



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
DEPARTAMENTO DE NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE  
COMBUSTIBLES RENOVABLES OBTENIDOS A PARTIR DE  
MATERIAL LIPÍDICO DISPONIBLE EN MÉXICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
LICENCIADO EN TECNOLOGÍA

PRESENTA:  
MARTÍN PÉREZ BOTHO

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA



JURIQUILLA, QUERÉTARO

AGOSTO, 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**Síntesis y caracterización fisicoquímica de combustibles  
renovables obtenidos a partir de material lipídico disponible en  
México**

por

Martín Pérez Botho

Tesis presentada para obtener el grado de

Licenciado en Tecnología

en el

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Juriquilla, Querétaro. Agosto, 2016

*Para mí.*



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
 CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES, CUAUTITLÁN  
 LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA



Votos Aprobatorios

COMITÉ ACADÉMICO DE LA  
 LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA

Presente

En cumplimiento del Artículo 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis de título

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE COMBUSTIBLES RENOVABLES A PARTIR DE MATERIAL LIPÍDICO DISPONIBLE EN MÉXICO

que realizó el (la) pasante

MARTÍN NÚÑEZ BORTHO

con número de cuenta: 412058+12, bajo la opción de titulación por Tesis y Examen profesional en la Licenciatura en Tecnología.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	DRA. LUZ MARÍA LÓPEZ MARÍN	
VOCAL	DR. PEDRO SALAS CASTILLO	
SECRETARIO	DRA. MARIA LICERO GÓMEZ	
1er. SUPLENTE	DRA. BLANCA EDITH MILLÁN ORTIZ	
2º SUPLENTE	DR. RUFINO RIVERA MENDOZA	

Atentamente  
 "POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

UNAM, Campus Juriquilla, Oro, a 21 de mayo de 20 16

# Agradecimientos

Deseo expresar mi gratitud sincera a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de esta misma Universidad, representada por el Dr. Ramiro Pérez Campos; por proveerme de todas las facilidades que fueron necesarias para poder llevar a cabo este trabajo.

Agradezco ampliamente a la Licenciatura en Tecnología, a sus coordinadores, al Consejo Académico, personal docente y administrativo, por honrarme con su confianza para formar parte de su comunidad estudiantil, esperando haber cubierto sus expectativas con decoro, constancia y total apego a los valores que profesa nuestra Universidad.

Al Dr. Mario Enrique Rodríguez García, Investigador Titular C del Departamento de Nanotecnología, le agradezco el haber compartido conmigo sus conocimientos, por la sincera e invaluable orientación, el apoyo y la amistad que me extendió durante mi estancia en el Laboratorio de Radiometría.

Al Programa de Ayudantes de Investigador del Sistema Nacional de Investigadores en el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Programa Universitario de la Diversidad Cultural e Interculturalidad de la UNAM y al Programa de Nuevos Talentos del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro, cuyos fondos fortalecieron y estimularon el desarrollo de este proyecto y mi estancia misma en la UNAM.

Al Dr. Felipe Perdomo Hurtado por orientar y encaminarme en este arduo proceso que representa la labor científica, por los consejos que ayudaron a moldear en mí un espíritu crítico y de constancia. Sin él este trabajo jamás habría dado comienzo en primer lugar y no tendría la solidez que desarrolló durante estos últimos años.

A los investigadores y el personal del CFATA por su apoyo y los conocimientos que compartieron conmigo. A la Dra. Margarita Contreras, al Dr. Andrés Acosta, a Alonso, Vasco, Cristian, Daniel, César, Liliana y a todos aquellos con quienes trabajé en el Laboratorio de Radiometría. Agradezco de manera especial a mi familia por el apoyo que siempre me brindaron: a mis padres por las enseñanzas y la confianza que depositaron en mí siempre. A mis hermanos por su ayuda incondicional y por servirme de aliciente en mi camino por la vida.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Cambio climático . . . . .	1
1.2. Estado actual del suministro mundial de energía . . . . .	4
1.3. El papel de la energía en México . . . . .	7
1.3.1. La participación de las energías renovables . . . . .	11
1.4. Lípidos y biocombustibles . . . . .	14
1.5. Hipótesis . . . . .	17
1.6. Objetivos . . . . .	17
1.6.1. Objetivo General . . . . .	17
1.6.2. Objetivos Particulares . . . . .	17
<b>2. Marco teórico</b>	<b>19</b>
2.1. Madera y otros biocombustibles sólidos . . . . .	19
2.2. Biocombustibles líquidos . . . . .	21
2.3. Biocombustibles gaseosos . . . . .	22
2.4. Estado y perspectiva de los biocombustibles en México . . . . .	23
2.5. Análisis desde distintos enfoques . . . . .	25
<b>3. Materiales y Métodos</b>	<b>26</b>
3.1. Reactivos . . . . .	26
3.2. Recolección de muestras . . . . .	26
3.2.1. Recolección de muestras vegetales . . . . .	26
3.2.2. Recolección de muestras animales . . . . .	27

3.3.	Preparación de muestras . . . . .	27
3.3.1.	Preparación de muestras vegetales . . . . .	27
3.3.2.	Preparación de muestras animales . . . . .	27
3.4.	Aislamiento de lípidos . . . . .	28
3.4.1.	Muestras vegetales . . . . .	28
3.4.2.	Grasas animales . . . . .	30
3.5.	Métodos de caracterización . . . . .	32
3.5.1.	Índices . . . . .	32
3.5.2.	Propiedades reológicas . . . . .	33
3.5.3.	Espectroscopias de IR y Raman . . . . .	33
3.5.4.	Propiedades de flujo en frío: punto de niebla y solidificación . . . . .	34
3.5.5.	Perfil de ácidos grasos . . . . .	34
3.6.	Obtención de biocombustibles . . . . .	36
3.6.1.	Transesterificación . . . . .	36
3.6.2.	Pirólisis . . . . .	41
<b>4.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>43</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>58</b>

# Prólogo

Esta tesis es resultado del trabajo que realicé en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México. La curiosidad y el escepticismo me trajeron a Querétaro en diciembre de 2010. La tranquilidad que se respiraba en la ciudad en ese entonces me persuadieron a quedarme. No así los trabajos que nos sorprendieron y masacraron en el transcurso de la carrera. Siempre supe que iba a ser difícil el solo aprobar cada materia en el plan de estudios, pero eso no me detuvo para comenzar a participar en los proyectos de uno de los investigadores más constantes del centro. Jamás tuve claro cuál era la razón que me movía para trabajar tanto (o al menos es lo que varios solían reprocharme). Quizás solo estoy loco.

Conocí al Dr. Rodríguez en el primer curso de Estancias de Investigación. Siempre lo vi como un investigador singular; trabajando incluso en vacaciones, con ideas extravagantes e interminables y con un particular sentido del humor. Su grupo de investigación tiene una manera poco común para abordar su trabajo y fue un factor importante que me orilló a participar en este proyecto. El Dr. Perdomo se encontraba trabajando con su grupo en un proyecto para estudiar las propiedades del aceite de ricino y decidí adherirme.

Con el Dr. Perdomo comencé a trabajar en propiedades fisicoquímica del aceite de ricino y la producción de combustibles a través de transesterificación. Verificamos varios métodos para mejorar el proceso de producción de dicho energético e integramos otras fuentes de materia prima orgánica, tales como grasas animales u otras semillas oleaginosas. Nuestro siguiente paso fue utilizar otro método aún más prometedor para obtener no solo energéticos, sino compuestos de alto valor agregado, tentativamente útiles en la industria de la química fina: la pirólisis catalítica. Con él también exploré dicho proceso desde una perspectiva más teórica con la inclusión de simulación numérica. En la parte práctica comencé con los primeros intentos para aplicar este procedimiento a una mayor variedad de muestras, especialmente a aquellas procedentes de tejido animal y de una especie de oleaginosa poco estudiada del género *Jatropha*.

Ahora que estoy por terminar este trabajo puedo ver a lo que se refería el Dr. Mario cuando decía que era imposible convertirse en un experto, menos con las 7,680 horas que le dediqué a mi proyecto. Es cierto que aprendimos bastante a lo largo de todo este tiempo, pero no es suficiente si lo comparamos con la cantidad de incógnitas que surgieron en el camino. Aunque me he esforzado para proponer una respuesta esencialmente válida a cada interrogante, habrá que esperar a que alguien más los confirme o deseche; en este proceso interminable que significa la construcción de nuevos conocimientos.

# Síntesis y caracterización fisicoquímica de combustibles renovables obtenidos a partir de material lipídico disponible en México

por

Martín Pérez Botho

## Resumen

Actualmente se sabe que el uso indiscriminado de combustibles fósiles ha impactado negativamente el clima. Una importante consecuencia es el llamado efecto invernadero, que a su vez deriva de la liberación de productos gaseosos como el CO<sub>2</sub>, durante la combustión de fuentes de energía fósil. La comunidad científica ha manifestado que la anomalía en la temperatura global ha alcanzado los 0.87 °C, principalmente derivado del aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> atmosférico, mismo que actualmente ronda los 400 ppm. Una cifra muy alta, considerando que no se tiene registro en la historia reciente del planeta, de una concentración de este gas mayor a 300 ppm. Esta aseveración también se apoya en los datos de consumo de energía, que han registrado un crecimiento de casi el 100 % en cuarenta años, demanda cubierta principalmente por petróleo, carbón mineral y gas natural. El caso del mercado energético en México no es distinto. Los últimos datos revelan la tendencia al alza en el consumo de energía, impulsado por el crecimiento en los sectores de producción agrícola y por el sector residencial. Aun así, el sector del transporte constituye actualmente al mayor consumidor, con un 45.9 % del total de energía suministrada al mercado nacional. El grueso del consumo en este sector lo constituyen combustibles líquidos como el diésel y las gasolinas, por lo que la investigación en este rubro es de vital importancia para disminuir la contribución del sector, en la acumulación de gases de efecto invernadero. Por ello este trabajo se ha enfocado al estudio de biocombustibles líquidos, basados en materia prima de origen biológica, disponible en la región. Un biocombustible se puede presentar además en estado sólido, líquido o gaseoso, y se produce con biomasa. Estos contribuyen a la solución de problemas relacionados, no solo con la contaminación y el medio ambiente, sino también con la seguridad energética o el impulso al desarrollo socioeconómico en zonas rurales.

Se aislaron los lípidos de las especies vegetales *R. communis* y *J. dioica*, además del tejido animal de *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa*. Se encontró que los métodos de extracción por Soxhlet, proveen de mejores resultados en cuanto a rendimiento y propiedades fisicoquímicas de los extractos. Las muestras animales, además, presentaron el mayor contenido de lípidos, en comparación con las oleaginosas procesadas. La baja disponibilidad de materia prima de *J. dioica*, actualmente limita su aplicación a gran escala. Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas del biodiésel obtenido de *R. communis*, no cumple con los requerimientos establecidos por la ASTM. Aun así, este puede ser utilizado como un aditivo para mejorar las propiedades de flujo en frío de otros biodiésel, como los obtenidos a base de grasas animales. El mejor método de síntesis por transesterificación fue el convencional, ya que provee de mejores rendimientos. Por otra parte, se demostró que las propiedades catalíticas de NaHCO<sub>3</sub> son mejores, comparado con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bajo las condiciones y el procedimiento de pirólisis que se llevó a cabo en este trabajo. La muestra de *G. gallus* es un firme candidato para la síntesis de energéticos y otros químicos renovables ya que se obtuvo un rendimiento de conversión a biocrudo del 72.21 %wt.

# Capítulo 1

## Introducción

*Nuestro irreflexivo culto al progreso y a los avances mismos de nuestra lucha por dominar a la naturaleza se han convertido en una carrera suicida.*  
— OCTAVIO PAZ *Premio Nobel en Literatura* (1990)

Actualmente es casi imposible que las personas desconozcan los problemas ambientales y sus consecuencias sociales, al menos en un ámbito global. Gran cantidad de organizaciones civiles, periodistas y gobiernos ha desarrollado una postura frente a estos y se han dedicado a dar a conocer dichos problemas entre sus seguidores desde su propia perspectiva, siempre alineados a sus intereses por supuesto. Sin embargo, existen muchas preguntas que no se han preocupado por responder, por ejemplo, ¿cuáles son estos problemas exactamente y cómo fue que llegamos a este punto? Más aún, ¿cómo sabemos que esta problemática es real y no alguna aseveración al azar? Y si realmente existe ¿hay alguna posibilidad de que se pueda resolver a tiempo? Lo único seguro son los hechos que pueden ser corroborados hoy en día.

### 1.1. Cambio climático

Se ha demostrado que el aumento del nivel del mar alcanzó 17 *cm* en el siglo pasado. Sin embargo, la tasa de aumento de la última década es casi el doble que el que se registró en ese mismo periodo [Church y White, 2006]. Este efecto es atribuido principalmente a dos factores: la incorporación de agua proveniente del derretimiento de los casquetes polares y la expansión del agua al calentarse. Ambos relacionados con el calentamiento global. En la figura 1-1 se puede verificar el aumento de 72.5 *mm* en el nivel del mar, a una tasa promedio de 3.39 *mm* anuales

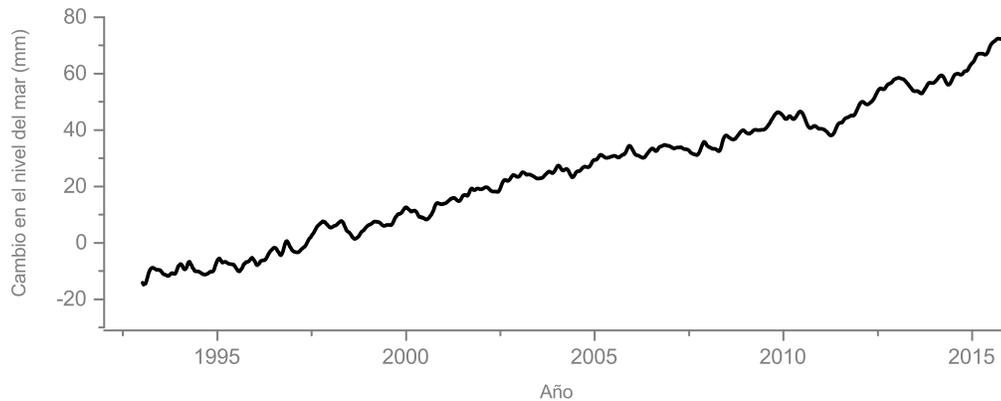


Figura 1-1: Variaciones en el nivel del mar basado en observaciones satelitales, con datos del *Goddard Space Flight Center* de la NASA [Beckley *et al.*, 2010].

medidos desde 1993 a la fecha [Beckley *et al.*, 2010]. Además, reconstrucciones de la temperatura en la superficie terrestre demuestran la existencia del fenómeno de calentamiento global ya desde el siglo XIX, mismo que se ha intensificado a partir de la década de 1970 [GISTEMP, 2016; Hansen *et al.*, 2010; Kennedy *et al.*, 2011]. En 2015 la anomalía en la temperatura global alcanzó  $0.87\text{ }^{\circ}\text{C}$  por encima del promedio registrado entre 1951 y 1980, de acuerdo con datos del *Goddard Institute for Space Studies*, GISS de la NASA [GISS, 2016].

Diversos climatólogos coinciden en que la principal causa del actual fenómeno de calentamiento global se debe al *Efecto Invernadero*, que a su vez deriva de la acumulación de diversos gases en la atmósfera (a los cuales también se les conoce como gases de efecto invernadero, GEI) y cuya mayoría son producto de actividades humanas [Oreskes, 2004]. Al calentamiento producto del *Efecto Invernadero*, se le ha atribuido un importante impacto en la dinámica del clima en el planeta y ser causa de distintos fenómenos meteorológicos que han tenido consecuencias nefastas en diversos puntos del planeta; esto a lo largo de las últimas décadas, según el reporte sobre gestión de riesgos de eventos extremos y desastres en favor de la adaptación al cambio climático, elaborado por el IPCC de la ONU. El *Efecto Invernadero* afecta la frecuencia, intensidad, extensión espacial, duración y sincronía de fenómenos meteorológicos y condiciones

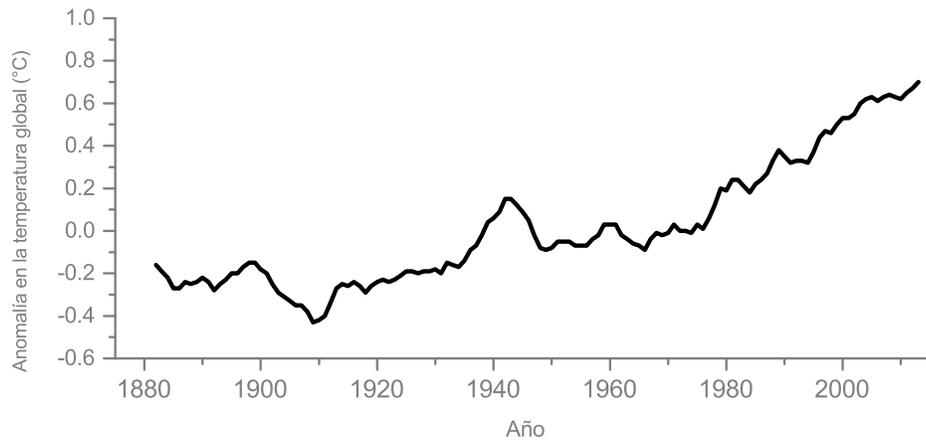


Figura 1-2: Promedio de cinco años de la anomalía en la temperatura superficial del planeta, relativo al registrado entre los años 1951 y 1980.

climáticas extremas. Se ha estimado que desde 1980 se generan pérdidas anuales por alrededor de 200 mil millones de dólares estadounidenses, dato que no toma en cuenta el impacto en la economía informal, además de los efectos económicos indirectos, que pueden llegar a ser importantes dependiendo del área o los sectores. Además, a esto se suman la destrucción de vestigios históricos y pérdida de servicios ecológicos, además de los diversos problemas sociales que derivan de estas afectaciones y por supuesto pérdidas humanas [IPCC, 2012].

Los GEI alteran el clima absorbiendo energía en capas inferiores de la atmósfera, para luego re-emitirlas hacia la superficie del planeta. Aunque el  $\text{CO}_2$  es el principal gas producto de las actividades del ser humano que ha contribuido en mayor medida al calentamiento, a través del Efecto Invernadero, algunos otros como el metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), sustancias que degradan el ozono (ODSs por sus siglas en inglés), hidrofluorocarbonos (HFCs), hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) y perfluorocarbonos (PFCs), también tienen efectos en el clima y presentan un tiempo de vida en la atmósfera, que puede ir de entre décadas hasta miles de años, después de haber sido emitidos [Montzka *et al.*, 2011; IPCC, 2012]. De acuerdo con datos de la NOAA y otras instituciones, se ha demostrado que la tendencia en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera va al alza, y que este rebasó los 400 *ppm* en el año 2015 (ver figura 1-3). Las concentraciones

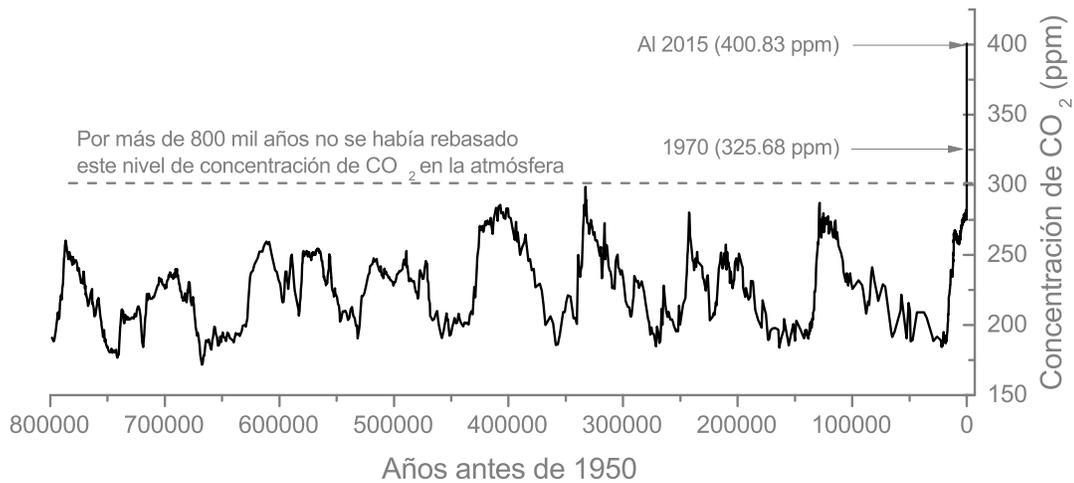


Figura 1-3: Registro de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. 1959-2015 con datos de la *Earth System Research Laboratory* de la NOAA [ESRL, 2016]; 0-22 mil años (Domo C) por Monnin *et al.* [2001] con medidas realizadas en la *University of Bern*; 22-393 mil años (Vostok) por Petit *et al.* [1999]; Pépin *et al.* [2001]; Raynaud *et al.* [2005] con medidas realizadas en la *Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement* en Grenoble, Francia; 393-416 mil años (Domo C) por Siegenthaler *et al.* [2005] con medidas realizadas en la *Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement* en Grenoble, Francia; 416-664 mil años (Domo C) por Siegenthaler *et al.* [2005] con medidas realizadas en la *University of Bern*; 664-800 mil años (Domo C) por Luthi *et al.* [2008] con medidas realizadas en la *University of Bern*.

atmosféricas de GEI tales como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O, han incrementado desde 1750 debido a la actividad humana. Actualmente exceden las concentraciones más altas registradas en núcleos de hielo, durante los últimos 800,000 años. La quema de combustibles fósiles y la producción de cemento, además de la deforestación y otras causantes del cambio en el uso de suelo, han dado como resultado la emisión de entre 470 y 640 mil millones de toneladas de carbono a la atmósfera, desde 1750 hasta 2011 [IPCC, 2013].

## 1.2. Estado actual del suministro mundial de energía

La quema de combustibles y la producción de cemento, representan cerca de dos terceras partes del total de carbono emitido a la atmósfera, desde los tiempos de la sociedad preindustrial

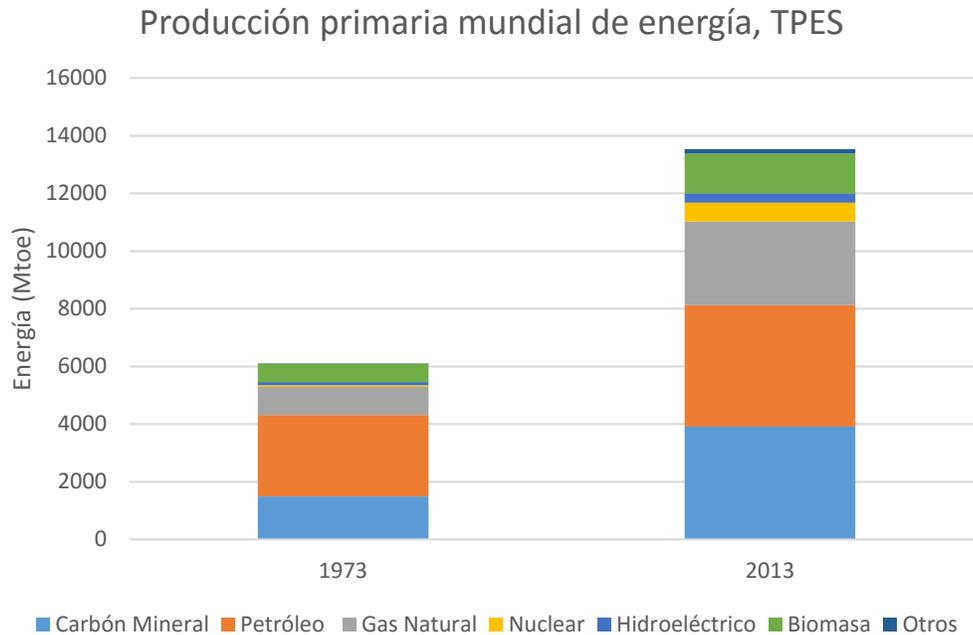


Figura 1-4: Producción primaria mundial de energía; observe que la producción de energía en 2013 es más del doble que en 1973 [IEA, 2015]. En **Otros** se incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc.

a la era moderna [IPCC, 2013]. Otro inconveniente importante que presentan los combustibles fósiles es su incapacidad para regenerarse. Es decir, la cantidad de recursos energéticos de esta naturaleza es finito: su extracción y procesamiento será cada vez más difícil, hasta que termine agotándose o deje de ser rentable. Y, sin embargo, las necesidades de energía que deben ser cubiertas crece diariamente. Por ejemplo, dada la alta tasa de consumo, en 2010 se estimó que la relación de reservas/producción para el petróleo es de 54.2 años [Valdez-Vazquez *et al.*, 2010].

Actualmente la producción y aprovechamiento de energía, constituye el más importante sector en el que se destinan la materia prima fósil. La IEA estimó que para 2013, la producción mundial de energía primaria (o TPES) totalizó 13,541 Mtoe, un 110% más que hace 40 años (1

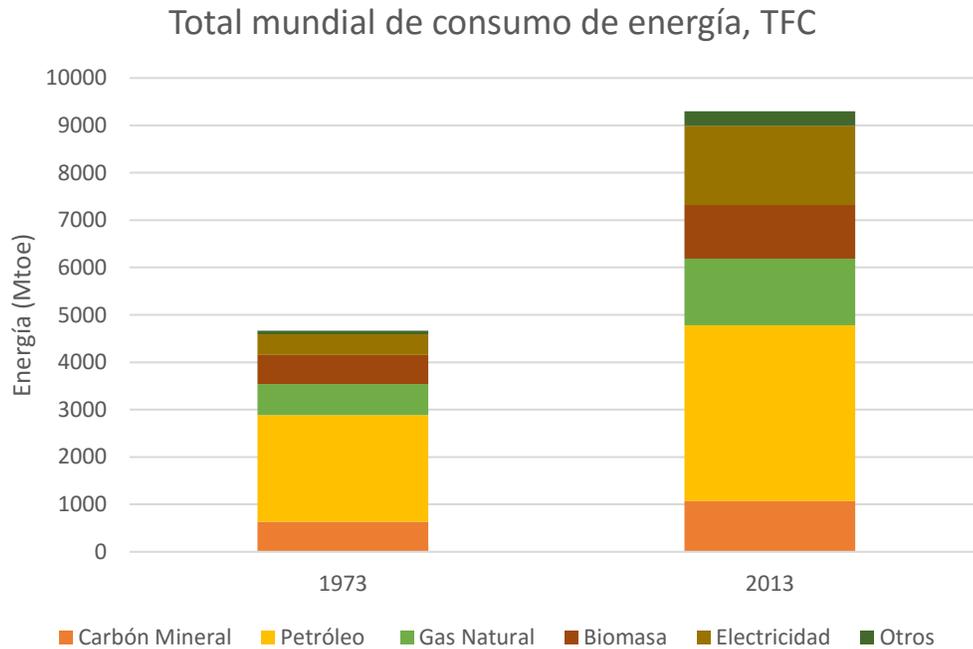


Figura 1-5: Consumo mundial por tipo de energético, de acuerdo con datos de IEA [2015]. En **Otros** se incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc.

$Mtoe = 11.63 \times 10^6 \text{ MW h} = 41.9 \text{ PJ} = 4.2 \times 10^7 \text{ GJ}$ ). De esta cantidad, el 13.8 % correspondió a fuentes de energía renovable, 4.8 % a energía nuclear y el resto a fuentes fósiles. 9,301 *Mtoe* totalizó el consumo de energía (TFC) en el mismo año, 99.3 % más que en 1973. De este total, el 66.5 % corresponde a combustibles fósiles, que incluyen 11.5 % de carbón mineral, 39.9 % de petróleo y 15.1 % de gas natural. El 18 % corresponde al total de energía eléctrica consumida y el restante 15.5 % a fuentes renovables. El 29.1 % de la energía consumida fue destinada a la industria y el 27.6 % al sector de transporte. El sector en el que fue destinada la mayor parte del carbón mineral, fue el industrial con un 78.9 % (843.44 *Mtoe*) del total consumido y para el petróleo fue el sector del transporte con un 63.8 % (2,370 *Mtoe*) [IEA, 2015].

Dados los problemas que ya se han expuesto, es imperativo que el ser humano encuentre

una fuente de energía sostenible, que le permita sobrevivir los próximos siglos, sin contribuir aún más al aumento en la concentración de GEI y sus fatídicas consecuencias. Una forma de contrarrestar los efectos negativos de la quema de combustibles fósiles, es sustituirlos con fuentes renovables y sostenibles de energía. Las energías renovables, son considerados por algunos autores, como recursos naturales que pueden ser explotados de manera sostenible, por un largo periodo de tiempo, a un costo razonable y con pocos o nulos efectos ambientales negativos [Charters, 2001; Dincer, 1999]. Se incluyen la biomasa, energía proveniente del movimiento de agua en el mar, las corrientes de aire, la radiación solar, la energía geotérmica y la energía hidroeléctrica [Fridleifsson, 2001]. La capacidad instalada para la generación de energía limpia en 2012, fue superior a los 1,470 *GW*. De esta cantidad, el 67% corresponde a energía hidroeléctrica. Los países con grandes capacidades de producción de este tipo de energía fueron China, Estados Unidos, Brasil, Canadá y Alemania. La capacidad de producción de energía hidroeléctrica y eólica en China es la más grande del mundo. En cambio Alemania ha desarrollado gran capacidad para producción de energía a partir de radiación solar, mientras que Estados Unidos para biomasa y energía geotérmica. Se espera que el aumento de las inversiones en el ramo, contribuyan al desarrollo del sector de energéticos renovables [Network, 2013].

### 1.3. El papel de la energía en México

México cubre un área total de 1,972,550 kilómetros cuadrados, incluyendo islas en el Océano Pacífico, el Golfo de México, Mar Caribe y el Golfo de California. Al norte colinda con los Estados Unidos con una longitud fronteriza de 3,326 *km*. Al sur tiene fronteras con Guatemala (871 *km*) y Belice (251 *km*). México tiene líneas costeras de 10,143 *km*, 7,338 *km* en el Océano Pacífico y Golfo de California y los 2,805 *km* restantes en el Golfo de México y Mar Caribe [INEGI, 2013]. En 2010 la población era de 112.3 millones de mexicanos, con una tasa de crecimiento anual de 0.9%. La energía es una de las actividades más importantes, que desarrolla el país. La comercialización de crudo representa el 8% de las exportaciones y la recaudación de impuestos relacionados con el petróleo representa el 37% del total [Alemán-Nava *et al.*, 2014].

En 2014 la producción de energía primaria totalizó 8,826.15 *PJ* (210.8 *Mtoe*), 2.15% menos al registrado en 2013. Las exportaciones de petróleo decrecieron 3.6% respecto a 2013 con un

	2013	2014	Variación 2014/2013 (%)	Estructura 2014 (%)
Carbón	299.88	303.37	1.16	3.44
Hidrocarburos	7,961.43	7,755.20	-2.59	87.87
<i>Petróleo crudo</i>	5,814.63	5,597.20	-3.74	63.42
<i>Condensados</i>	101.20	78.55	-22.38	0.89
<i>Gas natural</i>	2,045.61	2,079.45	1.65	23.56
Nucleoenergía	122.60	100.60	-17.95	1.14
Renovables	636.01	666.98	4.87	7.56
<i>Hidroenergía</i>	100.81	140.01	38.89	1.59
<i>Geoenergía</i>	131.32	129.88	-1.09	1.47
<i>Solar</i>	7.60	8.73	15.00	0.10
<i>Energía eólica</i>	15.06	23.13	53.57	0.26
<i>Biogas</i>	1.97	1.94	-1.57	0.02
<i>Biomasa</i>	379.26	363.28	-4.21	4.12
<i>Bagazo de caña</i>	123.83	109.16	-11.85	1.24
<i>Leña</i>	255.42	254.12	-0.51	2.88
<b>Total</b>	<b>9,019.91</b>	<b>8,826.15</b>	<b>-2.15</b>	<b>100</b>

Tabla 1-1: Producción de energía primaria en México (*PJ*) [SENER, 2014].

total de 2,646.05 *PJ*, mismo que representa el 47.3% de la producción nacional; el resto fue destinado a las refinerías. En el caso de importaciones de carbón mineral, este tuvo una disminución del 2.8% respecto al año anterior totalizando 210.83 *PJ*. La exportación de condensados petrolíferos, presentó la mayor caída para ubicarse en 1.12 *PJ* (87.43% menos que en 2013). El saldo neto de importaciones fue de 2,436.46 *PJ*, con una variación porcentual de -3.95% respecto al año anterior. Por otro lado, el consumo (en el que se incluyen la suma del consumo energético y no energético) presentó un incremento del 0.3% respecto a 2013, para totalizar 5,128.01 *PJ*. El consumo de derivados del petróleo para la producción de bienes, presentó un aumento del 21.68% para totalizar 232.22 *PJ* en consumo no energético. El consumo en el sector agropecuario presentó un aumento del 0.6% (159.48 *PJ*), 73.5% de la energía utilizada provino del diésel. En el sector comercial, residencial y público, se presentó un aumento del 1.5% en consumo, con 754.14 *PJ* y teniendo una contribución importante del gas licuado. El sector de transporte (que es el primer mayor consumidor de energéticos), totalizó 2,246.39 *PJ*, 0.7% menos que el año anterior, mismo que representa el 45.9% del consumo anual de energía. El autotransporte fue el mayor consumidor del sector, con un 64.76% en gasolinas y 24.14% en diésel del total destinado a transporte. En cambio, el sector industrial, que representó el segun-

do mayor consumidor de energía, alcanzó un 32.0 % del total de energía consumida, perdiendo un 1.4 % respecto al año anterior, para sumar 1,568.44 *PJ*. En este sector, el energético más consumido fue el gas seco con un 38.46 % [SENER, 2014].

Se observa claramente que los combustibles fósiles juegan un papel importante en la cobertura de las necesidades energéticas del país, pero también son responsables de gran parte de las emisiones de GEI. Datos de la OCDE muestran que la tasa de crecimiento promedio de emisiones de CO<sub>2</sub> en el país, es una de las más altas del mundo con 4.3 % anual [OCDE, 2013]. Durante 2013, se produjeron alrededor de 665 *Mt* de CO<sub>2</sub>*e*, de los cuales fueron absorbidos 173 *Mt* por las permanencias del sector USCUS (ver figura 1-6). El sector de petróleo y gas reportaron una participación del 12.1 %, por concepto de producción, transporte, distribución procesamiento y uso de hidrocarburos, además de fugas estimadas de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los procesos de producción, quema, venteo y distribución de hidrocarburos. Por su parte el sector eléctrico, reportó una contribución a las emisiones de GEI de un 19.0 %, por el uso de combustibles fósiles en las centrales eléctricas operadas por CFE, y los PIE que proveen a la red eléctrica pública. El sector residencial y comercial reporta una contribución del 3.9 %, debido a la producción de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por el consumo de gas natural, gas licuado de petróleo, queroseno, diésel y leña. El sector industrial tuvo una participación del 17.3 %, que estiman las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O por la quema de combustibles, y las de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs y SF<sub>6</sub> derivados de procesos industriales. El sector de fuentes móviles reportó una participación del 26 %, por concepto de emisiones generadas por la combustión interna de los automóviles con motor de ciclo Otto y diésel, así como por la combustión interna de los vehículos correspondientes a los sectores de aviación, ferroviario, marítimo, de la construcción y agrícola. El sector de residuos, reporta una participación del 4.6 % por emisiones provenientes de la disposición final de residuos sólidos, de la quema e incineración a cielo abierto de residuos peligrosos y del tratamiento biológico, además de las emisiones derivadas del tratamiento de aguas, generadas en los procesos productivos de las industrias, así como de aguas residuales no tratadas, provenientes de viviendas y servicios municipales. En el caso del sector agropecuario, este presentó una contribución del 12.0 % al total de emisiones derivadas de la fermentación entérica de ganado y manejo de estiércol, así como el manejo de suelos, cultivo de arroz y quema en campo, de residuos de cosechas, al igual que las emisiones derivadas de la quema de combustibles para el funcionamiento

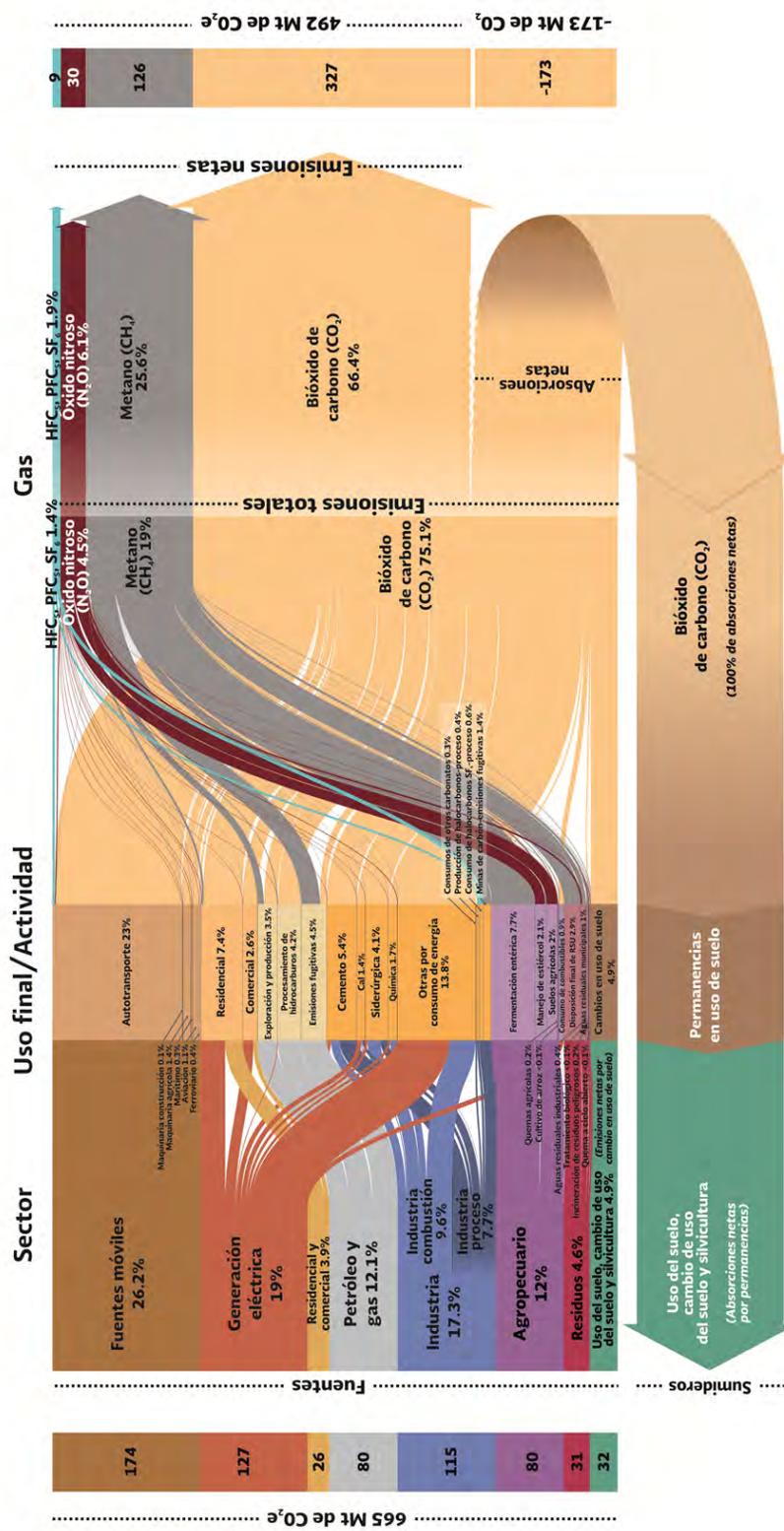


Figura 1-6: Participación de diversos sectores en las emisiones de GEI en México durante 2013 [INECC/Semarnat, 2015].

de sistemas de riego. Por último, el sector USCUS reportó emisiones de GEI que representaron el 4.9 % del total nacional, por concepto de cambios en uso de suelo y emisiones producidas en incendios forestales. Este sector absorbió el 26.0 % de las emisiones, convirtiéndose en el principal reservorio de captación de carbono en el país [INECC/Semarnat, 2015].

### 1.3.1. La participación de las energías renovables

La capacidad de generación de energía de fuentes renovables hasta 2012 era de 14,357 MW, de los cuales el 87.3 % era propiedad del sector público y 12.7 % del sector privado. El 80.8 % pertenecía a la generación de energía hidroeléctrica, 8.5 % a energía eólica, 6.7 % a energía geotérmica, 3.8 % a biomasa y solo el 0.2 % a energía solar. Los proyectos de energías renovables se presentan en el 90 % de las entidades federativas. 204 centrales de generación de energía se encuentran en proceso de construcción, y de completarse su instalación sumarán una capacidad de producción de 5506 MW. Tres cuartas partes de esta capacidad se estarán instalando en los estados de Oaxaca, Baja California, Veracruz y Nuevo León [Alemán-Nava *et al.*, 2014]

El sector de energía solar, está principalmente vinculado a la generación de energía eléctrica por módulos fotovoltaicos y a sistemas termo solares. El proyecto *171 CC Agua Prieta II*, ha comenzado sus operaciones en el estado de Sonora. Este es un desarrollo que cuenta con dos estaciones: uno de ciclo combinado con capacidad de 477 MW y otro solar con canales parabólicos con capacidad de 14 MW. Por otro lado, la española *Siliken* ha anunciado inversiones al proyecto de generación de energía fotovoltaica *La Manzana del Sol*, en el estado de Durango, con una capacidad instalada de 100 MW en la primera etapa y 400 MW para los siguientes 5 años [Alemán-Nava *et al.*, 2014]. La producción de este tipo de sistemas acumuló en 2014, 8.73 PJ de energía solar, de los cuales 0.05 fueron distribuidos a la red nacional eléctrica a través de centrales eléctricas públicas, 0.63 correspondieron a centrales de autogeneración, 7.65 fueron consumidos por el sector residencial, comercial y público, 0.41 fue usado en el sector industrial. El sector presentó un crecimiento del 15 % respecto al año anterior. [SENER, 2014].

En el sector de energía eólica, la mayoría de las instalaciones fueron construidas a través de licencias de autosuficiencia, pequeños productores y contratos de producción dependiente. Solo el 7 % de la producción está operado por la CFE. El principal sistema de generación se encuentra en el estado de Oaxaca, la cual se conecta a la red nacional de distribución y presenta

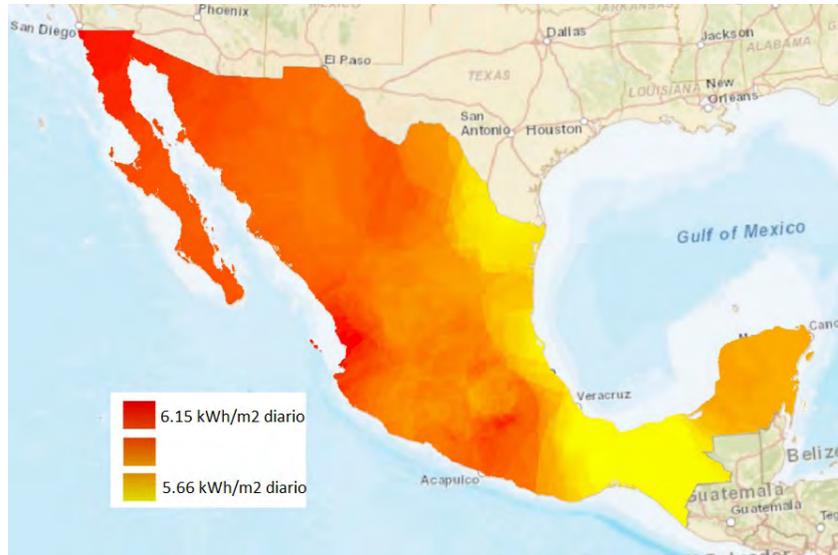


Figura 1-7: Atlas de la radiación solar en el territorio mexicano. Adaptado de Alemán-Nava *et al.* [2014].

una capacidad de generación de 84.6 MW [Alemán-Nava *et al.*, 2014]. En 2014 se generaron 23.13 PJ de energía eólica, presentando el mayor crecimiento con una variación porcentual positiva del 53.57% respecto a 2013. Un 0.77 fue consumido a través de centrales eléctricas públicas, 6.71 se destinaron a centrales eléctricas PIE y 15.66 a centrales de autogeneración [SENER, 2014].

La energía hidroeléctrica en México es administrada por ambos sectores, tanto público como privado. La producción hidroeléctrica total anual para 2014, contabilizó 140.01 PJ, de los cuales 137.32 se distribuyeron en centrales eléctricas públicas y 2.69 en centrales de autogeneración. El sector tuvo un crecimiento del 38.89% entre 2013 y 2014 [SENER, 2014].

Otro sector importante de generación de energías renovables es el geotérmico. Según datos de la *Global Energy Network*, México se encuentra clasificado en el cuarto lugar en capacidad de producción geotérmica instalada, solo después de Estados Unidos, Filipinas e Indonesia [Lenhardt y Götz, 2015]. Existen cuatro campos geotérmicos operando en México. Cerro Prieto en el estado de Baja California, en la región de intersección entre las fallas de Cerro Prieto e Imperial. Las Tres Vírgenes, relacionado con un complejo de volcanes en el municipio de Mulegé, en el estado de Baja California Sur. Los Azufres en el estado de Michoacán y los Humeros en Puebla, que se localizan dentro del eje neo volcánico mexicano [Lenhardt y Götz,

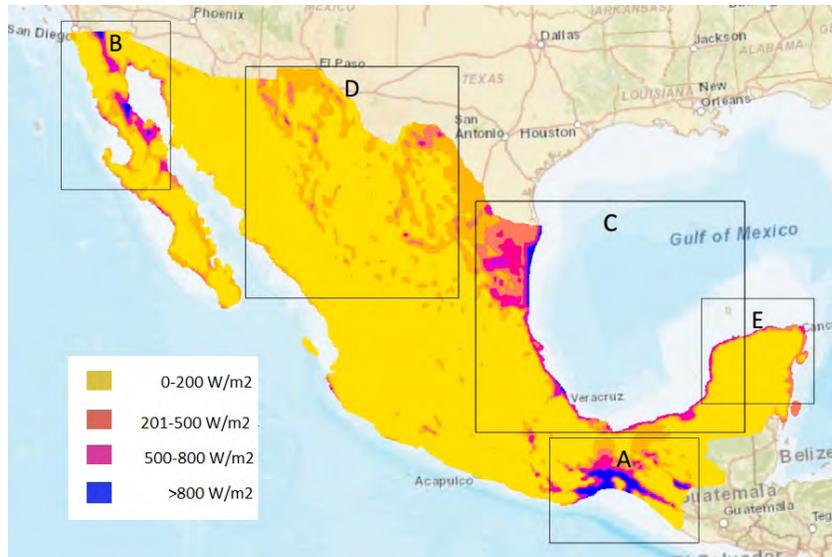


Figura 1-8: Atlas de vientos en el territorio mexicano. Las zonas en recuadros son potenciales para el desarrollo de proyectos de energía eólica. Adaptado de Alemán-Nava *et al.* [2014].

2015]. En el año 2014 se produjeron 129.88 *PJ*, que se distribuyeron a través de la red nacional eléctrica, puesto que este rubro solo es explotado por centrales termoeléctricas públicas. Este sector ha venido presentando una tendencia de generación a la baja y para ese año cayó un 1.09 % respecto a 2013 [SENER, 2014].

La capacidad de producción de energía instalada y operando, basada en biomasa, es de 548 *MW*. El total de 40 *MW* corresponden a la producción de biogás y el resto a bagazo de caña de azúcar [Alemán-Nava *et al.*, 2014]. En 2010 se estimó un potencial de producción de bioenergía de entre 2635 y 3771 *PJ* anuales en México [SENER, 2010], donde 77.9 % provendría de biomasa sólida tales como plantaciones de *Eucalyptus*, desechos agroindustriales y residuos de cultivo. Un 20.1 % provendría de bioenergéticos líquidos, tales como caña de azúcar, *Jatropha curcas* y aceite de palma, además del 2 % proveniente de biogás de residuos sólidos municipales y estiércol [REMBIO, 2011]. Los cálculos consideran tierras cultivables de manera sostenible y excluye a aquellas usadas para la agricultura, que forman parte de superficies forestales, junglas u otras zonas de importancia ecológica, áreas de conservación o superficies no cultivables, debido a sus condiciones geográficas.

En 2014 la producción de energía a partir de bagazo de caña sumó 109.16 *PJ*, de los cuales 69.95 fueron de centrales autogeneradoras, 37.71 fue usado en el sector industrial y el otro

0.30 en otros ramos económicos. En el Balance Nacional de Energía también se contempla la contribución de leña como parte de la energía basada en biomasa. Para el mismo año, este recurso representó una generación de 254.12 *PJ*, que se distribuyeron totalmente en el sector residencial, comercial y público. El total de energía producida por estos dos rubros sumaron cerca de 363.28 *PJ*, observando una caída en la producción del 4.21 % con respecto al año anterior [SENER, 2014].

## 1.4. Lípidos y biocombustibles

Los lípidos son biomoléculas que constituyen la principal forma en que la energía se almacena en la mayoría de los organismos, además de ser componentes primordiales de las membranas celulares [Lehninger *et al.*, 2005]. Desde la antigüedad se conocen procesos, mediante los cuales se pueden procesar distintos tejidos orgánicos, para aislar compuestos de interés e importancia comercial como es el caso de los aceites y grasas y que a su vez se componen de lípidos en forma de ácidos grasos libres, así como mono, di o triglicéridos [Alberts *et al.*, 1998].

Los aceites y grasas pueden tener aplicaciones en la producción de distintos energéticos, que por su naturaleza orgánica también suelen conocerse como bioenergéticos o biocombustibles. Un biocombustible es un compuesto líquido, gaseoso o sólido tales como el bioetanol, biometanol, aceites vegetales, biodiésel, biogás, gas sintético, biocrudo, biohidrógeno y otros. En el caso del bioetanol y biodiésel se producen de cultivos tradicionales, que también sirven de alimento, tales como maíz, caña de azúcar, y trigo, además de semillas con importante contenido de aceites (también llamadas oleaginosas) como palma, los cuales requieren de tierra fértil para poder crecer. El bioetanol es utilizado como aditivo en combustibles derivados del petróleo, sin embargo, el proceso de purificación es difícil y por ende costoso. El biodiésel es otra opción amigable con el medio ambiente, que podría ser utilizado por cualquier motor a diésel convencional [Demirbas, 2008].

Los cultivos predominantes de oleaginosas para fines energéticos en Europa, Estados Unidos y Canadá son la colza (*Brassica napus* L.), soya (*Glycine max* (L.) Merr.), y canola (una variedad de *B. napus* L. con bajo contenido de ácido erúico) respectivamente. También se puede hacer uso de distintas oleaginosas, que crecen en hábitats inviables, para la producción de alimentos.

*Jatropha dioica* (*J. dioica*) es una oleaginosa de la familia *Euphorbiaceae*, que se encuentra formando matorrales en las regiones semiáridas del centro-oeste de México [Yareni Perroni y Souza, 2014]. Algunos autores han publicado resultados que demuestran la acumulación de Zinc en plantas de esta especie, que crece en zonas mineras, presentando una concentración de 6,249 miligramos por kilo [González y González-Chávez, 2006]. Hasta ahora no existe en la literatura, información relacionada con los lípidos contenidos en las semillas de *J. dioica*, por lo que este trabajo es de gran importancia para generar conocimiento novedoso y lograr un aprovechamiento sostenible de este recurso. Ya que crece en zonas semiáridas, podría constituir una alternativa en la producción de materia prima, sin afectar la seguridad alimentaria y con un gasto mínimo de recursos hídricos. En cambio *Ricinus communis* L. (*R. communis*), es un cultivo oleaginoso que se utiliza para la producción de aceite de castor o de ricino. Dicho aceite posee propiedades especiales, como un importante contenido en ácido ricinoleico, que a su vez posee un grupo hidroxilo en el carbono 12. Este grupo funcional le provee al aceite de propiedades físico-químicas muy particulares tales como una alta estabilidad oxidativa, bajo punto de solidificación y alta viscosidad. Además, el grupo funcional hidroxilo en las moléculas que componen el aceite puede ser sustituido químicamente para dar lugar a moléculas más complejas, dando lugar incluso a reacciones de polimerización. Por esto, el aceite de ricino tiene aplicaciones en diversas industrias como la producción de lubricantes, sabores artificiales combustibles para aviación, aditivos a combustibles y biopolímeros [Ogunniyi, 2006]. Se sabe que, en regiones tropicales, el cultivo suele desarrollarse en forma perenne, mientras que en climas templados es normal que crezca como un cultivo anual [Severino *et al.*, 2012]. El biodiésel producido con esta materia prima promete un alto potencial para su uso como combustible debido a su alta estabilidad termo-oxidativa, punto de flash (202°C) y significantes propiedades de flujo en frío (-21°C) [Dasari *et al.*, 2016].

También se han intentado usar grasas animales y aceites refinadas, además del aceite de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.), para incrementar la producción de bioenergéticos y cubrir la demanda de estos combustibles en distintos países, tales como Estados Unidos, Europa, China, Malasia y Canadá [B. Evans, 2013]. Considerando la disponibilidad y el bajo costo de las grasas animales refinadas, en comparación con los aceites vegetales, representan una buena opción para la síntesis de biodiésel. El uso de estos representaría un impacto limitado a la en

la producción de alimentos. Presentan buenas propiedades como combustible: baja producción de compuestos  $\text{NO}_x$  y un alto número de cetano (un parámetro para verificar la calidad de un combustible diésel) [Adewale *et al.*, 2015]. Las especies animales que se pretenden estudiar en este trabajo son: res (*Bos primigenius* T., *B. primigenius*), aves de corral (*Gallus gallus* D., *G. gallus*) y ganado porcino (*Sus scrofa* D., *S. scrofa*); debido al volumen de producción que registran dichas especies en el país. En México se produjeron durante 2014, alrededor de 8,844,208 toneladas de ganado y aves en pie [SIAP/Sagarpa, 2016] (97.5 % de esta producción corresponde a estas tres especies). Basado en los datos de Mitchell *et al.* [1996, 1997] y Silva *et al.* [2016], el promedio de la composición de grasa en animales de granja es de aproximadamente 16 % en masa. Con esto se puede estimar que la producción de lípidos en 2014, provenientes de esta fuente, fue de 1,415,073.28 toneladas. Si se considera al promedio de rendimiento en la conversión para la obtención de biodiésel en 80 % [Adewale *et al.*, 2015], se podrían haber producido alrededor de 47 PJ de bioenergía con esta materia prima (considerando un valor calorífico del biodiésel de 41.32 MJ/kg, de acuerdo con Taravus *et al.* [2009]). Existe evidente potencial en la producción de energías limpias, derivadas de la actividad pecuaria y debe ser explotado. Ya diversas investigaciones se han hecho en la producción de biocombustibles usando sebo de ganado, grasas blancas proveniente del refinado de grasa de cerdo y grasas amarillas del procesado de aves de corral, tales como pollo, pavo y otros [Adewale *et al.*, 2015], pero es necesario desarrollar prácticas y procedimientos alineadas con las necesidades y posibilidades del país.

Aunque la necesidad de diversificar las fuentes de energía en México queda patente por la alta dependencia en combustibles fósiles, el uso de biomasa en el campo de la energía, puede justificarse por la alta producción de materia prima en el país. Su naturaleza renovable y las condiciones predominantes que favorecen la producción de materia orgánica, sin afectar la seguridad alimentaria, son otros motivos que impulsan el desarrollo de tecnología para el aprovechamiento de biomasa. Es necesario formular el mejor procedimiento, para aprovechar de manera eficiente la energía disponible en estos. De aquí deriva la importancia de este trabajo, ya que se tratarán diversos métodos para la transformación de materia orgánica, en líquidos de alta densidad energética y con las propiedades óptimas, tomando en consideración la amplia variedad de fuentes de materia prima disponibles en el país.

## 1.5. Hipótesis

Las especies vegetales *R. communis* y *J. dioica*, y aquellos que provienen de las especies animales *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa* pueden ser encontradas a lo largo de todo el territorio de nuestro país. Los lípidos que se obtienen de ellas tienen un gran potencial como materia prima para la obtención de combustibles (biocombustibles), lo cual se debe al hecho de que los triglicéridos contenidos en este tipo de materia prima pueden ser convertidos químicamente en combustible para vehículos con motores de combustión interna. Aunque en un principio se comenzaron a utilizar aceites vegetales para este fin, últimamente también se ha recurrido a material lipídico de origen animal. Hasta ahora no existe un trabajo que presente un resultado concluyente sobre los efectos que tiene el origen de la materia prima (ya sea que provenga de una especie animal o vegetal) en los procesos de síntesis y en las propiedades fisicoquímicas de los productos. La hipótesis de este trabajo es que los aceites vegetales son mejores fuentes de materia prima para la obtención de biocombustibles, debido a que estos poseen moléculas de ácidos grasos con una menor cantidad de carbonos y alta cantidad de insaturaciones, lo que resultaría en un combustible con mejores propiedades de flujo en frío en comparación con combustibles de origen animal.

## 1.6. Objetivos

### 1.6.1. Objetivo General

Estudiar el proceso de conversión y las propiedades fisicoquímicas de los combustibles obtenidos a partir de las especies vegetales *R. communis* y *J. dioica*, y aquellos que provienen de las especies animales *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa*.

### 1.6.2. Objetivos Particulares

1. Recolectar muestras y aislar los lípidos en las especies vegetales *R. communis* y *J. dioica*, así como de las especies animales *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa*.
2. Procesar el material lipídico a través de reacciones de transesterificación y pirólisis, obteniendo y refinando los distintos tipos de productos combustibles.

3. Medir las propiedades fisicoquímicas de los combustibles obtenidos en para cada materia prima.
4. Comparar los resultados con los requerimientos de la ASTM, verificando si el combustible de origen vegetal se acerca más a los parámetros de calidad de dicha norma.

## Capítulo 2

# Marco teórico

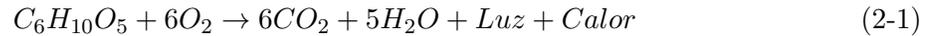
*Children are not afraid to pose basic questions  
that may embarrass us, as adults, to ask.*  
— ROGER PENROSE *The Emperor's New Mind* (1989)

El término biocombustible, hace referencia a aquellos productos y subproductos de la biomasa, que se pueden obtener de ciertos organismos para su combustión con fines energéticos. Al igual que los combustibles de origen fósil, estos pueden presentarse en forma sólida, líquida o gaseosa. Una forma de biocombustible que ha sido ampliamente utilizada desde la prehistoria es la madera: se usa para producir luz y calor, para cocinar, incluso en la elaboración de objetos de barro. Hasta antes del siglo XIX la madera era el combustible por excelencia para cocinar y como calefacción, y los aceites vegetales eran usado para iluminación [Guo *et al.*, 2015].

### 2.1. Madera y otros biocombustibles sólidos

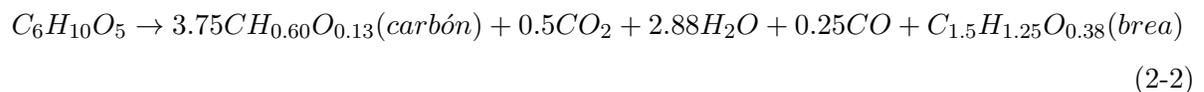
A temperaturas que se encuentran de entre 220 y 300°C e incluso a mayores, los restos de plantas se queman en presencia de aire, lo que a su vez produce flama. Esto conlleva a la liberación de energía, en forma de luz y calor. La combustión comienza con la pirólisis exotérmica a 260°C del material orgánico, generando restos sólidos y humos. A continuación, los restos sólidos se queman hasta formar cenizas, y el humo produce la flama [Guo *et al.*, 2015]. La oxidación de compuestos que contienen carbono a altas temperaturas, puede ser descrito de

manera simple con la siguiente fórmula:



La quema de este tipo de biocombustibles en los equipos convencionales generalmente es incompleta, dando origen a la producción de gases como vapor de agua, compuestos orgánicos volátiles, además de partículas de carbón que son peligrosos para el ser humano. También suelen producirse, en menor cantidad, compuestos como monóxido de carbono, metano, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre [CalEPA, 2009]. Aunque este tipo de fuentes de energía han sido utilizados desde la prehistoria, aún ahora un 40 % de la población mundial utiliza leña o madera para cubrir sus necesidades energéticas, especialmente en países en vías de desarrollo de Asia y la África Sub-Sahariana. Durante los últimos trece años, el consumo de este tipo de fuentes de energía ha aumentado un 3% para acumular un total de 1730 millones de metros cúbicos, que actualmente se consumen para fines energéticos [Schueftan y González, 2013].

Para mayor facilidad de manejo, algunas veces la madera y otros tipos de biomasa, se procesa para obtener astillas, *pellets* o carbón vegetal. Las astillas generalmente provienen de aserraderos o se obtienen al triturar ramas y restos de madera. Este producto se ha venido usando en trabajos de jardinería o producción de pulpa de papel, pero últimamente también ha tenido aplicaciones como fuente de energía, en sistemas de biocalfacción y generación de electricidad. Presenta la ventaja de poder aplicarse en pequeña escala, pero su uso en zonas rurales no es extendido debido a su costo. Los *pellets* de madera son otro subproducto procesado, obtenido de la biomasa pulverizada que luego se comprime. Por ser más costosa que la madera en astillas su uso se limita a la calefacción residencial en países desarrollados. El aumento en la producción de este subproducto ha puesto en peligro a bosques y humedales de los países en que se fabrican. Por último, el carbón vegetal, producido ya desde la antigüedad con el fin de poder trabajar con metales, se obtiene de la pirólisis de material maderable, en hornos a 400°C y en ausencia de aire. El proceso dura hasta no observar la emisión de sustancias volátiles. La reacción de pirólisis se observa en la siguiente ecuación [Haberl *et al.*, 2013]:



El total mundial de carbón producido en 2012 fue de 51 millones de toneladas, que incrementó un 5 % respecto a los datos de 2008. Cerca de 31 millones de toneladas fueron producidos en países del continente africano. Se espera que la producción permanezca dentro del rango de los 50 millones de toneladas, en los próximos años [Schueftan y González, 2013].

## 2.2. Biocombustibles líquidos

Actualmente la biomasa es la única fuente renovable, que se puede utilizar para producir combustibles líquidos. Uno de ellos es el etanol, el cual se produce mediante la fermentación de azúcares derivados de la biomasa de plantas. Este puede ser utilizado como un sustituto de la gasolina, para hacer funcionar máquinas y motores que actualmente trabajan con combustibles derivados del petróleo. Se presume que la tecnología de fermentación se conoce desde el 4000 A.C., fecha en la que los seres humanos comenzaron a consumir alcohol derivado de uvas, cereales, miel y otros. Se sabe que el etanol fue usado como un combustible para motores, incluso antes de la producción a escala comercial de las gasolinas. Actualmente el bioetanol se produce de distintos cultivos como la caña de azúcar, sorgo, maíz, papa, trigo, cebada entre otros. La producción global de bioetanol a escala comercial, era de 15.1 mil millones de litros en 1990, para el año 2000 había incrementado relativamente poco para ubicarse en 17 mil millones de litros. Ya para 2010 se registró un dramático incremento en la producción, hasta alcanzar los 88 mil millones de litros. Para 2013 se produjeron 88.5 mil millones de litros, mismos que se distribuyeron de la siguiente manera: 56.8 % se produjeron en Estados Unidos, 26.7 % en Brasil, 5.9 % en Europa, 3.0 en China y 2.1 % en Canadá [Guo *et al.*, 2015].

El biodiésel es otro combustible renovable que se puede obtener de grasas animales, aceites vegetales, lípidos de algas o desperdicios de grasa, mediante una reacción conocida como transesterificación. Durante la última década, se ha realizado un avance significativo con miras a determinar el proceso óptimo para la producción de biodiésel. Características como el desempeño de estos combustibles a bajas temperaturas y la estabilidad oxidativa, son las más críticas que deben de observarse en la selección de la materia prima, para la producción de biodiésel [Hoekman *et al.*, 2012]. Actualmente los cinco mayores productores de biodiésel son la Unión Europea, Brasil, Argentina, Estado Unidos y China, mismos que producen este combustible del

aceite de soya, canola, girasol, ricino, grasas animales, aceites usados y otros [Atadashi *et al.*, 2011].

Otro proceso para la obtención de combustibles líquidos es la pirólisis de biomasa, mediante el cual se puede obtener biocrudo: el condensado de los vapores producidos durante la reacción. Aunque el biocrudo difiere significativamente en las propiedades físicas, químicas y de energía respecto de los destilados del petróleo, existen varias plantas piloto, distribuidas alrededor del mundo, en el que el biocrudo obtenido se utiliza como combustibles para calefacción y como una fuente de materia prima en las industrias. Su producción a escala comercial y su utilización como un sustituto de combustibles de petróleo, aún enfrentan grandes retos tecnológicos [Guo *et al.*, 2015].

### 2.3. Biocombustibles gaseosos

Clasificados en esta sección de biocombustibles, tenemos primeramente al biogás, que se constituye de un 95 % de metano y 5 % de etano, propano, butano, nitrógeno molecular y dióxido de carbono. Se obtiene de la digestión anaeróbica de biomasa, tales como desechos de cocina, estiércol, aguas residuales y lodos, excluyendo material maderable, puesto que la mayoría de los microorganismos anaerobios no tienen la capacidad de digerir lignina [Weiland, 2009]. Se estima que en 2012 se produjeron de entre 47 y 95 millones de  $MW h$  de electricidad a partir de biogás. En China se producen cerca de 6 mil millones de  $Nm^3$  de biometano anualmente, lo que convierte a este país en el primer productor a nivel mundial. Sin embargo, esta tecnología aún se encuentra en fase temprana de desarrollo y no juega un papel importante en el sector de la bioenergía. Se estima que podrían producirse hasta 1 billón de  $Nm^3$  de biogás, considerando que la producción anual de subproductos agropecuarios y desechos domésticos fueran procesados mediante digestión anaeróbica [Guo *et al.*, 2015].

El gas sintético constituye otra alternativa energética. Este contiene de entre un 30 y 60 % de gases como CO, 25-30 % de H<sub>2</sub>, 5-15 % de CO<sub>2</sub>, 0-5 % de CH<sub>4</sub>, y porciones menores de vapor de agua, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, entre otros. Estos provienen de la gasificación y pirólisis de materia vegetal [NETL, 2016]. Actualmente la tecnología de gasificación de biomasa se encuentra en etapa temprana de pruebas, puesto que, para su procesado, la materia prima debe cumplir

los exigentes requerimientos en contenido de humedad, de cenizas, homogeneidad, contenido energético y otros. Es por esto que se requiere de mayor trabajo de investigación, con el fin de hacer económicamente viable la producción de gas sintético. En 2010 funcionaban 144 plantas de gasificación a nivel mundial, con una capacidad total de 71,205 *MW* térmicos, de los cuales solo el 0.5 % partía de la biomasa como materia prima [NETL, 2016].

## 2.4. Estado y perspectiva de los biocombustibles en México

El consumo actual de bioenergía en México, se limita a pocas fuentes. Se pueden contar entre ellas al biogás y a biocombustibles sólidos tales como el bagazo de caña o la leña, como ya se ha mencionado en el primer capítulo de este escrito. Queda patente la necesidad de aumentar la participación de biocombustibles líquidos, que ayuden a cubrir las necesidades de energía en otros sectores donde las fuentes actualmente consumidas no pueden. Se sabe que México, y en el caso específico de algunas regiones, se cuentan con un potencial bioenergético significativo, aun tomando en cuenta cuestiones de sostenibilidad. Se ha llegado a calcular un potencial de producción de bioenergía de 2,228 *PJ* anuales en promedio. Esto representaría el 43.5 % del total de la energía consumida en el país durante 2014 [SENER, 2014]. Así también, se espera que el consumo final de energía en México, aumente en las próximas décadas, conforme aumenten las necesidades de energía de la creciente población en el país. Se espera que el potencial bioenergético cubra el 39 y 31 % de la demanda de energía, que podría registrarse en los años 2020 y 2030 respectivamente. Y es probable que en años más adelante la bioenergía juegue un papel importante, pero con una tendencia a la baja, conforme la creciente demanda de energía favorezca a otras fuentes con la capacidad para cubrirla [Rios y Kaltschmitt, 2013].

Además de la naturaleza no renovable de las fuentes de energía fósil, la mitigación de emisiones de GEI motivada por los problemas ambientales que causan éstas, son la principal causa del creciente desarrollo de nuevas tecnologías para aprovechar fuentes de energía renovable y sostenible. García *et al.* [2015] ha estudiado distintas fuentes de energía, basadas en biomasa, con capacidad para mitigar estas emisiones. Se encontró que alrededor del 60 % del potencial mitigativo, deriva de la producción de etanol de caña y de la electricidad producida por madera y sus derivados. Estos, además, tienen el mayor potencial para la sustitución de combustibles

fósiles. Se estima que las emisiones derivadas de la producción de etanol de la caña, puede llegar hasta los  $70 \text{ gCO}_2\text{e}/\text{MJ}$ , tomando en cuenta las emisiones por el cambio en el uso de suelo de bosques y pastizales, para el cultivo de materia prima. En el caso del biodiésel se esperan emisiones de hasta  $39 \text{ gCO}_2\text{e}/\text{MJ}$ . Comparado con los combustibles fósiles, la capacidad mitigativa del etanol de sorgo, puede variar de entre 9 y 29% y de entre 30 y 80% para el caso del biodiésel de *J. curcas* (sin tomar en cuenta emisiones por uso de suelo y cambio de uso de suelo). No así para la madera y sus derivados, provenientes de bosques nativos, los cuales requieren de menor uso de combustibles fósiles, que incluyen el requerimiento de pesticidas, fertilizantes o diésel utilizado en actividades de labranza. Lo cierto es que se requieren de más investigación para medir las emisiones de GEI que se originan de la producción, transformación y transporte de biomasa.

La Ley General de Cambio Climático, con vigencia en México desde el 10 de octubre de 2012, es la principal base legal alineada con las acciones que se ha planteado la comunidad internacional en materia de combate a las emisiones de GEI y sus efectos en el clima. Se espera que la bioenergía juegue un papel determinante, para la puesta en práctica de dicha ley. Además, se han identificado varios puntos claves que contribuirán a esta importante tarea:

- Definición de las vías para la producción y valorización de sólidos orgánicos, biocombustibles líquidos y biogás.
- Introducción de metodologías y criterios de sostenibilidad en las cadenas de producción de bioenergía.
- Predicción de los escenarios a mediano y largo plazo de la demanda de biocombustibles contra los requerimientos de agua y campos cultivables.

Los avances en la investigación sobre bioenergía en México, ha sido y será decisiva en este proceso para lograr reducir la dependencia en los combustibles fósiles, que ha tenido el país durante las últimas décadas [Alemán-Nava *et al.*, 2015].

## 2.5. Análisis desde distintos enfoques

Ya que el tema central de este trabajo, es la producción de biocombustibles líquidos, a partir de materia prima relativamente novedosa en nuestro país, es importante contrastarlo desde distintos enfoques. Es cierto que los esfuerzos actuales de la investigación, se han enfocado en la bioenergía a causa de un alto potencial que tiene este en nuestra región. Aun así, el caso de la producción de biocombustibles líquidos se ha rezagado en este sentido, y actualmente no tiene una presencia importante el mercado energético interno. Esto preocupa, puesto que actualmente sus contrapartes fósiles (ya sea diésel o gasolina), permanecen como las fuentes de energía por excelencia, por su versatilidad y alto contenido energético. La tecnología enfocada al aprovechamiento de combustibles líquidos, que ha sido perfeccionada durante años, podría dejar de ser vigente conforme ocurra la transición hacia fuentes de energía amigables con el medio ambiente, si no se le da continuidad a este importante recurso tecnológico. Aunado a esto, la bioenergía constituye usualmente un recurso local, lo que le plantea un papel novedoso con el empoderamiento de los productores y la descentralización de las fuentes de energía, apoyando el desarrollo y la productividad desde una nueva perspectiva. Sin duda, el avance tecnológico de este sector, debe ser impulsado desde el estado con políticas públicas que ayuden a mitigar el rezago de las fuentes de energía renovable, para mejorar la contribución de los mismos dentro del mercado energético y con ello mitigar las emisiones de GEI, que actualmente tiene efectos adversos en el clima, y que a su vez ha impactado negativamente al ser humano y a su entorno. La tendencia al alza de los requerimientos de energía sugiere que, aunque las fuentes de energía basadas en biomasa tengan distintas bondades, terminará siendo sustituido, en un futuro lejano, por mejores métodos de conversión y aprovechamiento de energía.

## Capítulo 3

# Materiales y Métodos

*Los científicos pueden plantear los problemas que afectarán al medio ambiente con base en la evidencia disponible, pero su solución no es responsabilidad de los científicos, es de toda la sociedad*  
— DR. MARIO MOLINA, *Premio Nobel de Química (1995)*

### 3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron provistos por J.T. Baker, de pureza estándar (ACS) para uso en laboratorio, a menos que se indique lo contrario. Las muestras fueron procesadas bajo estrictas condiciones de higiene, para garantizar la pureza de los productos.

### 3.2. Recolección de muestras

#### 3.2.1. Recolección de muestras vegetales

Desde el inicio de la historia de los biocombustibles, los aceites vegetales han constituido una parte muy importante de la misma. Con el auge en la producción a nivel industrial, los aceites vegetales han conformado la principal fuente de materia prima. Sin embargo, el proceso de obtención de estos aceites puede involucrar campos dedicados a la obtención de alimentos, lo cual incrementa su costo y constituye una amenaza para la seguridad alimentaria [Ballesteros *et al.*, 2011]. Por esto ha incrementado el interés para estudiar distintas plantas oleaginosas, en busca de alternativas que no requieran de campos fértiles y puedan sobrevivir en ambientes

extremos, usando la menor cantidad de recursos hídricos y de suelo fértil.

En lo que concierne a este trabajo, las muestras de *R. communis* fueron obtenidas en distintas regiones del estado de Querétaro. Las semillas fueron clasificadas en 7 variedades (*VQ*) y analizadas por separado [Perdomo *et al.*, 2013]. Las muestras de semillas de *J. dioica* fueron obtenidos en el estado de Hidalgo, en el lugar con coordenadas: latitud 20° 30' N, longitud 99° 10' W. Ambas muestras de las distintas especies, fueron recolectadas en su medio natural.

### **3.2.2. Recolección de muestras animales**

Las muestras de *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa* fueron obtenidos de desechos cárnicos, provenientes de establecimientos dentro de la ciudad de Querétaro.

## **3.3. Preparación de muestras**

### **3.3.1. Preparación de muestras vegetales**

La preparación de las muestras vegetales que se requirieron en este trabajo, se puede resumir en varios pasos:

- Preparación de muestras para Soxhlet:
  1. Secado en invernadero por 7 días.
  2. Obtención del endospermo.
  3. Disecado en horno a 110 °C por 2 horas.
  4. Trituración con mortero.
- Preparación de muestras para extracción por prensado.
  1. Secado en invernadero por 7 días.

### **3.3.2. Preparación de muestras animales**

En el caso de las muestras provenientes de tejido animal, el proceso para su purificación y refinado aparecen a continuación:

- Preparación de muestras para Soxhlet:
  1. Molido de tejido.
  2. Liofilizado.
- Preparación de muestras para microondas.
  1. En el método no se requiere preparación de la muestra de tejido.

### 3.4. Aislamiento de lípidos

Los lípidos se encuentran en los tejidos de distintos organismos, cumpliendo determinadas funciones. Para poder usar estas moléculas en aplicaciones energéticas, se requiere que estén purificadas. Esto garantiza las condiciones necesarias para que los procesos de conversión, produzcan las especies químicas deseadas. En el caso de oleaginosas, se han estudiado ampliamente los métodos de extracción por Soxhlet y prensado [Perdomo *et al.*, 2013]. En la purificación de lípidos procedentes de desperdicios de grasas animales, se suelen utilizar procesos como el liofilizado [Hassen-Trabelsi *et al.*, 2014].

#### 3.4.1. Muestras vegetales

##### Extracción por Soxhlet

En su implementación más común, la muestra es colocada en un dedal de celulosa, que se llena gradualmente conforme el solvente usado para la extracción, se evapora al calentarse en el matraz de destilación, y luego se condensa. Cuando el líquido alcanza el nivel de desbordamiento, un sifón aspira los compuestos disueltos, junto con el solvente que llenan el dedal, para devolverlos al matraz. Esta operación se repite hasta que los compuestos de interés, son extraídos por completo de la muestra. La extracción Soxhlet convencional presenta varias ventajas: la muestra se encuentra constantemente en contacto con una porción pura del solvente, lo cual asegura que el analito se disuelva en ella con facilidad. Una vez realizada la extracción, no se requiere filtrar el extracto. Por último, para aumentar la cantidad de muestra a procesar se puede realizar el procedimiento en varios equipos de extracción funcionando paralelamente [Luque-deCastro y Priego-Capote, 2010].

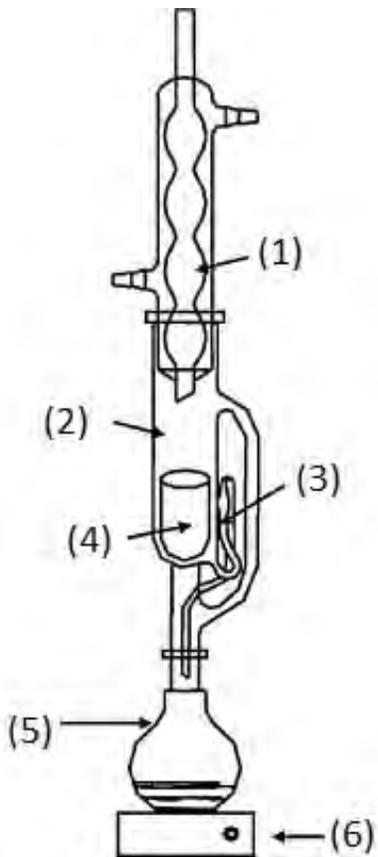


Figura 3-1: Extractor convencional de Soxhlet: (1) condensador, (2) extractor, (3) sifón, (4) muestra, (5) matraz de destilación, (6) fuente de calor. Modificado de Luque-deCastro y Priego-Capote [2010].

Para las muestras de semillas oleaginosas, se procede utilizando n-hexano como solvente, en concordancia con los trabajos de otros autores [Kyari, 2008; Perdomo *et al.*, 2013]. En este caso se utiliza solo el endospermo de las semillas oleaginosas previamente trituradas y disecadas a 90 °C por 90 minutos. 60 gramos del endospermo es colocado en un cartucho de celulosa, que luego es depositado dentro del sifón del equipo de Soxhlet. 250 mililitros del solvente es colocado en el matraz redondo y se procede a llevarlo al punto de ebullición (68 °C aproximadamente). Se deja recircular agua por el condensador, y el equipo permanece en estas condiciones por 7 horas. Durante este tiempo el solvente será evaporado y condensado alternadamente, para caer sobre el endospermo triturado y disolver los compuestos no polares presentes, constituidos en su mayoría por lípidos. Cada vez que el sifón se llena, por acción de la gravedad, fluye por los conductos para mezclarse con el resto del solvente en el matraz. Al finalizar el tiempo de extracción, el solvente es recuperado por destilación y la mezcla de lípidos es centrifugada, para eliminar cualquier traza de sólidos de ser el caso.

### **Prensado**

El proceso de extracción de aceite por prensado es aplicado principalmente a semillas oleaginosas, aunque puede ser usado en la extracción de casi cualquier fuente de aceite. Dichas semillas pueden ser producidas por distintas plantas, tales como aquellas de la especie *R. communis*. Para la obtención del aceite de sus semillas (mismo que se conoce también como aceite de castor o aceite de ricino) se utiliza un sistema mecánico de extracción por extrusión, en el que 200 gramos de semilla es comprimido usando una prensa hidráulica marca Mikel's, modelo PBH 15 por 2 minutos a 490 *kPa*, para luego aumentar la presión a 784 *kPa* por otros 2 minutos. El proceso se realiza a una temperatura de 60 °C, con el fin de aumentar la fluidez del aceite y facilitar la extracción. El aceite es recolectado y centrifugado por 15 minutos a 2500 *rpm* [Perdomo *et al.*, 2013]. Este método no fue aplicado a la especie *J. dioica* debido a falta de muestra, además de que la morfología de sus semillas no favorece la extracción.

### **3.4.2. Grasas animales**

En el caso de especies animales, el proceso de almacenamiento de energía se hace casi exclusivamente por medio de acilglicéridos, los cuales son resultado del empaquetamiento de

ácidos grasos con moléculas de glicerol en una reacción de esterificación [Lehninger *et al.*, 2005]. Dichos compuestos son acumulados en adipocitos: células especializadas en el almacenamiento de lípidos. Estas células pueden encontrarse bajo el epitelio formando el tejido adiposo. Este tejido es, en mayor medida, la fuente de lípidos que fue utilizado en el desarrollo experimental, para la síntesis de biocombustibles. Los lípidos presentes en este tejido, fueron aislados de acuerdo con los métodos que se explican en los siguientes párrafos.

### **Microondas**

Este método de aislamiento de lípidos consiste en hacer incidir radiación de alta frecuencia, para elevar la temperatura de la muestra con un alto contenido de humedad. Las moléculas deben presentar un momento dipolar para que, por efecto de la radiación, incremente la temperatura de la muestra hasta el punto de romper el tejido que contiene la grasa. El proceso se llevó a cabo en un equipo de microondas marca *PANASONIC* con 1524 *Watts* de potencia a 120 *Volts*. La muestra usada fue tejido adiposo de las distintas especies de estudio, sin secar ni moler. Un total de 60 gramos de muestra se depositaron en un recipiente y se le hicieron incidir radiación de microondas por 5 minutos. Una vez terminado, la muestra fue decantada y los residuos sólidos descartados. La muestra se enfrió hasta su punto de niebla, para luego ser tratada con éter de petróleo con el fin de eliminar trazas de agua. La muestra se decantó y la fase acuosa se descartó. El solvente fue recuperado por medio de destilación.

### **Extracción por Soxhlet**

En este caso se procedió utilizando el tejido preparado (triturado y liofilizado). Un total de 60 gramos del tejido se colocaron en un cartucho de celulosa, que luego se depositó dentro del sifón del equipo de Soxhlet. Aproximadamente 250 mililitros de éter de petróleo fueron colocados en el matraz redondo y se procedió a llevarlo al punto de ebullición (40 °C aproximadamente). Se recirculó agua por el condensador y el equipo permaneció en estas condiciones por 7 horas. Al finalizar el tiempo de extracción, el solvente se recuperó por destilación, y la mezcla de lípidos fue centrifugada para eliminar cualquier traza de sólidos presentes.

## 3.5. Métodos de caracterización

Las propiedades fisicoquímicas de las muestras de lípidos y los biocombustibles obtenidos de ellos, fueron medidas usando distintas reacciones y pruebas físicas.

### 3.5.1. Índices

Los índices muestran propiedades intrínsecas en las muestras de lípidos, tales como una medición de la cantidad de ácidos grasos libres [Perdomo *et al.*, 2013] o una estimación del peso molecular de la muestra [Toscano *et al.*, 2012].

#### Índice de acidez

Se pesó 1 gramo de la sustancia problema en una balanza analítica. La muestra se diluyó en 10 mL de etanol a 55 °C. Se agregaron 2 gotas de fenolftaleína y con ayuda de una bureta, se agregó la solución de KOH 0.1 M manteniendo agitación constante y vigilando que la temperatura permaneciese estable a 55 °C, hasta que la solución adquiriera un color rosado uniforme. La prueba se realizó por triplicado. Se anotaron el volumen de solución titulante y la masa exacta de muestra de la sustancia problema. El índice de acidez se calculó con la fórmula 3-1, conociendo el volumen de la solución de KOH y la masa de la muestra de aceite, considerando la concentración molar de la solución valoradora.

$$I.A. = \frac{V \times M \times 56.1}{g} \quad (3-1)$$

De la misma manera se pudo obtener el porcentaje de ácidos grasos (Ecuación 3-2).

$$\%AGL = \frac{V \times M \times 28.2}{10 \times g} \quad (3-2)$$

Donde *I.A.* es el índice de acidez, *V* es el volumen consumido de solución de KOH para neutralizar la muestra, *M* es la concentración molar de dicha solución y *g* es la masa de la muestra. *AGL* es el porcentaje de ácidos grasos libres referenciado al ácido oleico.

### Índice de saponificación

Para medir el índice de saponificación se utilizó 1 gramo de muestra, que se mezcló con 10 mL de etanol y 25 mL de KOH 0.5 N y se dejó en reacción por 40 minutos a 80 °C bajo agitación constante. Después se tituló con una solución de HCl 0.5 N. El índice se calculó usando la Ecuación refec3

$$I.S. = W_{KOH} \times N_{KOH} \times V \quad (3-3)$$

Donde *I.S.* es el índice de saponificación,  $W_{KOH}$  es el peso molecular del KOH,  $N_{KOH}$  es la concentración normal de la solución titulante, y *V* es la diferencia entre el volumen de solución de HCl consumido por un blanco menos el del experimento con la muestra.

### 3.5.2. Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas de las muestras, están directamente relacionadas con la factibilidad de los biocombustibles, que se puedan producir a partir de ellas, para ser utilizadas a bajas temperaturas. En este trabajo las viscosidades fueron medidas con un reómetro marca Anton Paar MCR102, usando el sistema de cilindros concéntricos a 20 °C. La densidad fue medida con un picnómetro a condiciones normales de temperatura y presión. Las medidas fueron realizadas por triplicado. Las muestras de grasas animales no fueron medidas debido a su estado de agregación en las condiciones en que se realiza la medición.

### 3.5.3. Espectroscopias de IR y Raman

Las espectroscopias ayudan a conocer los diferentes grupos y especies químicas presentes en una muestra. Es ampliamente utilizada en la química orgánica, especialmente en farmacéutica y la industria del petróleo. Los espectros de IR fueron obtenidos con un equipo de IR marca Bruker Vector 33, con espectrómetro de IR mediano y cercano con transformada de Fourier (FT-IR). Las muestras en IR fueron analizadas en modo ATR y por transmitancia. Para obtener los espectros de Raman se usó un espectrofotómetro de Raman dispersivo Senterra marca Bruker, equipado con microscopio y un láser de 785 nm.

#### 3.5.4. Propiedades de flujo en frío: punto de niebla y solidificación

El punto de niebla constituye la temperatura en el que se comienzan a formar las primeras partículas de cera, en cambio el punto de solidificación o punto de cera es cuando se solidifica totalmente un biocombustible. Estos tienen gran importancia, puesto que permite elucidar el comportamiento de combustibles líquidos a bajas temperaturas. Ambos parámetros fueron medidos con el prototipo desarrollado por nuestro grupo de investigación. 1 mililitro de muestra es enfriado usando un sistema controlado de celdas *Peltier* y ventiladores. El haz del láser infrarrojo traspasa la muestra para incidir sobre un sensor, que mide la intensidad de la señal recibida. Dicha señal pasa luego por un *Lock-in* que modula al láser, lo que tiene como fin el evitar ruido en la medición, además de otras cuestiones técnicas. El sistema funciona bajo el principio de la transmisión de luz: la muestra en estado líquido puede ser traspasado por la radiación. Sin embargo, esta propiedad está relacionada con la temperatura de la muestra. Conforme el líquido se solidifica, la muestra transmite menor cantidad de radiación lumínica al sensor. Las variaciones de intensidad registradas son recabadas por el ordenador, y se usan para conocer las temperaturas de transición características de cada muestra [Jaramillo-Ochoa *et al.*, 2015]. Cabe resaltar que las muestras de aceite y biodiésel proveniente de la especie *R. communis*, no pudo ser medida con esta técnica debido a las limitaciones del equipo para alcanzar las temperaturas de *PN* y *PC*.

#### 3.5.5. Perfil de ácidos grasos

Las muestras de lípidos fueron obtenidas de la extracción por Soxhlet. Se pesaron 500 mg de muestra en un matraz redondo, se añadieron 8 mL de hidróxido de sodio 0.5 N en metanol. Se unió el matraz a un condensador y se esperó hasta que la muestra alcanzara el punto de ebullición. Una vez alcanzada la ebullición, se dejó en reflujo por 15 min. Posteriormente se agregaron 9 mL de BF<sub>3</sub> (20% en metanol) a través del condensador y se continuó la ebullición por dos minutos. Se agregaron 2 mL de hexano y dejó en ebullición por 1 min. Transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento y se esperó 2 min a que enfriara la muestra, posteriormente se añadieron 15 mL de una solución saturada de cloruro de sodio, se tapó el matraz y se agitó por 15 s. Se continuó añadiendo solución saturada de cloruro de sodio hasta que la muestra alcanzara el cuello del matraz. Se transfirió 1 mL de la fase orgánica a un vial para su posterior

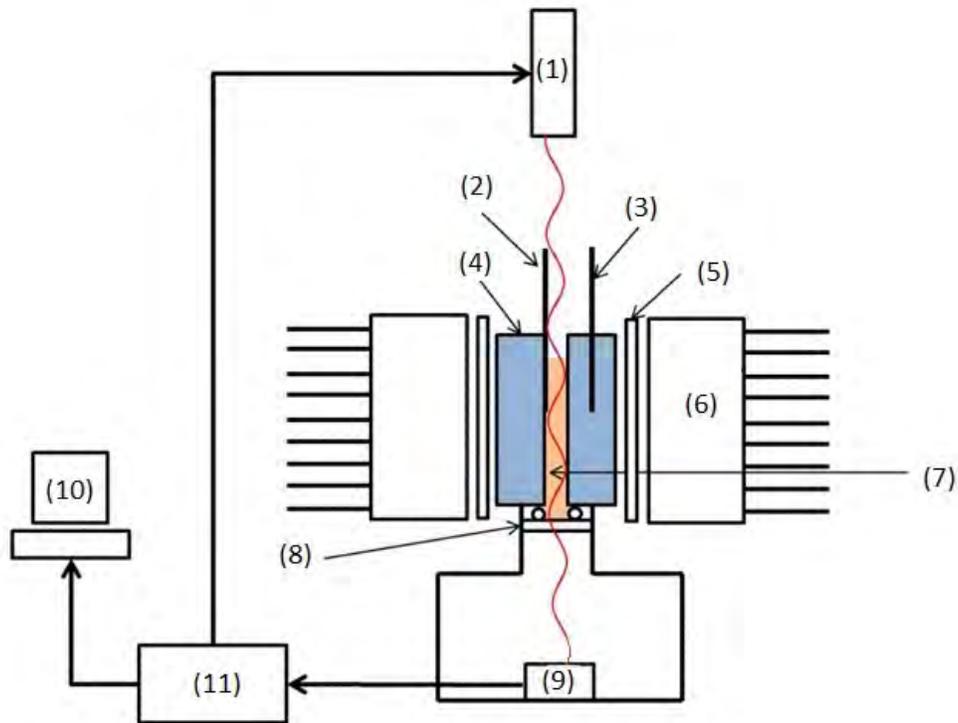


Figura 3-2: Sistema implementado para la medición de punto de niebla y punto de solidificación. (1) Láser modulado. (2) Termopar para medir la temperatura real de la muestra. (3) Termopar de retroalimentación al sistema de control de temperatura. (4) Estructura que contiene a la muestra. (5) Celdas peltier para enfriamiento. (6) Ventilador con dissipador de calor. (7) Espacio que ocupa la muestra. (8) Superficie transparente a la longitud de onda del láser. (9) Sensor de estado sólido. (10) Ordenador implementado para el procesado de los datos. (11) *Lock-in* que modula al láser. Modificado de Jaramillo-Ochoa *et al.* [2015].

análisis por cromatografía de gases.

El análisis se realizó con un cromatógrafo de gases 7890A (*Agilent Technologies, Inc., Wilmington*), acoplado a un detector de espectrometría de masas cuadrupolar modelo 5975C (*Agilent Technologies, Inc., California, USA*). La separación cromatográfica se llevó a cabo con una columna capilar DB-5 (60 m x 0.25 mm de diámetro, 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor de fase, *Agilent Technologies Inc., California, USA*); con helio (pureza 99.999 %) como gas acarreador a un flujo constante de 1 mL/min. El programa de temperatura del horno fue: 80 °C, 5 °C /min hasta 230 °C (5 min), 30°C/min hasta 290 °C (8 min). El espectrómetro de masas, fue operado en el modo de impacto electrónico (70 eV). El rango de masa utilizado fue 30 a 800 uma, con un factor de ganancia de 1, las temperaturas de línea de transferencia, fuente de ionización y cuadrupolo fueron de 230, 230 y 150 °C respectivamente. El puerto de inyección se operó en el modo *Split* (500) a 250 °C durante 1 min. La identificación de los compuestos volátiles se realizó a partir de su espectro de masas, tomando como identificación positiva un 80 % de parecido al localizado en la base de datos NIST/EPA/NIH *Mass Spectra Library*, versión 1.7, USA.

## 3.6. Obtención de biocombustibles

Se utilizaron diversos métodos para la conversión de la materia orgánica en diversos compuestos, que tienen potencial para aplicaciones en energía, tales como diversas reacciones de transesterificación y pirólisis.

### 3.6.1. Transesterificación

El biodiésel es un energético alternativo al diésel que se produce con material renovable de origen local como aceites, grasas animales, aceite usado y otros. Este no contiene petróleo, pero sí puede ser mezclado con diésel convencional y ser usado en motores de ignición por compresión tipo diésel con pocas o nulas modificaciones. Es un combustible simple de usar, biodegradable, no tóxico y esencialmente libre de compuestos de azufre y aromáticos. Está compuesto por ésteres de ácidos grasos provenientes de lípidos presentes en aceites vegetales o grasas animales. La ASTM *International* ha elaborado una norma (ASTM D6751) que los

productores deben cumplir para garantizar la calidad del biodiésel [NBB y USA, 2015]. El biodiésel puede ser producido mediante una reacción de alcoholisis de lípidos. Comúnmente se usa la *transesterificación*, aunque el proceso de conversión puede tener distintas variantes [Demirbas, 2008].

Los catalizadores homogéneos son aquellos que se disuelven en el medio en el que tiene lugar la reacción y son los más usados para la producción de biodiésel por ser más fáciles de manejar y requerir poco tiempo para completar la reacción. Catalizadores ácidos y alcalinos como  $H_2SO_4$ , NaOH, KOH se incluyen en esta categoría [Baskar y Aiswarya, 2016]. El mecanismo de reacción de este tipo de catalizadores es basado en el ataque de especies nucleófilas que se lleva a cabo en el grupo carbonilo [Endalew *et al.*, 2011]. El principal inconveniente que presentan este tipo de catalizadores es la gran cantidad de agua que se requiere durante el proceso de producción, ya que es utilizado para realizar varios ciclos de lavado y purificación del producto y remover las trazas de cationes metálicos (K/Na) provenientes del catalizador y la glicerina (un subproducto de la reacción) con el fin de cumplir con los estándares de calidad [Semwal *et al.*, 2011].

Los catalizadores alcalinos como hidróxidos metálicos han resultado ser 4000 veces más rápidos que las especies ácidas. Es por esto que tienen mayor presencia en la producción de biodiésel a escala comercial. Por ejemplo, en una reacción con NaOH y KOH a  $65^\circ C$  con una relación de 6:1 de metanol y aceite usando el 1 % de catalizador resultó en un rendimiento del 85.9 % y 91.67 % respectivamente. Alcoxidos de metales alcalinos han demostrado ser catalizadores muy activos con rendimientos mayores al 98 % en cortos lapsos de tiempo. Una limitante es que el uso de estos catalizadores debe llevarse a cabo en medios con baja concentración de ácidos grasos libres para evitar su saponificación, lo cual tiene un impacto negativo en el rendimiento [Endalew *et al.*, 2011]. Debido a los altos rendimientos y a la baja concentración de ácidos grasos libres en las muestras que se estudian en este trabajo, la producción de biodiésel se ha realizado utilizando catalizadores alcalinos.

### **Método convencional (Batch)**

Se usó un matraz de tres bocas con capacidad 500 mL equipado con un condensador para reflujo, agitación magnética, una termocupla tipo K para el control de la temperatura y un baño térmico. Las condiciones de operación fueron: relación de reactivos ( $\eta$ ) = 1:8.24 (aceite:



alcohol), porcentaje en peso de catalizador, KOH, (%wt) = 1.45 %, temperatura ( $T$ ) = 35.5°C y un tiempo de reacción ( $\tau$ ) = 45 min. Transcurrido el tiempo de la reacción la mezcla obtenida es llevada a un embudo de separación. El aceite obtenido de las semillas de la variedad VQ-1 de *R. communis* por prensado, fue convertido a biodiésel por este método. Además, se realizó la transesterificación, de las grasas de las especies de *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa* obtenidas mediante el método de extracción por microondas, con las condiciones:  $\eta = 1:7$ , %wt de catalizador = 1 %,  $T = 55$  °C y  $\tau = 45$  min.

### Catálisis heterogénea

Por otra parte, los catalizadores heterogéneos participan en la reacción estando en fase sólida, lo que conlleva a distintas ventajas inherentes a este hecho: la posibilidad de regenerar y reutilizar los catalizadores, así como la separación y purificación del producto mediante lavados simples, decantación o filtrado que a su vez produce aguas residuales menos peligrosas. Este tipo de catalizadores se pueden clasificar en ácidos (por ejemplo,  $WO_x/Al_2O_3$ (WAL),  $WO_x/SiO_2/ZnO$  y  $WO_x/SnO_2$ ) y alcalinos (como MgO, CaO, SrO, BaO); su uso depende de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción [Baskar y Aiswarya, 2016]. La principal desventaja que presentan es la tendencia a formar tres fases con los lípidos y el alcohol, lo que limita la transferencia de masa y por ende disminuye la velocidad de reacción. Para compensar estas desventajas se requiere de co-solventes como n-hexano o etanol que aumenta la miscibilidad entre las fases, además de catalizadores de alta porosidad y mucha área superficial que favorece la interacción entre los reactivos [Endalew *et al.*, 2011].

El fosfato de calcio es el principal componente de los huesos y puede ser fácilmente transformado a hidroxiapatita (*HAp*), el cual tiene una alta actividad catalítica, buena estabilidad química y térmica además de que, al utilizarse en fase sólida, presenta los beneficios de un catalizador heterogéneo, en el proceso de transesterificación para la producción de biodiésel. El método para la obtención de *HAp* de muestras de hueso consiste en un proceso de triturado y pulverizado, cocción para eliminar trazas de compuestos orgánicos como grasas y tejido seguido de la calcinación a una temperatura de entre 200 y 1000°C. Se ha demostrado que el contenido de calcio fósforo y oxígeno incrementan proporcionalmente a la temperatura alcanzando un máximo en los 800°C. Esto sugiere que la actividad del catalizador incrementa debido a

la formación de *HAp*. El mecanismo de reacción del proceso de transesterificación con *HAp* es similar al observado en la catálisis alcalina. En este caso comienza con la disociación de  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$  y la molécula de alcohol para dar lugar al alcóxido. Este se forma de la interacción entre el alcohol y el ion hidróxido. Una vez disponible el alcóxido continúan los pasos 2, 3 y 4 que se explican en la figura 3-3. Se ha demostrado que la *HAp* tiene propiedades de catálisis similares con CaO que se emplea normalmente como catalizador heterogéneo sintético [Obadiah *et al.*, 2012]. El catalizador derivado de hueso muestra una alta actividad catalítica y propiedades amigables con el medio ambiente; estas son las principales razones que soportan su uso en los procesos de transesterificación que se pretenden llevar a cabo en este trabajo.

En este trabajo se realizó la transesterificación del aceite obtenido de *J. dioica* mediante Soxhlet, se realizó como sigue: se realizó a una  $T$  de  $65^\circ\text{C}$ , con reflujo y agitación magnética por  $\tau = 270$  minutos en presencia de *HAp* como catalizador. Se usó %wt de catalizador = 20% y  $\eta = 18:1$  [Obadiah *et al.*, 2012]. Finalizada la reacción, la mezcla fue centrifugada a 2500 rpm por 45 minutos para separar los productos y recuperar el catalizador.

### **Método convencional asistido con ultrasonido**

Existen otras variantes del método convencional de conversión a biodiésel. Se ha reportado que el ultrasonido provee de energía mecánica con aplicaciones en sistemas químicos: dicha energía es útil para mezclar reactivos e iniciar reacciones. En el caso específico de la transesterificación, es capaz de dar origen a la cavitación de micro burbujas que se encuentran cerca del límite entre las fases del aceite y alcohol. Esto da origen a una mezcla intensiva entre dichas fases e incrementa la temperatura en zonas localizadas en las que ocurre la cavitación dando origen a la formación de micro jets. A causa de estos fenómenos, el uso de agitación y el calentamiento del sistema se hace innecesario al implementar ultrasonido, lo cual tienen claramente un impacto positivo ya que se requiere de menos energía para llevar a cabo la reacción [Aranziola *et al.*, 2014]. En este trabajo se realizó la transesterificación de los lípidos de *J. dioica*, utilizando *HAp* como catalizador y con las condiciones de reacción:  $\eta = 1:18$ , %wt catalizador = 20%,  $T = 55^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60 \text{ min}$ , frecuencia ( $f$ ) = 26 kHz y potencia media suministrada ( $P$ ) = 11 W. Esto con base en el trabajo de Obadiah *et al.* [2012].

### 3.6.2. Pirólisis

Otra forma de obtener biocombustible es mediante pirólisis (del griego *piro*, fuego y *lisis*, rotura), por medio del cual los lípidos se pueden transformar a biocrudo [Hassen-Trabelsi *et al.*, 2014]. Como es bien sabido, los aceites vegetales no pueden ser utilizados directamente en motores convencionales sin hacer modificaciones mayores, debido principalmente a la alta viscosidad que presentan. Es por esto que han surgido distintos métodos para disminuir la viscosidad de esta materia prima haciéndola útil como un energético. Entre dichos métodos se encuentran la transesterificación (que ya fue revisado), micro emulsión, dilución, pirólisis y otros. En caso de la pirólisis se hace uso de la energía térmica para romper los enlaces que mantienen unidas a las moléculas con el fin de obtener compuestos con bajo peso molecular. Los productos de esta reacción presentan propiedades químicas similares a los compuestos derivados del petróleo, mismos que pueden ser utilizados como combustibles alternativos. A través de este proceso se pueden convertir los lípidos a compuestos dentro del rango de destilación de las gasolinas o incluso gases con alto valor energético como el hidrógeno. Algunos inconvenientes que pueden presentar los productos son la baja estabilidad térmica y alta corrosividad. Para algunas aplicaciones también se requieren procesos de hidrogenación y *cracking* catalítico para disminuir el contenido de oxígeno y otras modificaciones [Demirbas, 2008].

Se realizó la pirólisis de 100 gramos de aceite de *R. communis* de la variedad VQ-1, a una temperatura de 430 °C, con un tiempo de residencia de 60 *min*, y un porcentaje en peso de catalizador ( $\text{NaCO}_3$ ) del 8.67% con base en la revisión de Maher y Bressler [2007]. El montaje experimental se observa en la figura 3-4. A continuación, se realizó la separación de los compuestos químicos obtenidos por medio de una destilación fraccionada.

En este trabajo se realizó la pirólisis de las grasas animales *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa*. Se utilizó una temperatura de pirólisis de 480 °C; realizándose dos experimentos por tipo de grasa animal, con tiempos de residencia de 20 y 45 minutos respectivamente. La cantidad de catalizador ( $\text{NaHCO}_3$ ) fue de 5% en masa, el cual fue disuelto en 6 gramos de grasa. El montaje experimental que se utilizó para la prueba se muestra en la figura 3-5. El experimento se llevó a cabo en una atmósfera no inerte, en presencia de oxígeno.

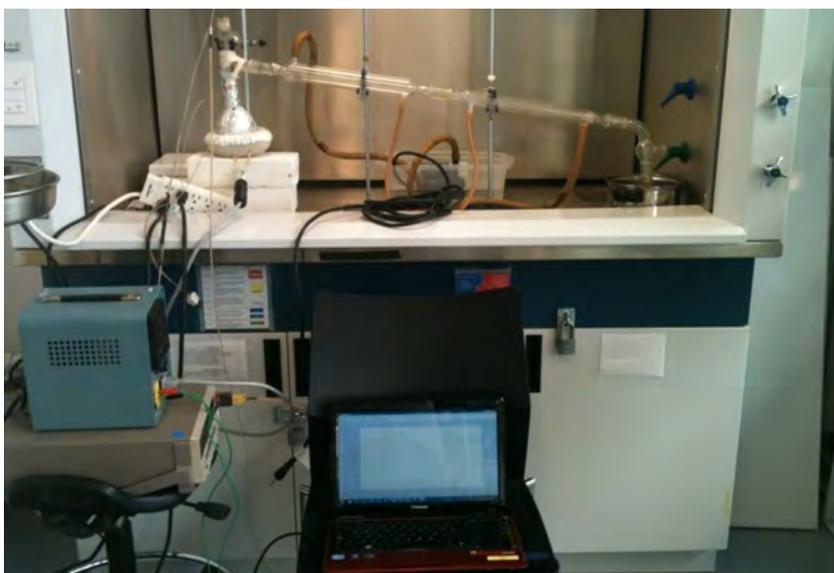


Figura 3-4: Fotografía del montaje experimental para la pirólisis de aceite de *R. communis*.

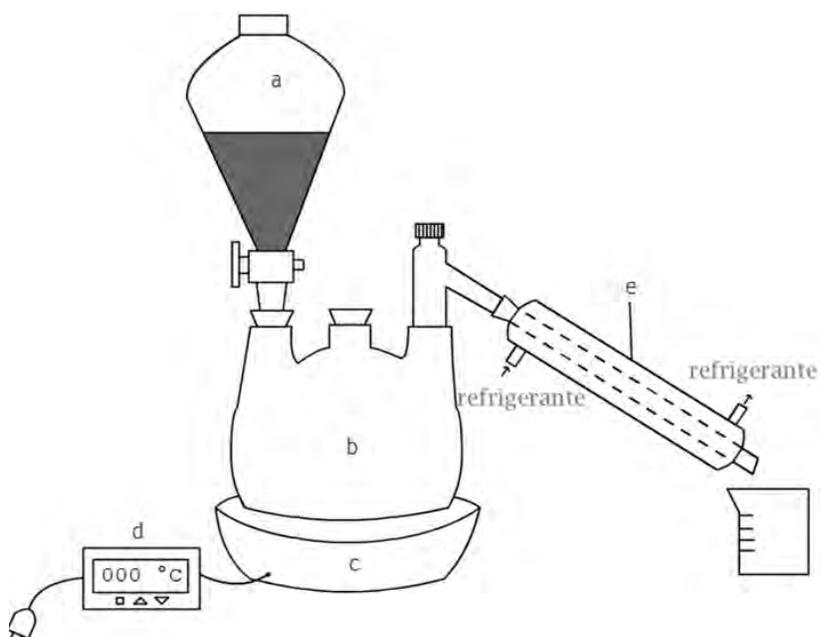


Figura 3-5: Montaje experimental para pruebas de pirólisis: a) embudo de decantación usada para agregar la muestra, b) matraz de tres bocas donde se realiza la reacción, c) mantilla de calentamiento, d) controlador de temperatura, e) condensador.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

*The saddest aspect of life right now  
is that science gathers knowledge faster than society gathers wisdom.*  
— ISAAC ASIMOV, *Isaac Asimov's Book of Science and Nature* (1988)

Las muestras de semillas colectadas de *J. dioica*, tienen potencial para la producción de aceite, ya que presenta el mayor contenido de lípidos, comparado con las distintas variedades de *R. communis* que se estudiaron. Esto se puede observar en el experimento de extracción de aceite por Soxhlet (Soxhlet) de la tabla 4-1. Debido a que la variedad de *J. dioica* estudiada, no produce más de 4 semillas por rama, este potencial podría verse afectado cuando las condiciones de humedad y de nutrientes en el suelo sean adversas; tal y como se ha observado en su estado natural. Para el caso de las muestras de *R. communis*, se puede verificar que la variedad VQ-4 es la que posee un mayor potencial de producción de aceite, basado en los resultados de la extracción Soxhlet.

Aunque el proceso de extracción por Soxhlet es el que ofrece mayores rendimientos, su implementación a nivel industrial no es viable por ser relativamente más caro que la extracción por prensado (prensado). De ahí la importancia de estudiar también este método. La variedad de *R. communis*, que podría producir mayor cantidad de aceite a escala industrial es VQ-7. Esto porque es la variedad que ofrece el mejor rendimiento de extracción de aceite, a través del método de prensado. El procedimiento también juega un papel importante en los resultados que se presentan en la tabla 4-1: de acuerdo con Perdomo *et al.* [2013], las trazas del solvente podrían estar afectando el rendimiento final, en el caso de la extracción por Soxhlet. Por otra parte, la presencia de partículas no decantadas y gomas en los aceites extraídos por prensado,



Figura 4-1: Fotografía de una rama de *J. dioica* con un fruto. Estos frutos suelen tener una sola semilla, aunque cuando se presentan condiciones favorables para la planta, este puede producir frutos con dos semillas. Sobre esta aparece un hemíptero, que se alimenta de esta planta.

serían un factor que modifica la densidad final del aceite, lo que impacta en el valor real del rendimiento de extracción.

El tejido de la especie *S. scrofa* podrían constituir una importante fuente de lípidos, debido a que presenta el mayor contenido de grasas entre las especies animales que se estudiaron en este trabajo. Esto con base en los resultados obtenidos a través del método de Soxhlet (tabla 4-2). Dicho método se puede considerar como una de las aproximaciones más confiables al contenido de grasa, debido a que la humedad y los sólidos son eliminados por el liofilizado y en la extracción por Soxhlet respectivamente, teniendo poco o nulo efecto en los resultados finales del rendimiento. Se observa una discrepancia entre el contenido de grasa que se obtuvo a través de los métodos de Soxhlet y microondas. En específico se puede notar una relación inversa entre los resultados: el tejido con mayor contenido de grasa que se obtuvo con el método de Soxhlet, presentó un menor rendimiento en el método de microondas y viceversa. Esto puede deberse a varios factores. El más importante es el contenido de humedad de la muestra: como puede deducirse de los resultados más confiables (Soxhlet), la presencia de agua en la muestra de *S. scrofa*, es mucho menor que en *B. primigenius* y evidentemente en *G. gallus*, dado que en su mayoría se encuentra constituido por lípidos. El efecto de la humedad en los resultados de microondas es determinante, en especial debido al principio físico en el cual se basa el

	<i>%Rendimiento</i>	<i>Desv.</i>
<i>R. communis</i> VQ-1 Soxhlet	50.16	0.92
<i>R. communis</i> VQ-2 Soxhlet	47.22	0.01
<i>R. communis</i> VQ-3 Soxhlet	40.17	1.33
<i>R. communis</i> VQ-4 Soxhlet	56.21	1.44
<i>R. communis</i> VQ-5 Soxhlet	47.72	0.51
<i>R. communis</i> VQ-6 Soxhlet	45.74	1.85
<i>R. communis</i> VQ-7 Soxhlet	54.35	0.41
<i>J. dioica</i> Soxhlet	60.00	<i>S.D.</i>
<i>R. communis</i> VQ-1 prensado	23.99	1.19
<i>R. communis</i> VQ-2 prensado	23.16	2.04
<i>R. communis</i> VQ-3 prensado	18.20	0.47
<i>R. communis</i> VQ-4 prensado	22.22	1.32
<i>R. communis</i> VQ-5 prensado	22.44	2.04
<i>R. communis</i> VQ-6 prensado	20.90	0.48
<i>R. communis</i> VQ-7 prensado	26.98	1.79
<i>J. dioica</i> prensado	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>

Tabla 4-1: Contenido de aceite en semillas de distintas variedades de *R. communis* [Perdomo *et al.*, 2013] y en la especie *J. dioica*. Los datos corresponden a resultados obtenidos de la extracción por Soxhlet (Soxhlet) y prensado (prensado), mismos que se presentan en porcentaje en peso. Algunos datos no pudieron ser calculados debido a falta de muestra (*S.D.*). *Desv.* es la desviación estándar de los datos medidos.

calentamiento por microondas. Al tener un alto contenido de agua, la temperatura que alcanza la muestra es mayor. En el proceso de extracción por microondas, favorece el rendimiento debido a que los lípidos obtienen mayor fluidez y el tejido se degrada más rápido. Esto tiene un impacto positivo en la velocidad de extracción. Aunado a esto, la temperatura a la que ocurre la extracción podría estar favoreciendo la formación de una emulsión entre el agua y los lípidos, dificultando su separación y dando como resultado un contenido de grasa superior al real. El contenido de humedad también podría estar relacionado con la *Desv.* medido en el método de microondas, puesto que el mismo parámetro en el método de Soxhlet presenta un resultado aceptable, aunque aún no se ha determinado la manera en que la humedad interviene en este parámetro. Hay que recordar que en el procedimiento de Soxhlet, se elimina la humedad antes del proceso de extracción, por lo tanto, este no participa directamente en los resultados de rendimiento.

Ácido palmitoleico ( $C16:1$ ), ácido esteárico ( $C18$ ), ácido oleico ( $C18:1$ ) y ácido linoleico ( $C18:2$ ) son los ácidos grasos que se presentan, en distintas cantidades, en todas las muestras

	<i>%Rendimiento</i>	<i>Desv.</i>
<i>B. primigenius</i> Soxhlet	48.24	2.59
<i>G. gallus</i> Soxhlet	35.33	3.24
<i>S. scrofa</i> Soxhlet	73.92	4.24
<i>B. primigenius</i> microondas	62.72	7.18
<i>G. gallus</i> microondas	69.77	10.55
<i>S. scrofa</i> microondas	59.51	2.67

Tabla 4-2: Contenido de lípidos en tejido adiposo de distintas especies animales. Los datos corresponden a resultados obtenidos de la extracción por Soxhlet (Soxhlet) y microondas (microondas). *Desv.* es la desviación estándar de los datos medidos.

de lípidos que se estudiaron. Según Zinati *et al.* [2014], las plantas oleaginosas constituyen una importante fuente de ácido linoleico ( $C18:3$ ), un ácido graso esencial que el ser humano y otros animales deben ingerir, puesto que no lo pueden sintetizar. Es por ello que dicho compuesto solo aparece en las muestras de aceite obtenido de semillas de *J. dioica* y *R. communis* (ver tabla 4-3). No así en el caso del ácido mirístico ( $C14$ ), el cual aparece tanto en una muestra de aceite vegetal (*J. dioica*) como en una muestra de grasa animal (*B. primigenius*). Como ya se pudo corroborar en este trabajo, el ácido graso característico de *R. communis*, consiste en el ácido ricinoleico ( $C18:1-OH$ ). Este se presenta en un 92.49%, cuyo grupo *OH* provee a su aceite de propiedades que le son muy características. En cambio, las muestras de *J. dioica* y *B. primigenius* presentan un contenido mayoritario de  $C18:2$  del 50.01 y 44.78% respectivamente. Las muestras de *G. gallus* y *S. scrofa*, presentan un perfil de ácidos grasos muy similar, compartiendo el contenido mayoritario de  $C18:1$ , con 43.97 y 47.91% respectivamente.

	<i>C14</i>	<i>C16</i>	<i>C16:1</i>	<i>C18</i>	<i>C18:1</i>	<i>C18:2</i>	<i>C18:3</i>	<i>C18:1-OH</i>
<i>R. communis</i>	<i>N.D.</i>	<i>N.D.</i>	0.65	0.65	3.16	2.65	0.40	92.49
<i>J. dioica</i>	1.12	11.03	0.54	10.69	24.49	50.01	2.12	<i>N.D.</i>
<i>B. primigenius</i>	3.35	27.80	4.43	15.84	3.80	44.78	<i>N.D.</i>	<i>N.D.</i>
<i>G. gallus</i>	<i>N.D.</i>	24.60	5.63	6.65	43.97	19.15	<i>N.D.</i>	<i>N.D.</i>
<i>S. scrofa</i>	<i>N.D.</i>	23.05	2.60	9.13	47.91	17.31	<i>N.D.</i>	<i>N.D.</i>

Tabla 4-3: Perfil de ácidos grasos en las muestras de lípidos aislados. *R. communis*, *J. dioica*, *B. primigenius*, *G. gallus*, *S. scrofa*. Los resultados se presentan en porcentaje en masa relativo. *N.D.* es no detectado.

Puesto que las pruebas fisicoquímicas se realizaron con las muestras de lípidos obtenidas de la extracción por Soxhlet, se espera que el contenido de *AGL* se mantenga por debajo del límite aceptable de 0.5 %wt (tabla 4-4), para evitar la obtención de jabones durante su conversión

a biodiésel, que dificulta el refinado del mismo [Meloni *et al.*, 2016]. Esto debido a que las condiciones de extracción que incluyen temperaturas relativamente altas (que no son necesarias en la extracción por Soxhlet), promueven la ruptura de los triglicéridos presentes en las muestras, aumentando el contenido de *AGL* y por ende del *I.A.* [Perdomo *et al.*, 2013]. Los resultados de *I.A.* no superaron el 1.1  $mg_{KOH}/g$ , lo que a su vez se traduce en un contenido de *AGL*, de no más del 0.1 %wt. Por otra parte, los resultados de *I.S.* solo superaron el 210  $mg_{KOH}/g$ , en muestras con predominancia de ácidos grasos de alto peso molecular, en concordancia con Toscano *et al.* [2012].

	<i>I.A.</i> $mg_{KOH}/g$	<i>AGL</i> %wt	<i>I.S.</i> $mg_{KOH}/g$	Viscosidad $Pa \times s$	Densidad $g/mL$	<i>PN</i> °C	<i>PC</i> °C
<i>R. communis</i>	1.02	0.051	210.41	1.13	0.93	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>
<i>J. dioica</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>
<i>B. primigenius</i>	1.09	0.055	214.34	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	31.2	23.7
<i>G. gallus</i>	1.09	0.055	204.83	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	12.8	9
<i>S. scrofa</i>	1.63	0.082	207.68	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	24.7	22

Tabla 4-4: Propiedades fisicoquímicas de los lípidos aislados. *I.A.* es índice de acidez, *AGL* es el porcentaje de ácidos grasos libres referenciados al ácido oleico, *I.S.* es índice de saponificación, *PN* es punto de niebla, *PC* es punto de cera y *S.D.* es sin datos.

En este caso la viscosidad dinámica fue el parámetro obtenido del reómetro, mismo que no pudo ser aplicado a las muestras de *J. dioica* y grasas animales; el primero por falta de muestra y en el segundo caso debido a que las muestras no se encontraban totalmente líquidas, en las condiciones de temperatura en el que se realiza la medición. Esto último puede verificarse con los datos que se obtuvieron, para el caso de *PN* y *PC* de las muestras de grasa animal, los cuales se encuentran por encima de los 20 °C, solo exceptuando a la muestra de *G. gallus*. Las pruebas de flujo en frío no pudieron ser aplicados a la muestra de *R. communis* debido a las limitaciones del equipo, que no puede alcanzar temperaturas inferiores a -15°C.

Recordemos que la reacción de transesterificación, para el caso de *R. communis*, *B. primigenius*, *G. gallus* y *S. scrofa*, fue por medio del método convencional. La muestra de *J. dioica* en cambio, fue convertida a biodiésel mediante el método convencional, utilizando *HAp* como catalizador con y sin asistencia de ultrasonido. El método utilizado para la obtención de biodiésel de *R. communis*, constituye la mejor opción para ser implementado a escala industrial, por el alto rendimiento de conversión que presenta. Así también las grasas animales aquí utilizadas,

	<i>%Rendimiento</i>	<i>Desv.</i>
<i>R. communis</i>	92.82	<i>S.D.</i>
<i>J. dioica</i>	9.56	<i>S.D.</i>
<i>J. dioica</i> (ultrasonido)	10.55	<i>S.D.</i>
<i>B. primigenius</i>	90.61	2.22
<i>G. gallus</i>	80.87	5.83
<i>S. scrofa</i>	87.78	1.13

Tabla 4-5: Rendimiento de conversión a biodiésel de cada muestra de lípidos. *Desv.* es la desviación estándar de los datos medidos y *S.D.* es sin datos.

constituyen una opción viable para la producción de este biocombustible, ya que se obtuvieron rendimientos de conversión superiores al 80 %. No así el método utilizado para la conversión de *J. dioica*, ya que se presentaron rendimientos de conversión muy bajos, inferiores al 11 %. Para corroborar que el problema no provenía de la muestra, se realizó una prueba de espectroscopia Raman (ver figura 4-2), en los lípidos extraídos. Dicha prueba mostró la presencia del grupo éster característico de los triglicéridos, que a su vez forman parte del aceite obtenido, y que es atacado durante la reacción de transesterificación. De aquí se dedujo que el catalizador podría ser causante, del bajo rendimiento de conversión registrado. Debido a la baja disponibilidad de esta muestra, no pudo realizarse una repetición por el método convencional.

	<i>I.A.</i>	<i>AGL</i>	<i>I.S.</i>	Viscosidad	Densidad	<i>PN</i>	<i>PC</i>
	<i>mgKOH/g</i>	<i>%wt</i>	<i>mgKOH/g</i>	<i>Pa×s</i>	<i>g/mL</i>	<i>°C</i>	<i>°C</i>
<i>R. communis</i>	0.74	0.037	242.67	0.014	0.92	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>
<i>J. dioica</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>
<i>B. primigenius</i>	0.53	0.027	233.91	0.012	0.86	17.7	15.9
<i>G. gallus</i>	0.27	0.014	233.4	0.009	0.87	2.35	-0.05
<i>S. scrofa</i>	0.26	0.013	231.81	0.011	0.92	8.5	6.1

Tabla 4-6: Propiedades fisicoquímicas de las muestras de biodiésel sintetizados. *I.A.* es índice de acidez, *AGL* es el porcentaje de ácidos grasos libres referenciados al ácido oleico, *I.S.* es índice de saponificación, *PN* es punto de niebla, *PC* es punto de cera y *S.D.* es sin datos.

La tendencia que se puede observar en las tabas 4-4 y 4-6, es que al hacer la reacción de conversión y obtener los ésteres que componen el biocombustible, el índice de acidez baja y el de saponificación sube. Esto se puede explicar debido a que, en el primer caso, los compuestos polares (como el caso de los ácidos grasos libres que le confieren alto índice de acidez a la muestra) son eliminados con los lavados que se realizan durante el proceso de refinado del biodiésel. En el caso del índice de saponificación, este aumenta por la presencia de compuestos

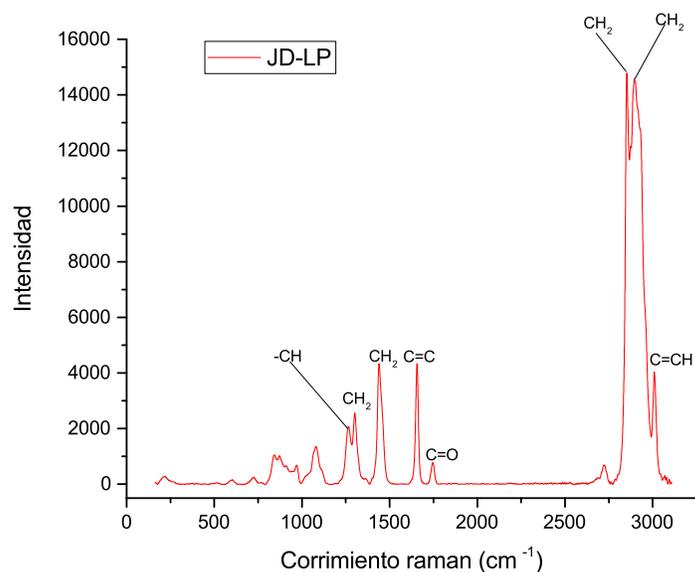


Figura 4-2: Espectro Raman de la muestra de *J. dioica* (*J. dioica-LP*) mostrando los picos característicos de compuestos con el grupo éster [Weldon *et al.*, 1998].

con mayor peso molecular que su contraparte lipídica. Hay que resaltar que tanto en la materia prima (los lípidos), como en el biocombustible obtenido, tenemos compuestos con el grupo éster, en su estructura molecular.

Se puede observar cómo en el caso de *R. communis*, la reacción de transesterificación también le confiere una ligera disminución en su densidad; lo cual debe influir directamente en sus otras propiedades reológicas. Esto se observa con la viscosidad del biodiésel obtenido, que es mucho más bajo que la que presenta la materia prima. La conversión además tiene impacto en las propiedades de flujo en frío, como lo ponen en evidencia las muestras de grasas animales, obteniendo una reducción en el punto de cera o solidificación de aproximadamente 16 °C, en el caso de las muestras de *S. scrofa*. Esto es de gran importancia ya que demuestra que la reacción de conversión, cumple con el objetivo de obtener compuestos con propiedades que puedan compararse con los combustibles convencionales derivados del petróleo. Aún con estos resultados, se pone en evidencia que el procedimiento requiere ser optimizado, con el fin de alcanzar los parámetros de calidad [ASTM, 2015]. Por ejemplo, *I.A.* no debe rebasar los 0.50  $mg_{KOH}/g$ , que no cumplen las muestras de biodiésel de *R. communis* y *B. primigenius*. Además,

la muestra de *B. primigenius*, presenta muy malas propiedades de flujo en frío, lo que dificulta su implementación en climas con bajas temperaturas, ya que la formación de sólidos afectaría al sistema de combustión.

	20 min	45 min	60 min
	%Rendimiento	%Rendimiento	%Rendimiento
<i>R. communis</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	52.00
<i>J. dioica</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>	<i>S.D.</i>
<i>B. primigenius</i>	67.65	62.02	<i>S.D.</i>
<i>G. gallus</i>	72.21	70.42	<i>S.D.</i>
<i>S. scrofa</i>	68.47	56.27	<i>S.D.</i>

Tabla 4-7: Rendimiento de conversión de lípidos a biocrudo a 20, 45 y 60 *min* de tiempo de residencia. *S.D.* es sin datos.

Por lo anterior, actualmente se estudian nuevas alternativas para la obtención de biocombustibles, como la producción de biocrudo por medio de pirólisis. Del biocrudo pueden obtenerse distintos compuestos útiles como energéticos, y también en otro tipo de industrias. El uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ha sido ampliamente utilizado, debido a que ha brindado mejores rendimientos en comparación con otros catalizadores, como sílice-alúmina o zeolitas del tipo HZSM-5 [Maher y Bressler, 2007]. En este caso se obtuvieron, para *R. communis* a 60 *min* de tiempo de residencia, un rendimiento de conversión del 52.00 %, que es relativamente más bajo que el 73.17 %wt reportado por Maher y Bressler [2007]. Por ello se optó, para los experimentos con grasas animales, de utilizar  $\text{NaHCO}_3$  como catalizador, ya que se le atribuyó una mayor actividad catalítica, por su capacidad para descomponerse en el proceso a altas temperaturas, liberando  $\text{CO}_2$ . Esto favorece el aumento de la acidez y la entropía del medio. Con esto se logró un mejor rendimiento de conversión, con un bajo tiempo de residencia. Lo cual favorece directamente la viabilidad del procedimiento, para ser aplicado a escala industrial (ver tabla 4-7). En particular, se pudo notar que el mejor rendimiento de conversión lo presenta la grasa animal de *G. gallus*, con muy poca variación respecto del tiempo de residencia. No así para el caso de *S. scrofa*, que pierde más del 12 %wt de rendimiento de conversión, al pasar de un tiempo de residencia de 20 a 45 *min*. *B. primigenius* por su parte, mantiene un rendimiento relativamente estable, con un 67.65 %wt a 20 *min* y de 62.02 %wt a 45 *min*, que lo ubica como otro candidato para ser utilizado como materia prima en la obtención de biocrudo.

Desde los trabajos de Chang y Wan [1947], se sabe que, durante la pirólisis de muestras

	<i>%Rendimiento</i>	Densidad <i>g/mL</i>
<42°C	1.0	0.8
42-55°C	17.0	0.69
55-82°C	13.0	0.76
82-110°C	36.0	0.8
110-120°C	10.0	0.77
>120°C	23.0	1.09

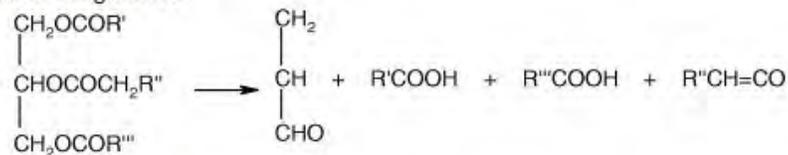
Tabla 4-8: Fracciones obtenidas del biocrudo sintetizado a través de la pirólisis de aceite de *R. communis*.

de triglicéridos, se obtienen en primera instancia, ácidos orgánicos, acroleína y cetonas. Los autores sugieren que, en la siguiente descomposición de los ácidos orgánicos, se libera CO<sub>2</sub> y agua, además de involucrar la formación de cetonas. Por otra parte, las cetonas y la acroleína reaccionan liberando CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y CH<sub>2</sub>CO (ver figura 4-3).

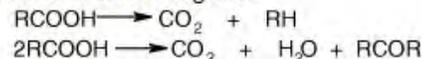
Las distintas fracciones que se obtuvieron de la muestra de aceite de *R. communis* pirolizada, muestra un alto contenido en compuestos orgánicos, con puntos de ebullición inferiores a los 120 °C. La fracción más volátil presenta un bajo contenido de ésteres, en comparación con la fracción de 42-55 °C, que presenta una combinación de ésteres y ácidos carboxílicos. La fracción de 55-82 °C, presenta un contenido predominante de ácidos carboxílicos. La última fracción destilada, de 110-120 °C, presenta además la vibración característica del grupo OH, además de olefinas que se evidencian con la presencia del doble enlace a 1647  $cm^{-1}$ . En general se pudieron identificar grupos químicos característicos de olefinas y parafinas por medio de espectroscopia FT-IR, con base en los trabajos de Javidnia *et al.* [2013] y Khaskheli *et al.* [2015] (ver figura 4-4). Se obtuvo un rendimiento del 23 %wt, para el caso del residuo de la destilación, que no pudo evaporarse a menos de 120 °C. En el caso de la fracción de mayor rendimiento, esta podría estar conformada de compuestos como heptanal o octan-2-ona, que parecen producirse en mayor cantidad, como lo ha demostrado Lappi y Alen [2011]. Este resultado también es apoyado por los datos arrojados en las pruebas de espectroscopia IR, de la fracción de 82 a 110 °C.

Durante el proceso de pirólisis de grasas animales, se puede observar el fenómeno de la liberación de ácidos grasos por el efecto de las altas temperaturas, tal y como había sido planteado por Perdomo *et al.* [2013]. Esto con base en las figuras 4-5, 4-6 y 4-7. En estas se puede observar como la banda de transmitancia cambia de 1743 a 1711  $cm^{-1}$ , que indica la transición del grupo

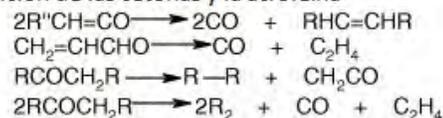
(1) Descomposición del glicérido



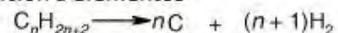
(2) Descomposición de los ácidos grasos



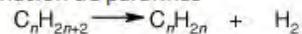
(3) Descomposición de las cetonas y la acroleína



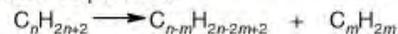
(4) Descomposición a elementos



(5) Deshidrogenación de parafinas



(6) Descomposición de parafinas

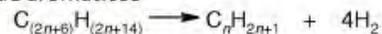


(7) Alquilación de parafinas, inverso a (6)

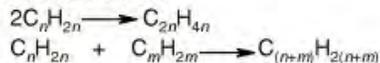
(8) Isomerización de parafinas



(9) Formación de aromáticos



(10) Polimerización de olefinas



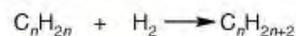
(11) Depolimerización de olefinas, inverso a (10)

(12) Descomposición de olefinas a diolefinas

(13) Descomposición de olefinas a hidrocarburos acetilénicos

(14) Aromatización de olefinas

(15) Hidrogenación de olefinas



(16) Isomerización de olefinas



Figura 4-3: Descomposición de triglicéridos. Traducido de Maher y Bressler [2007], con información de Chang y Wan [1947].

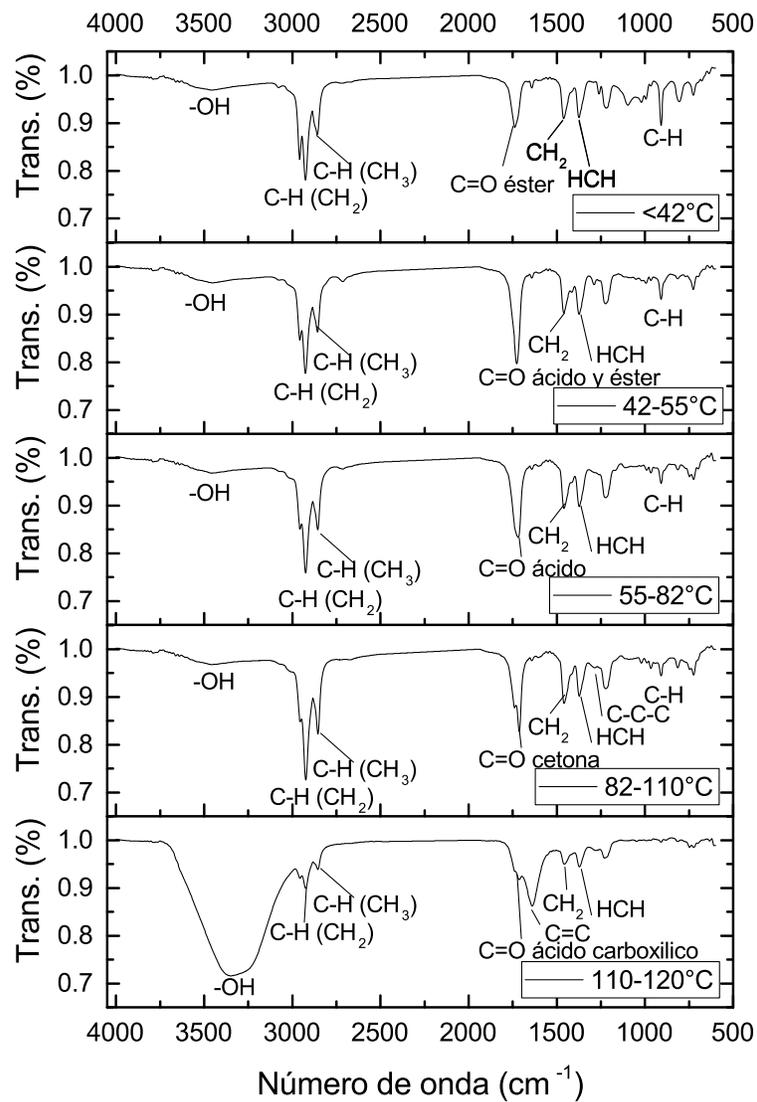


Figura 4-4: Espectro IR de los productos líquidos orgánicos obtenidos de la pirólisis de *R. communis*, separados mediante destilación fraccionada (tabla 4-8).

carboxilo en el enlace éster, al correspondiente a los ácidos grasos libres [Khaskheli *et al.*, 2015]. Se observa la disminución en la contribución de los compuestos con C=O, conforme aumenta el tiempo de residencia. Lo cual implica una disminución en el contenido de ácidos orgánicos y ésteres, obteniendo compuestos químicamente más estables. Aunado a esto, el rendimiento de conversión disminuye al aumentar el tiempo de residencia, lo que quiere decir que al paso del tiempo y una vez alcanzada la temperatura de pirólisis, los productos comienzan a seguir la ruta de degradación, para generar productos como CO<sub>2</sub> y CO, a través de reacciones de descarboxilación y descarbonilación respectivamente.

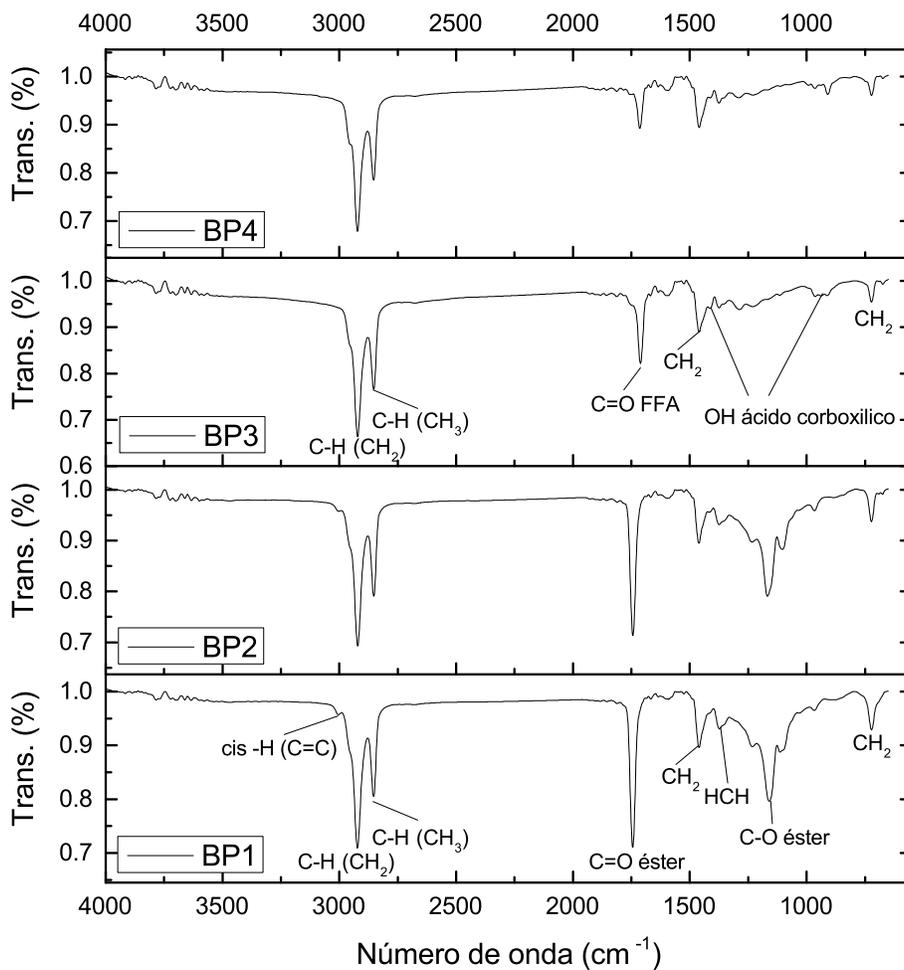


Figura 4-5: Espectro IR de los lípidos de *B. primigenius* y el biocrudo obtenido. *B. primigenius*1 es la muestra de lípidos, *B. primigenius*2 la muestra con el catalizador, *B. primigenius*3 la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, *B. primigenius*4 a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis.

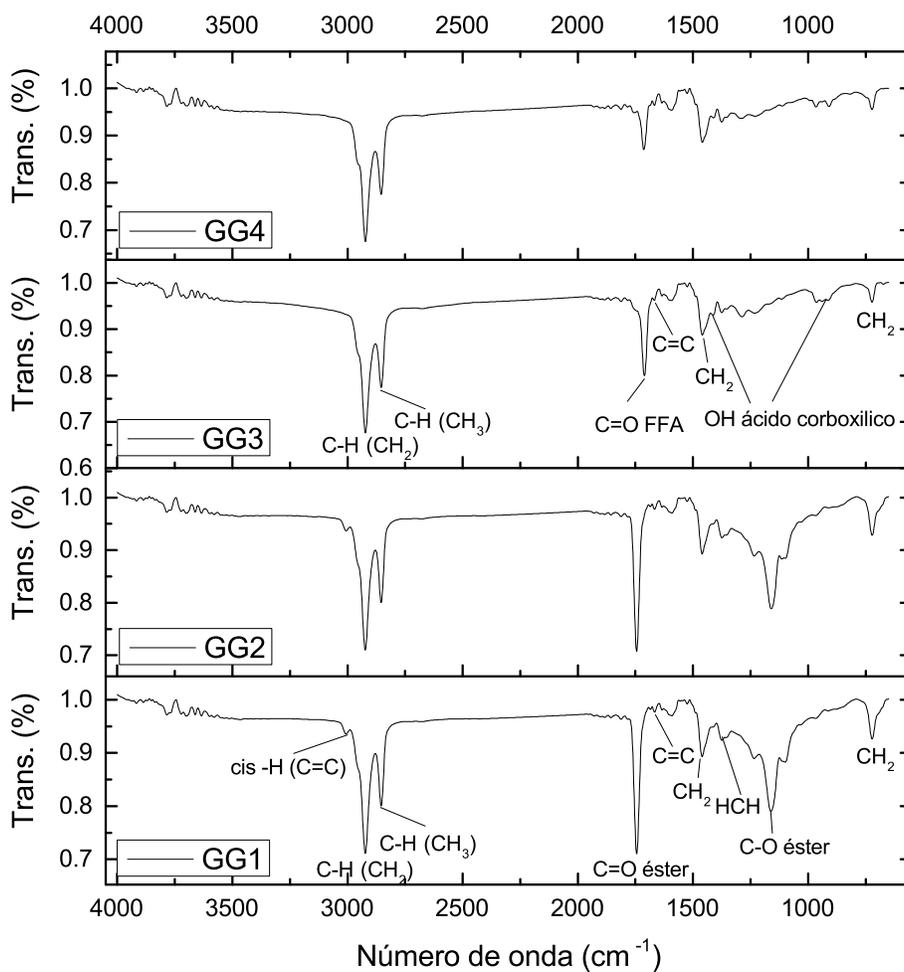


Figura 4-6: Espectro IR de los lípidos de *G. gallus* y el biocrudo obtenido. *G. gallus1* es la muestra de lípidos, *G. gallus2* la muestra con el catalizador, *G. gallus3* la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, *G. gallus4* a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis.

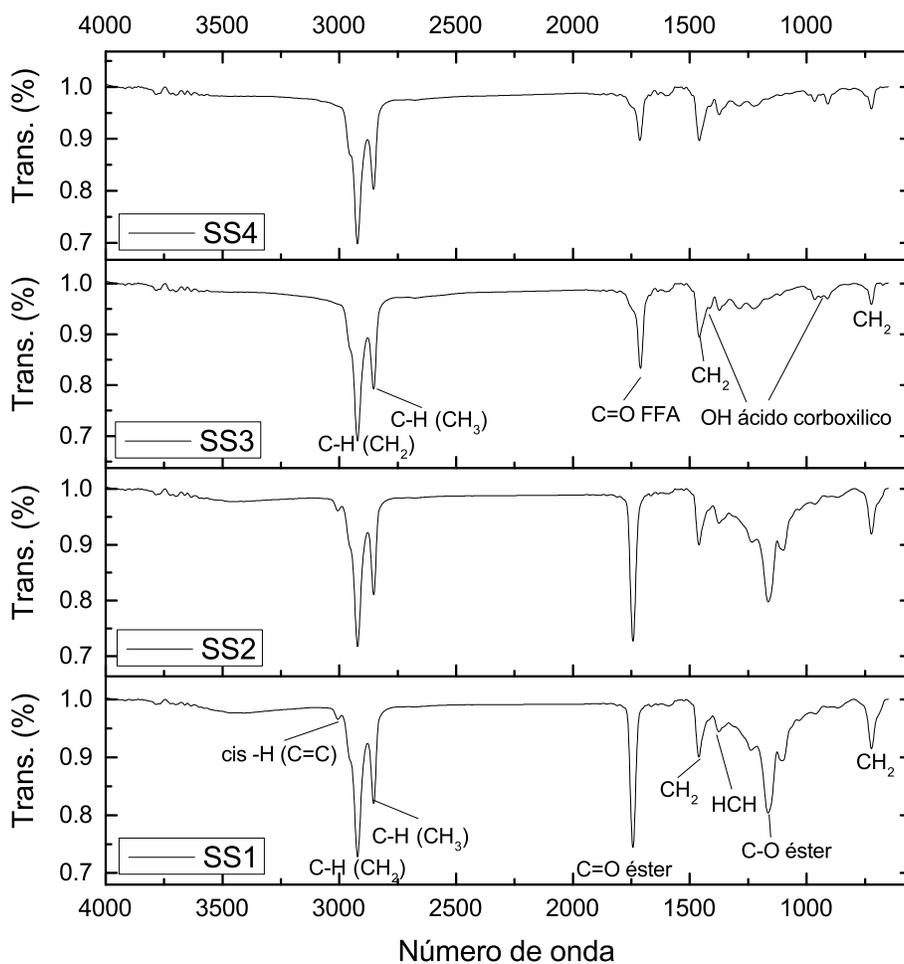


Figura 4-7: Espectro IR de los lípidos de *S. scrofa* y el biocrudo obtenido. *S. scrofa1* es la muestra de lípidos, *S. scrofa2* la muestra con el catalizador, *S. scrofa3* la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, *S. scrofa4* a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis.

## Capítulo 5

# Conclusiones

*I worry that, especially as the Millennium edges nearer, pseudo-science and superstition will seem year by year more tempting, the siren song of unreason more sonorous and attractive.*  
— CARL SAGAN, *The Demon-Haunted World* (1995)

La energía es uno de los principales motores del desarrollo. La producción y abastecimiento a distintos sectores económicos vitales puede verse afectado, por una esperada disminución en la producción de crudo (que es la principal fuente de energía en la actualidad). Por ello es necesario plantear nuevas alternativas, para satisfacer nuestras necesidades de combustible en el futuro. Es por esto que en este trabajo se estudiaron distintas especies vegetales y grasas animales, que tienen potencial para ser utilizados como materia prima en la generación de combustibles renovables.

Se realizó la síntesis de combustibles líquidos, a base de material lipídico disponible en nuestro país. Esta materia prima ha sido aislada por medio de distintos métodos, convencionales y otros propuestos. Hay que recordar que la disponibilidad de la materia prima, juega un papel preponderante en la viabilidad de producción de este tipo de combustibles. Aunque no se pudo realizar la caracterización de todos los productos y la materia prima, se han llegado a resultados que contribuyen en el desarrollo de conocimiento en este campo de las energías alternativas. Se concluyó que la reacción de transesterificación y pirólisis, son opciones que permiten optimizar las propiedades físicas y químicas de los lípidos, para aplicaciones energéticas. Estos lípidos pueden provenir de aceites vegetales, como el caso de *R. communis* y *J. dioica*, además de grasas animales como *B. primigenius*, *G. gallus* y *G. gallus*. Dichos lípidos poseen un alto

potencial para cubrir una fracción de la demanda de energía en el país, de manera sostenible y renovable.

*J. dioica* resultó ser la muestra vegetal con mayor contenido de lípidos, seguido por la variedad VQ-4 de *R. communis*. Ambos mostraron un contenido predominante de ácidos grasos de alto peso molecular, que se vio reflejando en sus propiedades fisicoquímicas y en la de los productos de transesterificación. Aunque la especie *J. dioica* presenta un alto contenido de lípidos y no requiere de tierras de buena calidad para producirse, su baja disponibilidad actualmente limita su implementación como materia prima en la producción de combustibles. En general las grasas animales presentaron un mayor contenido de lípidos, especialmente en el caso de las muestras de *S. scrofa* en el método de Soxhlet y de *G. gallus* en el método de microondas. La discrepancia en los resultados se le ha atribuido a la formación de emulsiones entre el agua, que contienen las muestras que se procesan por y los mismos lípidos. Se demostró que el método convencional de Soxhlet y el método modificado, presentan mejores rendimientos de extracción, además de proveer de mejores propiedades fisicoquímicas a las muestras de lípidos aisladas. Sin embargo, aún hay que tomar en cuenta el alto costo de proceso, y continuar trabajando para mejorar los métodos alternativos de extracción, que tienen la posibilidad de ofrecer mejores prestaciones a bajo precio.

En el caso de la especie *R. communis*, este presenta un alto rendimiento de conversión a biodiésel, pero las propiedades fisicoquímicas del producto obtenido no cumplen con los requerimientos de la ASTM, lo que limita su uso en estado puro, pero le provee de posibilidades para ser usado como un aditivo, mejorando el comportamiento a bajas temperaturas del biodiésel a base de otras materias primas. Las grasas animales, por otra parte, presentaron muy buenos resultados en lo que respecta a los rendimientos de conversión y el cumplimiento de los parámetros de la ASTM. Sin embargo, sus propiedades de flujo en frío son muy decadentes, haciendo difícil su uso en climas que presenten temperaturas inferiores a los 20 °C (lo que puede ser contrarrestado con la adición de ésteres obtenidos de la transesterificación de *R. communis*). Además, se pudo verificar que el catalizador heterogéneo (*HAp*), podría no proveer de suficiente actividad catalítica. Esto con base en los bajos rendimientos de conversión que se registraron en los experimentos de transesterificación de *J. dioica*, requiriéndose de más pruebas para ser optimizado y poder ser implementado como un catalizador renovable y amigable con el medio

ambiente.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  demostró una baja actividad catalítica en el experimento de pirólisis de *R. communis*, respecto de los resultados obtenidos con grasas animales, utilizando  $\text{NaHCO}_3$  como catalizador. Se demostró la liberación de ácidos grasos con el aumento de la temperatura, además de que, en general, el rendimiento de conversión a productos líquidos orgánicos declina con el aumento del tiempo de residencia. Esto debido a los procesos secundarios de gasificación que sufren dichos compuestos. Se observó la presencia de olefinas, así como aldehídos y cetonas, así como otros productos que pueden tener aplicaciones fuera de la industria energética. La muestra de *G. gallus* presentó el mejor rendimiento de conversión a biocrudo, con un 72.21 %wt haciéndolo uno de los candidatos más importantes para la producción de combustibles líquidos por medio de este método. Los experimentos con  $\text{NaHCO}_3$  demostraron mejores resultados, puesto que se obtuvieron mejores rendimientos, en menor tiempo y con menos catalizador, en comparación con experimentos que incluyen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Tanto la pirólisis como la transesterificación presentan ventajas y desventajas. Las propiedades finales de los biocombustibles que se pretenden obtener, determinan el mejor método de conversión. Para aceites vegetales, el mejor método es la transesterificación, aunque podría mejorarse para alcanzar a cubrir los requerimientos de la ASTM. Por su parte la pirólisis podría significar una vía para la obtención no solo de combustibles, sino de otros compuestos importantes en la industria química. Aplicada a grasas animales, se pueden sobrellevar el mal desempeño a bajas temperaturas del biocombustible derivado de este tipo de materias primas. En general, este trabajo contribuye al desarrollo de conocimientos para el aprovechamiento de materia prima renovable, disponible en la región y en el país, a través de biorefinerías. Así se potencializa la producción de energía y la reducción de residuos. Lo anterior alineado a los requerimientos actuales para contrarrestar los efectos negativos al medio ambiente provocado por el uso indiscriminado de combustibles fósiles.

# Índice de figuras

1-1. Variaciones en el nivel del mar basado en observaciones satelitales, con datos del <i>Goddard Space Flight Center</i> de la NASA [Beckley <i>et al.</i> , 2010]. . . . .	2
1-2. Promedio de cinco años de la anomalía en la temperatura superficial del planeta, relativo al registrado entre los años 1951 y 1980. . . . .	3
1-3. Registro de la concentración de CO <sub>2</sub> en la atmósfera. 1959-2015 con datos de la <i>Earth System Research Laboratory</i> de la NOAA [ESRL, 2016]; 0-22 mil años (Domo C) por Monnin <i>et al.</i> [2001] con medidas realizadas en la <i>University of Bern</i> ; 22-393 mil años (Vostok) por Petit <i>et al.</i> [1999]; Pépin <i>et al.</i> [2001]; Raynaud <i>et al.</i> [2005] con medidas realizadas en la <i>Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement</i> en Grenoble, Francia; 393-416 mil años (Domo C) por Siegenthaler <i>et al.</i> [2005] con medidas realizadas en la <i>Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement</i> en Grenoble, Francia; 416-664 mil años (Domo C) por Siegenthaler <i>et al.</i> [2005] con medidas realizadas en la <i>University of Bern</i> ; 664-800 mil años (Domo C) por Luthi <i>et al.</i> [2008] con medidas realizadas en la <i>University of Bern</i> . . . . .	4
1-4. Producción primaria mundial de energía; observe que la producción de energía en 2013 es más del doble que en 1973 [IEA, 2015]. En <b>Otros</b> se incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc. . . . .	5
1-5. Consumo mundial por tipo de energético, de acuerdo con datos de IEA [2015]. En <b>Otros</b> se incluyen energía geotérmica, solar, eólica, etc. . . . .	6
1-6. Participación de diversos sectores en las emisiones de GEI en México durante 2013 [INECC/Semarnat, 2015]. . . . .	10

1-7. Atlas de la radiación solar en el territorio mexicano. Adaptado de Alemán-Nava <i>et al.</i> [2014]. . . . .	12
1-8. Atlas de vientos en el territorio mexicano. Las zonas en recuadros son potenciales para el desarrollo de proyectos de energía eólica. Adaptado de Alemán-Nava <i>et al.</i> [2014]. . . . .	13
3-1. Extractor convencional de Soxhlet: (1) condensador, (2) extractor, (3) sifón, (4) muestra, (5) matraz de destilación, (6) fuente de calor. Modificado de Luque-deCastro y Priego-Capote [2010]. . . . .	29
3-2. Sistema implementado para la medición de punto de niebla y punto de solidificación. (1) Láser modulado. (2) Termopar para medir la temperatura real de la muestra. (3) Termopar de retroalimentación al sistema de control de temperatura. (4) Estructura que contiene a la muestra. (5) Celdas peltier para enfriamiento. (6) Ventilador con disipador de calor. (7) Espacio que ocupa la muestra. (8) Superficie transparente a la longitud de onda del láser. (9) Sensor de estado sólido. (10) Ordenador implementado para el procesado de los datos. (11) <i>Lock-in</i> que modula al láser. Modificado de Jaramillo-Ochoa <i>et al.</i> [2015]. . . . .	35
3-3. Mecanismo de reacción de transesterificación por la vía alcalina. (1) Reacción del alcohol con la base para producir el alcóxido. (2) Ataque de la especie nucleófila del alcóxido sobre el grupo carbonilo del triglicérido. (3) Se forma el anión del diglicérido y el éster. (4) Desprotonación del catalizador (regenerando las especies activas) que ahora tiene la posibilidad de reaccionar con una segunda molécula de alcohol para dar inicio a otro ciclo catalítico. Modificado de Schuchardt <i>et al.</i> [1998]. . . . .	38
3-4. Fotografía del montaje experimental para la pirólisis de aceite de <i>R. communis</i> . . . . .	42
3-5. Montaje experimental para pruebas de pirólisis: a) embudo de decantación usada para agregar la muestra, b) matraz de tres bocas donde se realiza la reacción, c) mantilla de calentamiento, d) controlador de temperatura, e) condensador. . . . .	42

4-1. Fotografía de una rama de <i>J. dioica</i> con un fruto. Estos frutos suelen tener una sola semilla, aunque cuando se presentan condiciones favorables para la planta, este puede producir frutos con dos semillas. Sobre esta aparece un hemíptero, que se alimenta de esta planta. . . . .	44
4-2. Espectro Raman de la muestra de <i>J. dioica</i> ( <i>J. dioica-LP</i> ) mostrando los picos característicos de compuestos con el grupo éster [Weldon <i>et al.</i> , 1998]. . . . .	49
4-3. Descomposición de triglicéridos. Traducido de Maher y Bressler [2007], con información de Chang y Wan [1947]. . . . .	52
4-4. Espectro IR de los productos líquidos orgánicos obtenidos de la pirólisis de <i>R. communis</i> , separados mediante destilación fraccionada (tabla 4-8). . . . .	53
4-5. Espectro IR de los lípidos de <i>B. primigenius</i> y el biocrudo obtenido. <i>B. primigenius1</i> es la muestra de lípidos, <i>B. primigenius2</i> la muestra con el catalizador, <i>B. primigenius3</i> la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, <i>B. primigenius4</i> a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis. . . . .	55
4-6. Espectro IR de los lípidos de <i>G. gallus</i> y el biocrudo obtenido. <i>G. gallus1</i> es la muestra de lípidos, <i>G. gallus2</i> la muestra con el catalizador, <i>G. gallus3</i> la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, <i>G. gallus4</i> a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis. . . . .	56
4-7. Espectro IR de los lípidos de <i>S. scrofa</i> y el biocrudo obtenido. <i>S. scrofa1</i> es la muestra de lípidos, <i>S. scrofa2</i> la muestra con el catalizador, <i>S. scrofa3</i> la mezcla a 20 minutos de alcanzada la temperatura de pirólisis, <i>S. scrofa4</i> a 45 minutos de tiempo de residencia después de alcanzada la temperatura de pirólisis. . . . .	57

# Índice de tablas

1-1. Producción de energía primaria en México ( <i>PJ</i> ) [SENER, 2014]. . . . .	8
4-1. Contenido de aceite en semillas de distintas variedades de <i>R. communis</i> [Perdomo <i>et al.</i> , 2013] y en la especie <i>J. dioica</i> . Los datos corresponden a resultados obtenidos de la extracción por Soxhlet (Soxhlet) y prensado (prensado), mismos que se presentan en porcentaje en peso. Algunos datos no pudieron ser calculados debido a falta de muestra ( <i>S.D.</i> ). <i>Desv.</i> es la desviación estándar de los datos medidos. . . . .	45
4-2. Contenido de lípidos en tejido adiposo de distintas especies animales. Los datos corresponden a resultados obtenidos de la extracción por Soxhlet (Soxhlet) y microondas (microondas). <i>Desv.</i> es la desviación estándar de los datos medidos. . . . .	46
4-3. Perfil de ácidos grasos en las muestras de lípidos aislados. <i>R. communis</i> , <i>J. dioica</i> , <i>B. primigenius</i> , <i>G. gallus</i> , <i>S. scrofa</i> . Los resultados se presentan en porcentaje en masa relativo. <i>N.D.</i> es no detectado. . . . .	46
4-4. Propiedades fisicoquímicas de los lípidos aislados. <i>I.A.</i> es índice de acidez, <i>AGL</i> es el porcentaje de ácidos grasos libres referenciados al ácido oleico, <i>I.S.</i> es índice de saponificación, <i>PN</i> es punto de niebla, <i>PC</i> es punto de cera y <i>S.D.</i> es sin datos. . . . .	47
4-5. Rendimiento de conversión a biodiésel de cada muestra de lípidos. <i>Desv.</i> es la desviación estándar de los datos medidos y <i>S.D.</i> es sin datos. . . . .	48
4-6. Propiedades fisicoquímicas de las muestras de biodiésel sintetizados. <i>I.A.</i> es índice de acidez, <i>AGL</i> es el porcentaje de ácidos grasos libres referenciados al ácido oleico, <i>I.S.</i> es índice de saponificación, <i>PN</i> es punto de niebla, <i>PC</i> es punto de cera y <i>S.D.</i> es sin datos. . . . .	48

4-7. Rendimiento de conversión de lípidos a biocrudo a 20, 45 y 60 <i>min</i> de tiempo de residencia. <i>S.D.</i> es sin datos. . . . .	50
4-8. Fracciones obtenidas del biocrudo sintetizado a través de la pirólisis de aceite de <i>R. communis</i> . . . . .	51

## Abreviaciones

**ASTM** *American Society for Testing and Materials*

**ATR** *Attenuated Total Reflectance*. Reflectancia Total Atenuada

**CFE** Comisión Federal de Electricidad

**EPA** *United States Environmental Protection Agency*

**FT** *Fourier Transform*. Transformada de *Fourier*

**GEI** Gases de Efecto Invernadero

**GISS** *Goddard Institute for Space Studies*

**HFCs** Hidrofluorocarbonos

**IEA** *International Energy Agency*. Agencia Internacional de Energía

**IPCC** *Intergovernmental Panel on Climate Change*

**IR** *Infrared*, Infrarrojo

**NIH** *National Institutes of Health*

**NIST** *National Institute of Standards and Technology*

**NOAA** *National Oceanic and Atmospheric Administration*

**ODSs** *Ozone-depleting substances*. Sustancias que degradan el ozono

**ONU** Organización de las Naciones Unidas

**PFCs** Perfluorocarbonos

**PIE** Productores Independientes de Energía

**TFC** *Total final consumption*

**TPES** *Total Primary Energy Supply*

**USA** *United States of America*

**USCUSS** Uso de Suelo, Cambio de Uso de Suelo y Silvicultura

## Nomenclatura

*AGL* Ácidos grasos libres

*C14* Ácido mirístico

*C16* Ácido palmítico

*C16:1* Ácido palmitoleico

*C18* Ácido esteárico

*C18:1* Ácido oleico

*C18:2* Ácido linoleico

*C18:3* Ácido linolénico

*C18:1-OH* Ácido ricinoleico

*cm* Centímetro

*cm<sup>-1</sup>* Centímetros recíprocos

*gCO<sub>2</sub>e* Gramos de dióxido de carbono equivalente

*Desv.* Desviación estándar

*η* Relación molar de reactivos (triacilglicéridos:alcohol)

*eV* Electronvolt

*f* Frecuencia

*g* gramos

*GJ* Gigajoules

*GW* Gigawatt

*h* hora

*HAp* Hidroxiapatita

*I.A.* Índice de acidez

*I.S.* Índice de saponificación

*kg* Kilogramo

*kHz* Kilohertz

*km* Kilómetro

*kPa* Kilopascal

*M* Concentración molar

*MJ* Megajoule

*m* Metro

*mg* Miligramos

*mg<sub>KOH</sub>* Miligramos de hidróxido de potasio

$\mu\text{m}$  Micrometro

*min* Minutos

*mL* Mililitros

*mm* Milímetro

*Mt* Millones de toneladas

*Mtoe* *Million tonnes of oil equivalent.* Millones de toneladas equivalentes de petróleo

*MW* Megawatt

*N* Concentración normal

*N.D.* No detectado

$N_{KOH}$  Concentración normal de una solución de hidróxido de potasio

$nm$  Nanómetro

$Nm^3$  Metros cúbicos normales (a 0°C y 1 atmósfera de presión)

$Pa$  Pascal

$PC$  Punto de cera

$PJ$  Petajoules

$PN$  Punto de niebla

$ppm$  Partes por millón

$\%Rendimiento$  Rendimiento de extracción en unidades de porcentaje en masa

$rpm$  Revoluciones por minuto

$S.D.$  Sin datos

$s$  Segundo

$T$  Temperatura

$uma$  Unidades de masa atómica

$V$  Volumen

$VQ$  Variedad Querétaro

$W$  Watt

$W_{KOH}$  Peso molecular del hidróxido de potasio

$\%wt$  Porcentaje en masa

# Bibliografía

- ADEWALE, P., DUMONT, M.J., Y NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**(0):574 – 588 (2015)
- ALBERTS, B., BRAY, D., JOHNSON, A., LEWIS, J., RAFF, M., ROBERTS, K., Y WALTER, P. *Essential Cell Biology: an introduction to the molecular biology of the cell*. Garland Publishing, Inc. (1998)
- ALEMÁN-NAVA, G.S., CASIANO-FLORES, V.H., CÁRDENAS-CHÁVEZ, D.L., DÍAZ-CHAVEZ, R., SCARLAT, N., MAHLKNECHT, J., DALLEMAND, J.F., Y PARRA, R. Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **32**:140–153 (2014)
- ALEMÁN-NAVA, G.S., MENESES-JÁCOME, A., CÁRDENAS-CHÁVEZ, D.L., DÍAZ-CHAVEZ, R., SCARLAT, N., DALLEMAND, J.F., ORNELAS-SOTO, N., GARCÍA-ARRAZOLA, R., Y PARRA, R. Bioenergy in Mexico: Status and perspective. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **9**(1):8–20 (2015)
- ARANSIOLA, E., OJUMU, T., OYEKOLA, O., MADZIMBAMUTO, T., Y IKHU-OMOREGBE, D. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy* **61**:276–297 (2014)
- ASTM. *ASTM D6751-15ce1, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels*, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2015). [www.astm.org](http://www.astm.org)

- ATADASHI, I., AROUA, M., AZIZ, A.A., Y SULAIMAN, N. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy* **88**(12):4239 – 4251 (2011)
- B. EVANS, R.G. USDA Foreign Agricultural Service: global agricultural information network, CA13034. Informe técnico (2013)
- BALLESTEROS, R., MONEDERO, E., Y GUILLÉN-FLORES, J. Determination of aldehydes and ketones with high atmospheric reactivity on diesel exhaust using a biofuel from animal fats. *Atmospheric Environment* **45**(16):2690–2698 (2011)
- BASKAR, G. Y AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **57**:496 – 504 (2016)
- BECKLEY, B.D., ZELENSKY, N.P., HOLMES, S.A., LEMOINE, F.G., RAY, R.D., MITCHUM, G.T., DESAI, S.D., Y BROWN, S.T. Assessment of the Jason-2 Extension to the TOPEX/Poseidon, Jason-1 Sea-Surface Height Time Series for Global Mean Sea Level Monitoring. *Marine Geodesy* **33**(1):447–471 (2010)
- CALEPA. *Wood burning handbook. No. 0911-019*. California Environmental Protection Agency (2009)
- CHANG, C.C. Y WAN, S.W. China's Motor Fuels from Tung Oil. *Industrial & Engineering Chemistry* **39**(12):1543–1548 (1947). <http://dx.doi.org/10.1021/ie50456a011>
- CHARTERS, W. Developing markets for renewable energy technologies. *Renewable Energy* **22**(1-3):217–222 (2001)
- CHURCH, J.A. Y WHITE, N.J. A 20th century acceleration in global sea-level rise. *Geophysical Research Letters* **33**(1):n/a–n/a (2006). L01602
- DASARI, S.R., BORUGADDA, V.B., Y GOUD, V.V. Reactive extraction of castor seeds and storage stability characteristics of produced biodiesel. *Process Safety and Environmental Protection* **100**:252 – 263 (2016)
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* **49**(8):2106–2116 (2008)

- DINCER, I. Environmental impacts of energy. *Energy Policy* **27**(14):845–854 (1999)
- ENDALEW, A.K., KIROS, Y., Y ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy* **35**(9):3787 – 3809 (2011)
- ESRL. *CO2 expressed as a mole fraction in dry air, micromol/mol, abbreviated as ppm* (2016). [ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2\\_annmean\\_mlo.txt](ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/co2/co2_annmean_mlo.txt), Fecha de Acceso: 20 de enero, 2016.
- FRIDLEIFSSON, I. Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **5**:299–312 (2001)
- GARCÍA, C.A., RIEGELHAUPT, E., GHILARDI, A., SKUTSCH, M., ISLAS, J., MANZINI, F., Y MASERA, O. Sustainable bioenergy options for Mexico: GHG mitigation and costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **43**:545–552 (2015)
- GISS. *Goddard Institute for Space Studies, Global Land-Ocean Temperature Index (C) (Anomaly with Base: 1951-1980)* (2016). [http://climate.nasa.gov/system/internal\\_resources/details/original/647\\_Global\\_Temperature\\_Data\\_File.txt](http://climate.nasa.gov/system/internal_resources/details/original/647_Global_Temperature_Data_File.txt), Fecha de Acceso: 20 de enero, 2016.
- GISTEMP. *Goddard Institute for Space Studies, GISS Surface Temperature Analysis (GIS-TEMP). NASA Goddard Institute for Space Studies* (2016). <http://data.giss.nasa.gov/gistemp/>, Fecha de Acceso: 20 de enero, 2016.
- GONZÁLEZ, R.C. Y GONZÁLEZ-CHÁVEZ, M. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution* **144**(1):84 – 92 (2006)
- GUO, M., SONG, W., Y BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **42**:712–725 (2015)
- HABERL, H., ERB, K.H., KRAUSMANN, F., RUNNING, S., SEARCHINGER, T.D., Y SMITH, W.K. Bioenergy: how much can we expect for 2050? *Environmental Research Letters* **8**(3):031004 (2013)
- HANSEN, J., RUEDY, R., SATO, M., Y LO, K. GLOBAL SURFACE TEMPERATURE CHANGE. *Reviews of Geophysics* **48**(4):n/a–n/a (2010). RG4004

- HASSEN-TRABELSI, A.B., KRAIEM, T., NAOUI, S., Y BELAYOUNI, H. Pyrolysis of waste animal fats in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. *Waste Management* **34**(1):210 – 218 (2014)
- HOEKMAN, S.K., BROCH, A., ROBBINS, C., CENICEROS, E., Y NATARAJAN, M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**(1):143 – 169 (2012)
- IEA. Key World Energy Statistics. Informe técnico (2015)
- INECC/SEMARNAT. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat). Primer Informe Bienal de Actualización ante la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. México. Informe técnico (2015)
- INEGI. Referencias geográficas y extensión territorial de México. Informe técnico (2013)
- IPCC. Summary for Policymakers. En C. Field, V. Barros, T. Stocker, D. Qin, D. Dokken, K. Ebi, M. Mastrandrea, K. Mach, G.K. Plattner, S. Allen, M. Tignor, , y P. Midgley (editores), *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, págs. 1–19. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA (2012)
- IPCC. Summary for Policymakers. En T. Stocker, D. Qin, G.K. Plattner, M. Tignor, S. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, y P. Midgley (editores), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, págs. 1–28. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA (2013)
- JARAMILLO-OCHOA, L., RAMIREZ-GUTIERREZ, C.F., SANCHEZ-MOGUEL, A., ACOSTA-OSORIO, A., Y RODRIGUEZ-GARCIA, M.E. Development of modulated optical transmission system to determinate the cloud and freezing points in biofuels. *Review of Scientific Instruments* **86**(1):014906 (2015)

- JAVIDNIA, K., PARISH, M., KARIMI, S., Y HEMMATEENEJAD, B. Discrimination of edible oils and fats by combination of multivariate pattern recognition and FT-IR spectroscopy: A comparative study between different modeling methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **104**:175 – 181 (2013)
- KENNEDY, J.J., RAYNER, N.A., SMITH, R.O., PARKER, D.E., Y SAUNBY, M. Reassessing biases and other uncertainties in sea surface temperature observations measured in situ since 1850: 2. Biases and homogenization. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **116**(D14):n/a–n/a (2011). D14104
- KHASKHELI, A.A., TALPUR, F.N., ASHRAF, M.A., CEBECI, A., JAWAID, S., Y AFRIDI, H.I. Monitoring the *Rhizopus oryzae* lipase catalyzed hydrolysis of castor oil by ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **113**:56 – 61 (2015)
- KYARI, M.Z. Extraction and characterization of seed oils. *International Agrophysics* **22**:139–142 (2008)
- LAPPI, H. Y ALEN, R. Pyrolysis of vegetable oil soaps-Palm, olive, rapeseed and castor oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **91**(1):154 – 158 (2011)
- LEHNINGER, A.L., NELSON, D.L., Y COX, M.C. *Lehninger: Principles of Biochemistry*. 4<sup>a</sup> edición. W. H. Freeman and Company (2005)
- LENHARDT, N. Y GÖTZ, A.E. Geothermal reservoir potential of volcanoclastic settings: The Valley of Mexico, Central Mexico. *Renewable Energy* **77**:423–429 (2015)
- LUQUE-DECASTRO, M. Y PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A* **1217**(16):2383 – 2389 (2010)
- LUTHI, D., LE FLOCH, M., BEREITER, B., BLUNIER, T., BARNOLA, J.M., SIEGENTHALER, U., RAYNAUD, D., JOUZEL, J., FISCHER, H., KAWAMURA, K., Y STOCKER, T.F. High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature* **453**(7193):379–382 (2008)
- MAHER, K. Y BRESSLER, D. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology* **98**(12):2351 – 2368 (2007)

- MELONI, D., PERRA, D., MONACI, R., CUTRUFELLO, M., ROMBI, E., Y FERINO, I. Transesterification of *Jatropha curcas* oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **184**:163 – 173 (2016)
- MITCHELL, A., CONWAY, J., Y POTTS, W. Body composition analysis of pigs by dual-energy x-ray absorptiometry. *Journal of animal science* **74**:2663–2671 (1996)
- MITCHELL, A., ROSEBROUGH, R., Y CONWAY, J. Body composition analysis of chickens by dual energy x-ray absorptiometry. *Poultry Science* **76**(12):1746–1752 (1997)
- MONNIN, E., INDERMÜHLE, A., DÄLLENBACH, A., FLÜCKIGER, J., STAUFFER, B., STOCKER, T.F., RAYNAUD, D., Y BARNOLA, J.M. Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentrations over the Last Glacial Termination. *Science* **291**(5501):112–114 (2001)
- MONTZKA, S.A., DLUGOKENCKY, E.J., Y BUTLER, J.H. Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases and climate change. *Nature* **476**(7358):43–50 (2011)
- NBB Y USA. Chapter 2 - Introduction to Biodiesel and Glossary of Terms. En A. Dahiya (editor), *Bioenergy by the National Biodiesel Board (NBB) and USA*, págs. 37 – 40. Academic Press, Boston (2015)
- NETL. *National Energy Tecnology Laboratory, Albany OR. Gasification introduction: Syngas composition* (2016). <http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/syngas-composition>, Fecha de Acceso: 20 de enero, 2016.
- NETWORK, R. Renewables 2013-Global Status Report 2013. Informe técnico (2013)
- OBADIAH, A., SWAROOPA, G.A., KUMAR, S.V., JEGANATHAN, K.R., Y RAMASUBBU, A. Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst. *Bioresource technology* **116**:512–6 (2012)
- OCDE. OCDE Factbook 2013: Economic, Environmental and Social Statistics. Informe técnico (2013)
- OGUNNIYI, D. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* **97**(9):1086 – 1091 (2006)

- ORESQUES, N. The Scientific Consensus on Climate Change. *Science* **306**(5702):1686 (2004)
- PERDOMO, F.A., ACOSTA-OSORIO, A.A., HERRERA, G., VASCO-LEAL, J.F., MOSQUERA-ARTAMONOV, J.D., MILLAN-MALO, B., Y RODRIGUEZ-GARCIA, M.E. Physicochemical characterization of seven Mexican *Ricinus communis* L. seeds & oil contents. *Biomass and Bioenergy* **48**:17–24 (2013)
- PETIT, J.R., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., BARKOV, N.I., BARNOLA, J.M., BASILE, I., BENDER, M., CHAPPELLAZ, J., DAVIS, M., DELAYGUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V.M., LEGRAND, M., LIPENKOV, V.Y., LORIUS, C., PEPIN, L., RITZ, C., SALTZMAN, E., Y STIEVENARD, M. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**(6735):429–436 (1999)
- PÉPIN, L., RAYNAUD, D., BARNOLA, J.M., Y LOUTRE, M.F. Hemispheric roles of climate forcings during glacial-interglacial transitions as deduced from the Vostok record and LLN-2D model experiments. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **106**(D23):31885–31892 (2001)
- RAYNAUD, D., BARNOLA, J.M., SOUCHEZ, R., LORRAIN, R., PETIT, J.R., DUVAL, P., Y LIPENKOV, V.Y. Palaeoclimatology: The record for marine isotopic stage 11. *Nature* **436**(7047):39–40 (2005)
- REMBIO. La Bioenergía en México: Situación Actual y Perspectivas. Red Mexicana de Bioenergía. Informe técnico (2011)
- RIOS, M. Y KALTSCHMITT, M. Bioenergy potential in Mexico—status and perspectives on a high spatial distribution. *Biomass Conversion and Biorefinery* **3**(3):239–254 (2013)
- SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., Y VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **9**:199 – 210 (1998)
- SCHUEFTAN, A. Y GONZÁLEZ, A.D. Reduction of firewood consumption by households in south-central Chile associated with energy efficiency programs. *Energy Policy* **63**:823 – 832 (2013)

- SEM WAL, S., ARORA, A.K., BADONI, R.P., Y TULI, D.K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology* **102**(3):2151 – 2161 (2011)
- SENER. Programa de Introducción de Bioenergéticos. Informe técnico (2010)
- SENER. Balance Nacional de Energía. Informe técnico (2014)
- SEVERINO, L.S., AULD, D.L., BALDANZI, M., CANDIDO, M.J.D., CHEN, G., CROSBY, W., TAN, D., HE, X., LAKSHMAMMA, P., LAVANYA, C., MACHADO, O.L.T., MIELKE, T., MILANI, M., MILLER, T.D., MORRIS, J.B., MORSE, S.A., NAVAS, A.A., SOARES, D.J., SOFIATTI, V., WANG, M.L., ZANOTTO, M.D., Y ZIELER, H. A Review on the Challenges for Increased Production of Castor **104**:853–880 (2012)
- SIAP/SAGARPA. *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) y Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (Sagarpa). Resumen Nacional. Producción, precio, valor, animales sacrificados y peso. México.* (2016). <http://www.siap.gob.mx/resumen-nacional-pecuario/>, Fecha de Acceso: 20 de enero, 2016.
- SIEGENTHALER, U., STOCKER, T.F., MONNIN, E., LÜTHI, D., SCHWANDER, J., STAUFFER, B., RAYNAUD, D., BARNOLA, J.M., FISCHER, H., MASSON-DELMOTTE, V., Y JOUZEL, J. Stable Carbon Cycle–Climate Relationship During the Late Pleistocene. *Science* **310**(5752):1313–1317 (2005)
- SILVA, S., AFONSO, J., GUEDES, C., GOMES, M., SANTOS, V., AZEVEDO, J., Y DA SILVA, A.D. Ewe whole body composition predicted in vivo by real-time ultrasonography and image analysis. *Small Ruminant Research* **136**:173 – 178 (2016)
- TARAVUS, S., TEMUR, H., Y YARTASI, A. Alkali-Catalyzed Biodiesel Production from Mixtures of Sunflower Oil and Beef Tallow. *Energy & Fuels* **23**(8):4112–4115 (2009)
- TOSCANO, G., RIVA, G., FOPPA PEDRETTI, E., Y DUCA, D. Vegetable oil and fat viscosity forecast models based on iodine number and saponification number. *Biomass and Bioenergy* **46**:511–516 (2012)

- VALDEZ-VAZQUEZ, I., ACEVEDO-BENÍTEZ, J.A., Y HERNÁNDEZ-SANTIAGO, C. Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**(7):2147–2153 (2010)
- WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* **85**(4):849–860 (2009)
- WELDON, M.K., ZHELYASKOV, V.R., Y MORRIS, M.D. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Lipids on Silver Microprobes. *Applied Spectroscopy* **52**(2):265–269 (1998)
- YARENI PERRONI, F.G.O. Y SOUZA, V. Plant species identity and soil P forms in an oligotrophic grassland-desert scrub system. *Journal of Arid Environments* **108**(0):29 – 37 (2014)
- ZINATI, Z., ZAMANSANI, F., KAYVANJOO, A.H., EBRAHIMI, M., EBRAHIMI, M., EBRAHIMIE, E., Y DEHCESHMEH, M.M. New layers in understanding and predicting  $\alpha$ -linolenic acid content in plants using amino acid characteristics of omega-3 fatty acid desaturase. *Computers in Biology and Medicine* **54**:14 – 23 (2014)