

Laiz-Saldaña, J. C.;Tovar-Miranda, R.;Durán-de-Bazúa, M. C.;Solís-Fuentes, J. A.
Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Producción de biodiesel por
transesterificación alcalina de aceite crudo de "almendras" de zapote mamey (*Pouteria
sapota*)
Tecnología, Ciencia, Educación, Vol. 24, Núm. 1, enero-junio, 2009, pp. 48-56
Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
México

Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=48212169007>



Tecnología, Ciencia, Educación
ISSN (Versión impresa): 0186-6036
imiqac@sercom.com.mx
Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
México

Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Producción de biodiesel por transesterificación alcalina de aceite crudo de “almendras” de zapote mamey (*Pouteria sapota*)

Using of agroindustrial residues: Biodiesel production by alkaline transesterification of Zapote Mamey (*Pouteria sapota*) raw “almond” oil

J. C., Laiz-Saldaña, R., Tovar-Miranda, M. C. Durán-de-Bazúa¹, J. A. Solís-Fuentes*

Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana, Av. Dos Vistas s/n carretera Xalapa-Las Trancas, 91000 Xalapa, Ver., México, Fax (+52)-228-8418932. Correo electrónico (e-mail): jsolis@uv.mx

¹ Facultad de Química, UNAM. Edificio “E”, Labs 301-303, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F. Fax (+52) 55-5622-5303. Correo electrónico (e-mail): mcduran@servidor.unam.mx

RESUMEN

En esta investigación se estudió la transesterificación alcalina del aceite obtenido a partir de la “almendra” de la semilla del zapote mamey (*Pouteria sapota*) para la producción de biodiesel. Se extrajo y se analizó el rendimiento y propiedades físicas y químicas del aceite crudo. Se realizaron pruebas de transesterificación del aceite catalizadas con KOH para diferentes cantidades de catalizador (entre 0.458 y 1.071g de catalizador/100g de aceite), temperaturas (entre 30 y 65°C), relaciones metanol/aceite (entre uno y seis equivalentes de exceso de alcohol) y tiempos de reacción (de 60 a 120 min). El biodiesel obtenido bajo las mejores condiciones de reacción fue caracterizado fisicoquímica y térmicamente en función de sus propiedades de fase y descomposición, por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. Los resultados mostraron que es posible obtener el biocombustible a un grado de conversión del 88% con un 0.764% de catalizador, 6 equivalentes en exceso de metanol con respecto al aceite, a una temperatura de 30°C y con un tiempo de reacción de 120 min. El biodiesel de aceite de “almendra” de mamey está compuesto principalmente por ésteres metílicos de los ácidos oleico, esteárico y palmítico; con un punto de enturbiamiento (*cloud point*) de 5.40°C y una temperatura de inicio de oxidación de 211°C en un proceso de descomposición de tres etapas.

Palabras clave: *Pouteria sapota*, residuos agroindustriales, biodiesel, transesterificación, CDB, ATG

Keywords: *Pouteria sapota*, agroindustrial residues, biodiesel, transesterification, DSC, TGA

*Autor a quien debe enviarse la correspondencia
(Recibido: Abril 24, 2009, Aceptado: Mayo 30, 2009)

ABSTRACT

In this research the alkaline transesterification of Zapote mamey (*Pouteria sapota*) raw “almond” oil to produce biodiesel was studied. The physical and chemical properties of crude oil were analyzed and the transesterification of the oil obtained was tested using different amounts of catalyst KOH (between 0.458 and 1.071g of catalyst/100g oil), temperature between 30 and 65°C, different relationships methanol/oil (one to six equivalents of alcohol in excess), and reaction times from 60 to 120 min. The biodiesel obtained under optimum conditions of reaction was characterized with its physicochemical and thermal properties by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The results showed that this biofuel can be produced at a yield of 88% with a 0.764% of catalyst, 6 methanol equivalents in excess with respect to oil, at 30°C, and 120 min of reaction time. Biodiesel from zapote mamey “almond” oil is mainly composed of methyl esters of oleic, stearic and palmitic acids; it has a cloud point of 5.40°C and an onset oxidation temperature of 211°C in a three steps decomposition process.

INTRODUCCIÓN

La perspectiva actual para la producción de biocombustibles y biolubricantes, en reemplazo a los que provienen de hidrocarburos principalmente, tiene su origen en varias vertientes. Dentro de ellas se distingue, por su predominio, la óptica de los países altamente industrializados o centrales, principales consumidores de energía que presentan un balance interno producción-consumo de petróleo, muy desfavorable. Un caso típico es el de los Estados Unidos, donde el desarrollo de una industria de biocombustibles domésticos que incremente la producción de combustibles líquidos

de fuentes renovables es un objetivo prioritario de su política energética. Se observa una situación semejante en otros países industrializados de la Unión Europea, Japón y China. Para estas naciones, los biocombustibles representan una expectativa posible para la reducción de su dependencia a la importación de petróleo, la reducción de la vulnerabilidad económica que esto conlleva, la disminución de las emisiones de gases tipo invernadero y de otros de calidad contaminante y, por otro lado, el logro de objetivos y políticas tendientes a incrementar la demanda y precios de los productos agrícolas que son materia prima para su elaboración (Kurki y col., 2006).

Aún cuando la mayor atención en esos contextos ha sido dada al etanol, el interés en el biodiesel ha sido reforzado por el hecho del potencial productivo de oleaginosas tradicionales en vastas regiones del oeste de los Estados Unidos (Peterson, 1986). No obstante la creciente promoción a través de políticas de estado para el incremento de la producción de biodiesel, los costos de producción del biodiesel exceden los del diesel de petróleo, aún en los periodos de altos precios internacionales de este último.

El biodiesel (ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos) derivado de la transesterificación de los aceites vegetales o de las grasas animales con alcoholes alifáticos de bajo peso molecular usando catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos (Basu y Norris, 1996; Canakci y Van Gerpen, 1999; Haas y col., 2004; Kamini y Iefuji, 2001), tiene la ventaja de ser biodegradable, de base renovable, no tóxico y presenta bajas emisiones contaminantes, especialmente de SO_x . El biodiesel se dice, es un tipo de *energía verde* que tiene la significación estratégica del desarrollo sostenible o sustentable. Como combustible, el biodiesel se puede usar puro o mezclado con diesel derivado del petróleo.

Varios aceites vegetales han sido investigados ampliamente, probados e incluso usados para la producción comercial de biodiesel (Schwab y col., 1987). Generalmente estos aceites, han sido aquellos que derivan de materias primas que abundan en los países donde se analiza su viabilidad. En los Estados Unidos, por ejemplo, el aceite de soya ocupa un primer lugar en su utilización como fuente de biodiesel. En Europa lo es el de colza, mientras que en países con clima tropical se está investigando el aceite de coco o el de palma (Allegan y McCormick, 2006; Canoira y col., 2006). Las grasas animales, aunque se mencionan con frecuencia, no se han estudiado tan ampliamente como los aceites vegetales. Aceites provenientes de algas, bacterias y hongos también han sido investigados (Kalscheuer y col., 2006; Stöveken y Steinbüchel,

2008). Se ha examinado también la posibilidad de extraer ésteres de metilo de microalgas (Ben-Amotz y col., 1985; Chisti, 2007; Hill y col., 1984). Asimismo los terpenos y látex se han estudiado como base para la elaboración de combustibles tipo diesel.

Los aceites vegetales materia prima base para la producción de biodiesel tales como los de soya, colza y algodón son altamente disponibles en países productores de semillas oleaginosas como es el caso, por ejemplo de China o los Estados Unidos; sin embargo, también hay interés creciente en su obtención a partir del reciclamiento de aceites y grasas de frituras de origen vegetal o animal proveniente del procesamiento industrial o gastronómico de los alimentos (Lee y col. 2002; Lowe y col., 1998; Zhang y col., 2003) y a partir de aceites no tradicionales provenientes de subproductos o residuos de origen industrial o agrícola (Foglia y col., 1997; Haas y col., 2003; Pizarro y Park, 2003).

Actualmente, la opinión más general es que el biodiesel más prometedor es el derivado del aceite de colza cuyas características son cercanas al del combustible derivado de hidrocarburos (Cardone y col., 2003; Piazza y Foglia, 2001). Sin embargo, también es sabido que este biodiesel logrado mediante un proceso tradicional tiene un mayor costo (entre el 10 y 20%). Requiere, además, el consumo de fuentes comunes de energía, lo que conlleva contaminación al ambiente. Por otro lado, la viscosidad de estos biocombustibles es de alrededor del doble del diesel convencional lo que provoca combustiones incompletas de los aerosoles del combustible que, aunado a su alto contenido de oxígeno, proporciona un poder calorífico menor durante su combustión. Independientemente de ello, son obvias las ventajas de los biocombustibles desde las perspectivas de un desarrollo sostenible y ambientalmente favorable (Chen y col., 2007; Kurzin y col. 2007).

Como opción, el biodiesel ha mantenido una progresiva atención durante las pasadas décadas, ya que es innegable el interés prioritario de los países altamente industrializados por contar con alternativas al inevitable agotamiento futuro de las reservas mundiales de combustibles fósiles, especialmente, a sus crecientes ritmos de consumo. Los efectos lesivos acumulativos al medio ambiente global sostienen el interés planetario para la modificación del actual modelo predominante de producción y uso de energéticos hacia procesos ecológicamente asimilables y limpios (Cadenas y Cabezu, 1998).

Hoy en día, el principal inconveniente para la producción y comercialización a gran escala de este combustible es el costo de las materias primas. El uso de aceites comestibles representa entre el 60 a 70%

del costo de producción del biodiesel, por lo que el estudio y localización de opciones de materias primas no comestibles o no convencionales de bajo costo, especialmente aquellas que provienen de residuos agroindustriales, es un aspecto de gran importancia (Fukuda y col., 2001; Ma y Hanna, 1999; Özgül-Yücel y Türkay, 2003).

Análisis críticos recientes, además, han puesto sobre la mesa el efecto del papel de las materias primas utilizadas en la elaboración del biodiesel, ya que representan un porcentaje alto de los costos de producción cuando se utilizan semillas oleaginosas convencionales para su elaboración. También se convierte en un absorbedor competitivo socialmente desventajoso para el sector alimentario, sobre todo en países subdesarrollados o de economías emergentes, que mantienen deficiencias estructurales graves para la producción de granos y semillas alimenticias.

De allí que sea prudente pensar en explorar, en primer término, la obtención de grasas y aceites vegetales a partir de los residuos y desperdicios agrícolas y agroindustriales, de nulo o bajísimo valor de cambio. Esto no solamente aumenta su valor agregado sino que pueden una buena opción para la síntesis de este bio-combustible.

El presente estudio explora la síntesis de biodiesel por transesterificación alcalina del aceite extraído de la “almendra” de las semillas del zapote mamey (*Pouteria sapota*) y su caracterización fisicoquímica preliminar y térmica, en función de sus propiedades de fase y descomposición, mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.



Figura 1. Zapote Mamey (*Pouteria sapota*) (Cruz-Gómez, 2009)

Esta fruta autóctona de Mesoamérica (Figura 1), ha tenido diversos usos a lo largo de la historia de los pueblos de América Latina y, actualmente, su producción e industrialización para la elaboración de diversos productos alimenticios ha observado ampliaciones importantes. Sin embargo, todavía es muy poca la investigación que se ha realizado en torno a sus múltiples propiedades que los pueblos prehispánicos y la cultura popular en algunos países de Centroamérica ha conocido. Cuando la fruta se industrializa para procesar su succulenta y apreciada pulpa se generan cantidades diversas de residuos. Dentro de estos residuos está su semilla, la que ha sido objeto de algunas investigaciones debido a su alto contenido de aceite (Solís-Fuentes y col., 2001).

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención y acondicionamiento de las “almendras” de zapote mamey

Se obtuvieron semillas de zapote mamey de una planta procesadora de frutas localizada en la ciudad de Xalapa, Ver., México. Las semillas de mamey fueron extraídas del hueso y pesadas para ser trituradas manualmente en un molino de tornillo. El material triturado fue deshidratado en una estufa de secado a vacío durante 24 horas a una temperatura de 60 °C hasta un contenido de humedad de aproximadamente 14%. El material bajo estas condiciones fue almacenado en bolsas de polietileno oscuras y a temperatura de refrigeración hasta su análisis y/o procesamiento de extracción.

Análisis del contenido de aceite de las “almendras”

Las “almendras” trituradas y deshidratadas fueron sujetas a un análisis de su contenido de aceite mediante extracción en un aparato Soxhlet con hexano de acuerdo con la técnica oficial de análisis (Horowitz, 1995).

Extracción de aceite de “almendras” de zapote mamey (AZM)

La extracción de cantidades mayores de aceite de semilla de mamey base para la síntesis del biodiesel se realizó con el disolvente hexano en condiciones de reflujo por periodos de 4 h. La micela resultante fue filtrada para retirar el material sólido.

Eliminación de humedad y obtención del aceite extraído

El proceso de secado del aceite se efectuó con la finalidad de eliminar el contenido de humedad residual del aceite después del proceso de extracción. Éste se realizó en

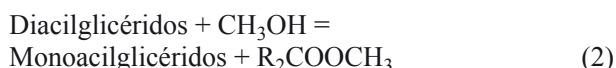
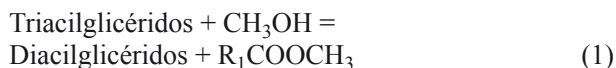
una columna empacada con óxido de calcio utilizando algodón como medio filtrante al final de la columna y se hizo pasar por ella la mezcla hexano-aceite. Al terminar el proceso de secado en la columna se procedió a una filtración al vacío sobre el papel filtro y una capa de tierra celita, de la mezcla hexano-aceite, con el objetivo de eliminar impurezas suspendidas en el aceite. Finalmente, esta mezcla fue concentrada en un evaporador rotatorio de vacío ("rotavapor") para la recuperación del aceite seco. El aceite seco así obtenido fue colocado en un recipiente ámbar y bajo condiciones de refrigeración (-5°C) hasta su análisis y/o procesamiento.

Determinación de propiedades físicas y químicas del aceite

Al aceite se le determinó la densidad, el índice de acidez y el contenido de ácidos grasos libres utilizando las técnicas oficiales de análisis de la AOAC (Horowitz, 1995).

Transesterificación del AZM

Como es sabido, el proceso de transesterificación consiste de una secuencia consecutiva de las siguientes reacciones reversibles (Chen y col., 2007):



Condiciones de reacción

Para el proceso se consideraron las siguientes variables a evaluar: Concentración del catalizador básico (KOH), cantidad de metanol, temperatura de reacción y tiempo de reacción. Las reacciones se realizaron con agitación y con metanol en exceso debido a la reversibilidad de la reacción y a la necesidad de mantener un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. La mezcla de reacción se mantuvo a diferentes temperaturas entre 30 y 60°C. Las condiciones ensayadas de acuerdo con estas variables se muestran en la Tabla 1.

Procedimiento para la realización de las reacciones

Antes de la realización de cada reacción la cantidad de aceite a procesar se mantuvo en agitación y a una temperatura de aproximadamente 90°C durante 2 h para

asegurar la eliminación total del contenido de agua, además de la eliminación de los componentes volátiles en el aceite, utilizando cantidades de aceite de 20 g en un matraz de 100 mL provisto con un condensador de reflujo. Se agregó el catalizador disuelto en metanol en las cantidades indicadas en la Tabla 1 y el medio de reacción se mantuvo a temperatura constante y tiempo asignado para cada prueba. Al término de la reacción, la mezcla se retiró del matraz y fue puesta en un embudo de separación, donde la separación de las fases se logró por sedimentación; obteniéndose en el fondo la glicerina y en la parte superior los correspondientes ésteres metílicos de los ácidos grasos que conforman el biodiesel. El exceso de metanol utilizado en todas las pruebas fue removido por destilación. El producto fue lavado tres veces con agua destilada en volúmenes iguales con el objetivo de realizar la remoción de jabones posiblemente formados durante la reacción y para la eliminación completa del catalizador, metanol y glicerina residual, en los casos de obtenerse conversiones incompletas.

Seguimiento del progreso de la reacción mediante cromatografía en capa fina (CCF)

El progreso cualitativo de las reacciones y la pureza del biodiesel obtenido en cada una de las pruebas se siguió por CCF. Para ello, se tomaron, con ayuda de una pipeta Pasteur, muestras pequeñas de: Aceite sin reaccionar, biodiesel de referencia de aceite de soya y biodiesel sintetizado mediante cada una de las pruebas de reacción realizadas. Las muestras se colocaron en viales y disueltas en la misma proporción con hexano. Fueron posteriormente aplicadas en placas para CCF a desarrollar con un sistema hexano-acetato de etilo 95:5(v/v). Las manchas de los compuestos así separados fueron revelados en una cámara de vapor de yodo como manchas color marrón y de la información allí obtenida fueron estimados los valores Rf de cada caso.

Caracterización físico-química de biodiesel del aceite de la semilla de mamey

El biodiesel obtenido para la reacción de mayor conversión se analizó en su contenido de cenizas (método por calcinación directa, Horowitz, 1995), índice de acidez y densidad (Horowitz, 1995).

Perfil cromatográfico del biodiesel

Los perfiles cromatográficos fueron obtenidos en un cromatógrafo de gases GC-6890N y un espectrómetro de masas MS-5975 Inert Agilent Technologies. La muestra se diluyó en hexano 1:10 y se inyectó 1 µL, para análisis

Tabla 1
Condiciones de reacción analizadas para la transesterificación del AZM

Prueba	Aceite vegetal AAZM ¹ (g)	Metanol en exceso (N _{eq}) ²	Catalizador (% en masa de aceite)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (min)
1	60	1.5	0.756	55	60
2	20	2.0	0.756	55	60
3	20	3.0	0.756	55	60
4	20	3.0	0.458	55	60
5	20	3.0	0.458	60	60
6	20	1.5	0.458 + % AGL ³	60	60
7	20	2.0	0.458	60	60
8	10	2.0	0.458 + % AGL	65	60
9	73.62	2.45	1.071	30	120
10	73.62	6.0	0.764	30	120

1) Aceite de almendra de zapote mamey; 2) Número de equivalentes; 3) Ácidos grasos libres

y cuantificación con un patrón de referencia de ácidos grasos metil-éster C8-C22 (Supelco). El cromatógrafo tuvo una temperatura inicial de 150°C durante 5 min y el inyector se calentó a una temperatura de 250°C para volatilizar la muestra, a una presión de 270 kPa (24.91 psi), con un tiempo de corrida de 50 min.

Conducta térmica del biodiesel mediante calorimetría diferencial de barrido

Para analizar los perfiles de fusión y cristalización del biodiesel sintetizado se utilizó un calorímetro marca TA Instrument modelo DSC Q100. El gas de purga fue nitrógeno a una velocidad de flujo de 50 mL/min. El instrumento se calibró con indio (punto de fusión 156.6°C y ΔH_f de 28.45 J/g). Las muestras eran de 5 mg medidas en una termobalanza (TA Instruments, mod. 2950), en cápsulas de aluminio con una exactitud de 0.1mg y selladas herméticamente. Una cápsula del mismo tipo vacía y sellada se usó como referencia. Las rampas en el calorímetro fueron: Calentamiento a 90°C por 10 min y enfriamiento a 10°C/min hasta -90°C. Registro del perfil de cristalización, entalpía de cristalización y las temperaturas de inicio (*onset*) y terminación (*offset*) de los cambios de fase. Luego desde -90°C, calentamiento a 10°C/min hasta 90°C. Registro del perfil de fusión, entalpía y las temperaturas de inicio (*onset*) y terminación (*offset*) de los cambios de fase.

Descomposición térmica del biodiesel mediante termogravimetría dinámica

Se analizó la descomposición térmica del biodiesel de aceite de “almendra” de zapote mamey mediante

termogravimetría dinámica en atmósferas inerte y oxidante. Se utilizó una termobalanza TA Instrument modelo 2950 TGA HR. Muestras de 30-40 mg se calentaron a una velocidad de 10°C/min desde 25 hasta 1000°C. Se obtuvieron las curvas TG y DTG correspondientes y se compararon con las obtenidas con una muestra comercial de diesel de petróleo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento de aceite de la “almendra” de la semilla

Las “almendras” recuperadas de la semilla de zapote mamey tuvieron una humedad de 42.7% y un contenido de aceite de 37.5% base seca. Este resultado es consistente con los obtenidos en estudios previos sobre la composición y rendimiento de aceite de las “almendras” de mamey en los que se informan cantidades que van de 35 a 49% en base seca, dependiendo de las condiciones de extracción (Solís-Fuentes y col., 2001).

Caracterización del aceite de la “almendra” de la semilla de zapote mamey

La Tabla 2 presenta algunas de las propiedades físicas y químicas determinadas al aceite extraído de la “almendra” de la semilla de zapote mamey con el disolvente hexano y utilizado para la síntesis del biodiesel: peso molecular promedio de 872.46 g/mol, densidad de 0.9158 g/mL, índice de acidez medido como mg de KOH/g de aceite, ácidos grasos libres de 0.11% y un Rf de 0.375 en un sistema hexano-acetato de etilo 95:5 (Tabla 2).

Tabla 2

Algunas propiedades físicas y química del aceite y del biodiesel de “almendra” de semilla de mamey

Aceite	
Masa molecular prom. (g/g-mol)	872.46
Densidad (40°C, g/mL)	0.9158
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.0219
Ácidos grasos libres (%)	0.1101
Rf (hexano-acetato de etilo 95:5)	0.375
Biodiesel	
Masa molecular prom. (g/mol)	294.21
Densidad (40°C, g/mL)	0.867
Cenizas	0.020
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.1032
Rf (hexano-acetato de etilo 95:5)	0.500
T enturbiamiento (<i>cloud point</i> , °C)	5.40
Entalpía de cristalización (J/g)	79.19
Entalpía de fusión (J/g)	90.50
T inicio de descomposición en N ₂ (°C)	200.20
T inicio de descomposición en Aire (°C)	211.30

Resultado de las reacciones de transesterificación

Como se dijo antes, el seguimiento de las diferentes condiciones de reacción fue cualitativo en función de los resultados presentados en la separación cromatográfica (CCF) de los productos de reacción, comparados con el desarrollo de un patrón de biodiesel de aceite de soya, que separa claramente dos fracciones una de glicerina y otra de ésteres metílicos de los ácidos grasos, estos últimos con un R_f de 0.50. En función de lo anterior, las muestras sujetas a tiempos de reacción de 60 min presentaron reacciones incompletas, no obstante haber recibido tratamientos térmicos a las temperaturas más altas de los ensayos (entre 55 y 65°C) y algunas de ellas con cantidades mayores de exceso de metanol, con presencia en las placas cromatográficas de aceite no esterificado y corrimientos que presuponen la presencia de diacilglicéridos y monoglicéridos. Las muestras sujetas a tiempos de reacción largos presentaron mejor desarrollo, mostrando la de mayor exceso de metanol la mejor definición del producto.

El mejor resultado experimental fue la reacción de la prueba número 10, para la cual se utilizaron 9 equivalentes de metanol de los cuales 6 fueron en exceso (33g de alcohol por 100g de aceite), 0.714 g de catalizador por cada 100g de aceite, una temperatura de 30°C y un tiempo de reacción de 120 min. Bajo estas condiciones se obtuvo un porcentaje de conversión aceite-biodiesel de 88%.

Caracterización físico-química del biodiesel de aceite de "almendra" de mamey

La Figura 2 presenta el cromatograma de los principales metil ésteres de ácidos grasos presentes en el biodiesel de aceite de "almendra" de zapote mamey. Se puede observar que éstos corresponden a los ésteres metílicos de los ácidos oleico (tiempo de retención de 20.07 min), esteárico (20.74 min) y palmítico (15.43 min). Análisis anteriores de la composición del aceite de "almendra" de mamey (Solís-Fuentes y Durán-de-Bazúa, 2003) han mostrado que contiene, en promedio, alrededor de un 40% de ácidos grasos saturados (esteárico y palmítico y cantidades mucho menores de araquídico y behénico), poco más del 50% de monoinsaturados (principalmente oleico y palmitoleico) y alrededor del 8% de poliinsaturados (principalmente linoleico).

Comportamiento térmico del biodiesel de AZM

En el caso de los biocombustibles como el biodiesel, que es una mezcla compleja de diversos ésteres metílicos de ácidos grasos, se pueden analizar diversos fenómenos físicos como los cambios de fase que sufre el material en

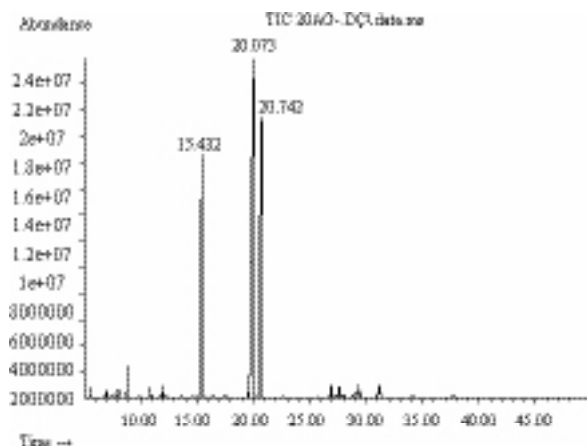


Figura 2. Principales ésteres metílicos del biodiesel de mamey identificados por CG

función de la temperatura y que son importantes desde el punto de vista del almacenamiento y funcionalidad del combustible. Se exploraron mediante calorimetría diferencial de barrido. La estabilidad física y química de los componentes de la mezcla combustible, al elevarse la temperatura hasta el punto de lograr la volatilización y pirólisis de los compuestos, fue un aspecto que se analizó mediante el análisis termogravimétrico.

Perfil térmico de fusión-cristalización

La Figura 3 muestra la curva de cristalización del biodiesel de aceite de mamey. En ella se puede observar que el enfriamiento, desde una temperatura de 100°C, a una velocidad de 5°C/min lleva a la cristalización del biodiesel, iniciando a 5.48°C y terminando a -75°C. Se mostraron 2 picos máximos, uno a 5.48°C y el otro a -65°C.

Según algunos autores, la temperatura de inicio de la cristalización corresponde a la temperatura de enturbiamiento (*cloud point*), parámetro importante en la caracterización del biodiesel. Este parámetro estaría proporcionando información respecto al hecho de que las condiciones de almacenamiento de este combustible no pueden ser inferiores a 6°C puesto de ser así el combustible comenzaría el proceso de cristalización generando dificultades para su transporte mediante bombeo. Las dos etapas de cristalización corresponden a la presencia en el biodiesel de dos grupos de metil ésteres con masas moleculares diferentes. De acuerdo con el análisis la entalpía de cristalización del biodiesel estudiado es del orden de 79.2 J/g.

La Figura 4 presenta la curva de fusión del biodiesel después de que las muestras del combustible se

solidificaron mediante enfriamiento hasta -80°C y después se calentaron hasta 90°C . En esta curva se puede observar que la fusión se realiza experimentándose 4 máximos de fusión, que corresponde a los diferentes ésteres metílicos presentes en él. La fusión inicia a -67.8°C , seguida de máximos de fusión a las temperaturas de -49.9 , -36.5 , -6.2 y 9.4°C para concluir el proceso de fusión a los 12.1°C . El cambio de fase sólido-líquido requiere una entalpía de fusión de 90.12 J/g .

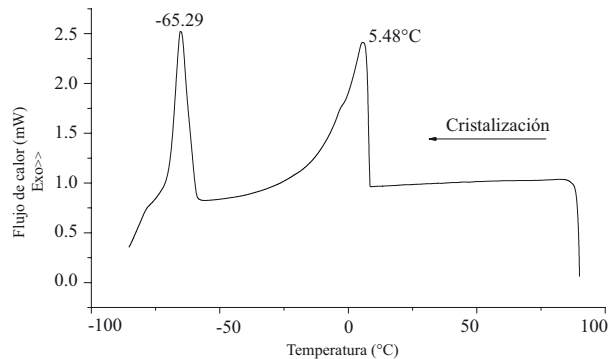


Figura 3. Curva de cristalización de biodiesel de aceite de mamey obtenida a una velocidad de enfriamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

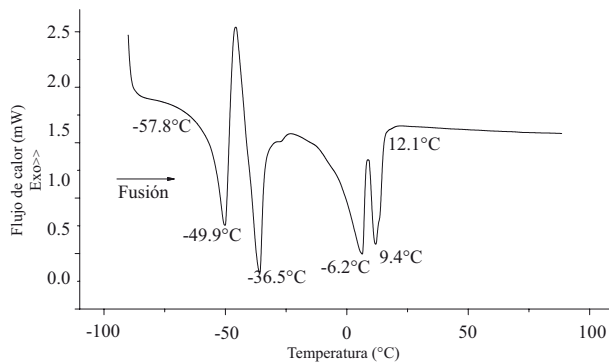


Figura 4. Curva de fusión de biodiesel de aceite de mamey a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

Las Figuras 5 y 6 muestran las curvas termogravimétricas del biodiesel de aceite de semilla de mamey obtenidas mediante la exposición de muestras del combustible a atmósferas inerte (nitrógeno) y oxidante (aire), respectivamente. Para el primer caso, la descomposición

del biodiesel inicia a los 200°C , por efecto de la volatilización de los ésteres metílicos de masa molecular más baja. Esta temperatura se puede considerar como la temperatura de ebullición. El proceso de descomposición en atmósfera de nitrógeno se da en dos etapas, concluyendo la primera a poco menos de los 300°C y la segunda en el intervalo de temperatura de $296.48\text{-}401.25^{\circ}\text{C}$. En el segundo caso, la curva *TG*, en atmósfera de aire, presenta un inicio de descomposición a los 211°C y un proceso llevado en tres etapas con intervalos de temperatura de $211.7\text{-}303.91$, $303.91\text{-}394.44$ y $394.44\text{-}508.01^{\circ}\text{C}$. La diferencia se entiende como los procesos de oxidación de los componentes de la mezcla de ésteres metílicos debido a la presencia del oxígeno del aire.

Las Figuras 5 y 6 presentan también las curvas *DTG* del biodiesel en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera de nitrógeno en las que se aprecian más claramente las diferentes etapas que comprende el proceso de su descomposición térmica: La velocidad a la que cada una de éstas sucede, las temperaturas de los máximos de descomposición y el tamaño relativo (área bajo la curva *DTG*), en términos de la descomposición en masa que ellas involucran. La Tabla 3 presenta una comparación del efecto de la descomposición térmica estudiada mediante *TG*, en términos de los intervalos de cada etapa del biodiesel de aceite de mamey, tanto en ambientes de aire como de nitrógeno y datos derivados de las curvas *TG* y *DTG* obtenidos de una muestra de diesel de petróleo existente en el mercado, analizado bajo las mismas condiciones experimentales.

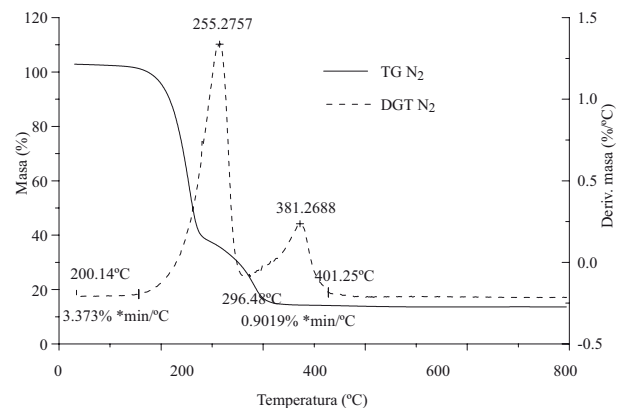


Figura 5. Curvas *TG-DTG* para el biodiesel de aceite de semilla de mamey en atmósfera de nitrógeno

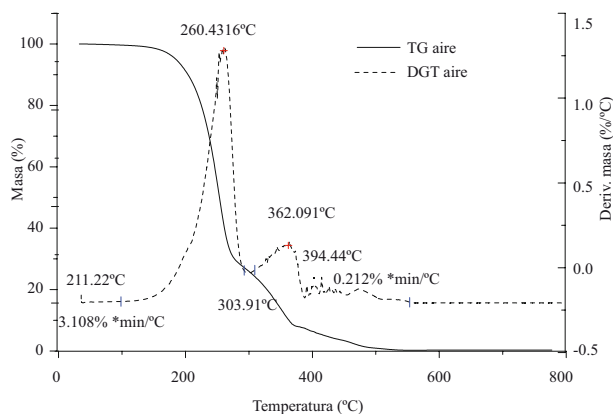


Figura 6. Curvas TG-DTG para el biodiesel de aceite de semilla de mamey en atmósfera de aire

Tabla 3

Análisis TG y DTG comparativo del biodiesel de AZM y petrodiesel en atmósferas de aire y nitrógeno

Tipo de diesel	Etapa	Aire			N ₂		
		Δ_{temp} (°C) ¹	T_p DTG (°C) ²	Δ_{masa} (%) ³	Δ_{temp} (°C)	T_p DTG (°C)	Δ_{masa} (%)
Biodiesel de AZM	1	211.3–303.9	260.4	82.4	200.2–296.4	255.2	76.16
	2	303.9–394.4	362.0	12.9	296.4–401.2	381.2	23.83
	3	394.4–508.0	474.8	4.3			
	Total			99.8			100
Petrodiesel		37.0–217.6	172.3	98.8	17.8–205.6	145.7	99.3

1) Δ_{temp} : Intervalo de temperatura; 2) T_p DTG: Temperatura del pico máximo; 3) Δ_{masa} : Pérdida de masa

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados presentados, es factible sintetizar biodiesel a partir del aceite obtenido de este residuo del zapote mamey. Las “almendras” de las semillas tuvieron, en promedio, un contenido de aceite de 37.5%, cantidad considerable si se atiende a la cantidad promedio de aceite de las mayoría de las semillas oleaginosas, lo que hace de este residuo un material potencialmente adecuado para la elaboración de productos industriales tales como el biodiesel.

El aceite tuvo una masa molecular promedio aproximada de 872.4 g/gmol (estimada con base en los ácidos grasos presentes en mayor cantidad), una densidad de 0.9158 g/cm³, un índice de acidez en mg KOH de 0.0219 y un porcentaje de ácidos grasos libres de 0.1101%.

La transesterificación con metanol del aceite de mamey logró una conversión máxima de 88%, dentro

de las condiciones ensayadas (0.764 % de catalizador, 9 equivalentes de metanol de los cuales 6 fueron en exceso, 33g de alcohol por 100g de aceite, que equivale a un 200% en exceso de metanol, una temperatura de 30°C y un tiempo de reacción de 120 min).

El combustible resultante tuvo una masa molecular promedio de 294.21 g/gmol, un valor de acidez de 0.1032 mg KOH/g de muestra y una densidad de 0.867 g/mL a 40°C. Los principales ésteres metílicos que lo constituyen son los que se derivan de los ácidos grasos oleico, esteárico y palmítico y, en menores cantidades, de linoleico y palmitoleico, principalmente.

El comportamiento de fase del biodiesel sintetizado presentó inicios de cristalización a temperaturas menores de 8°C y fase líquida completa a temperaturas ambientales características de los países con climas tropicales, aspecto relevante a considerar en este tipo de combustibles. En el análisis termogravimétrico, el biodiesel presentó temperaturas iniciales de descomposición mucho más altas que el diesel derivado de hidrocarburos fósiles, cuestión importante en términos de la estabilidad del combustible en condiciones de almacenamiento. Por otro lado, este análisis también mostró que su descomposición sucede en tres etapas como resultado de la composición más compleja que la del petrodiesel de hidrocarburos, cuya combustión ocurre en una sola etapa.

Una evaluación completa de las posibilidades de obtención de biodiesel a partir de este aceite habrá de requerir estudios más amplios y complementarios sobre otras propiedades físicas, químicas y termoquímicas con base en las especificaciones establecidas para este tipo de combustibles en automotores y el análisis a escala piloto de otros aspectos técnicos, económicos y financieros.

Asimismo, deberá ser parte de otra investigación definir las cantidades existentes de esta materia prima, así como las cantidades de los residuos que se destinan a otros usos, para encontrar con el monto real de semillas de zapote mamey disponibles su viabilidad como combustible alternativo y las aplicaciones a las que se podría destinar.

NOMENCLATURA

ATG	Análisis termogravimétrico
AZM	Aceite de zapote mamey
CCF	Cromatografía en capa fina
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
CG	Cromatografía de gases
DTG	Siglas en inglés para la derivada de la curva termogravimétrica

<i>DSC</i>	Siglas en inglés para calorimetría diferencial de barrido (CDB)
R_f	Valor R_f (<i>rate of flow</i> , por sus siglas en inglés), es la relación distancia del componente/distancia del disolvente)
<i>RG</i>	Termogravimétrico (a) referido al análisis o la curva
<i>TGA</i>	Siglas en inglés para análisis termogravimétrico (ATG)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo para la realización de algunas de las determinaciones analíticas al SARA de la Universidad Veracruzana y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

REFERENCIAS

- Allegan, T.L., McCormick, R.L. 2006. Analysis of coconut-derived biodiesel and conventional diesel fuel samples from the Philippines. *Milestone Report NREL/MP-540-38643*. National Renewable Energy Laboratory U.S. Department of Energy. Washington, DC. EEUU.
- Basu, H.N., Norris, M.E. 1996. Process for the production of esters for use as a diesel fuel substitute using non-alkaline catalyst. *U.S. Patent 5,525,126*. Washington, DC. EEUU.
- Ben-Amotz, A., Tornabene, T.G., Thomas, W.H. 1985. Chemical profiles of selected species of microalgae with emphasis on lipids. *J. Phycol.* **21**:72-81.
- Cadenas, A., Cabezudo, S. 1998. Biofuels and sustainable technologies: Perspectives for less developed countries. *Technol. Forecasting & Social Change.* **58**:83-103.
- Canakci, M., Van Gerpen, J. 1999. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE.* **42**(5):1203-1210.
- Canoira, L., Alcántara, R., García-Martínez, M.J., Carrasco J. 2006. Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel. *Biomass and Bioenergy,* **30**: 76-81.
- Cardone, M., Mazzoncini, M., Menini, S., Rocco, V., Senatore, A., Seggiani, M., Vitolo, S. 2003. *Brassica carinata* as an alternative crop for the production of biodiesel in Italy: Agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. *Biomass Bioenergy.* **25**:623-636.
- Chisti, Y. 2007. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.* **25**:294-306.
- Chen, H., Peng, B., Wang, D., Wang, J. 2007. Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. *Front. Chem. Eng. China,* **1**(1):11-15.
- Foglia, T.A., Nelson, L.L., Dunn, R.O., Marmer, W.N. 1997. Low-Temperature properties of alkyl esters of tallow and grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **74**:951-955.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *J. Biosci. Bioeng.* **92**:405-416.
- Haas, M.J., Michalski, P.J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K.M. 2003. Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**:97-102.
- Haas, M.J., Scott, K.M., Marmer, W.N., Foglia T.A., 2004. *In situ* alkaline transesterification: An effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils. *J. Am Oil Chem. Soc.* **81**:83-89.
- Hill, A., Feinberg, A., McIntosh, R., Neenan, B., Terry, K. 1984. Fuels from microalgae: Technical status, potential, and research issues. *Report*, Solar Energy Research Institute, SERI/SP-231-2550. Golden, CO. EEUU.
- Horowitz, W. 1995. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. AOAC. Washington, DC. EEUU.
- Kalscheuer, R., Stölting, T., Steinbüchel, A. 2006. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production. *Microbiol.* **152**:2529-2536.
- Kamini, N.R., Iefuji, H. 2001. Lipase catalyzed methanolysis of vegetable oils in aqueous medium by *Cryptococcus* spp. S-2. *Process. Biochem.* **37**:405-410.
- Kurki, A., Hill, A., Morris, M. 2006. *Biodiesel: The sustainability dimensions*. ATTRA Publication. National Sustainable Agriculture Information Service. Pp 1-10. USDA. Washington, DC. EEUU.
- Kurzín, A.V., Evdokimov, A.N., Pavlova, O.S., Antipina, V.B. 2007. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids. *Russian J. Appl. Chem.* **80**(5):866-870.
- Lee, K.-T., Foglia, T.A., Chang, K.-S. 2002. Production of alkyl esters as biodiesel fuel from fractionated lard and restaurant grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **79**:191-195.
- Lowe, G.A., Peterson, C.L., Thompson, J.C., Taberski, J.S., Mann, P.T., Chase, C.L. 1998. *Producing HySEE biodiesel from used french fry oil and ethanol for an over-the-road truck*. ASAE Paper No. 98-6081. American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MO. EEUU.
- Ma, F., Hanna, M.A. 1999. Biodiesel production: A review. *Biores. Technol.* **70**:1-15.
- Özgül-Yücel, S., Türkay, S. 2003. FA Monoalkylesters from rice bran oil by *in situ* esterification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **80**:81-84.
- Peterson, C.L. 1986. Vegetable oil as a diesel fuel: status and research priorities. *Trans. ASAE.* **29**(5):1413-1422.
- Piazza, G.J., Foglia, T.A. 2001. Rapeseed oil for oleochemical usage. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **103**:450-454.
- Pizarro, A.V.L., Park, E.Y. 2003. Lipase-Catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. *Process Biochem.* **38**:1077-1082.
- Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B. 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel.* **66**:1372-1378.
- Solis-Fuentes, J.A., Tapia-Santos, M., Durán-de-Bazúa, M.C. 2001. Aceite de almendra de zapote mamey, un análisis de rendimientos y condiciones de extracción. *Información Tecnológica.* **12**(6):23-28.
- Solis-Fuentes, J.A., Durán-de-Bazúa, M.C. 2003. Characterization of eutectic mixtures of different natural fat blends by thermal analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **105**: 742-748.
- Stöveken, T., Steinbüchel, A. 2008. Bacterial acyltransferases as an alternative for lipase-catalyzed acylation for the production of oleochemicals and fuels. *Angewandte Chemie (Intl. Edition).* **47**:3688-3694.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Biores. Technol.* **90**:229-240.