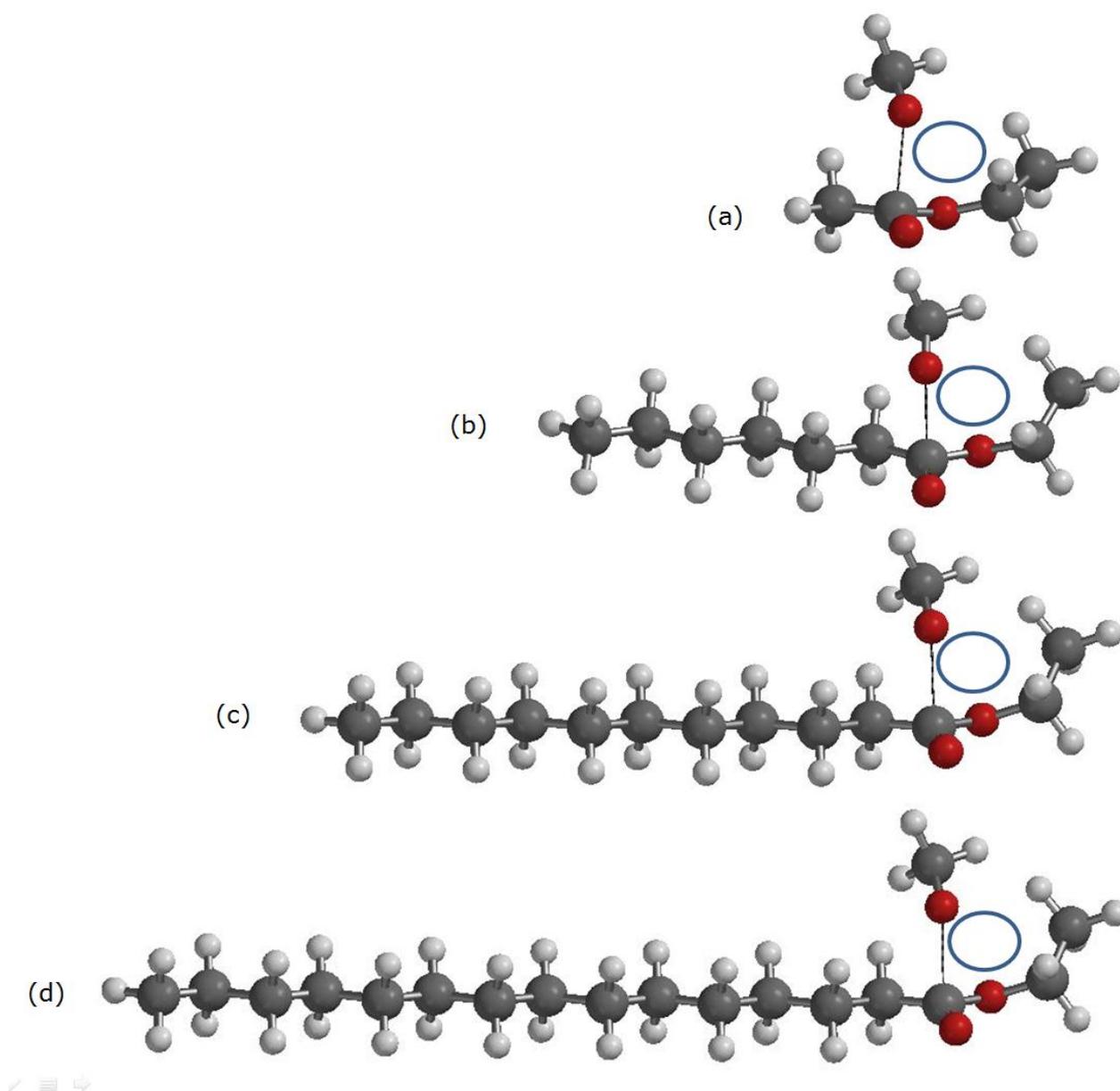


R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>

#### Esquema 7. Reacción de transesterificación con metóxido

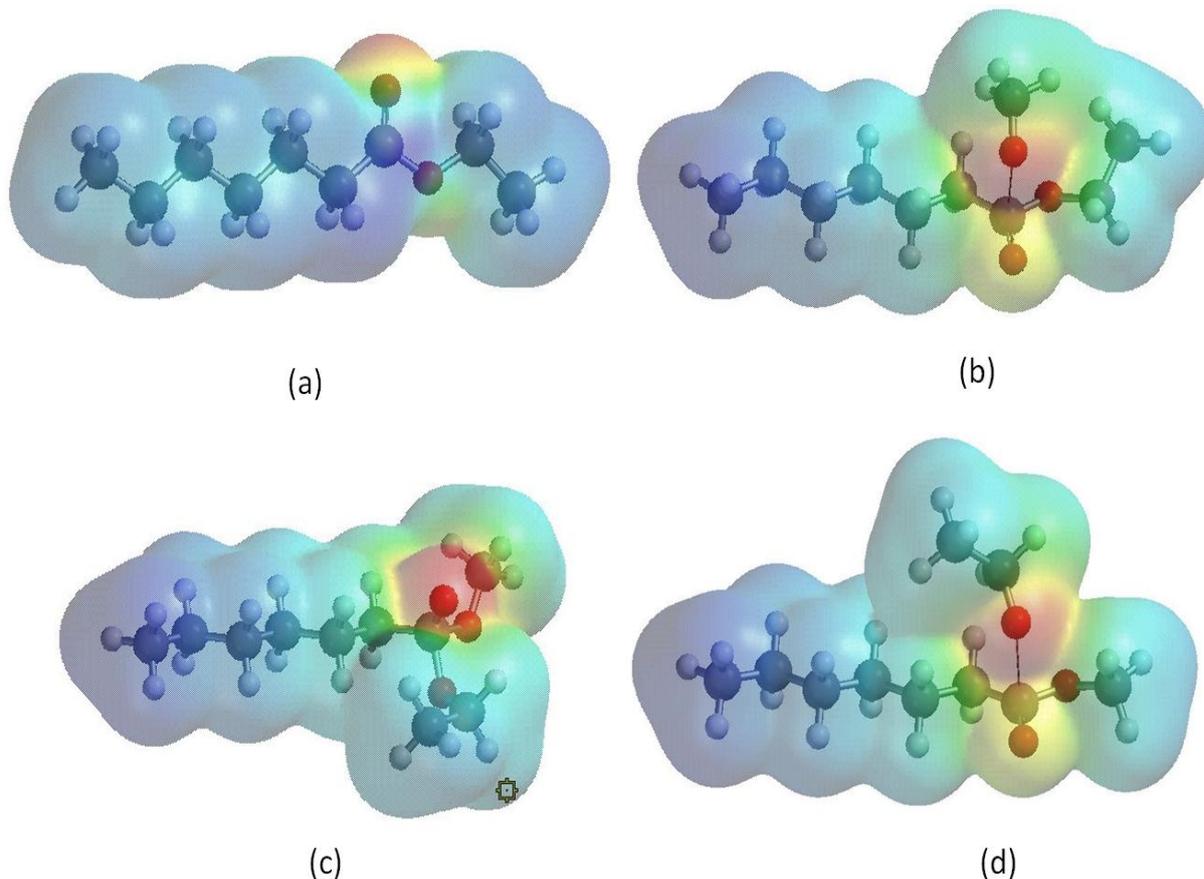
La figura 10 muestra las geometrías optimizadas del estado de transición de la adición del nucleófilo sobre los ésteres etílicos estudiados. En estas estructuras se observa la formación de un anillo pentagonal, producto de la interacción del metóxido con uno de los hidrógenos del grupo etilo. Esta interacción es un factor de estabilización del TS1, la importancia de la formación de este anillo ya se puntualizado en publicaciones previas (Asakuma *et al.*, 2009).

Esta observación señala la importancia que tienen los cambios de distribución electrónica de los átomos, durante el proceso de adición.



**Figura 10.** Formación de un anillo pentagonal en el estado de transición del primer paso de la transesterificación con ión metóxido de los ésteres etílicos de fórmula  $R\text{-COOCH}_2\text{CH}_3$ . (a)  $R = \text{-CH}_3$ ; (b)  $R = \text{-C}_6\text{H}_{13}$ ; (c)  $R = \text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ; (d)  $R = \text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ .

Los mapas de potencial electrostático de los principales estados estacionarios de la reacción de heptanoato de etilo con el ión metóxido, se presentan en la figura 11.



**Figura 11.** Mapa del potencial electrostático de la reacción de transesterificación con metanol en medio básico. (a) Heptanoato de etilo, (b) TS1, (c) Intermediario tetrahédrico, (d) TS2.

Las zonas rojas corresponden a una alta densidad electrónica, mientras que las azules indican deficiencia electrónica. En el caso de la estructura de TS1, la zona de alta densidad electrónica recae en el oxígeno del metóxido, y en menor proporción en el oxígeno del carbonilo del éster, mientras que en el intermediario tetrahédrico, la mayor densidad electrónica recae sobre el oxígeno correspondiente al

fragmento del éster. Lo anterior indica la forma en que los electrones se mueven durante el mecanismo de la reacción de transesterificación.

Por otro lado, la Tabla 16 presenta las energías de activación ( $E_a$ ) determinadas mediante cálculos semi-empíricos PM3 de cada paso del mecanismo de la reacción, considerando la energía de solvatación obtenida empleando el método SM5.4/P implementado en Spartan 08 para Windows (Kong *et al.*, 2000). Los perfiles de energía de las reacciones transesterificación estudiadas en este trabajo se presentan en la gráfica 13.

**Tabla 16.** Energías relativas (en kcal/mol, a 25°C) de los puntos estacionarios modelados para la reacción de transesterificación de varios etil ésteres con metanol en medio básico\*

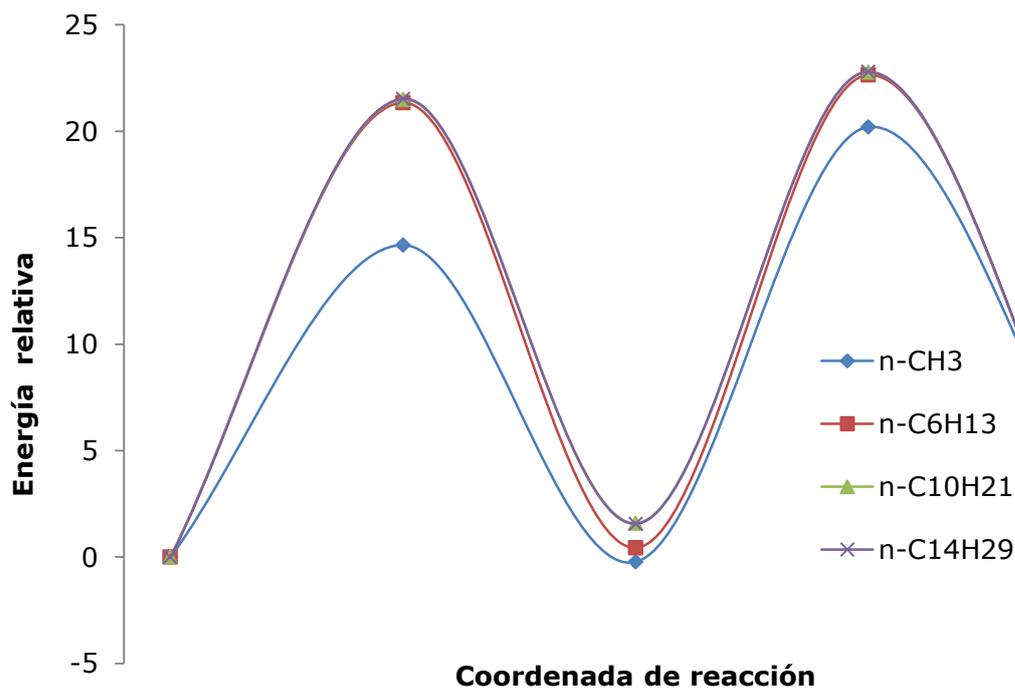
Sistema	-CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>
Reactivos	0	0	0	0
TS1	14.649332	21.3352	21.492454	21.519275
Intermediario	-0.222469	0.43769	1.5908	1.56175
TS2	20.198032	22.638499	22.778783	22.787201
Productos	1.9466581	1.07869	1.079	1.07665

\*Energías relativas obtenidas con el programa Spartan 08 empleando cálculos semi-empíricos PM3 y el método de solvatación SM5.4/P.

En el paso de adición, el metóxido formado se adiciona al carbono del carbonilo del éster para formar el correspondiente intermediario tetraédrico mediante el estado de transición TS1 (ver Figura 11b). En

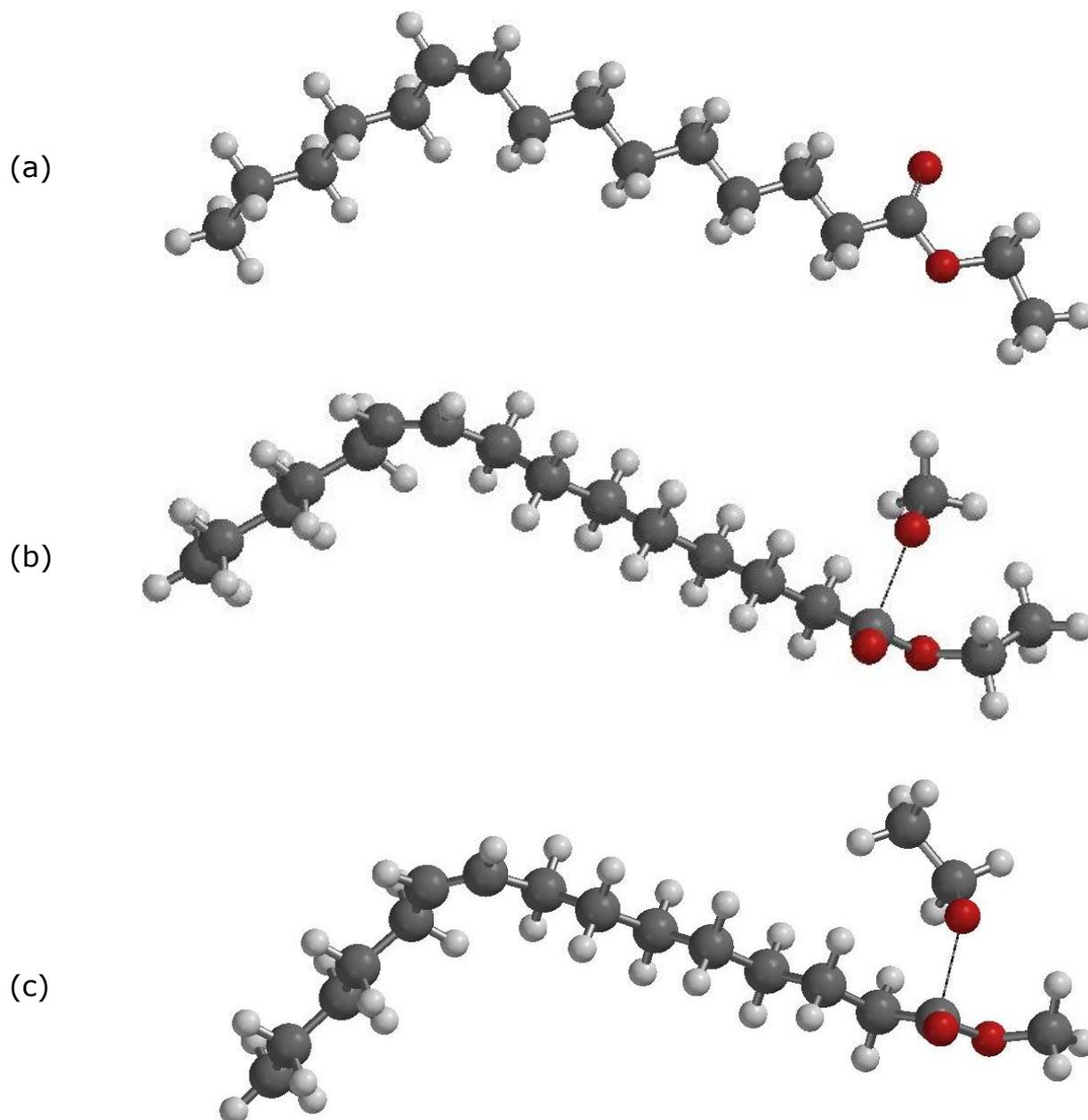
el segundo paso ocurre la descomposición de este intermediario vía un segundo estado de transición (TS2, ver Figura 11d).

La gráfica 13 muestra la relación entre la  $E_a$  de la adición y la longitud de la cadena del éster. En general, se observan valores similares para todos los ésteres estudiados, excepto para el caso del acetato de etilo ( $-\text{CH}_3$ ), el cual presenta un valor  $E_a$  muy bajo, probablemente debido al menor impedimento a la adición. Lo anterior está de acuerdo con los resultados experimentales y teóricos (Tapanes *et al.*, 2008).



**Gráfica 13.** Perfil de energía de la reacción de transesterificación con ión metóxido de los ésteres etílicos de fórmula  $\text{R-COOCH}_2\text{CH}_3$ . (a)  $\text{R} = -\text{CH}_3$ ; (b)  $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_{13}$ ; (c)  $\text{R} = -\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ; (d)  $\text{R} = -\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ .

Adicionalmente, se modeló la reacción de transesterificación básica del *cis* 9-pentadecenoato de etilo como compuesto modelo de un triglicérido mono-insaturado (Figura 12) no encontrándose diferencia significativa con respecto al correspondiente éster saturado.



**Figura 12.** Estructuras optimizadas de los principales puntos estacionarios de la reacción de transesterificación de un éster insaturado con metanol en medio básico. (a) *cis* 9-pentadecenoato de etilo (b) TS1, (c) TS2.

También es posible observar en la tabla 16, que para todos los casos, la adición del metóxido tiene menor  $E_a$  que la descomposición del intermediario tetraédrico, implicando que este último paso es el determinante de la rapidez de la reacción. Al comparar las energías relativas del paso de adición de metóxido y de etóxido, se puede concluir que la adición del etóxido es más difícil y que el equilibrio de la transesterificación básica está desplazado hacia la obtención del biodiesel de acuerdo a los datos experimentales (Limpanuparb *et al.*, 2010).

Es importante mencionar que, si bien los cálculos semi-empíricos realizados en este trabajo pudieron elucidar aspectos importantes del mecanismo de la transesterificación de ésteres sencillos, queda pendiente el estudio de esta reacción en triglicéridos de cadena larga, utilizando cálculos de mayor nivel como el método que emplea la Teoría de los Funcionales de la Densidad (Becke, 1992)

## 7. Conclusiones

En la actualidad hay varios problemas importantes por resolver en todo el mundo, destacan la necesidad de energía, el agotamiento de los recursos de energía no renovables y los altos niveles de contaminación del medio ambiente local y global, por lo que hoy en día el mundo se enfrenta a tres problemas fundamentales. (1) Los altos precios del combustible, (2) cambios climáticos y (3) la contaminación del aire. El biodiesel dadas las ventajas técnicas y ambientales que ofrece, constituye la mejor alternativa para sustituir parcial o totalmente al combustible diesel derivado del petróleo. El biodiesel es un combustible renovable realizado a partir de aceites vegetales, grasa y aceite reciclado; ofrece diversos beneficios, entre estos están: mayor eficiencia energética, se puede utilizar en la mayoría de los motores diesel sin modificarlos, puede reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero, no es tóxico y es biodegradable.

Con los resultados obtenidos hasta este momento el uso del aceite de la semilla de *A. muricata* para la producción de biodiesel, es factible ya que el aceite cuenta con las características óptimas para llevar a cabo la reacción de transesterificación. La obtención del biocombustible a partir del aceite de la semilla se llevó a cabo con éxito. Tiene un rendimiento aceptable (34%) y propiedades comparables con biocombustibles de diferentes orígenes, sin embargo

al igual que el aceite, se debe ampliar la caracterización, pero hasta el momento no se ha encontrado ningún inconveniente tanto en producción como en propiedades, representando así una buena alternativa para que en el futuro se sustituya el uso del petróleo por una fuente energética sustentable obtenida a partir de materia considerada de desecho como lo son las semillas de la Guanábana, tal como se mencionó, esta semilla tiene diversas utilidades descartando de ellas el uso del aceite para consumo alimenticio lo que resulta una ventaja para el biocombustible ya que no representa un problema en cuanto a competencia por consumo y producción del mismo, así como también trae consigo diversos beneficios tales como un menor costo en la realización del biodiesel y da la pauta al estudio composicional del bagazo resultante de la extracción del aceite para que a este se le pueda designar un uso ya sea en alimentación humana o animal.

## 8. Bibliografía

- Amaroli, N.; Balzani, V. (2011) The Legacy of Fossil Fuels. *Chemistry. An Asian Journal* 6, 768-784.
- Antizar-Ladislao, B.; Turrion, G.J.L. (2008) Second-generation biofuels and local bioenergy systems. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2: 455-469.
- Asakuma, Y.; Maeda, K.; Kuramochi, H.; Fukui, K. (2009) Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. *Fuel* 88: 786-791.
- Asociación Paraguaya de Energías Renovables (APER) (2005) *Biocombustible*. [en línea] Disponible en: <http://www.aper.org.py/> [última acceso el 2 junio 2011].
- Azam, M.M.; Waris, A.; Naahar, N.M. (2005) Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. *Biomass and Bioenergy*, 29: 293-302
- Cabra, J.; Sánchez, M.; Schoonhoven, A. (2002) *Taller Guanábana para Colombia y optimización de la cadena productiva*: 7-16.
- Castro, P.; Coello, J.; Castillo-Lima, L. (2007) *Opciones para la producción y uso del Biodiesel en el Perú. Soluciones Prácticas – ITDG*. Perú.
- Cancino-Solórzano, Y.; Villicaña-Ortiz, E.; Gutiérrez-Trashorras, A.J.; Xiberta-Bernat, J. (2010) Electricity sector in Mexico: Current status. Contribution of renewable energy sources. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 14: 454-461.

- De Lima, E.F.; Carneiro de M. J.W.; Fenollar-Ferrer, C.; Miertus, S; Zinoviev, S.; Tapanes Om, N:C.; Aranda D.A.G. ( 2010) Solvent assisted decomposition of the tetrahedral intermediate of the transesterification reaction to biodiesel production. A density functional study. *Fuel*, 89: 685-690.
- Demirbas, A. (2009a) Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, 50: 2782-2801.
- Demirbas, A. (2009b) Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. *Applied Energy*, 86: 17-28
- Demirbas, A. (2009c) Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50: 14-34.
- Demirbas, A. (2011a) Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88: 17-28.
- Demirbas, F. M. (2011b) Biofuels from algae for sustainable development. *Applied energy*, 88 : 3473-3480
- Demirbas, M. F.; Balat, M.; Balat H. (2011) Biowastes-to-biofuels. *Energy Conversion and Management*, 52: 1815-1828
- De Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P.; Prado, A. (2006) Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and biofuel/diesel blends. *Thermochimica Acta*, (450): 87-90.
- European Food International Council (EUFIC) (2006) *Grasas* [en línea] Disponible en: <http://www.eufic.org/article/es/expid/basics-grasas/> [último acceso: 3 Febrero 2012].
- Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) (2008) Volumen I. 9ª Edición.

- Fasakin, A.O.; Fehintola, E.O.; Obijole, O.A.; Oseni, O.A. (2008), Compositional analyses of the seed of sour sop, *Annona muricata* L., as a potential animal feed supplement. *Academic Journals*, 3(10): 521-523.
- Organización de las Naciones Unidas (FAO)(2010) Bioenergía [en línea] Disponible en: <http://www.fao.org/bioenergy/es/> [último acceso: 3 Mayo 2012].
- García-Gutierrez, A.; Barragan-Reyes, R.M.; Arellano-Gomez, V.M. (2011) Research and development on heat pump systems in Mexico using geothermal energy. *Current Applied Physics*, 10: S123-S127.
- Geller, F.P; Adams, T.T.; Goodrum, J.W.; Pendergrass, J. (2008). Storage stability of poultry fat and diesel fuel mixtures: Specific gravity and viscosity. *Fuel*, 87: 92-102.
- Ghadge, S.V.; Reaman, H. (2006) Process optimization for biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil using response surface methodology. *Bioresurse Technology*, (97):379-384.
- Guzmán, F.D. (2001) Tesis: Evaluación de extractos de semilla de Guanábana (*Annona muricata* L.) contra mosquita blanca *Trialeurodes vaporariorum* West. (HOMOPTERA: ALEYRODIDAE). Departamento de Fitotecnia. Universidad Autónoma Chapingo, Estado de México.
- Haeseldonckx, D.; D'haeseleer, W. (2011). Concrete transition issues towards a fully-fledged use of hydrogen as an energy carrier: Methodology and modeling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 4636-4652.

- 
- He, W.; King, A.J; Khan, M.A; Cuevas, J:A.; Ramiamanana, D.; Graham I.A.; (2011). Analysis of seed phorbol-ester and curcin content together with genetic diversity. Plant in multiple provenances of *Jatropha curcas* L. from Madagascar and Mexico. *Physiology and Biochemistry*, 49:1183-1190.
  - Hoekman K. S.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan M. (2012) Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable energy reviews* (16):143-169.
  - Huacuz, J. M. (2005) The road to green power in Mexico—reflections on the prospects for the large-scale and sustainable implementation of renewable energy. *Energy Policy*, 33: 2087-2099.
  - Huber, G.; Iborra, S.; Corma, A., (2006) Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, Vol. 106, (9): 4044-4098.
  - Instituto de Investigaciones legislativas del Senado de la República Mexicana (ILSEN) (2004) *Nuevas energías renovables: Una alternativa sustentable para México análisis y propuesta*. [en línea] Disponible en: [http://xml.cie.unam.mx/xml/se/pe/NUEVAS\\_ENERG\\_RENOV.pdf](http://xml.cie.unam.mx/xml/se/pe/NUEVAS_ENERG_RENOV.pdf) [último acceso el 2 de junio de 2011].
  - Islas, J.; Manzini, F.; Maser, O. (2007) A prospective study of bioenergy use in Mexico. *Energy*, 32: 2306-2320.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2007) Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II y III al cuarto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático. [en línea] Disponible en: [http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4\\_syr\\_sp.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_sp.pdf) [último acceso el 31 de marzo de 2012].
- Kalayarasiri, P.; Jeyashoke, N.; Krisnangkura, K. (1996) Survey of seed oils for use as Diesel Fuels. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73: 471-474.
- Karkanias, P.; Shahack-Gross, R.; Ayalon, A.; Bar-Matthews, M.; Barkai, R.; Frumkin, A.; Gopher, A.; Stiner C.M. (2007) Evidence for habitual use of fire at the end of the Lower Paleolithic: Site-formation processes at Qesem Cave, Israel. *Journal of Human Evolution*, 53: 197-212.
- Karmakar, A.; Karmakar, S.; Mukherjee, S. (2010) Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresource Technology* 101: 7201-7210.
- Kaul, S.; Saxena, R.C.; Kumar, A.; Negi, M.S.; Bhatnagar, A.K.; Goyal, H.B. Gupta A.K. (2007) Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. *Fuel processing Technology* (88): 303-307.
- King, G.A.; Wright, W.M. (2007) Rudolph Diesel Meets the Soybean: "Greasing" the Wheels of Chemical Education. *Journal of Chemical Education*. 84(2): 202-206.
- Kong, J.; White C.A.; Krylov, A.I.; Sherrill, D.; Adamson, R.D.; Furlani A.I.; Lee, M.S.; Lee, A. M.; Gwaltney S.R.; Adams, T.R.; Ochsenfeld, C.; Gilbert, A.T.B.; Kedziora, G.S.; Rassolov, V.A; Maurice, D.R.; Nair, N.; Shao, Y.; Besley, N.A.; Maslen, P.E.;

- Dombroski, J.P.; Daschel, H.; Zhang, W.; Korambath, P.P.; Baker, J.; Byrd, E.F.C.; Voorhis, T.V.; Oumi, M.; Hirta, S.; Hsu, C.; Ishikawa, N.; Florian, J.; Warshel, A.; Johnson, B.G.; Gill, P.M.W.; Head-Gordon, M.; Pople, J.A. (2000) *Q-Chem 2.0: A High-Performance Ab Initio Electronic Structure Program Package. Journal of Computational Chemistry*. Vol. 21 (16): 1532–1548.
- Koh, M.Y.; Ghazi, T.I.M. (2011) A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 2240-2251.
  - Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Armas, O. (2010) Correlation for the estimation of the density of fatty acid esters fuels and its implications. A proposed Biodiesel Cetane Index. *Chemistry and Physics of Lipids*, 163: 720-727
  - Limpanuparb, T.; Punyain, K.; Tantirungrotechai, Y. (2010) A DFT investigation of methanolysis and hydrolysis of triacetin. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 955: 23-32.
  - Londoño, F.Y.; Martínez, E. (2010). Trabajo de Pregrado. *Obtención y evaluación de extractos bioactivos presentes en semillas de Annona muricata de la región cafetera*. Universidad Tecnológica de Pereira.
  - Maia, E.C.R.; Borsato, D.; Moreira, I.; Spacino, K.R.; Rodrigues, P.R.P.; Gallina, A.L. (2011) Study of the biodiesel B100 oxidative stability in mixture with antioxidants. *Fuel Processing Technology*, 92: 1750-1755.
  - Martínez-Herrera, J.; Siddhuraju, P.; Francis, G.; Dávila-Ortíz, G.; Becker, K. (2006) Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. from Mexico. *Food Chemistry*, 96: 8089.

- Marroquin-Andrade, L.; Cuevas-Sánchez, J.A.; Guerra R. D.; Reyes, L.; Reyes-Chumacero, A.; Reyes-Trejo B. (2011). Proximate composition, mineral nutrient and fatty acids of the seed of ilama, *Annona diversifolia* Saff. *Scientific Research and Essays* 6(14): 3089-3093.
- Meyer, M.R.; Paltrinieri, G. (2008) *Producción de aceites vegetales En: Elaboración de productos agrícolas*. México, D.F. Tercera edición: Trillas. Capítulo 4:73-78.
- Melot, A.; Fall, D.; Gleye, C.; Champy, P. (2009) Apolar Annonaceous Acetogenins from the fruit pulp of *Annona muricata*. *Molecules*. 14: 4387-4395.
- Pecina-Quintero, V.; Anaya-López, J.L.; Colmenero, A.Z.; García, N.M; Colín A.N.; Bonilla J.L.S.; Aguilar-Ranguel, M.R.; Langarica, H.R.G.; Bustamante, D.J.M. (2011) *Molecular characterisation of *Jatropha curcas* L. genetic resources from Chiapas, México through AFLP markers*. *Biomass and Bioenergy*, 35: 187-1905.
- Peralta, M.J. (1998) *Tesis: Estudio fitoquímico biodirigido de la actividad citotóxica de *Annona diversifolia* Saff (Ilama)*. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.
- Potters, G., Van Goethem, D.; Schutte, F. (2010) Promising Biofuel Resources: Lignocellulose and Algae. *Nature Education* 3(9):14.
- Projeckt-Consult GmbH (2007) *Energy-policy Framework Conditions for Electricity Markets and Renewable Energies*. 23 Country Analyses Chapter Colombia.
- Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C. (2005) Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* 84:335-340.

- Ríos, D.; Corrales, D. (2003) Caracterización de la Guanábana Elita, chirimoya y otras anonáceas promisorias para Colombia. *RevBiotec.* 3: 80-2000.
- Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21) (2011) *Renewables 2011. Global Status Report.* [en línea] Disponible en: [http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21\\_GSR2011.pdf](http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf) [último acceso el 22 de marzo de 2012].
- Rodríguez, G.O.; Coronado, J.; Nava, R.; Sulbarán, B.; Araujo, D.; Cabrera, L. (2007) Caracterización fisicoquímica de la pulpa de la Guanábana (*Annona muricata*) cultivada en el occidente de Venezuela. *Boletín del centro de investigaciones Biológicas.* 41(2): 151-160.
- Rupprecht, J.K.; Hui Y.H.; McLaughlin, J. L. (1990) Annonaceous Acetogenins: A review. *Journal Natural Products.* 53(2): 237-278.
- Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sarin, R.; Malhotra, R.K.; Kudundu, K. (2009) Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. *Energy,* 34: 2016-2021.
- Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación (SAGARPA) (2011) *Biodiesel.* [en línea] Disponible en: <http://www.bioenergeticos.gob.mx/index.php/introduccion.html> [último acceso: 11 octubre 2011].
- Secretaria de energía (SENER) (2010) *Estrategia Nacional de Energía.* [en línea] Disponible en: <http://www.energia.gob.mx/res/1646/EstrategiaNacionaldeEnergiaRatificadaporelHCongresodelaUnion.pdf> [último acceso: 22 marzo 2012].
- Sharma, Y.C., Singh B.; Upadhyay, S.N. (2008) Advancements in development and characterization of biodiesel, *Fuel* 87: 2355-2373.

- Schlie-Guzmán, M. A.; González-Esquinca, A. R.; Luna-Cázares, L.M. (2009) Las acetogeninas de Annonaceae: efecto antiproliferativo en líneas celulares neoplásticas. *Bol Latinoam Caribe Plant Med Aromat* 8(4):245-257.
- Southampton Centre for Underutilised Crops (ICUC) (2006) *Annona: Annona cherimola, A. muricata, A. reticulata, A. senegalensis and A. squamosa, Field Manual for Extension Workers and Farmers*, SCUC, University of Southampton, Southampton.
- Servicio de información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) (2010) *Cierre de producción agrícola por cultivo*. [en línea] Disponible en: [http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com\\_wrapper&view=wrapper&Itemid=350](http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=350) [último acceso: 5 octubre 2011].
- Stromberg, P.M.; Esteban, M; Gasparatos, A. (2011) Climate change effects on mitigation measures: The case of extreme wind events and Philippines' biofuel plan. *Environmental Science & policy*, 14: 1079-1090.
- Tat, M.E.; Gerpen, H.V. (2000) The specific Gravity of biodiesel and its blends with diesel fuel. *JAOCS*, 77:115-119.
- Tapanes, O. N. C.; Aranda, G.D.A.; Carneiro de M.J.W.; Antunes, C.O.A. (2008) Transesterification of Jatropha curcas oil glycerides: Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction. *Fuel* 87: 2286-2295.
- Theodorou, D.; Zannikou, Y.; Anastopoulos, G.; Zannikos, F. (2011) Coverage interval estimation of the measurement of Gross Heat of Combustion of fuel by bomb calorimetry: Comparison of ISO GUM and adaptive Monte Carlo method. *Thermochimica Acta* 526: 122-129.

- Valdez-Vazquez, I.; Acevedo- Benitez, J.A.; Hernández- Santiago, C. (2010) Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable reviews*, 14: 2147-2153.
- Xu, Y.; Wang, Q.; Hu, X.;Li, C; Zhu, X. (2010) Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig. *Energy*, 35:283-287
- Zogg, A.; Stoessel, F.; Fischer, U.; Hungerbühler K. (2004) Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, 419: 1-17.

## **9. Anexo**

DMAM  
Dr. L. Reyes-Gema J.  
1H  
CDCl3  
Varian Unity Inova 300 MHz  
No: 395  
17-V-12  
IAM-AAH

7.264  
7.190  
7.185

5.357  
5.078  
5.073  
5.055  
5.050

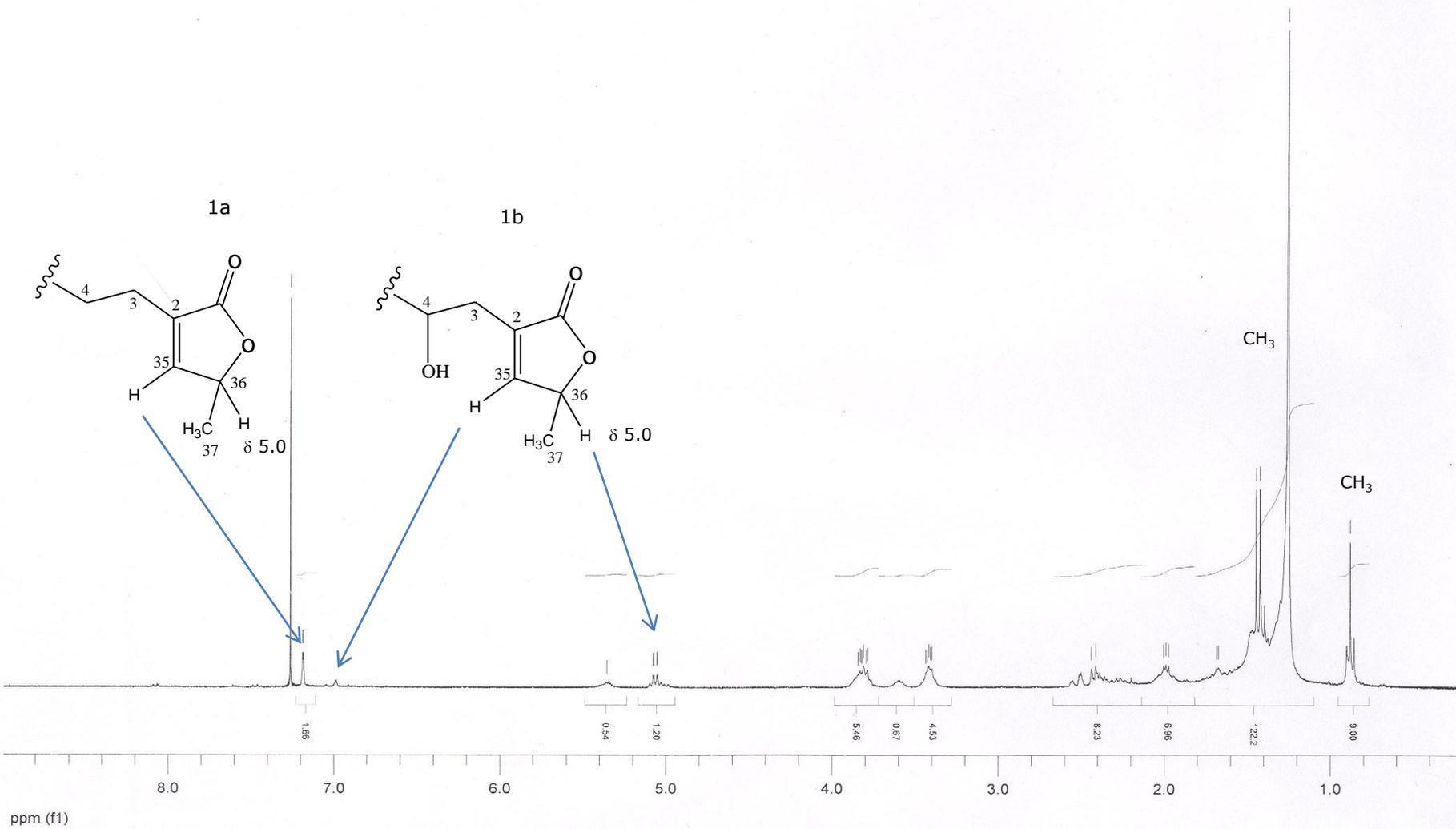
3.844  
3.831  
3.822  
3.820  
3.811  
3.795  
3.787  
3.436  
3.428  
3.417  
3.408  
3.404  
3.389

2.439  
2.412

2.003  
1.989  
1.975

1.665  
1.674  
1.447  
1.424  
1.255

0.880



**Figura 13.** Espectro de RNM-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del extracto de partición de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de semillas de guanábana