



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**APROVECHAMIENTO DE LOS DESECHOS DE SEMILLA DE CIRUELA PASA**

**(*Prunus domestica* L.) PARA LA OBTENCIÓN DE BIODIÉSEL**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO DE ALIMENTOS**

**PRESENTA**

**DANIEL PINEDA RAMOS**



**CDMX**

**Septiembre 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

---

**PRESIDENTE:**           **Profesor: Arturo Navarro Ocaña**

**VOCAL:**                 **Profesor: Jacinto Eduardo Mendoza Pérez**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Benito Reyes Trejo**

**1er. SUPLENTE:**     **Profesor: Iris Adriana Méndez Palacios**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Jonathan Trapala Reyna**

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

---

**LABORATORIO L-208, EDIFICIO B, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM**

**LABORATORIO DE PRODUCTOS NATURALES, ÁREA DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE PREPARATORIA AGRÍCOLA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHAPINGO**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dr. Benito Reyes Trejo**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**Dr. Lino Joel Reyes Trejo**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**Daniel Pineda Ramos**

# ÍNDICE

ÍNDICE DE DIAGRAMAS .....	IV
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	IV
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS .....	V
ÍNDICE DE GRÁFICAS .....	VI
ÍNDICE DE TABLAS .....	VIII
Abreviaturas y simbología.....	IX
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo general .....	3
2.2. Objetivos particulares.....	3
3. HIPÓTESIS.....	4
4. MARCO TEORICO .....	5
4.1. Situación energética y ambiental en el mundo .....	5
4.1.1. Situación energética en México .....	7
4.1.2. Tecnologías de la energía renovable .....	10
4.1.2.1. Biocombustibles.....	13
4.2. Biodiésel .....	17
4.2.1. Reacción de transesterificación .....	18
4.2.1.1. Materias primas .....	20
4.2.1.2. Fuente de triacilglicerolos.....	20
4.2.1.2.1. Técnicas de extracción de aceite .....	23
4.2.1.3. Catalizadores.....	25
4.3. Principales estándares de calidad y caracterización de biodiésel .....	27
4.3.1. Viscosidad.....	29
4.3.2. Densidad .....	30
4.3.3. Calor de combustión.....	31
4.3.4. Índice de acidez.....	31
4.3.5. Índice de yodo.....	32
4.4. Mezclas diésel- biodiésel .....	32
4.5. Ciruela ( <i>Prunus domestica</i> ) .....	34
4.5.1. Ciruela pasa .....	36
4.5.2. Semilla de ciruela ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	37
4.6. Antioxidantes .....	39

5.	METODOLOGÍA .....	41
5.1.	Caracterización de la semilla de ciruela pasa .....	41
5.1.1.	Material vegetal .....	42
5.1.2.	Extracción, limpieza y secado de las semillas.....	43
5.1.3.	Caracterización física del endocarpio y semilla de ciruela.....	43
5.1.4.	Molienda de las semillas.....	43
5.1.5.	Determinación de humedad.....	44
5.2.	Extracción del aceite de la semilla de ciruela pasa .....	44
5.2.1.	Extracción con el equipo Soxhlet.....	45
5.2.2.	Extracción por maceración .....	46
5.3.	Obtención de biodiésel .....	47
5.4.	Pruebas de calidad para el aceite y biodiésel de la semilla de ciruela pasa (índice de acidez, índice de yodo, viscosidad cinemática, densidad y calor de combustión) .....	49
5.5.	Preparación de mezclas diésel/biodiésel .....	54
5.6.	Aprovechamiento del bagazo residual del proceso de extracción de aceite de semilla de ciruela pasa .....	54
5.6.1.	Obtención del extracto metanólico del bagazo de la semilla de ciruela pasa.....	55
5.6.2.	Cuantificación de polifenoles por el método colorimétrico de Folin- Ciocalteu.....	56
5.6.3.	Evaluación de la actividad antioxidante con el radical, 2,2-difenil- 1-picrilhidracil (DPPH) .....	57
6.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	59
6.1.	Características de la semilla de ciruela pasa .....	59
6.2.	Extracción del aceite de semilla de ciruela pasa .....	62
6.3.	Pruebas de calidad y caracterización del aceite obtenido de la semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	65
6.4.	Biodiésel de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	67
6.5.	Caracterización y pruebas de calidad del biodiésel de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	70
6.6.	Propiedades de las mezclas diésel - biodiésel (viscosidad, densidad y calor de combustión).....	80
6.7.	Cuantificación y evaluación antioxidante de polifenoles presentes en extractos metanólicos de harina desengrasada de endocarpio y semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	84

7.	CONCLUSIONES.....	87
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	88
9.	ANEXOS.....	98

## ÍNDICE DE DIAGRAMAS

<b>Diagrama 1.</b> Energía renovable consumida en 2016, por sectores. ....	12
<b>Diagrama 2.</b> Clasificación de los biocombustibles según su apariencia física .....	13
<b>Diagrama 3.</b> Clasificación de los biocombustibles según su origen .....	14
<b>Diagrama 4.</b> Estrategia general experimental. ....	41
<b>Diagrama 5.</b> Caracterización de la semilla de ciruela pasa .....	42
<b>Diagrama 6.</b> Procedimiento seguido para la extracción de aceite de la semilla de ciruela pasa .....	45
<b>Diagrama 7.</b> Procedimiento experimental para obtener biodiésel de aceite de semilla ciruela pasa .....	48

## ÍNDICE DE ECUACIONES

<b>Ecuación 1.</b> Índice de acidez.....	50
<b>Ecuación 2.</b> Porcentaje de ácidos grasos libres.....	51
<b>Ecuación 3.</b> Índice de yodo.....	52
<b>Ecuación 4.</b> Porcentaje de DPPH degradado.....	58

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Reacción de transesterificación.....	19
--	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructuras moleculares de metabolitos no fenólicos con actividad antioxidante a) Taxiquinona b) Péptido bioactivo Val-Gly-Ser-Ala.....	39
<b>Figura 2.</b> Extracción de aceite de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) mediante el equipo Soxhlet. ....	46
<b>Figura 3.</b> Extracción de aceite de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) mediante Maceración.....	47
<b>Figura 4.</b> Equipo utilizado en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	49
<b>Figura 5.</b> Viscosímetro Anton-Paar utilizado para realizar las mediciones de viscosidad y densidad. ....	53
<b>Figura 6.</b> (a) Lector de microplaca marca Biotek modelo Sinergy 2, con dispensador automatico (b) Microplaca de 96 posos .....	56
<b>Figura 7.</b> Muestra de endocarpios enteros y almendras de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	60
<b>Figura 8.</b> Placa CCD de monitoreo y aspecto del producto de reacción de transesterificación. ....	69
<b>Figura 9.</b> Proceso de lavado del biodiésel realizado con aceite obtenido con el equipo Soxhlet. ....	70

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Producción de petróleo (miles de barriles diarios) .....	7
<b>Gráfica 2.</b> Producción de gas natural (millones de pies cúbicos diarios) .....	8
<b>Gráfica 3.</b> Contribución de las fuentes de energía no renovables, renovables y limpias para la generación eléctrica total en el 2018 en México. (SENER, 2018) .....	9
<b>Gráfica 4.</b> Contribución de las energías renovables en la generación de energía eléctrica en México en el año 2018. (SENER, 2018 ) .....	9
<b>Gráfica 5.</b> Principales fuentes de triacilgliceroles para la producción de biodiésel en el mundo (Souza et al., 2017).....	21
<b>Gráfica 6.</b> Análisis proximal del endocarpio-semilla en conjunto de ciruela ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	37
<b>Gráfica 7.</b> Composición porcentual de ácidos grasos en el conjunto endocarpio-semilla de ciruela ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	38
<b>Gráfica 9.</b> Contenido porcentual de la masa de pulpa, endocarpio y semilla en ciruela pasa ( <i>P. domestica</i> L.).....	61
<b>Gráfica 10.</b> Comparación de rendimientos de extracción de aceite de semilla entre especies del mismo género ( <i>Prunus</i> ).....	64
<b>Gráfica 11.</b> Composición porcentual de ácidos grasos agrupados respecto a sus insaturaciones de diferentes especies del género <i>Prunus</i> . .....	74
<b>Gráfica 12.</b> Comportamiento de la viscosidad cinemática en función de la temperatura de las muestras de biodiésel de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) comparadas con diésel. ....	77
<b>Gráfica 13.</b> Comportamiento de la densidad en función de la temperatura de las muestras de biodiésel obtenido de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) comparadas con diésel.....	79
<b>Gráfica 14.</b> Comparación del calor de combustión de biodiésel de ciruela pasa y diésel petroquímico. ....	80
<b>Gráfica 15.</b> Comportamiento de la viscosidad cinemática de las mezclas diésel – biodiésel en función de la temperatura.....	81
<b>Gráfica 16.</b> Comportamiento de la densidad de las mezclas diésel - biodiésel en función de la temperatura.....	82
<b>Gráfica 17.</b> Comparación del valor de calor de combustión de las mezclas diésel-biodiésel, utilizado biodiésel obtenido con aceite extraído	

por maceración y biodiésel obtenido con aceite extraído con el equipo Soxhlet. ....	83
<b>Gráfica 18.</b> Contenido de fenoles en extractos metanólicos de diferentes órganos de <i>Prunus domestica</i> L. * (Mocan et al., 2018) .....	85
<b>Gráfica 19.</b> Comparación de la actividad antioxidante IC <sub>50</sub> del extracto metanólico de ciruela pasa con el extracto metanólico de ciruela ( <i>Prunus domestica</i> L.) ** (Khallouki et al., 2012).....	86

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Principales fuentes y tecnologías de energía renovable.....	11
<b>Tabla 2.</b> Clasificación de biocombustibles de acuerdo a la materia prima y tecnología utilizada. ....	15
<b>Tabla 3.</b> Ventajas y desventajas de los biocombustibles clasificados en generaciones.....	16
<b>Tabla 4.</b> Ventajas y desventajas de las tecnologías de obtención de biodiésel.....	17
<b>Tabla 5.</b> Ventajas y desventajas de diferentes métodos de extracción de aceite. ....	24
<b>Tabla 6.</b> Especificaciones para Biodiésel de acuerdo a las normas ASTM D6751 y EN 14214.....	28
<b>Tabla 7.</b> Clasificación botánica de <i>Prunus domestica</i> L.....	34
<b>Tabla 8.</b> Características físicas de endocarpios y almendras de <i>Prunus domestica</i> L.....	59
<b>Tabla 9.</b> Comparación de la masa y proporciones de diferentes semillas.....	62
<b>Tabla 10.</b> Rendimientos obtenidos de la extracción de aceite de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	63
<b>Tabla 11.</b> Resultados de las pruebas de calidad realizadas al aceite extraído de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	67
<b>Tabla 12.</b> Condiciones de transesterificación reportadas en diferentes estudios de aceites de semillas de Prunus.....	68
<b>Tabla 13.</b> Rendimiento de biodiésel de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) respecto al método de extracción de aceite.....	70
<b>Tabla 14.</b> Composición de esteres metílicos en biodiésel de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) comparado con otras especies del genero <i>Prunus</i> .....	72
<b>Tabla 15.</b> Resultados de las pruebas de calidad para biodiésel de aceite de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) comparado con los estándares de la norma EN 14214.....	75
<b>Tabla 16.</b> Valores de Fenoles e IC <sub>50</sub> en extracto metanólico de harina desengrasada de endocarpio y semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.).....	85

## Abreviaturas y simbología

$\eta$  Viscosidad dinámica

$\nu$  Viscosidad cinemática

**ABTS+** Ácido 2,2'-azino-bis-3 etilbenzotiazonlina-6-sulfónico

**ASTM** Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing Materials)

**AcOEt** Acetato de etilo

**AcOH** Ácido acético

**ASERCA** Agencia de Servicios a la Comercialización y Desarrollo de Mercados Agropecuarios

**BHA** Hidroxianisol butilado

**BHT** Butil hidroxitolueno

**BID** Banco Interamericano de Desarrollo

**BX** Mezclas de biodiésel

**CCD o TLC** Cromatografía en capa delgada

**CH<sub>3</sub>OH** Metanol

**°C** Centígrados

**CUPRAC** Ensayos de capacidad antioxidante reductora cúprica

**DIN** Organismo nacional de normalización de Alemania (Deutsches Institut für Normung)

**DPPH** 2,2 difenil-1-picrilhidrazilo

**EAG** Equivalentes de Ácido Gálico

**ET** Equivalentes Trolox

**EN** European Standards

**FRAP** Poder antioxidante/reductor férrico

**GEI** Gases de Efecto Invernadero

**g** Gramo

**IEA** Agencia Internacional de Energía

**IA** índice de acidez

**IC<sub>50</sub>** Concentración media inhibitoria

**IY** índice de yodo

**INC** International Nut and Dried Fruit

**J** Joule

**K** Kelvin

**L** Litro

**máx.** Máximo valor

**min.** Mínimo valor

**mm** mililitro

**m** metro

**M** Concentración molar

**N** Concentración normal

**NO<sub>x</sub>** Óxidos de nitrógeno

**ODS** Objetivos de Desarrollo Sostenible

**ONU** Organización de las Naciones Unidas

**ORAC** Capacidad de absorción de radicales de oxígeno

*P. Prunus*

**Pa** Pascales

**PEMEX** Petróleos Mexicanos

**PG** Galato de propilo

**pH** Potencial de hidrógeno

**ppm** Partes por millón

**REN21** Renewable Energy Policy Network for the 21st Century

**s** Segundo

**SENER** Secretaria Nacional de Energía

**SI** Sistema Internacional

**TBHQ** *Ter*-butilhidroquinona

## 1. INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del crecimiento poblacional, la industria alimentaria tiene una mayor producción, misma que genera una gran cantidad de residuos que representan un problema, debido a los costos de almacenamiento y la contaminación ambiental que se generan. Las investigaciones para el aprovechamiento integral de estos residuos han ido creciendo con el paso de los años, como resultado se ha propuesto su uso como materia prima para la obtención de compuestos con alto valor agregado o como biocombustibles.

Los biocombustibles por su parte son una de las soluciones a la problemática mundial de desabasto y contaminación ambiental producida por los combustibles fósiles, siendo una fuente renovable y menos contaminante. Dentro de los sectores que necesitan de la energía (calentamiento, enfriamiento, electricidad y transporte), el transporte es el que necesita urgentemente una nueva fuente de energía debido a que ha tenido menor evolución en esta transición energética. El biodiésel es uno de los biocombustibles con mayor interés debido a que existe una gran variedad de materias primas para obtenerse. Químicamente este biocombustible es una mezcla de monoalquil ésteres de ácidos grasos, obtenidos de la reacción de transesterificación de aceites vegetales, grasas animales u otras materias primas que contengan triacilglicerol. Esta reacción debe ser catalizada químicamente (ácido o base) o enzimáticamente (REN 21, 2017; Knothe y Razon, 2017).

Debido a la relevancia que ha tenido el biodiésel, existen normas internacionales que establecen los componentes y parámetros fisicoquímicos que debe de tener para poder utilizarse en motores de

combustión interna. De este modo, las investigaciones realizadas con nuevas materias primas tienen como objetivo general obtener un biodiésel que cumpla con los estándares de calidad establecidos tanto europeos como americanos (Bhuiya et al., 2016a). En el caso del aceite extraído de la semilla de *Prunus domestica* (Ciruela), ha demostrado ser una buena opción, debido a que el biodiésel obtenido cumple con los parámetros establecidos en las normas además de que es una de las especies vegetales más comercializadas a nivel mundial (Kostić et al., 2016). El presente trabajo tiene como finalidad utilizar la semilla residual de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) como materia prima para la obtención de biodiésel mediante una reacción de transesterificación catalizada químicamente con hidróxido de potasio.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo general

Utilizar el aceite la semilla residual de la ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) como materia prima en la obtención de biodiésel, como alternativa sustentable al uso de diésel petroquímico.

### 2.2. Objetivos particulares

Evaluar el proceso más conveniente para la extracción de aceite de la semilla de ciruela pasa, comparando el proceso de maceración y el proceso con el equipo Soxhlet.

Determinar los parámetros de calidad del aceite obtenido de la semilla de ciruela pasa estimando su índice de acidez para decidir su viabilidad de ser transformado a biodiésel.

Utilizar como materia prima el aceite de semilla de ciruela pasa para la reacción de transesterificación para después caracterizar y evaluar la calidad del biodiésel obtenido.

### **3. HIPÓTESIS**

La semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) representará una opción viable como materia prima para la obtención de aceite, con las características adecuadas para producir biodiésel como una fuente de energía renovable.

## **4. MARCO TEORICO**

### **4.1. Situación energética y ambiental en el mundo**

La historia de la humanidad se basa en la búsqueda de fuentes de energía y de sus formas de aprovechamiento en el inacabado propósito de servirse del ambiente, así es como se ha llegado a diferentes modelos energéticos durante el proceso evolutivo del hombre, la primera fuente de energía fue el sol a la que se le añadieron la biomasa, la energía hidráulica, la fuerza del viento, el carbón y luego el petróleo y la electricidad, más tarde llegó la energía nuclear y el gas natural, y más reciente las energías renovables tales como la eólica, solar térmica, solar fotovoltaica, el aprovechamiento de los residuos urbanos, los biocombustibles y otras energías alternativas y renovables (Cunningham, 2003; Roldán, 2013).

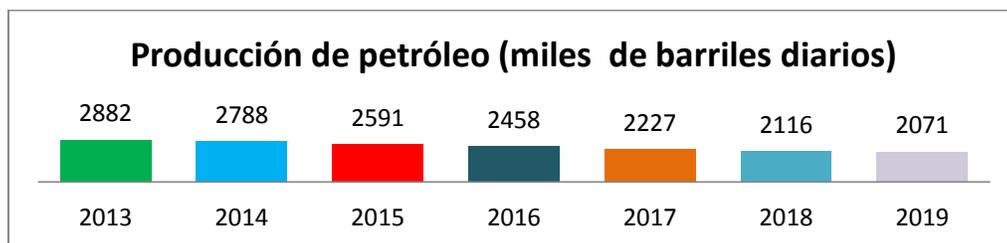
La energía puede clasificarse en dos, según la naturaleza de su fuente: Energía renovable y Energía no renovable, la primera una vez consumida, se puede volver a consumir porque se reponen, no se agotan, mientras que la energía no renovable una vez consumida no tiene recuperación. La energía es utilizada por tres grandes sectores: Calentamiento y enfriamiento, Transporte y electricidad, en el mundo alrededor del 80% de la energía consumida es energía no renovable, siendo estas las más contaminantes produciendo una mayor cantidad de Gases de Efecto Invernadero (GEI) (Roldán, 2013). Actualmente existe una dependencia al combustible fósil debido a que no se han desarrollado nuevas fuentes de energía que den abasto a la creciente demanda; la dependencia genera conflictos ambientales y de seguridad, gran parte de la producción de combustible fósil se obtiene de medio

oriente, mismo que se encuentra en conflictos constantes como el ataque de Arabia Saudita, generando cierta inestabilidad energética (IEA, 2019). Es por ello que la Organización de las Naciones Unidas (ONU) plantea a la energía asequible y no contaminante como uno de sus Objetivos de Desarrollo Sostenible, de este modo apoya las nuevas iniciativas económicas y laborales que aseguren el acceso universal a los servicios de energía modernos, mejoren el rendimiento energético y aumenten el uso de fuentes renovables para crear comunidades más sostenibles así como hacer frente a los problemas ambientales como el cambio climático (ODS-ONU, 2018).

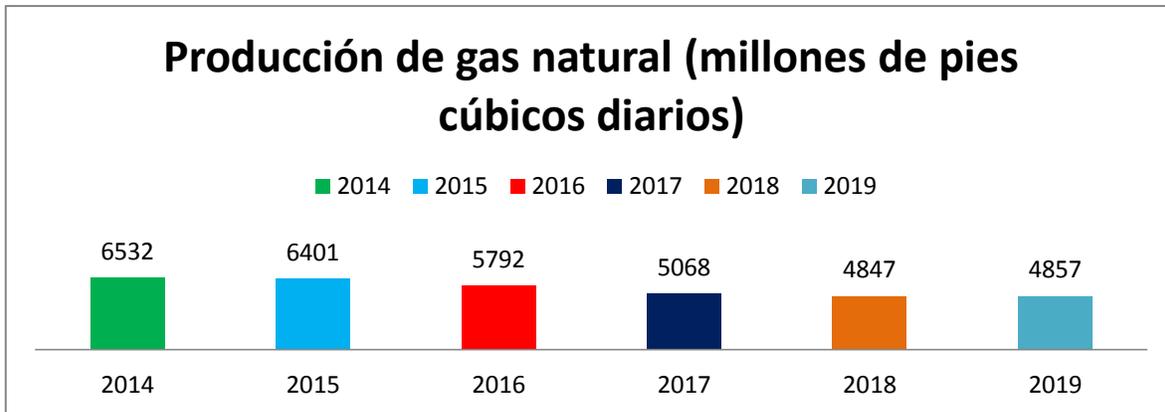
En abril de 2016, 196 países que forman parte de las Naciones Unidas, firmaron el "Acuerdo de París" donde se comprometen principalmente a controlar el aumento de la temperatura en este siglo muy por debajo de los 2 °C, para 2017 se han logrado varias metas, como no aumentar la emisión de gases de efecto invernadero durante cuatro años frente al incremento poblacional, la disminución de costos de energía renovable principalmente en el sector eléctrico y el uso de varias energías renovables en una gran cantidad de ciudades, a pesar de las tendencias positivas la transición no lleva la velocidad esperada para poder alcanzar las metas establecidas, las estimaciones más favorables al momento oscilan entre 2.3 °C y 3.5 °C, es por ello que se requiere de un esfuerzo mayor para lograr esta meta (REN21, 2017).

#### 4.1.1. Situación energética en México

A partir del año 2000 la demanda total de energía en México se ha incrementado en un cuarto y el consumo de electricidad ha crecido a la mitad. Las fuentes de energía más utilizadas son el petróleo y el gas; el petróleo representa alrededor de la mitad del total, una proporción mayor incluso que en el Medio Oriente, que es altamente dependiente, este ha desempeñado tradicionalmente un papel importante como combustible para la generación de energía. En las gráficas 1 y 2 se puede observar la producción anual de petróleo y gas natural en México. La generación de energía a partir de combustibles no fósiles, principalmente de energía hidroeléctrica y nuclear, representa actualmente una quinta parte del total. El sector energético del país se encuentra en un período de cambios profundos, regulado por las reformas energéticas integrales que el gobierno ha implementado desde 2013, las predicciones de la Agencia Internacional de Energía (IEA) hasta 2040 indican que las reformas impulsarán la producción de petróleo, aumentarán la producción de fuentes de energía renovable en el sector energético, incrementarán la eficiencia energética y ralentizarán el crecimiento de las emisiones de dióxido de carbono (IEA, 2018).



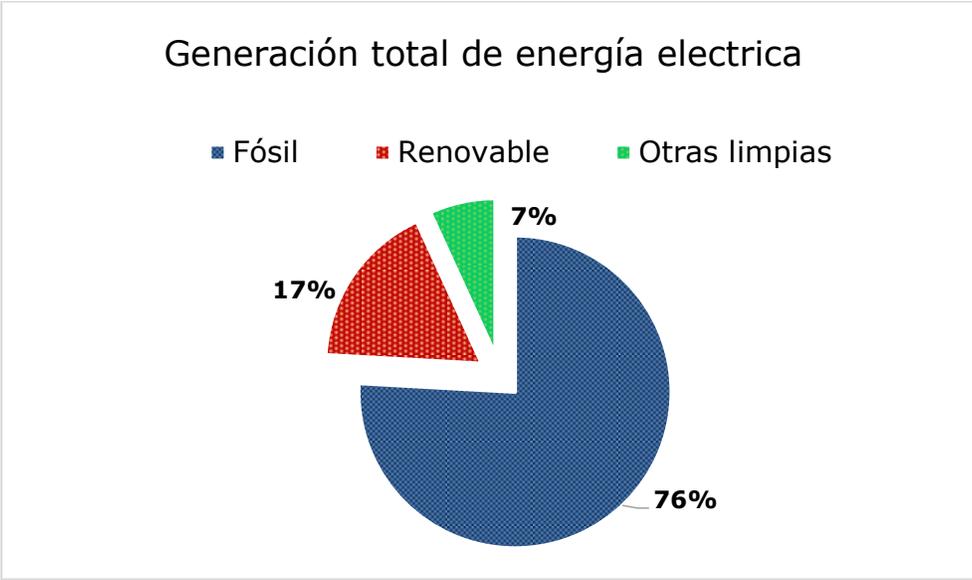
**Gráfica 1.** Producción de petróleo (miles de barriles diarios)  
(PEMEX, 2019a).



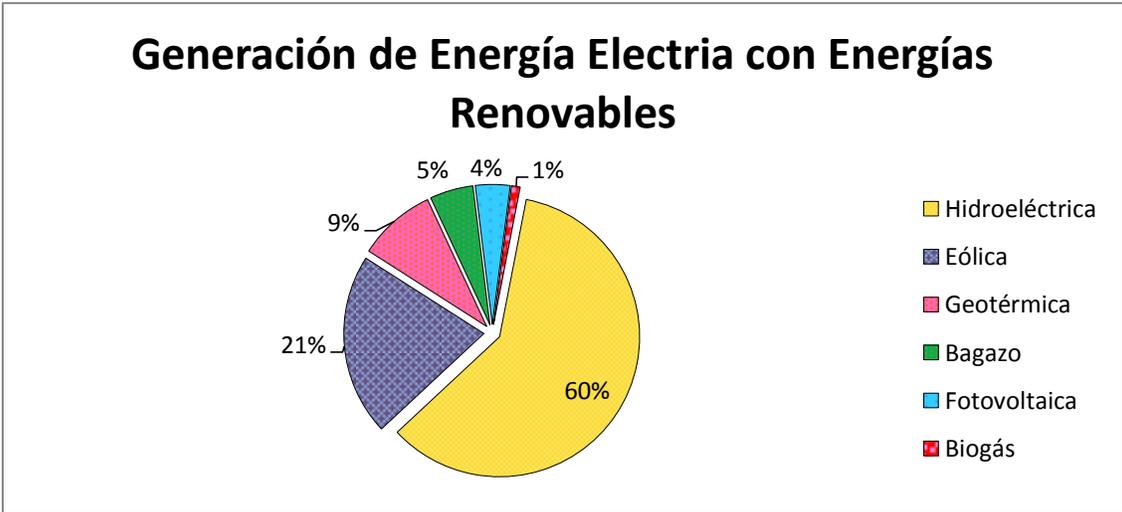
**Gráfica 2.** Producción de gas natural (millones de pies cúbicos diarios) (PEMEX, 2019b).

Como parte de la estrategia para impulsar las fuentes de energía renovables y limpias, México generó una serie de leyes y reglamentos, entre ellos, la Ley de Transición Energética que tiene como objetivo promover el aprovechamiento sustentable de la energía, en el consumo final y los procesos de transformación de la energía, así como reducir bajo condiciones de viabilidad económica la generación de emisiones contaminantes; junto con la Ley de General de Cambio Climático se tiene como meta reducir los gases de efecto invernadero en un 30% al 2020 con respecto a la línea base, así como un 50% de reducción de emisiones al 2050 en relación con las emitidas en el año 2000. Como parte complementaria a estas leyes existen también la Ley de Energía Geotérmica y la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (SENER, 2016). A partir de fuentes limpias en 2018 se generó el 24% de la energía eléctrica, en la Gráfica 3 se puede observar la generación total de energía para el año 2018, distribuida en las fuentes de energía de las cuales se obtuvo, en la Gráfica 4, se puede observar la generación de energía eléctrica generada a partir de energía renovable

durante el 2018, teniendo un total de 17.29% en el total de energía generada en el país (SENER, 2018).



**Gráfica 3.** Contribución de las fuentes de energía no renovables, renovables y limpias para la generación eléctrica total en el 2018 en México. (SENER, 2018)



**Gráfica 4.** Contribución de las energías renovables en la generación de energía eléctrica en México en el año 2018. (SENER, 2018 )

Al igual que el resto del mundo, México tiende a avanzar en las tecnologías para la obtención de energía eléctrica y calefacción, mientras que se queda atrás en la tecnología para el sector transporte, para el 2016 se identificaron 3 plantas que tenían producción de biodiésel, por diferentes razones cesaron la producción, también se identificaron 6 plantas con menor capacidad que las anteriores que se pretendían inicial la producción de biodiésel (BID-SENER, 2016).

#### 4.1.2. Tecnologías de la energía renovable

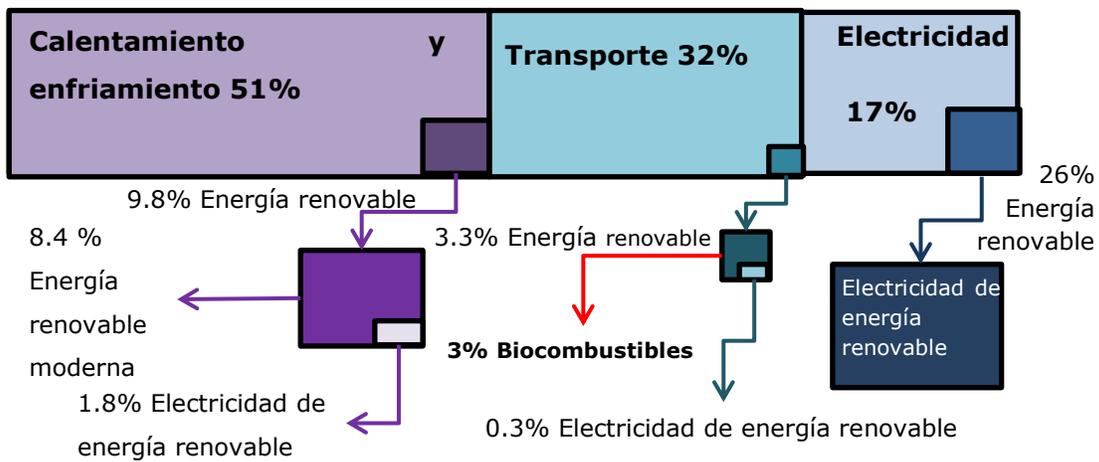
El concepto de energía renovable abarca categorías heterogéneas de tecnología. Algunos tipos de energía renovable permiten suministrar electricidad, energía térmica y mecánica, así como producir combustibles capaces de cubrir las múltiples necesidades de los servicios energéticos. Aunque es cada vez mayor el número de tecnologías de la energía renovable, técnicamente avanzadas, que han sido adoptadas en mediana escala, otras se encuentran en una fase menos evolucionada y su presencia comercial es más incipiente, o bien abastecen nichos del mercado especializados. La energía proporcionada por las tecnologías de la energía renovable puede ser: variable y (en cierta medida) impredecible en diferentes escalas temporales (de minutos a años), variable pero predecible, constante, o controlable; En la Tabla 1 se muestran las principales fuentes y tecnologías de energía renovable (Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2011).

**Tabla 1.** Principales fuentes y tecnologías de energía renovable

Energía	Fuente	Aplicaciones	Características	Evolución de la tecnología
Bioenergía	Biomasa: Componentes orgánicos Plantaciones Residuos orgánicos, forestales y pecuarios Residuos sólidos urbanos	Calderas Sistemas de calefacción por granulo Producción de etanol Biocombustibles para el transporte	Constante Controlable	En fase de investigación a avanzada con presencia en el comercio internacional
Solar	Irradiación solar	Calefacción solar pasiva y activa Placas de silicio (energía fotovoltaica)	Variable Impredecible	Avanzada con presencia en el comercio internacional
Geotérmica	Calor extraído de reservorios geotérmicos	Bombas de calor geotérmicas utilizadas con fines de calefacción o refrigeración	Constante Controlable	De fase piloto a madura avanzada
Oceánica	Potencial de cinética térmica o química del agua de mar	Muros de contención Turbinas submarinas Intercambiadores de calor	Variables	Mayormente en fase piloto
Hidroeléctrica	Energía del agua en su caída	Presas con embalses	Variable Impredecible	Avanzada
Eólica	Energía cinética del aire en movimiento	Turbinas	Impredecible Incontrolable	Avanzada

Fuente: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2011; [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren\\_report\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren_report_es.pdf)

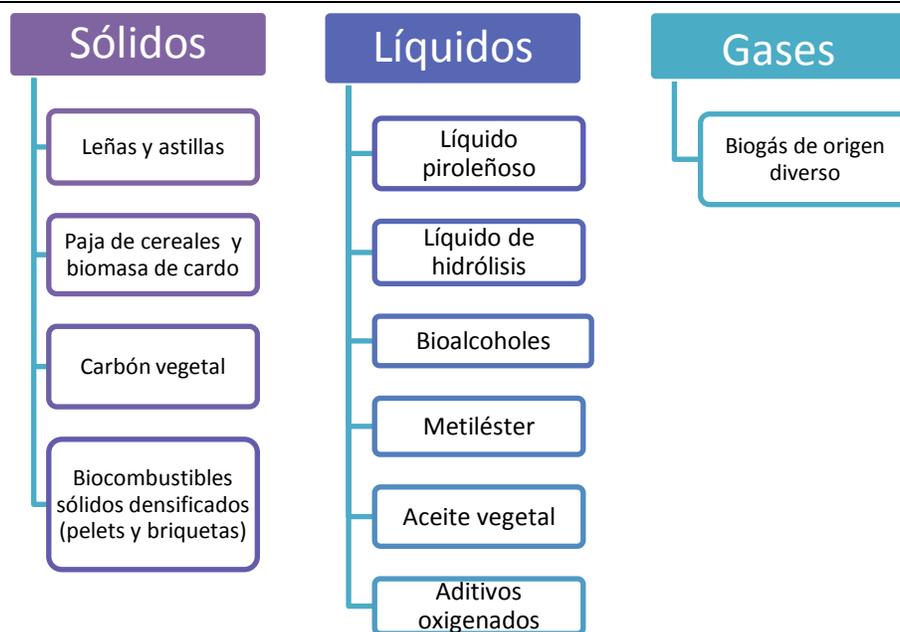
Como se puede observar Tabla 1 y en el Diagrama 1, existe una tendencia a la generación de energía eléctrica y calefacción, estas tecnologías desarrolladas son impulsadas por el sector industrial, un ejemplo de ello es la energía solar aplicada al calentamiento y enfriamiento, utilizada principalmente en la industria de alimentos y bebidas al igual que en la industria minera; mientras tanto en el sector de transporte se han tomado diferentes medidas para disminuir el uso de combustibles fósiles, entre las medidas tomadas, está la optimización de los métodos de transporte, desplazando la movilización personal a el uso del transporte en masa; la medida más utilizada en el transporte es el uso de vehículos eléctricos pero la necesidad de un mayor avance de la tecnología de las energías renovables en el transporte sobrepasa los límites del uso de estos vehículos debido a que se necesita un sistema eléctrico más robusto, en el caso del transporte aéreo y naval es aún más complicado electrificarlos, es por ello que urge la investigación de biocombustibles que se puedan adaptar a los diferentes motores (REN21, 2017; REN21, 2018).



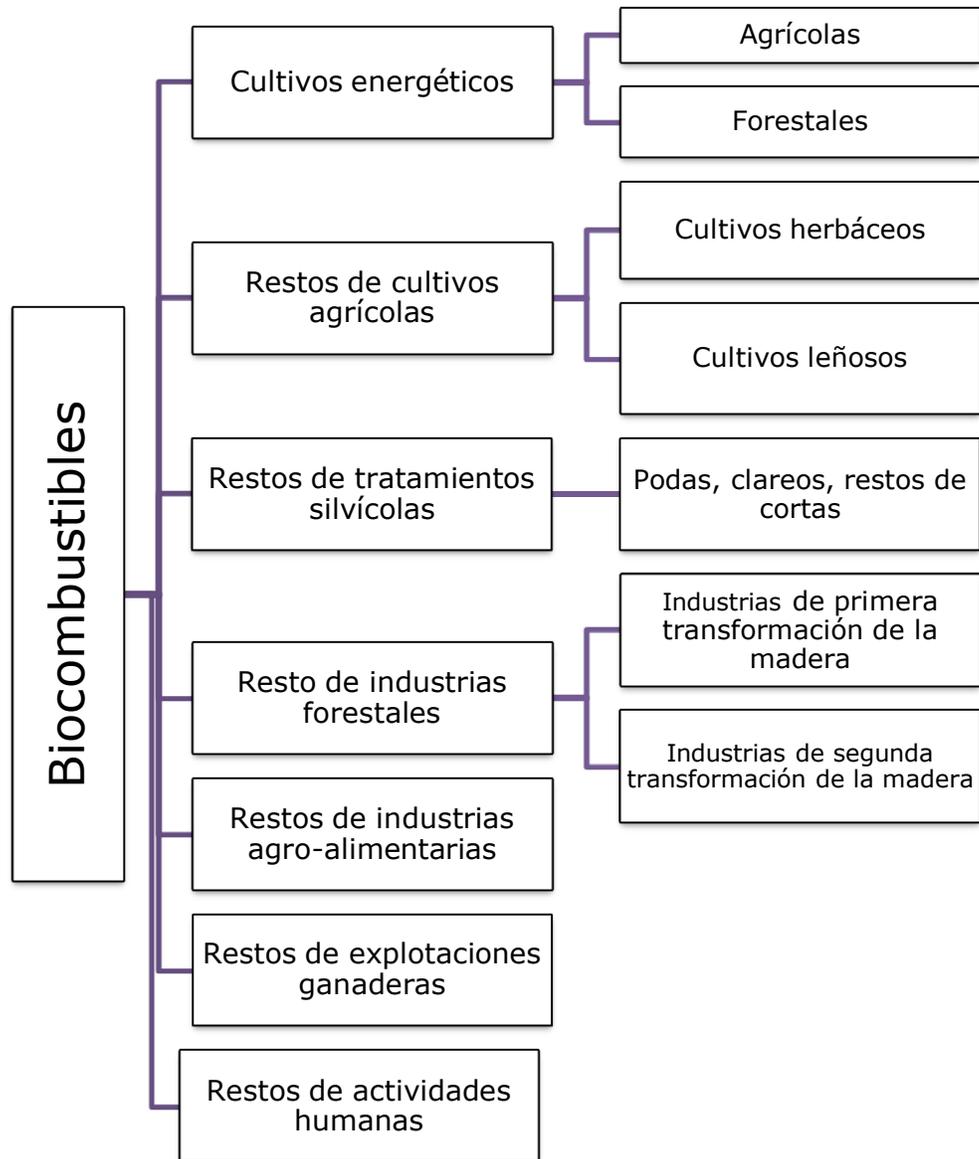
**Diagrama 1.** Energía renovable consumida en 2016, por sectores. (REN21, 2019)

#### 4.1.2.1. Biocombustibles

Se entiende por biocombustible aquel combustible de origen biológico que no se ha fosilizado, su finalidad última es liberar energía contenida en sus componentes químicos mediante la reacción de la combustión, los biocombustibles son renovables debido a que provienen de biomasa (Campos et al., 2008, Álvarez, 2009). Existen varios criterios para clasificar a los biocombustibles, en el Diagrama 2 se pueden observar la clasificación según su apariencia física y en el Diagrama 3 se muestra su clasificación en función de su origen (Campos et al., 2008). Otra forma de clasificar a los biocombustibles es de acuerdo a la materia prima y tecnología utilizada, de este modo se agrupan los biocombustibles en cuatro generaciones, en la Tabla 2 se comparan las diferencias entre los parámetros de las cuatro generaciones existentes (Dutt et al., 2014).



**Diagrama 2.** Clasificación de los biocombustibles según su apariencia física



**Diagrama 3.** Clasificación de los biocombustibles según su origen

**Tabla 2.** Clasificación de biocombustibles de acuerdo a la materia prima y tecnología utilizada.

Clasificación	Materia prima	Tecnología	Biocombustible
Primera generación	Cultivos de uso alimentario Grasas animales	Fermentación Transesterificación Procesos termoquímicos	Bioetanol Bioalcoholes Biodiésel
Segunda Generación	Biomasa lignocelulósica Cultivos no alimentarios y desechos de alimentos	Sacarificación Tecnología sofisticada como el método Fisher-Tropsch Transesterificación Fermentación Procesos termoquímicos	Bioetanol celulósico Biocombustibles sintéticos Biodiésel
Tercera Generación	Algas	Cultivo de algas Procesos termoquímicos Transesterificación	Biodiésel Bioetano Metano Sintegas
Cuarta Generación	Algas Microorganismos genéticamente modificados	Ingeniería genética Procesos termoquímicos	Biodiésel Bioetano Metano Sintegas

Fuente: Álvarez, 2009 ; Dutt et al., 2014

En la Tabla 3 se describen las ventajas y desventajas de los biocombustibles, agrupados en generaciones. En la primera generación se comprende que tiene como objetivo obtener un combustible que reemplace al combustible fósil, la mejora de las desventajas llevo a una evolución de biocombustibles llegando a una segunda, tercera y cuarta generación, teniendo un mejor balance entre la cantidad, costo y calidad de los biocombustibles.

**Tabla 3.** Ventajas y desventajas de los biocombustibles clasificados en generaciones

Generación	Ventajas	Desventajas
Primera	Proceso sencillo que requiere de una menor inversión en tecnología.	Inseguridad alimentaria debida al desabasto de alimentos y terrenos de cultivo. Biomasa insuficiente para cubrir las necesidades energéticas.
Segunda	Utilización de desechos alimentarios como materia prima, reduciendo costos de producción. Utilización de terrenos no aptos para cultivos.	Costos de tratamiento previo de la materia prima. Inversión en tecnología avanzada.
Tercera	Proceso de cultivo fácil. No hay competencia con los alimentos. Utilización de aguas residuales o provenientes del mar. Captura de dióxido de carbono, aportando en la reducción de gases de efecto invernadero.	Altos costos de producción debido a que los procesos de conversión requieren de gran inversión tecnológica y energética. Problemas de contaminación en sistemas abiertos. Bajos rendimientos en la producción de compuestos energéticos.
Cuarta	Altos rendimiento en la producción de compuestos energéticos. Mayor captura de dióxido de carbono, aportando en la reducción de gases de efecto invernadero. Alta tasa de producción.	Investigación en etapa primaria. Altos costos de producción debido a la inversión inicial. Costos de birreactores.

Fuente: Dutt et al., 2014 ; Aro, 2015

## 4.2. Biodiésel

El biodiésel representa una alternativa atractiva al petrodiésel, debido a que es renovable, biodegradable, económicamente competitivo, ecológico, no tóxico y fácilmente disponible. La utilización del aceite vegetal directamente en motores diésel tiene inconvenientes como la alta viscosidad, la presencia de ácidos grasos libres y la formación de depósitos de carbono, es por ello que existen diferentes tecnologías de obtención de biodiésel como: pirolisis, dilución, microemulsión y transesterificación, en la Tabla 4 se muestra las ventajas y desventajas de dichas tecnologías (Bhuiya et al; 2016a).

<b>Tabla 4.</b> Ventajas y desventajas de las tecnologías de obtención de biodiésel.		
Tecnología	Ventajas	Desventajas
Dilución o microemulsión	Proceso simple	Alta viscosidad Mala volatilidad Mala estabilidad
Pirolisis	Proceso simple No contaminante	Requiere altas temperaturas Equipo caro Baja pureza
Transesterificación	Propiedades parecidas a las de diésel petroquímico Alta eficiencia de conversión Bajos costos Adecuado para producción industrial	Se requiere de bajos contenidos de agua y ácidos grasos libres Subproductos contaminantes y contaminados Presencia de reacciones secundarias
Metanol supercrítico	No necesita catalizadores Corto tiempo de reacción Buen rendimiento de la reacción Buena adaptabilidad	Requiere altas temperaturas y presiones Equipo muy costoso Consume gran cantidad de energía

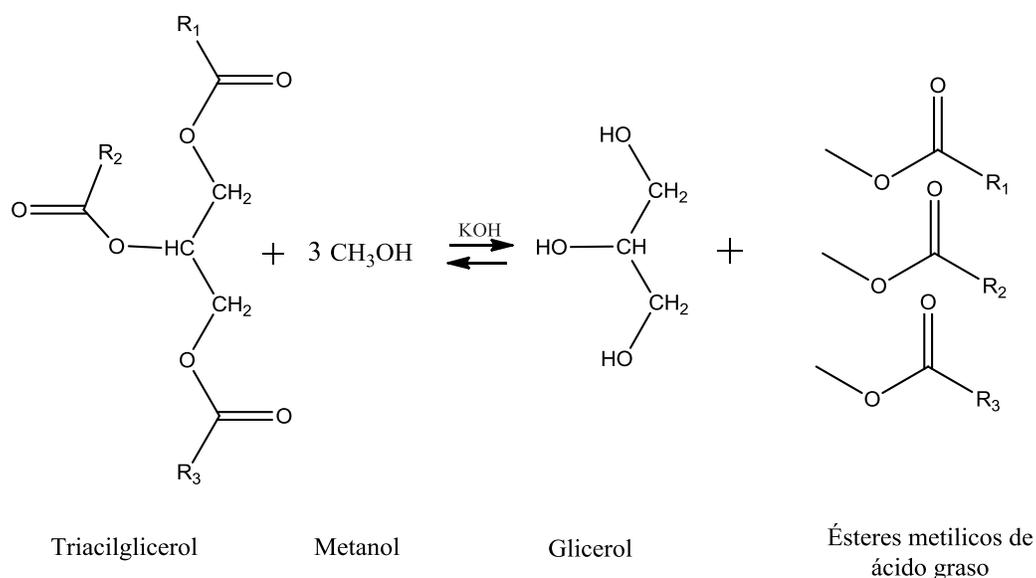
Fuente: (Atabani et al., 2012)

El uso de aceites vegetales en motores diésel se inicia en la década de 1890 gracias a la búsqueda de combustibles locales para las colonias del gobierno francés, Rudolf Diesel por primera vez utiliza y describe el uso de aceite de cacahuete como combustible en un motor diésel (King y Wright, 2007). Sin embargo, el menor costo y la mayor disponibilidad de gasolina-diésel petroquímica boicotearon totalmente a los aceites vegetales. Probablemente el primer documento donde se describe la transesterificación de aceites vegetales para uso como combustible de lo que hoy se conoce como Biodiésel, se encuentra en la Patente 422.877, que se describió en 1937 por G. Chavanne de la universidad de Bruselas (Bélgica), en 1938 se discute su uso en un autobús urbano por primera vez. La crisis energética de la década de los setentas reactivó con mayor fuerza la búsqueda de nuevos combustibles, atrayendo nuevamente el interés en el biodiésel. En el periodo de 2001 a 2009 la producción de biodiésel aumentó en más de 16 veces (de 9.57 mil millones de toneladas a 157.6 mil millones de toneladas), excepto en los países de producción de biodiésel tradicional (Unión Europea y Estados Unidos de América). Se espera un aumento significativo en países en desarrollo como China, Brasil, Japón, Indonesia y Malasia (Xiao y Gao, 2011).

#### 4.2.1. Reacción de transesterificación

Se denomina como biodiésel a la mezcla de mono-alquil ésteres derivados de aceites vegetales, grasas animales u otras materias primas que contengan triacilgliceroles, se obtiene a través de una reacción llamada transesterificación. En esta reacción (Esquema 1) un mol de triacilglicerol reacciona con tres mol de alcohol (relación molar de metanol y triacilglicerol de 3: 1) para formar un mol de glicerol y tres

mol de los respectivos ésteres de alquilo de ácido graso. El proceso es una secuencia de tres reacciones reversibles, en las que la molécula de triacilglicerol se convierte paso a paso en diacilglicerol, monoacilglicerol y glicerol, en la presencia de un catalizador (Knothe y Razon, 2017; Ramos et al., 2009)



**Esquema 1.** Reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación es actualmente una de las tecnologías más atractivas y ampliamente utilizadas para la producción de biodiésel. Es considerada como la mejor técnica y la solución más prometedora para el problema de la alta viscosidad de aceites vegetales, así como ser la de mayor simplicidad y bajo costo. Existen factores que modifican la reacción de transesterificación cómo la naturaleza de la materia prima, la temperatura de la reacción, el tiempo de la reacción, intensidad y tipo de agitación, la presión de la reacción, la relación molar alcohol / aceite, el tipo y concentración de catalizador, la humedad, la presencia de agua, el contenido de ácidos grasos libres, el uso de codisolventes

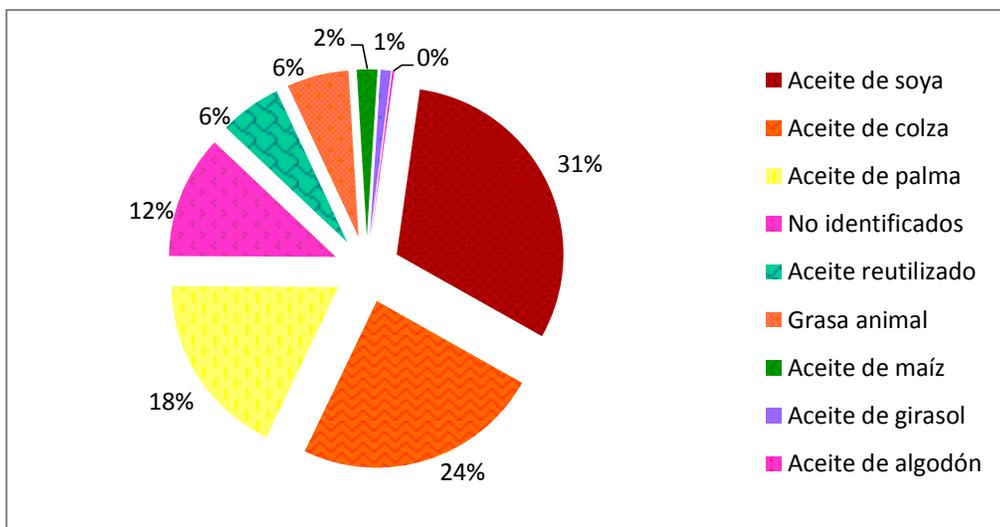
orgánicos, la densidad relativa y la pureza de los reactivos (Bhuiya et al., 2016a).

#### 4.2.1.1. Materias primas

EL mayor inconveniente de la producción industrial de biodiésel se encuentra en el costo de la materia prima, debido a que representa del 70 a 95% del costo total de la producción. La principal materia prima del biodiésel es la fuente de triacilglicerol, se ha observado que la composición de estos confiere las principales características al biodiésel producido. El alcohol utilizado para la reacción de transesterificación, por costo son: etanol, metanol y butanol, siendo el metanol el que más se utiliza generalmente (Bhuiya et al., 2016a; Knothe y Razon, 2017). Los catalizadores para la reacción de transesterificación se pueden agrupar en 3 tipos: ácidos, básicos y enzimáticos.

#### 4.2.1.2. Fuente de triacilglicerol

Se puede categorizar las fuentes de triacilglicerol en cuatro: 1) Aceites comestibles, 2) Aceites no comestibles, 3) Aceites reutilizados y 4) Grasas animales. El biodiésel obtenido a partir de aceites comestibles se considera un biocombustible de primera generación, en el punto 4.1.2.1 se discuten algunas de sus desventajas. Actualmente la mayoría del biodiésel producido proviene de esta materia prima, en la Gráfica 5 se observa las principales materias primas utilizadas para la obtención de biodiésel en el mundo.



**Gráfica 5.** Principales fuentes de triacilglicerolos para la producción de biodiésel en el mundo (Souza et al., 2017).

Los aceites no comestibles representan una amplia gama de materias primas, tanto de cultivos como de desechos de alimentos, se han estudiado por lo menos 75 especies de plantas que contienen más de 30% de lípidos en sus semillas de las cuales 26 de ellas son adecuadas para la generación de biodiésel, la utilización de especies vegetales (arboles) podrían tener como un beneficio la reforestación (Bhuiya et al., 2016a). Así mismo se puede eliminar o mitigar la producción de residuos al utilizar semillas que son desechadas de algunos alimentos.

La composición de ácidos grasos en los aceites vegetales tienen en común contar entre sus componentes mayoritarios 5 ácidos grasos: palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico; la variación de ellos y la existencia de algunos otros compuestos que permanecen en el biodiésel resultante, como, glucósidos de esterilo, acilglicerolos, entre otros dan como resultado diferentes propiedades al biodiésel obtenido. El biodiésel producido a partir de grasas animales presenta malas propiedades, debido a que los ácidos grasos que la conforman,

mayormente son saturados, el principal problema es el flujo en frío, con excepción del aceite de pescado que lo conforman ácidos grasos de cadena larga e insaturada, pero éste presenta problemas de acidez y oxidación (Knothe y Razon, 2017).

Otras fuentes de aceites no comestibles son los obtenidos por algas, representan una fuente atractiva para la generación de biodiésel, debido a que la producción de ellas no requiere de tierras extensas, no genera ningún conflicto con los alimentos, para la producción se puede utilizar agua tratada o salada y el contenido de aceite supera el 80% en su masa seca, aun presenta algunos inconvenientes como la contaminación en estanque abierto al igual que los costos de bioreactores (Bhuiya et al., 2016a). El aceite de cocina utilizado representa una opción atractiva para la obtención de biodiésel debido a que este aceite representa un gran problema para el ambiente, la mala eliminación de estos genera altos costos y consumo de energía para el tratamiento de aguas residuales, así como las emisiones de GEI asociadas con su biodegradación. De igual modo presenta retos tecnológicos como los costos para su adecuación debido a la presencia de impurezas sólidas y alta acidez debida al alto contenido de agua que conduce a la hidrólisis (Paraíba et al., 2013).

#### 4.2.1.2.1. Técnicas de extracción de aceite

Para la extracción de aceite de la materia prima se han identificado tres principales técnicas: extracción química, extracción mecánica y extracción enzimática; existen técnicas emergentes como la extracción acelerada asistida con disolventes, la extracción con fluidos súper críticos y la extracción asistida por microondas. En la Tabla 5 se muestran las ventajas y desventajas de dos de los principales métodos utilizados y un método emergente (Bhuiya et al., 2016a).

**Tabla 5.** Ventajas y desventajas de diferentes métodos de extracción de aceite.

Método	Ventajas	Desventajas
Mecánico / Prensa	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Aceite virgen sin presencia de contaminantes químicos</li> <li>-Bajo costo de operación</li> <li>-Flexibilidad para procesar semillas o granos enteros</li> <li>-Bajo impacto ambiental</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Poco eficaz en materias primas diferentes a semillas o granos</li> <li>-Tiempo intensivo de trabajo</li> <li>-Rendimientos relativamente bajos</li> <li>-Requiere operadores con experiencia para obtener mejores resultados</li> <li>-Alta dependencia del contenido de humedad del grano</li> <li>-Proceso relativamente sucio</li> <li>-Requiere filtración después de la extracción</li> </ul>
Químico / <i>n</i> - Hexano	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resultados de extracción reproducibles y repetibles</li> <li>-Altos rendimientos</li> <li>-Relativamente rápido</li> <li>-Inversión relativamente baja</li> <li>-No requiere equipos especiales</li> <li>-El hexano puede recuperarse y reutilizarse para disminuir los costos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Aceite con presencia de contaminantes</li> <li>-Impacto ambiental negativo</li> <li>-La no reutilización del hexano eleva los costos</li> <li>-Requiere una trituration de las semillas previa</li> </ul>
Extracción acelerada con solventes	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Técnica automatizada</li> <li>-Mayor eficiencia</li> <li>-Proceso limpio</li> <li>-Consumo relativamente bajo de solventes</li> <li>-Tiempos relativamente cortos</li> <li>-Altos rendimientos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Proceso muy costoso</li> <li>-Equipo y personal especial</li> <li>-Aceite con contaminantes</li> <li>-La materia requiere de un pre-proceso de trituration</li> </ul>

#### 4.2.1.3. Catalizadores

Actualmente el proceso más utilizado para la obtención de biodiésel es la reacción de transesterificación con métodos catalíticos, la selección adecuada del catalizador tiene efectos positivos en el costo de producción, principalmente se utiliza hidróxido de sodio (alrededor del 60% de la producción en plantas industriales), hidróxido de potasio y ácido sulfúrico, empero, estos catalizadores son poco o completamente inactivos cuando se utiliza alcoholes de cadena larga, es por ello que existe atracción de los investigadores por encontrar nuevos catalizadores que solucionen este y otros problemas que se presentan en los catalizadores actualmente utilizados, proponiendo el uso de algunos óxidos de metales o biocatalizadores (Bhuiya et al., 2016a; Macedo et al., 2006).

- Catálisis básica, en álcali

En general se utiliza hidróxido de sodio e hidróxido de potasio debido a que son relativamente baratos y muy activos en la reacción (se utiliza concentraciones de 0.5 a 2.0% en peso respecto al aceite) dando rendimientos mayores al 98% en tiempos cortos (30 minutos) y temperatura relativamente bajas, presenta algunos problemas como bajo rendimiento en presencia de ácidos grasos libres o agua debido a la formación de jabones, así como una difícil recuperación del glicerol obtenido al final de la reacción. En la industria primero se disuelve en un pequeño reactor el catalizador con metanol y después es bombeado al reactor de biodiésel donde previamente se encuentra el aceite a transesterificar, la mezcla final se agita vigorosamente por 2 horas y una temperatura de 340 K (67 °C) a presión ambiente (Bhuiya et al., 2016a).

- Catálisis ácida

Generalmente se utiliza ácido sulfónico en metanol, ácido clorhídrico en metanol, sulfato férrico y trifloruro de boro en metanol. Utilizar catalizadores ácidos resulta conveniente cuando la materia prima tiene un alto contenido de ácidos grasos libres (mayor a 6%) o presencia de agua pero existen varias desventajas respecto a los catalizadores básicos puesto que requiere de una mayor proporción molar de alcohol respecto al aceite, temperaturas de 373 K (100 °C) y tiempos de 4 a 48 horas, el procedimiento industrial es similar al de los catalizadores básicos (Bhuiya et al., 2016a)

- Catálisis enzimática, bio-catalizadores

Los catalizadores enzimáticos han presentado ventajas frente a los problemas que se enfrentan los catalizadores químicos, debido a que las enzimas son altamente específicas, no presentan reacciones secundarias, es por ello que la presencia de ácidos grasos libres no afecta en el rendimiento total, los subproductos de la reacción son más fáciles de tratar además requiere de menor energía y en el caso de las enzimas inmovilizadas se pueden recuperar y reutilizar, de esta forma se puede decir que el proceso es más limpio y amigable con el ambiente. No obstante, esta catálisis requiere de mucho tiempo (4- 40 horas), las enzimas actúan con una proporción uno a uno alcohol/aceite, generando paso a paso los esteres de alquilo, el exceso de alcohol o glicerol inhibe la actividad, resultando impráctico y desfavorable económicamente (Bhuiya et al., 2016a; Sandoval et al., 2017).

#### 4.3. Principales estándares de calidad y caracterización de biodiésel

Como se ha hecho mención en los puntos anteriores existen diferentes materias primas y procesos para la obtención de biodiésel por lo que se han establecido normas con estándares de calidad. La primera norma se estableció en Austria en 1991, seguida de otras como la norma alemana DIN 51606, actualmente en Estados Unidos se tiene la norma ASTM D6751 y en la Unión Europea la norma EN 14214, es importante mencionar que la norma ASTM D6751 se aplica para biodiésel puro (B100), dentro de los parámetros de calidad que se evalúan tanto en aceites, diesel y biodiésel están, la densidad, viscosidad, calor de combustión, índice de acidez, índice de yodo, entre otras. Existen otras normas que se aplican para mezclas con menor contenido de biodiésel como la norma ASTM D975, que se aplica para las mezclas de petrodiesel con biodiésel en una relación menor al 20% y mayor al 6% ( $\leq B20$  y  $\geq B06$ ). En la Tabla 6 se puede observar un comparación de los estándares de calidad de las normas actuales (Knothe y Razon, 2017).

**Tabla 6.** Especificaciones para Biodiésel de acuerdo a las normas ASTM D6751 y EN 14214

Especificación	ASTM D6751		EN 14214	
	Limite	Método	Limite	Método
Viscosidad cinemática	1.9 – 6.0 mm <sup>2</sup> / s	D445	3.5 – 5.0 mm <sup>2</sup> /s	EN ISO 3104 EN ISO 5165
Número de cetano	47 min	D 613 D 6890	51 min	EN ISO 5165
Estabilidad oxidativa	3 h min	EN 14112	8 h min	EN 14112 EN 15751
Densidad	-	-	860 – 900 kg / m <sup>3</sup>	-
Glicerol libre	0.02% (m/m) máximo	D 6584	0.2% (m/m) Máximo	EN 14105
Total de glicerol	0.24% (m/m) máximo	D 6584	0.25% (m/m) Máximo	EN 14105
Índice de acidez	0.5 mg KOH / g máximo	D 664	0.5 mg KOH / g máximo	EN 14104
Índice de yodo	-	-	120 I <sub>2</sub> / 100 g máximo	-
Na, K combinado	5 ppm máximo	EN 14538	5 mg/kg máximo	EN 14108 EN 14109
S	0.015 o 0.05% máximo	D 5453	10 mg/kg	EN ISO 20846 EN ISO 20884
P	0.001% máximo	D 4951	4 mg/ kg Máximo	EN 14107
Ca, Mg combinado	5 ppm Máximo	EN 14538	5 mg / kg Máximo	EN 14538

#### 4.3.1. Viscosidad

La viscosidad de un líquido, es una medida de resistencia al flujo debido a las fuerzas internas de fricción (Ander y Sonnessa, 1979); existen dos tipos de viscosidad:

- Viscosidad dinámica o absoluta ( $\eta$ ), que hace referencia a la resistencia interna del fluido a dejarse cortar (o a que las moléculas se deslicen entre sí) se puede expresar con diferentes unidades del SI como: Pa\*s, Kg/ (m\*s) o N\*(s/m<sup>2</sup>).
- Viscosidad cinemática ( $\nu$ ), que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido y expresa como m<sup>2</sup>/s.

La viscosidad es probablemente la propiedad física más importante del biodiésel, debido a que suele ser una limitante a bajas temperaturas, se ha observado que esta propiedad está afectada principalmente por la composición de ácidos grasos de la materia prima, los ácidos grasos insaturados disminuyen la viscosidad mientras que los saturados la aumentan (Smith et al., 2010). La viscosidad también depende de la masa molecular de los ácidos grasos así como compuestos (contaminantes) que se arrastran en el proceso de producción del biodiésel procedentes de la materia prima (Hernandez y Catalan, 2014). La alta viscosidad del biodiésel puede provocar la obstrucción de inyectores, carbonización de anillos, desgaste de inyectores y bomba, presiones descontroladas, un bajo rendimiento debido a la combustión incompleta resultado de una pobre pulverización entre otros problemas, algunas soluciones planteadas es la utilización de aditivos que disminuyan la viscosidad a bajas temperaturas, esta solución tiene una repercusión negativa en el costo final del biodiésel (Verduzco, 2012).

#### 4.3.2. Densidad

La densidad de un cuerpo se define como la relación de su masa con respecto a su volumen, las unidades son el resultado del cociente de unidad de masa entre unidad de volumen, por ejemplo, en el SI son kilogramo gramos entre metro cubico; el peso específico de un cuerpo se define como la relación de su peso entre su volumen y las unidades son el newton por metro cubico ( $N/m^3$ ), la relación entre peso específico y densidad se determina sabiendo que el peso es igual a la densidad por el valor de gravedad (Tippens, 2001). Este parámetro es importante aun cuando la norma ASTM D6751 no lo incluye, primeramente una alta densidad es indicativa de un producto de mala calidad, las variaciones de densidad afectan directamente el rendimiento y durabilidad del motor (Tomić et al., 2019).

Como se mencionó en el punto anterior la densidad está relacionada con la viscosidad e igualmente está afectada por la composición de ácidos grasos, principalmente por la cantidad de insaturaciones que tengan, a mayor número de insaturaciones el biodiésel resultante es más denso, como beneficio la densidad es proporcional a la concentración de energía. El biodiésel es más denso y menos compresible que el diésel petroquímico, un biodiésel con alta densidad tiene repercusiones negativas como una pobre vaporización y una combustión incompleta que afectan el rendimiento y aumentando las emisiones del motor (Silitonga et al., 2013).

#### 4.3.3. Calor de combustión

También conocida como poder calorífico de combustión se define como la energía liberada en el proceso de combustión y siempre tiene valores positivos, esta se determina por medio de un sistema de volumen constante conocido como bomba calorimétrica, en esta se mide el aumento de temperatura resultante después de haberse quemado el combustible, debido a la complejidad de los alimentos este sistema es utilizado también para determinar su valor calórico (Wark y Richards, 2001; Xu et al., 2016).

El calor de combustión no se especifica en las norma ASTM D6571 y EN 14214 pero se prescribe en la norma EN 14213 que aplica para biodiésel de calefacción, con un valor de 35 MJ/kg, el valor del diésel petroquímico es mayor al de biodiésel esto se debe a la presencia de oxígeno en el biodiésel (Silitonga et al., 2013).

#### 4.3.4. Índice de acidez

El índice de acidez se refiere a los ácidos grasos libres contenidos en una muestra de aceite o combustible, se expresa como miligramos de KOH requeridos para neutralizar un gramo de muestra. Se ha observado que los ácidos grasos libres son proporcionales al valor de índice de acidez, un alto valor conduce a la corrosión severa del sistema de suministro del motor (Ramos et al., 2009; Bhuiya et al., 2016b) El índice de acidez aumenta durante la oxidación de los esteres metílicos, por el cual es un parámetro de nivel de degradación (Tomić et al., 2019).

#### 4.3.5. Índice de yodo

El índice de yodo cuantifica las insaturaciones de los esteres presentes en el biodiésel, y está determinado por la cantidad de gramos de yodo que reaccionan directamente con los enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono, por cada 100 g de biodiésel. Un alto valor en el índice de yodo conduce a la disminución del índice de cetano y de la estabilidad oxidativa, durante el almacenamiento del biodiésel el índice de yodo disminuye debido a la degradación de esteres, es por ello que es un estándar que ayuda a evidenciar el deterioro del biodiésel (Barradas et al., 2015). Algunos productos de la degradación de los esteres insaturados que se han identificado son: aldehídos, alcoholes, ácidos carboxílicos de cadena corta, gomas insolubles y sedimentos (Tomić et al., 2019) Los productos de las reacciones de degradación de los esteres metílicos insaturados provocan una mayor viscosidad y la obstrucción del sistema de inyección en el motor afectando la durabilidad y rendimiento del mismo así como el rendimiento del biodiésel (Pereira y Rocha, 2014).

#### 4.4. Mezclas diésel- biodiésel

Como respuesta parcial al remplazo de combustible fósil se ha estudiado y aceptado las mezclas de biodiésel-diésel como la principal alternativa, la mezcla de biodiésel-diésel es totalmente miscible en cualquier proporción, en mezclas con hasta 20% (volumen-volumen, a temperatura ambiente del lugar donde se prepare) no requieren de

modificación en el motor al contrario las mezclas aportan características favorables al motor así como una disminución de la mayoría de gases de efecto invernadero (Silitonga et al., 2013). Estas mezclas se conocen como BX donde X es el porcentaje contenido de biodiésel en la mezcla, actualmente la mezcla B20 es la más comercial en países en desarrollo, la fabricación de estas mezclas tienen beneficios económicos importantes debido a que recibe apoyo y descuentos fiscales en los gobiernos, se espera que para 2020 el biodiésel sea fabricado con biodiésel de segunda generación, es por ello se están investigando metodologías para mezclas adulteradas con disolventes, gasolina o incluso biodiésel de primera generación (Mazvila, 2018 ; Silitonga et al., 2013). El combustible fósil presenta diferentes propiedades físicas y químicas que el biodiésel, es por ello que, se han estudiado algunas propiedades físicas importantes para el buen funcionamiento de los motores de combustión interna (Hasan y Rahman, 2017), como las siguientes:

- La viscosidad tiene poco cambio en mezclas menores al 30% de biodiésel.
- La densidad tiene poco cambio en mezclas menores a 20% de biodiésel.
- El calor de combustión varía negativamente en proporción a la cantidad de biodiésel, las mezclas con contenido menor a 20% tienen igual calor de combustión (35.6 – 44.16 MJ / kg) respecto a un rango de diésel (43 – 47 MJ / kg).
- Las emisiones de GEI disminuyen hasta un 50% para hidrocarburos y partículas, mientras que disminuyen en menor porcentaje para monóxido de carbono, las emisiones de NO<sub>x</sub> aumentan hasta en un 16 %, existen variaciones de las emisiones según el motor y calidad del combustible.

#### 4.5. Ciruela (*Prunus domestica*)

La ciruela (*Prunus domestica* L.) es uno de los frutos más importantes en las regiones templadas del mundo, tiene una producción mundial de 11 millones de toneladas por año, con mayor producción en Europa. En la Tabla 7 se puede observar la clasificación botánica de *Prunus domestica*. El árbol es mediano, alcanza una altura máxima de 5-6 m, sus hojas son caducifolias, oblongas. Presenta frutos con una gran diversidad en tamaño, forma, color y sabor, el endocarpio puede ser liso o rugoso, redondo, globular o elíptico y puede ser puntiagudo o liso con una base ligeramente cónica, las superficies dorsal y lateral del endocarpio también pueden presentar crestas (Sarigu et al., 2017).

<b>Tabla 7.</b> Clasificación botánica de <i>Prunus domestica</i> L.		
Rango	Nombre científico	Nombre común
Reino	Plantae	Plantas
Filo	Tracheobionta	Plantas vasculares
División	Spermatophyta	Plantas con flores
Clase	Magnoliopsida	Dicotiledóneas
Subclase	Rosidae	-
Orden	Rosales	-
Familia	ROSACEAE	-
Genero	<i>Prunus</i> L.	-
Especie	<i>Prunus domestica</i> L.	Ciruela europea - Ciruela negra
Fuente: USDA, 2019		

El fruto de ciruela además de su consumo por sus atributos sensoriales es muy conocido por su efecto laxante, la corteza es utilizada como febrífugo (reduce la fiebre) y las raíces como astringente. Existen numerosas investigaciones realizadas a *Prunus domestica*, en las cuales se ha observado la presencia de compuestos con actividad antioxidante, antialérgica, mejoradora de la función cognitiva y ósea, tener función para disminuir riesgos cardiovasculares y disminuir la proliferación de células cancerígenas. Entre los compuestos identificados se encuentran: flavonoides, sorbitol, ácido abscísico, lignanos, pigmentos carotenoides, ácido quínico, biperrol, dihidroflavonoides entre otros (Martinez et al., 2018; Mahmood et al., 2009).

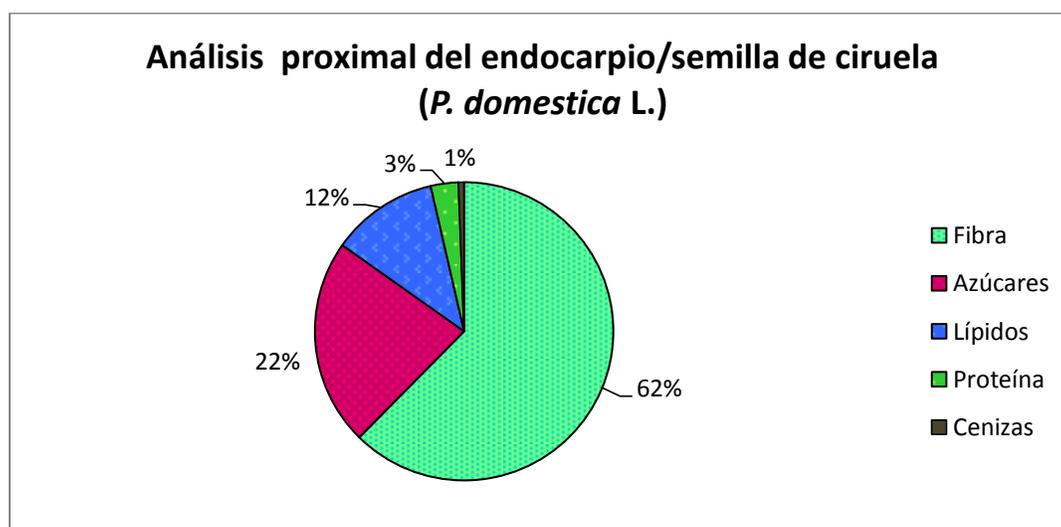
En México se conoce como ciruela a dos especies: *Prunus domestica* L. (ciruela española y ciruela de almendra) y *Spondias purpurea* L. (ciruela amarilla o ciruela del país), de la producción total de ciruela el 69% corresponde a ciruela del país y el 36% a ciruela española y ciruela de almendra. En general *Prunus domestica* L. es poco explotada para producción comercial en comparación con otras especies, sin embargo es popular como un fruto de traspatio o con doble propósito dentro de las parcelas (intercalando con siembras de maíz o frijol), el principal estado productor es Michoacán, mientras que Puebla, Chiapas e Hidalgo producen menor cantidad de este fruto. La utilización en su mayoría es para consumo fresco, una pequeña proporción es utilizada para la producción de jaleas o frutos secos (INEGI, 1998; ASERCA 2001).

#### 4.5.1. Ciruela pasa

La ciruela pasa se obtiene por un proceso de deshidratación de la ciruela (*Prunus domestica* L.) que algunas veces se acompaña de los procesos de tiernizado y/o descarozado. El proceso de deshidratación se utiliza desde la antigüedad para conservar frutas y otros alimentos, puede realizarse mediante hornos industriales, (a 75 ° C y humedad relativa de 15 a 20%) o desecación poniéndose al sol, este último requiere de una menor inversión para llevarse a cabo pero existe un mayor riesgo de contaminación por microorganismos e insectos. El proceso de tiernizado se lleva a cabo mediante la aplicación de calor y absorción de agua por parte de la ciruela hasta llegar a una humedad de 30% generalmente es la aplicación de vapor a 110 °C durante 20 minutos, el proceso tiene como finalidad suavizar la textura de la pulpa y agradar más al paladar del consumidor (Ligth valley, 2019). La producción global en el periodo de 2018 a 2019 fue de 197,200 toneladas métricas. Estados unidos y Chile fueron los principales productores con un 37% y 36% respectivamente, México no es uno de los principales productores, sin embargo, ocupa el 4º lugar en la importación de este producto, con una cantidad de 12, 515 toneladas métricas de ciruela pasa en 2018. El consumo estimado per cápita en el mundo es de 0.029 kg/año, mientras que en México es de 0.087 kg/año (INC, 2019).

#### 4.5.2. Semilla de ciruela (*Prunus domestica* L.)

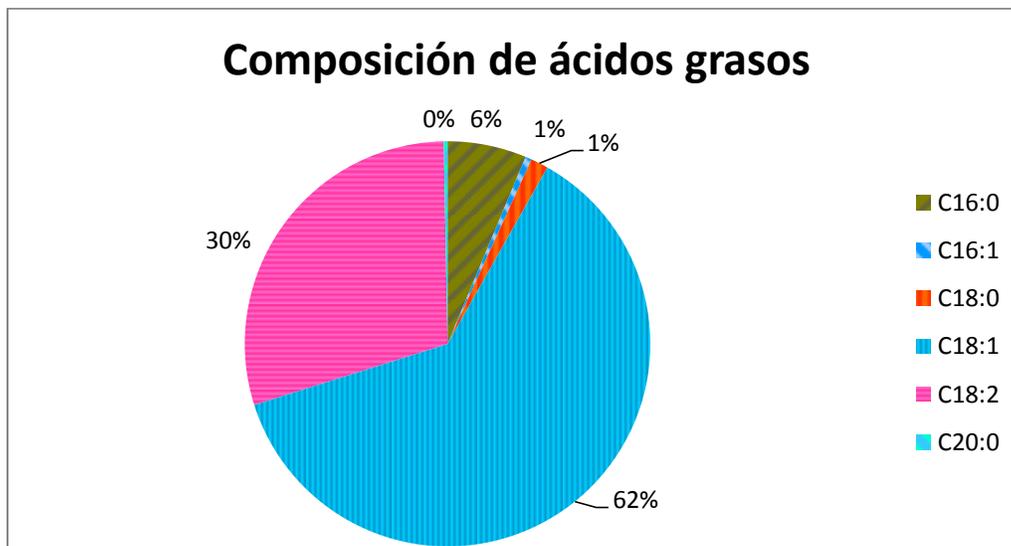
La semilla de la ciruela se encuentra contenida dentro del endocarpio, ambos generalmente son considerados como residuos del fruto cuando son procesados para diferentes productos como jugos, mermeladas, etc. Kamel y Kakuda (1992) han informado en un estudio con 300 frutas examinadas, que la masa del endocarpio y la semilla representa el  $2.8 \pm 0.2\%$  del fruto, mientras que la semilla representa el  $9.1 \pm 4.0\%$  del conjunto endocarpio/semilla extraído de la fruta y tiene  $58.1 \pm 4.5\%$  de humedad. De igual modo reportan un contenido de  $45.9\%$  de lípidos en la semilla y un análisis proximal del conjunto endocarpio/semilla (Gráfica 6).



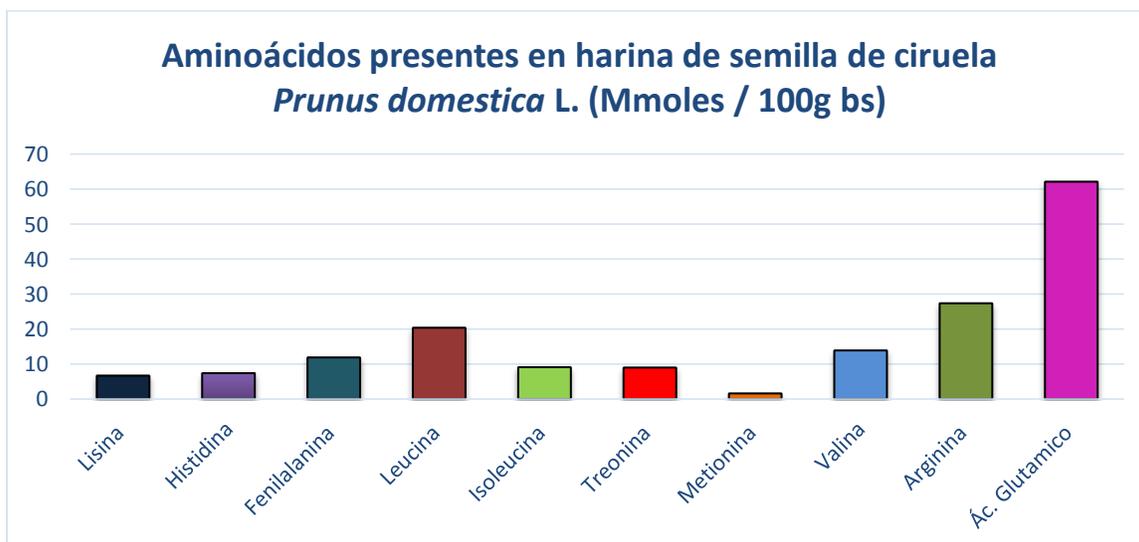
**Gráfica 6.** Análisis proximal del endocarpio-semilla en conjunto de ciruela (*Prunus domestica* L.)

Dentro de los componentes de las semillas se reportó contenido de calcio (991 ppm), magnesio (148 ppm), fósforo (93 ppm), hierro (40 ppm), cobre (24 ppm) y zinc (15 ppm), en la Gráfica 7 se muestra la

composición porcentual de ácidos grasos en el conjunto endocarpio-semilla, en la Gráfica 8 se muestra la composición de aminoácidos en la harina de semilla de ciruela (*Prunus domestica* L.).



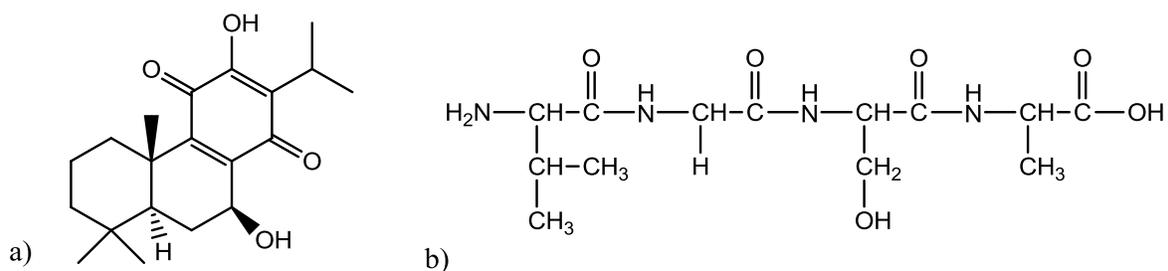
**Gráfica 7.** Composición porcentual de ácidos grasos en el conjunto endocarpio-semilla de ciruela (*Prunus domestica* L.).



**Gráfica 8.** Composición de aminoácidos en la harina de semilla de ciruela (*Prunus domestica* L.).

#### 4.6. Antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias que en bajas concentraciones respecto a un sustrato oxidable retrasan o evitan significativamente la oxidación provocada por especies reactivas de oxígeno (Litescu et al., 2014). La reducción incompleta de una molécula de oxígeno da lugar a la formación de especies reactivas de oxígeno, como el ion superóxido, peróxido y radicales libres, estos generan daños estructurales a biomoléculas u organelos celulares (Sirihaar y Charles, 2019). Los antioxidantes se pueden clasificar en dos tipos, los antioxidantes sintéticos por ejemplo el BHA, BHT, PG y TBHQ, y los antioxidantes naturales por ejemplo los polifenoles (flavonoides y no flavonoides), los carotenoides, los compuestos pro-vitamina A, la vitamina C y vitamina E, entre otros (Valenzuela y Pérez, 2016). Por otro lado, se ha documentado que no solo se debe la actividad antioxidante a los polifenoles, también puede atribuirse a péptidos bioactivos (Lorenzo et al., 2018) y terpenoides (Jeong et al., 2011; Bajpai et al., 2017) mostrados en la Figura 1. Así mismo, los antioxidantes son utilizados para una gran cantidad de productos industriales como el caucho, la gasolina, los cosméticos y sin duda los alimentos, debido a la variedad de sustrato no existe un antioxidante que se pueda aplicar en general, el efecto de un antioxidante dependerá de la especie reactiva de oxígeno y de las características del sustrato (Litescu et al., 2014).



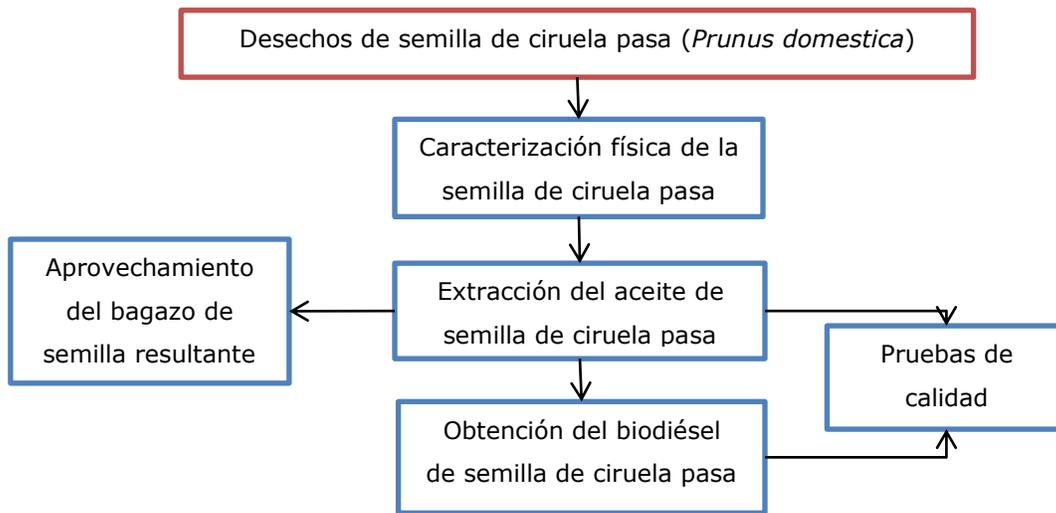
**Figura 1.** Estructuras moleculares de metabolitos no fenólicos con

actividad antioxidante a) Taxiquinona b) Péptido bioactivo Val-Gly-Ser-Ala.

En los alimentos el uso de antioxidantes sintéticos en altas concentraciones demuestran un efecto negativo por ello existe una tendencia de los fabricantes/investigadores en la búsqueda de nuevas fuentes de antioxidantes de origen natural. Las plantas son una importante fuente de metabolitos secundarios que tienen una variedad de actividades biológicas, incluida la antioxidante (Senthilkumar et al., 2019). Existen diferentes métodos analíticos para la determinación de la actividad antioxidante como: DPPH, ABTS+, FRAP, ORAC, CUPRAC e inhibición de lipoproteínas de baja densidad. Entre todos estos métodos el DPPH es uno de los ensayos más utilizados por su facilidad, bajo costo y eficiencia (Sirihar y Charles, 2019)

## 5. METODOLOGÍA

El procedimiento utilizado en el estudio del aceite y biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) se inició con la colecta, limpieza, secado, caracterización de la semilla, molienda, extracción de aceite y transformación a biodiésel, como se muestra en el Diagrama 4.



**Diagrama 4.** Estrategia general experimental.

### 5.1. Caracterización de la semilla de ciruela pasa

Para establecer o indicar la naturaleza del material en estudio fue necesario efectuar pruebas que caracterizan a las semillas de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.), mismas que fueron obtenidas de la Central de Abastos de la Ciudad de México ubicada en la alcaldía Iztapalapa y de forma general se describe en el Diagrama 5.



**Diagrama 5.** Caracterización de la semilla de ciruela pasa

### 5.1.1. Material vegetal

Se partió de un lote de 10 kg de frutos de ciruela pasa de Agen, tiernizada de calibre 80/90 (unidades por libra) con semilla, cosechada en el 2015, almacenada a temperatura de 5 a 15 °C con humedad relativa de 50 a 60%, la muestra se adquirió en la Central de Abastos de Iztapalapa en la Ciudad de México.

### 5.1.2. Extracción, limpieza y secado de las semillas

Se retiró la pulpa de los frutos de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) extrayendo el endocarpio, estos fueron lavados con agua del grifo para eliminar los residuos de pulpa, después fueron colocadas una charola situada en la campana de extracción, expuestas a la corriente de aire durante siete días. Posteriormente para extraer la almendra de la semilla, con ayuda de una pinza se rompió el endocarpio evitando dañar dichas almendras. Las almendras fueron lavadas y secadas de la misma forma que el endocarpio.

### 5.1.3. Caracterización física del endocarpio y semilla de ciruela

Del total de semillas de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) se tomaron 30 piezas limpias y secas, a cada una se le determinó la masa en una balanza analítica marca OHAUS modelo Galaxy 160, después se determinaron las dimensiones (largo, ancho y grosor) con un calibrador Vernier, el mismo procedimiento se realizó con las almendras.

### 5.1.4. Molienda de las semillas

Las almendras de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) limpias y secas fueron trituradas en un molino manual marca Estrella modelo MM-E, durante el triturado se realizaron pausas cada cinco minutos para evitar el calentamiento en las muelas del molino y evitar pérdida de aceite dentro del equipo, después se trituró nuevamente en una licuadora

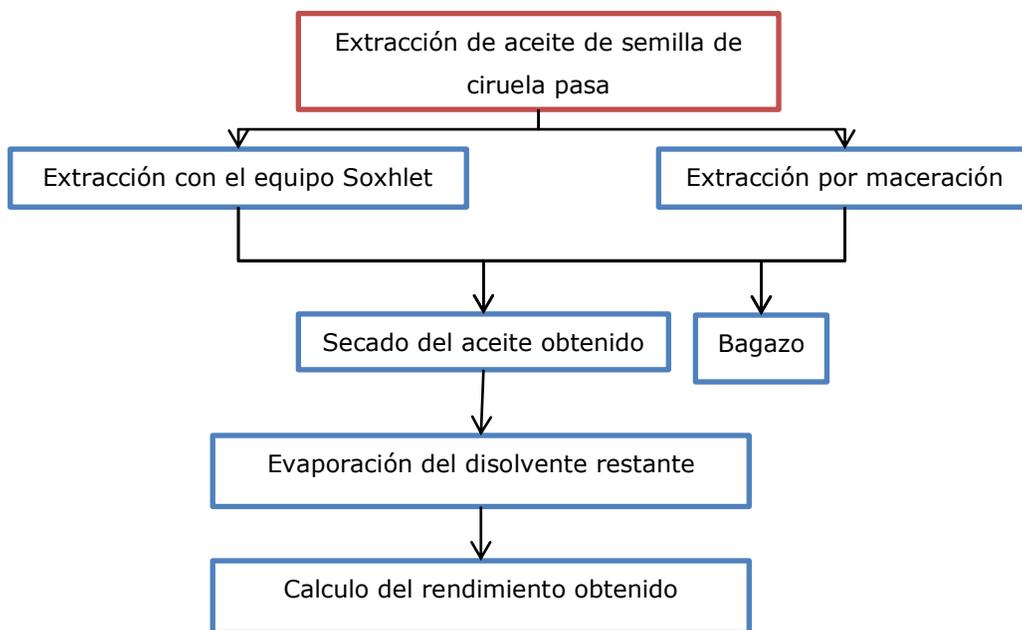
convencional marca Oster modelo 6640-13, hasta llegar a un tamaño de partícula no mayor a 5 mm, se resguardó en un frasco con tapa y refrigeración a 5 °C hasta su uso posterior.

#### 5.1.5. Determinación de humedad

Al azar se tomó por triplicado una muestra de 2 g de la almendra de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) molida y se determinó su humedad utilizando una termobalanza automática marca Ohaus modelo MB35, sobre un plato de aluminio previamente tarado, con una capa homogénea y delgada de semilla molida, el equipo alcanzó una temperatura constante de determinación de 90 °C.

#### 5.2. Extracción del aceite de la semilla de ciruela pasa

Existen varios métodos de extracción, entre ellos lo más utilizados son el de Soxhlet y por maceración, el primero de estos se emplea principalmente como método analítico, y el segundo como extracción a gran escala, también se ha empleado la extracción vía reflujo, sin embargo, se emplea calentamiento y podría degradar o modificar la estructura del aceite, en el Diagrama 6, se muestra de forma resumida la manera en que se obtuvo el aceite.



**Diagrama 6.** Procedimiento seguido para la extracción de aceite de la semilla de ciruela pasa

### 5.2.1. Extracción con el equipo Soxhlet

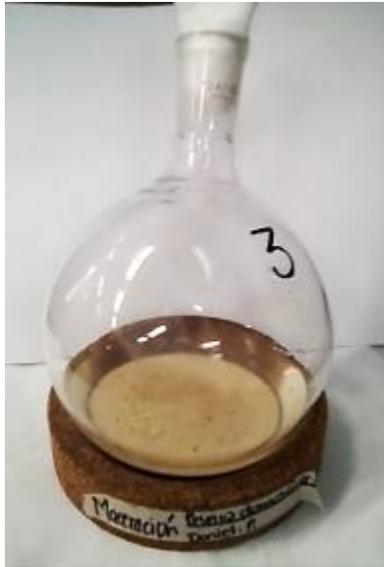
Se colocó dentro de un equipo Soxhlet aproximadamente 50 g de almendra molida de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) en un cartucho de papel filtro y como disolvente se utilizó 300 mL de hexano, la extracción se llevó a cabo por 18 horas (Figura 2). La mezcla disolvente-aceite resultante, se secó con 5 g de sulfato de sodio anhidro. Se evaporó el disolvente al vacío utilizando un evaporador rotatorio marca Büchi. Por último se eliminó el excedente de disolvente dejando el aceite en un matraz bola cubierto de la luz durante 3 días, en una campana de extracción de gases. Esta operación se efectuó por triplicado.



**Figura 2.** Extracción de aceite de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) mediante el equipo Soxhlet.

#### 5.2.2. Extracción por maceración

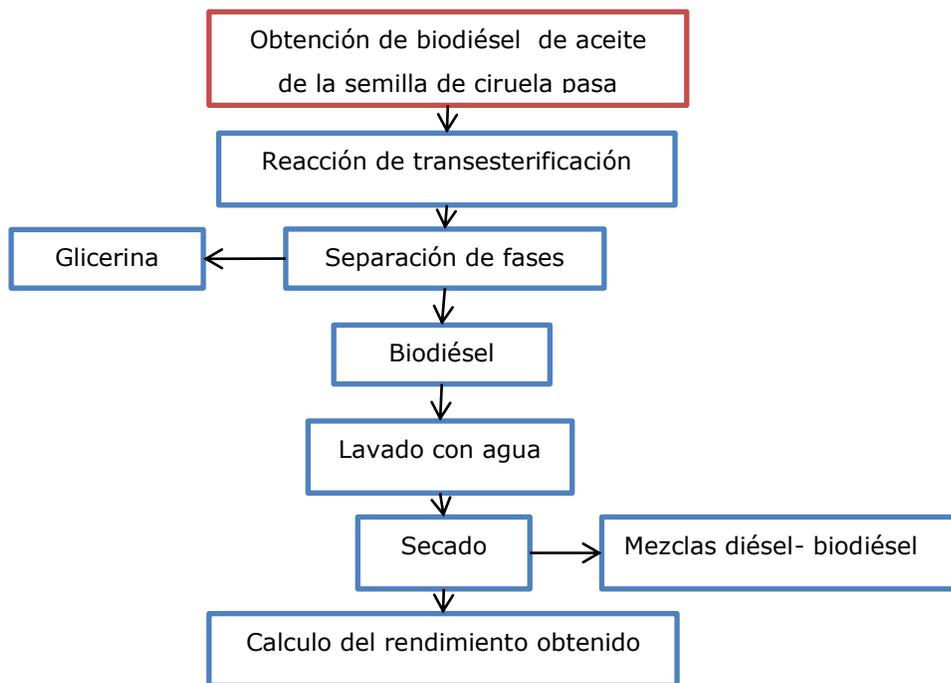
Se colocó aproximadamente 50 g de almendra de ciruela molida dentro de un matraz bola con 200 mL de hexano, se dejó reposar por 3 días con agitación ocasional (Figura 3); pasando este tiempo se decantó el extracto hexánico para después secar con sulfato de sodio anhidro seguidamente se filtró el extracto, después se evaporó el disolvente al vacío utilizando un evaporador rotatorio marca Büchi. Nuevamente el bagazo restante se dejó reposar con 200 mL de hexano repitiendo el mismo proceso dos veces más. El aceite extraído se reunió en un matraz protegido de la luz, con tapón y en refrigeración hasta el término de las extracciones. Finalizadas las extracciones se retiró el excedente de disolvente del aceite, colocándose en un matraz de bola conectado a una bomba de vacío, con agitación constante y cubriendo de la luz durante 3 días. Esta operación se efectuó por triplicado.



**Figura 3.** Extracción de aceite de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) mediante Maceración.

### 5.3. Obtención de biodiésel

Para la obtención del biodiésel se determinó previamente el índice de acidez y si este tuviera valores superiores al 3%, entonces se aplicaría otro tratamiento para abatir la acidez, por que obtendría muy bajo rendimiento en la reacción de transesterificación, en el Diagrama 7, se muestra el procedimiento general empleado en esta investigación.



**Diagrama 7.** Procedimiento experimental para obtener biodiésel de aceite de semilla ciruela pasa

La reacción de transesterificación se llevó a cabo por triplicado con 15 g de aceite de semilla de ciruela pasa, obtenido mediante las dos técnicas de extracción : maceración y con el equipo Soxhlet, por separado cada una; se utilizó un matraz bola de fondo plano con dos bocas y con ayuda de un embudo de adición se agregó hidróxido de potasio al 1.4% (210 mg) con respecto a la masa del aceite disuelto en metanol al 30% con respecto al volumen del aceite (5 ml, relación 10 :1 mol/mol metanol-aceite), la reacción se mantuvo bajo reflujo de metanol con una temperatura de 60 °C y agitación vigorosa (Figura 4); se monitorio el avance de la reacción cada 20 minutos mediante cromatografías en capa delgada (CCD) utilizando como control una muestra de aceite, como fase estacionaria cromatoplacas de silica gel (TLC Silica Gel F<sub>254</sub>) , como

eluyente una mezcla de Hexano/AcOEt/AcOH con proporciones de 12:1:0.1 y se utilizó una cámara de yodo como revelador. Una vez finalizada la reacción, la mezcla biodiésel-glicerina se transfirió a un embudo de separación, se dejó reposar toda una noche, posteriormente se decantó la glicerina del biodiésel. Al biodiésel se le efectuaron cuatro lavados con 10 mL de agua destilada a 90 °C llegando a un pH de 7. Por último la muestra se secó con sulfato de sodio anhidro que después se retiró filtrando el biodiésel.



**Figura 4.** Equipo utilizado en la reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

5.4. Pruebas de calidad para el aceite y biodiésel de la semilla de ciruela pasa (índice de acidez, índice de yodo, viscosidad cinemática, densidad y calor de combustión)

Para poder analizar la calidad del aceite y biodiésel obtenido se efectuaron las siguientes determinaciones:

- Índice de acidez

- Índice de yodo
- Viscosidad cinemática
- Densidad
- Calor de combustión

Mientras que para analizar la composición del biodiésel obtenido se utilizó un cromatógrafo de gases en tanto que una caracterización promedio se hizo empleando un equipo de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ .

- Índice de acidez

El índice de acidez (IA) se determinó colocando 1 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 150 mL y agregando 10 mL de etanol y 2 gotas de una disolución de fenolftaleína. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 50 °C y se tituló con una disolución normalizada de hidróxido de potasio 0.0082 N hasta observar una disolución que permaneciera rosa pálido por un tiempo no menor a 30 segundos; se realizó el cálculo de la acidez, empleando la Ecuación 1.

$$IA = \frac{(mL_{KOH \text{ gastado}})(N_{KOH})(56.1 \text{ mg}_{KOH})}{g_{muestra}}$$

**Ecuación 1.** Índice de acidez

Dónde:

IA= Índice de acidez de la muestra;  $ml_{KOH \text{ gastado}}$ = Volumen en mL de hidróxido de potasio gastado en la titulación de la muestra;  $N_{KOH}$  = Normalidad de la disolución titulante (hidróxido de potasio); 56.1  $mg_{KOH}$ = Masa equivalente del hidróxido de potasio;  $g_{muestra}$ = masa en gramos de la muestra a analizar.

- Ácidos grasos libres

El índice de acidez se determinó calculando el % de ácidos grasos libres respecto al ácido oleico mediante la Ecuación 2

$$\% \text{ ácidos grasos libres} = \left[ \frac{(meq_{oleico})(N_{KOH})(mL_{KOH \text{ gastado}})}{g_{muestra}} \right] 100$$

**Ecuación 2.** Porcentaje de ácidos grasos libres

Dónde:

meq= miliequivalente químico del ácido graso de referencia (oleico: 282 g / mol); ml KOH <sub>gastado</sub>= Volumen en mL de hidróxido de potasio gastado en la titulación de la muestra; N <sub>KOH</sub> = Normalidad de la disolución titulante (hidróxido de potasio); g <sub>muestra</sub>= masa en gramos de la muestra a analizar.

- Índice de yodo

El índice de yodo (IY), se determinó empleando 0.2 g de aceite de semilla de ciruela pasa en un matraz de 250 mL, se le agregaron 10 mL de diclorometano y 10 mL de reactivo de Wijs, al matraz se le colocó un tapón y se agitó, se introdujo dentro de una lata de aluminio evitando el paso de la luz seguidamente se almacenó en un lugar oscuro durante 30 minutos, al término de este tiempo, se adicionaron 10 mL de una disolución de yoduro de potasio al 10% y 100 mL de agua destilada previamente hervida. Se valoró con una disolución normalizada de tiosulfato de sodio 0.0990 N, hasta obtener un color amarillo paja, después se adiciono 0.5 mL de una disolución de almidón concentrada obteniendo una coloración azul, se continuó la titulación hasta llegar a una disolución translúcida. Se realizó la titulación del

blanco (sin muestra de aceite o biodiésel) repitiendo el mismo procedimiento.

El cálculo para la determinación del índice de yodo se realizó empleando la Ecuación 3.

$$IY = \frac{(T_1 - T_2)(127 \text{ gI}_2)(N_{Na_2S_2O_4})(100)}{g_{muestra}}$$

### **Ecuación 3.** Índice de yodo

Dónde:

$T_1$  = Volumen en litros de tiosulfato de sodio gastado en la titulación del blanco;  $T_2$  = Volumen en litros de tiosulfato de sodio gastado por la muestra;  $N_{Na_2S_2O_4}$  = Normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio;  $g_{muestra}$  = Masa en gramos de la muestra empleada

- Viscosidad cinemática y densidad

Para determinar la densidad y viscosidad cinemática, se inyectó una muestra de 3 mL de aceite de ciruela pasa en un viscosímetro Stabinger modelo SVM 3000 marca Anton-Paar (Figura 5). Para, el cual es un viscosímetro de rotación con geometría cilíndrica; está construido según el principio de Couette modificado, con un tubo interior de rápida rotación y un rotor de medición interior con una rotación más lenta, acoplado a un sistema termoestático – termoeléctrico. La medición del viscosímetro está basada en una medición de torque y de revolución, la densidad se calcula según el principio de oscilación de un tubo en "U". Las determinaciones se realizaron cada 10 °C en un intervalo de temperaturas de 20 a 90 °C.



**Figura 5.** Viscosímetro Anton-Paar utilizado para realizar las mediciones de viscosidad y densidad.

- Calor de combustión

El calor de combustión se determinó utilizando un calorímetro automático isoperibólico marca Parr modelo 6400. Se pesó aproximadamente 0.5 g de muestra en un crisol de metal, después se colocó en el porta muestra al igual que un hilo de ignición estandarizado que se sumergió parcialmente en la muestra, se situó el porta muestra dentro de la bomba y se cerró para que el equipo realizara la ignición, el valor de calor de combustión se tomó del registro del equipo.

- Perfil de ésteres metílicos por cromatografía de gases

La composición del aceite se estimó mediante cromatografía de gases, utilizándose un equipo Agilent modelo 6890 y el método de análisis FAME, como método de control se usó ESTERES FAME2 (muestras estandarizadas FAME); el equipo contó con una columna AT-FAME (30 m x 0.25 mm x 0.25 um espesor de película) con las siguientes condiciones de trabajo: temperatura del inyector y del detector de 250 °C, temperatura inicial del horno de 180 °C (15 min) después 10 °C/min

hasta 230°C , flujo de hidrógeno con caudal de 1.8 mL/min modo Split 50, presión de 40 psi, se empleó un detector FID (Detector por Ionización de Flama). Una vez corrida la muestra, se determinó en el cromatograma de gases, el tiempo de retención y su porcentaje de área.

- Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  fueron útiles en la observación de algunas características estructurales del aceite y el biodiésel. Para esta investigación se disolvieron 50 mg de muestra en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) analizados en un espectrómetro Varian modelo Unity Inova 300 Autosuitable a 90 MHz (Silverstein et al., 2005).

#### 5.5. Preparación de mezclas diésel/biodiésel

Se preparó una serie de cinco mezclas de diésel – biodiésel de 3 ml, haciendo uso de una micropipeta 100 – 1000  $\mu\text{L}$ , iniciando con una proporción 50:50, aumentando 10% de diésel y disminuyendo 10% en biodiésel en la mezcla subsecuente hasta llegar a una proporción 90:10. Se evaluó la viscosidad, densidad y calor de combustión de dichas mezclas.

#### 5.6. Aprovechamiento del bagazo residual del proceso de extracción de aceite de semilla de ciruela pasa

El bagazo resultante del proceso de extracción de aceite de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) fue sometido a maceración utilizando

como disolvente metanol, al extracto obtenidos se le determino la cantidad de polifenoles por el método colorimétrico de Folin- Ciocalteu y se evaluó su actividad antioxidante con el radical DPPH.

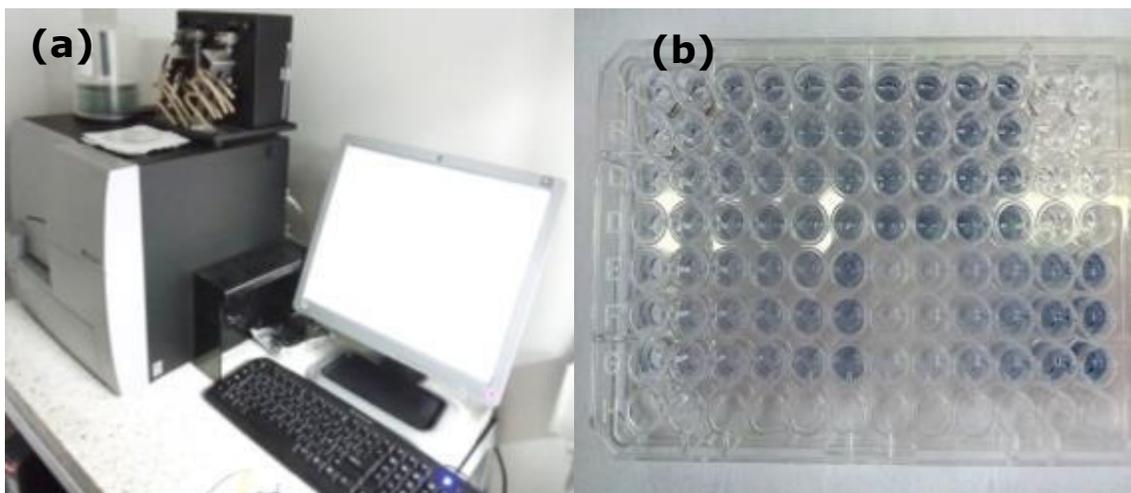
#### 5.6.1. Obtención del extracto metanólico del bagazo de la semilla de ciruela pasa

Como se mencionó el aprovechamiento del bagazo de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.), se extrajo con disolvente organico polar como metanol de la manera siguiente:

Se colocó aproximadamente 50 g de semilla molida y desengrasada (resultante de la extracción de aceite por maceración) dentro de un matraz bola de 500 mL, con 150 mL de metanol, se dejó reposar por 3 días con agitación ocasional, pasando este tiempo se filtró el extracto y se evaporó el disolvente en un evaporador rotatorio al vacío; nuevamente el bagazo restante se dejó reposar con otra porción de 150 mL de metanol repitiendo el mismo proceso dos veces más. El extracto obtenido se reunió en un matraz protegido de la luz, con tapón y en refrigeración hasta el término de las extracciones. Finalizadas las extracciones se retiró el excedente de disolvente colocando los extractos en un cristizador protegido del polvo con un trozo de tela durante 3 días en el flujo de aire de la campana de extracción. Se determinó la masa del extracto obtenida de los 50 g de almendra molida y desengrasada. El mismo proceso se realizó con 500 g de endocarpio previamente molido y desengrasado, utilizándose 400 mL de metanol.

### 5.6.2. Cuantificación de polifenoles por el método colorimétrico de Folin-Ciocalteu

La cuantificación de posibles compuestos polifenólicos se realizó mediante el lector de microplacas marca Biotek modelo Sinergy 2 (Figura 6), con dispensadores automáticos. Se construyó una curva de calibración con ácido gálico; para ello se preparó una disolución madre de concentración 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  utilizando como disolvente agua destilada, de esta disolución se realizaron disoluciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100  $\mu\text{g}$  ácido gálico/ $\text{mL}$  disolución, utilizando para estas metanol al 80% como disolvente. Para la determinación de las muestras a analizar, se utilizó una disolución madre de concentración 3 mg de extracto /  $\text{mL}$  de disolución utilizando como disolvente metanol al 80%, de esta disolución se efectuaron disoluciones de concentraciones 0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 2.1 y 3 mg de extracto /  $\text{mL}$  de disolución, utilizando metanol al 80% como disolvente.



**Figura 6.** (a) Lector de microplaca marca Biotek modelo Sinergy 2, con dispensador automatico (b) Microplaca de 96 posos

En una microplaca de 96 pozos, se mezcló en cada pozo: 25  $\mu$ L de cada disolución de la curva de calibración de ácido gálico o de las disoluciones de los extractos obtenidos, 30  $\mu$ L de carbonato de sodio al 20% y con ayuda del dispensador automatico del equipo se agregó 125  $\mu$ L de agua destilada y 20  $\mu$ L de reactivo de Folín- Cicalteu al 10%; como blanco se utilizó 25  $\mu$ L de agua destilada. Las mezclas en cada pozo de la microplaca se dejaron reaccionar por 30 minutos en la obscuridad, transcurrido este tiempo se midió la absorbancia a 760 nm. Cada determinación se realizó por triplicado, el contenido de polifenoles totales se expresó en mg de equivalente de ácido gálico / g de extracto (mg EAG/g extracto).

#### 5.6.3. Evaluación de la actividad antioxidante con el radical, 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH)

Para la cuantificación de la actividad antioxidante se utilizó el mismo lector de microplacas. La actividad antioxidante se determinó mediante el ensayo de la capacidad de remoción del radical DPPH.

Se preparó una disolución de DPPH 0.499 mM utilizando como disolvente metanol al 80% y para disolver inicialmente el sólido se utilizó 1 mL de acetona. Se tomó como referencia el ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox), para ello se preparó una disolución madre de concentración 1 mM, partiendo de ella se realizaron disoluciones de concentración 3.99, 7.98, 11.98, 15.97, 23.95, 31.94 y 39.92  $\mu$ M, utilizando como disolvente metanol al 80% . Para la determinación de las muestras a analizar, se utilizó una disolución madre con concentración de 3 mg de extracto / mL de disolución utilizando como disolvente metanol al 80%, de esta disolución

se realizaron disoluciones de concentraciones 0.3, 0.6, 0.9, 1.5, 2.1 y 3 mg de extracto / mL de disolución, utilizando metanol al 80% como disolvente.

En una microplaca de 96 pozos se colocaron 200 µL de las disoluciones de Trolox o de las disoluciones de los extractos y con ayuda del dispensador automático del lector se mezcló cada pozo con 50 µL de la disolución de DPPH. Se utilizó como una mezcla con 250 µL de metanol al 80% sin disolución de DPPH, y como control 200 µL de metanol al 80% con 50 µL de la disolución de DPPH.

Una vez efectuadas las mezclas se dejó reaccionar durante 30 minutos en la oscuridad y después se registró la lectura a 515 nm.

Para calcular el porcentaje de DPPH degradado se siguió la Ecuación 4:

$$\%DPPH_{degradado} = \left[ 1 - \frac{A_m - A_b}{A_c - A_b} \right] \times 100$$

**Ecuación 4.** Porcentaje de DPPH degradado

Dónde:

% DPPH degradado: porcentaje de DPPH degradado,  $A_m$ : Absorbancia de la muestra,  $A_b$ : Absorbancia del blanco y  $A_c$ : Absorbancia del control

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

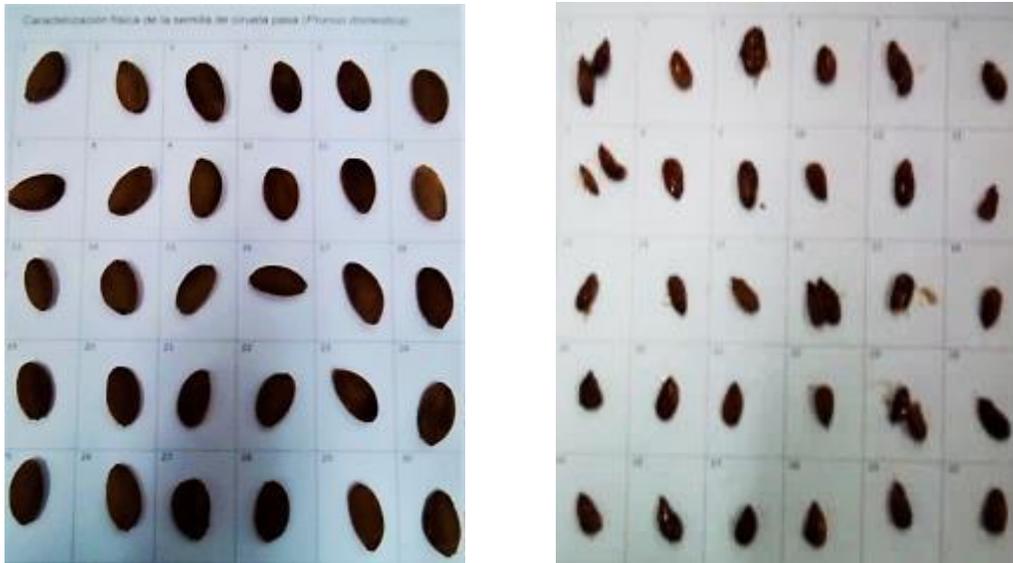
### 6.1. Características de la semilla de ciruela pasa

Los endocarpios extraídos y lavados de ciruela pasa (Figura 7) se observaban de color café, con textura ligeramente rugosa, de forma elíptica con un extremo ligeramente puntiagudo, sin crestas en la superficie dorsal y lateral, algunos endocarpios presentaban ligeras aberturas en alguna de las superficies laterales. En la Tabla 8 se muestran los resultados de las dimensiones del endocarpio y almendras analizadas de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.).

**Tabla 8.** Características físicas de endocarpios y almendras de *Prunus domestica* L.

	Masa* (g)	Largo* (cm)	Ancho* (cm)	Grosor* (cm)	Humedad (%)
Endocarpio	0.9839±0.2318	2.27±0.17	1.24±0.08	0.73±0.5	-
Almendra	0.2195±0.0602	1.51±0.68	0.75±0.33	0.41±0.19	4.61±0.17

\*Resultados del análisis de 30 semillas (n=30)



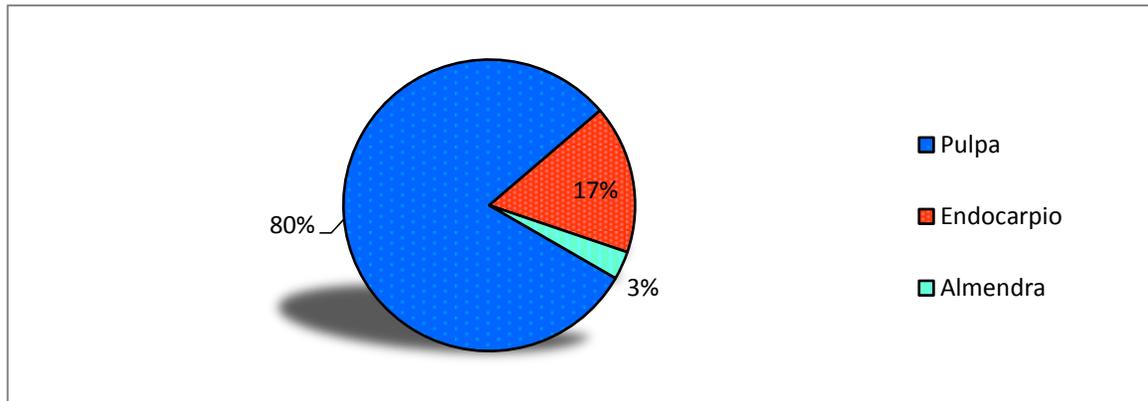
**Figura 7.** Muestra de endocarpios enteros y almendras de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

Las almendras extraídas (Figura 7) tenían forma de gota, color café y textura lisa con una goma brillante adherida la cual fue retirada con agua. En la Tabla 8 se observan las dimensiones de las semillas extraídas de los endocarpios analizados, como se puede observar a la derecha de la Figura 3, un 13% de los endocarpios analizados contenía dos almendras al interior, estas no fueron consideradas en el resultado de las dimensiones.

El contenido de humedad obtenido después del secado es bajo, lo cual es de importancia para el almacenamiento, un alto contenido de humedad conduce a la degradación microbiológica y/o enzimática de los componentes de la semilla, esta humedad es cercana a la informada por Fadhil (2017) de la semilla triturada y desengrasada de albaricoque (*P. armeniaca* L.) de 4.77%.

En la Gráfica 9 se muestran las proporciones en masa de la ciruela pasa entre pulpa, endocarpio y almendra, se observa que un 20% de la

masa total se considera como desecho y de este último un 15% corresponde a la almendra, o bien un 3% del total como se muestra en la gráfica, es importante mencionar que la almendra es la que contiene mayor cantidad de lípidos en el fruto.



**Gráfica 9.** Contenido porcentual de la masa de pulpa, endocarpio y semilla en ciruela pasa (*P. domestica* L.)

En la Tabla 9 se presenta la comparación de masas y proporciones endocarpio-semilla, de ciruela pasa con otras especies. Se puede observar que el endocarpio y la semilla de ciruela pasa son más pequeñas en comparación con el de mango y más grandes que la de guanábana, al igual que tiene una mayor proporción de semilla en comparación con el de durazno (*Prunus persica*) que es una especie del mismo género.

**Tabla 9.** Comparación de la masa y proporciones de diferentes semillas

Especie	Masa del endocarpio completo (g)	Masa de la almendra (g)	Proporción de la masa endocarpio: semilla
<i>P. domestica</i> L. (ciruela pasa)	0.9839±0.2318	0.2195±0.0602	78:22
<i>P. avium</i> L.(cereza) <sup>1</sup>	-	-	83:17
<i>P. persica</i> (durazno) <sup>2</sup>	3.8549±0.2676	0.3406±0.0263	91:9
<i>Anonna muricata</i> (guanábana) <sup>3</sup>	0.289±0.0565	0.1752±0.0432	41:59
<i>Mangifera indica</i> L. (mango) <sup>4</sup>	19.89±0.19	9.49±3.56	48:52

Fuente: 1:Demirbas, 2016; 2:Pardinez, 2017; 3:Juárez, 2012; 4:Perez, 2016

## 6.2. Extracción del aceite de semilla de ciruela pasa

Como se ha explicado en el marco teórico la extracción de aceite de semillas utilizando hexano tiene ventajas y desventajas, para el caso de la producción de biodiésel al reutilizar el hexano y no requerir de alta pureza en el aceite obtenido, las desventajas se ven disminuidas.

En la tabla 10 se muestran los rendimientos obtenidos de las extracciones de aceite de ciruela pasa mediante el método de maceración y el método de Soxhlet, se observa un 7% mayor de rendimiento en el método de maceración respecto al del equipo Soxhlet.

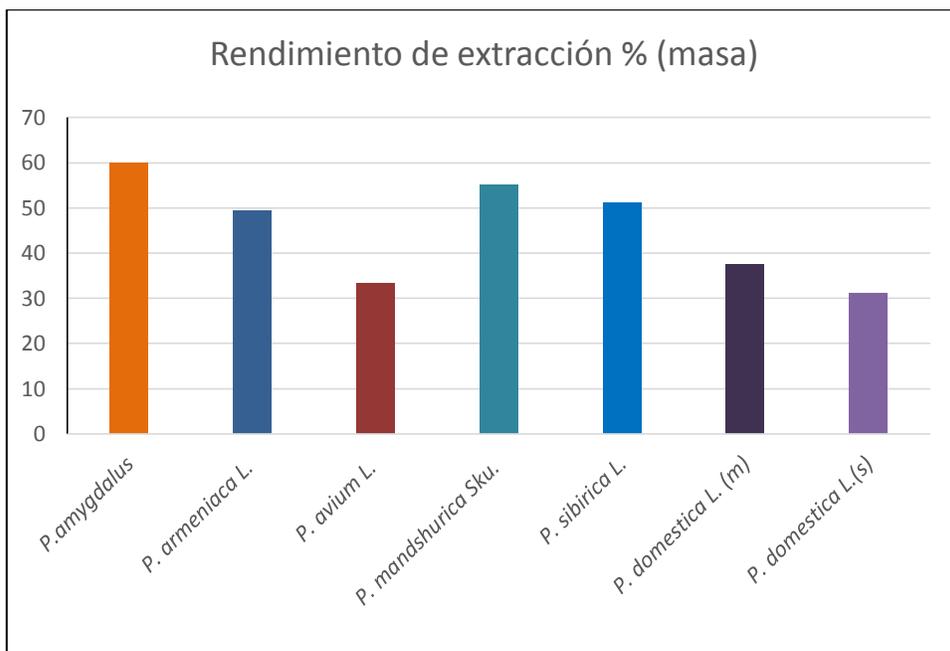
**Tabla 10.** Rendimientos obtenidos de la extracción de aceite de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

Método	Rendimiento (% masa)	Rendimiento masa seca (% masa)
Soxhlet	31.31±1.83	32.82±1.90
Maceración	37.44±0.51	39.05±0.53

Existen variaciones notorias entre los métodos de extracción, como el tiempo con una diferencia de 198 horas más en el método de maceración al igual que un mayor contacto disolvente-sustrato (agitación), mientras que en el equipo Soxhlet la extracción se lleva a cabo con una mayor temperatura (hasta 40 °C mayor a la de maceración) y una mayor proporción sustrato: disolvente (50% más en el equipo Soxhlet); el tamaño de partícula, tamaño de muestra y proceso de secado fueron iguales en ambos métodos.

En la gráfica 10 se muestra una comparación de rendimientos de extracción de aceite entre diferentes especies del mismo género junto con los rendimientos obtenidos de la semilla de ciruela pasa, se observa que los resultados obtenidos son semejantes a los del aceite de semilla de *P. avium* L. (Demirbas, 2016), ambas tienen rendimientos menores comparadas con los de *P. amygdalus* (Esonye et al., 2019), *P. armeniaca* L. (Fadhil, 2017), *P. mandshurica* Sku. y *P. sibirica* L. (Wang, 2013), que tienen rendimientos de 50 a 60% masa; la metodología de

extracción para los aceites comparados varia, para *P. amygdalus* que tiene un mayor rendimiento (60% masa) utiliza el método de maceración durante 48 horas, mientras que para *P. armeniaca* L., *P. mandshurica* Sku. y *P. sibirica* L. se utilizó el equipo Soxhlet por un tiempo de 6 a 10 horas, por ultimo para *P. avium* que tiene un rendimiento de extracción semejante a los obtenidos se utilizó el equipo Soxhlet en un menor tiempo (2.5 horas).



**Gráfica 10.** Comparación de rendimientos de extracción de aceite de semilla entre especies del mismo género (*Prunus*).

*Prunus domestica* L. (m)= rendimiento de extracción por maceración

*Prunus domestica* L. (s)= rendimiento de extracción por Soxhlet

Fuente: *P. avium* L. (Demirbas, 2016), *P. amygdalus* (Esonye et al., 2019), *P. armeniaca* L. (Fadhil, 2017), *P. mandshurica* Sku. y *P. sibirica* L. (Wang, 2013)

Górnaś et al. (2017) han estudiado el aceite de ciruela, los valores de rendimiento de extracción de aceite (base seca) utilizando hexano reportados para diferentes variedades de semilla de ciruela son de 24.2 a 46.9%, mientras que en el estudio de Kostić et al. (2016) se obtuvo un rendimiento de 25.5% utilizando una prensa y 35.8% utilizando el equipo Soxhlet con hexano durante 3 horas. Los resultados obtenidos en este estudio si coinciden con los reportados en la literatura.

### 6.3. Pruebas de calidad y caracterización del aceite obtenido de la semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

El aceite obtenido se clasifica como biocombustible de segunda generación esto se debe a que materia prima proviene de los desecho de ciruela pasa (producto alimentario sometido a un proceso de elaboración). Como se mencionó en el marco teórico, históricamente el primer paso para la obtención de biodiésel fue la utilización de aceite de cacahuate, el cual tuvo problemas debido a la alta viscosidad que presentaba (Xiao y Gao, 2011), al igual que el aceite de cacahuate el aceite de semilla de ciruela pasa presenta un valor alto de viscosidad cinemática, es por ello que no es óptimo su uso como biocombustible directo para motores sin embargo este valor no tiene desventajas para su uso como materia prima para biodiésel. En la tabla 11 se observan los resultados de las pruebas de calidad y caracterización del aceite de ciruela pasa, obtenido por maceración y Soxhlet. Desacuerdo a la investigación de Bhuiya et al. (2016a) el porcentaje de ácidos grasos libres es óptimo para la producción de biodiésel (menor a 1% masa), cuando el aceite presenta una mayor cantidad de ácidos grasos libres o índice de acidez mayor a 5 mg KOH/g<sub>muestra</sub> se requiere de un

pretratamiento del aceite, lo cual genera gastos adicionales a la producción, el no realizar pretratamiento conduce a la generación de jabones durante la reacción de transesterificación y como consecuencia un menor rendimiento de reacción.

Con respecto al índice de yodo este es proporcional a la cantidad de insaturaciones contenidas en todos los ácidos grasos presentes en el aceite, debido a que no se generan cambios en las insaturaciones de los ácidos grasos en la reacción de transesterificación y que el promedio de la masa final en los esteres generados se ve poco afectado, el valor tiende a conservarse en el producto de la reacción (biodiésel), este valor se asocia a la estabilidad oxidativa y propiedades de flujo tanto del aceite como del biodiésel, los valores obtenidos en este estudio cumplen con los estándares establecidos en las normas internacionales (menor a  $120 \text{ g I}_2/100 \text{ g}_{\text{muestra}}$ ) por lo tanto se espera una estabilidad oxidativa promedio. La presencia de ácidos grasos insaturados en el aceite se relaciona con buenas propiedades de flujo a bajas temperaturas, lo que es conveniente para los procesos industriales y los motores (Knothe y Razon, 2017).

En tanto que el índice de acidez y viscosidad son dos parámetros que se esperaba encontrar con valores poco aceptables debido a la naturaleza de la materia prima (ciruela pasa) fue sometida a tratamientos previos. La desecación y tiernización son procesos donde se aplica calor durante largos tiempos con contenidos de humedad relativamente altos que pueden favorecer la actividad enzimática y las reacciones de oxidación de ácidos grasos, generando nuevos productos como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes, gomas y sedimentos que modifican negativamente estos parámetros (Tomić et al., 2019).

**Tabla 11.** Resultados de las pruebas de calidad realizadas al aceite extraído de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

Propiedad	Método de extracción	
	Soxhlet	Maceración
*Índice de acidez (mg KOH/ g muestra)	1.746±0.015	1.545±0.001
*Ácidos grasos libres %	0.8618±0.0074	0.7625±0.0004
*Índice de yodo (g I <sub>2</sub> /100 g muestra)	81.725±0.001	82.892±1.816
Calor de combustión (kJ/g muestra)	39.5044	39.4074
Viscosidad dinámica a 20 °C (mPa s)	69.808	65.237
Viscosidad cinemática a 20 °C (mm <sup>2</sup> /s)	76.519	71.567
Densidad a 20 °C (g /ml)	0.9123	0.9116

\*Prueba realizada por triplicado

La comparación de los valores obtenidos en la Tabla 11 muestra mejores propiedades para el aceite obtenido por maceración. El calor de combustión es similar a la mayoría de los aceites de semillas y representa la cantidad de energía liberada durante la combustión, a mayor valor, mayor energía generada lo cual es benéfico para el motor. Los valores obtenidos para ambos aceites son aceptables para la producción de biodiésel.

#### 6.4. Biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

Las características del aceite obtenido permitieron efectuar la reacción de transesterificación catalizada por hidróxido de potasio sin realizar un pretratamiento. En la Tabla 12 se observan las diferentes condiciones

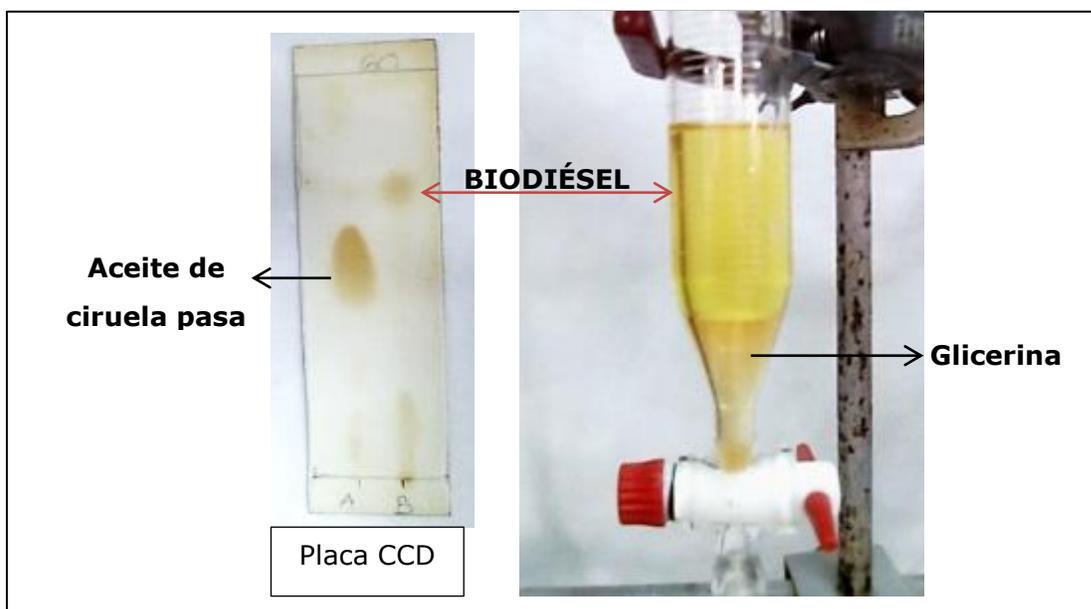
de reacción en estudios realizados a especies del genero *Prunus* y las condiciones de reacción de este estudio, se observa que se mantiene constante el uso de metanol como reactivo, para la reacción realizada en este estudio se tiene una mayor relación aceite-metanol, e igualmente en el estudio de *Prunus domestica* L. (Górnaś et al., 2017) es el valor más cercano, en este mismo estudio se observa la utilización de CaO como catalizado y en el cual se requiere de una mayor cantidad y un mayor tiempo de reacción comparada con el de este estudio. Para *P. armeniaca*, *P.amygdalus*, *P. mandshurica* Skv. y *P. sibirica* L. los valores de tiempo y temperatura son cercanos a los realizados en este estudio mientras que la concentración de catalizador es cercano al de *P. amygdalus*.

**Tabla 12.** Condiciones de transesterificación reportadas en diferentes estudios de aceites de semillas de Prunus

Especie	Proporción metanol-aceite (mol/mol)	Catalizador	Concentración del catalizador (% masa)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Referencia
<i>P. domestica</i> L. (ciruela pasa)	10 :1	KOH	1.4	60	60	*
<i>P. domestica</i> L.	8.5:1	CaO	2	180	45	Górnaś et al. (2017)
<i>P. armeniaca</i>	6:1	KOH	0.75	60	60	Fadhil, (2017)
<i>P. amygdalus</i>	5:1	KOH	1.5	50	65	Esonye et al. (2019)
<i>P. mandshurica</i> Sku. y <i>P. sibirica</i> L.	5.5:1	KOH	1	65	50	Wang (2013)

- Valores obtenidos en este estudio

A diferencia de los estudios comparados donde los rendimientos de reacción son mayores al 90% masa, en este estudio los valores obtenidos fueron menores (Tabla 13). En la Figura 8 se muestra la placa final (60 minutos de reacción) donde la marca de elución del biodiésel se encuentra nítida y con una mayor distancia recorrida ( $R_f$ ) que la del aceite inicial, en el extremo derecho de la imagen se muestra el aspecto de los productos de reacción. Los valores más altos correspondieron a la reacción donde se utilizó el aceite obtenido por maceración, mientras que el biodiésel formado por aceite obtenido con el equipo Soxhlet tuvo un menor rendimiento debido a la mayor cantidad de jabones formados durante el lavado (Figura 9) consecuencia de un mayor contenido de ácidos grasos libres.



**Figura 8.** Placa CCD de monitoreo y aspecto del producto de reacción de transesterificación.

**Tabla 13.** Rendimiento de biodiésel de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) respecto al método de extracción de aceite

Método	% Rendimiento
Soxhlet	73.51±6.28
Maceración	84.47±4.54



**Figura 9.** Proceso de lavado del biodiésel realizado con aceite obtenido con el equipo Soxhlet.

#### 6.5. Caracterización y pruebas de calidad del biodiésel de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

Se aplicó un análisis de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  para corroborar que la reacción de transesterificación se llevó a cabo a su totalidad, después se analizó el perfil de esteres metílicos mediante una

cromatografía de gases y así relacionó con los valores obtenidos de los parámetros de calidad y comportamiento de las propiedades de flujo del biodiésel. Finalmente se compararon algunos parámetros con los reportados en diferentes estudios.

- Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$

En el Anexo A se encuentra el espectro de RMN  $^1\text{H}$  determinado en un Espectrómetro EFT NMR a 90 MHz (Anasazi Instruments, Inc.) del aceite de semilla de ciruela pasa, se observan las señales correspondientes a los hidrógenos base del triglicérido entre 4.0 y 4.4 ppm, mientras que no se encuentran estas señales en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de biodiésel (Anexo B) y en su lugar se observa una señal simple intensa de los hidrógenos correspondientes al metoxilo ( $-\text{OCH}_3$ ) del biodiésel en 3.6 ppm. Las otras señales del espectro corresponden al hidrógeno vinílico de un enlace doble en 5.30 ppm, a los hidrógenos alfa al carbonilo del éster 2.3-2.4 ppm, a los grupos  $-\text{CH}_2-$  de la cadena en 1.25 ppm, así como al metilo en 0.8 ppm (Silverstein et al., 2005). Estos espectros confirman que la reacción se llevó en su totalidad bajo las condiciones de temperatura, tiempo y concentración de reactivos establecidos en la metodología.

- Perfil de esteres metílicos

Se analizó el perfil de esteres metílicos mediante una cromatografía de gases, en diferentes estudios se ha observado que la composición del biodiésel está estrechamente relacionada con la calidad del biodiésel (Ramos et al., 2009), para este estudio la composición de ácidos grasos

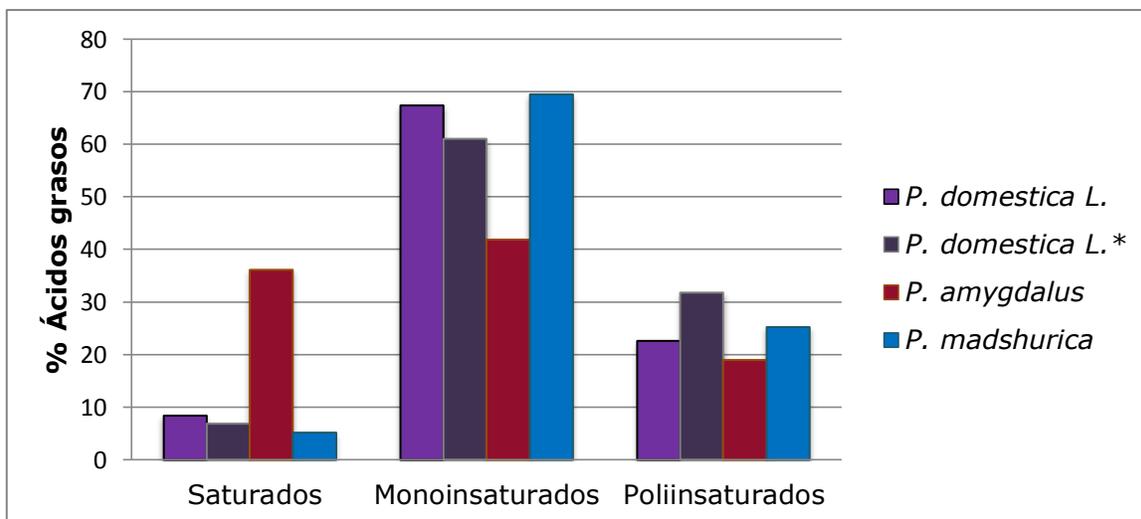
se relaciona directamente con algunos parámetros como el índice de yodo, viscosidad y densidad.

**Tabla 14.** Composición de esteres metílicos en biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) comparado con otras especies del genero *Prunus*

Nombre		%			
		<i>P.domestica</i> *	<i>P. domestica</i>	<i>P. amygdalus</i>	<i>P. mandshurica</i>
Palmitico	C 16:0	6.479	5.4±0.7	7.8	4.4
Palmitoleico	C 16:1	0.861	0.9±0.2	0.58	0.61
Esteárico	C 18:0	1.965	1.5±0.4	7.14	0.77
Oleico	C 18:1	66.577	60.2±7.4	40.34	68.54
Linoleico	C 18:2	22.591	31.8±6.9	0.83	25.27
α-Linolénico	α C 18:3	-	0.1±0.1	13.37	0.12
Otros	-	1.526	0.1±0.1	23.07	0.1
			Górnaś et al., 2017	Esonye et al., 2019	Wang, 2013
<b>*Este estudio</b>					

En la tabla 14 se observa la composición de esteres metílicos de este estudio y en conjunto los resultados obtenidos de la media de otro estudio con diferentes variaciones de la misma especie y agregado a estos la composición de otras dos especies del mismo género, por ejemplo *Prunus amygdalus* tiene un bajo contenido de ácido linoleico (Esonye et al., 2019) y es muy semejante a los ácidos grasos de *Prunus mandshurica* (Wang, 2013). Se observa que los resultados obtenidos se encuentran concordantes con lo obtenidos en otro estudio de la misma

especie, con la única excepción del ácido palmitoleico que se encuentra ligeramente en mayor proporción, también se observan similitudes con el biodiésel obtenido de albaricoque (*P. madshurica*) mientras que el biodiésel obtenido de almendra dulce (*P. amygdalus*) difiere significativamente teniendo un mayor contenido de ácidos grasos saturados (otros) y un menor contenido de ácido oleico, en la Gráfica 11 se observan la composición porcentual de los ácidos grasos agrupados respecto al número de insaturaciones, nuevamente se puede observar como el biodiésel de almendra dulce difiere en la proporción de ácidos grasos respecto a sus insaturaciones. En un estudio (Ramos et al., 2009) se informa que la proporción de insaturaciones afecta de forma directa a la calidad de biodiésel, una gran cantidad de ácidos grasos poliinsaturados genera una baja estabilidad oxidativa, un valor bajo de calor de combustión y probabilidad de generación de sedimentos en el motor, mientras que una alta concentración de ácidos grasos saturados de cadena larga, generan un biodiésel con mayor estabilidad oxidativa y un mayor calor de combustión, por lo tanto es pobre en sus propiedades de flujo en frío, un biodiésel con mayor cantidad de ácidos grasos monoinsaturados genera un biodiésel en equilibrio con la estabilidad oxidativa y propiedades de flujo en frío.



**Gráfica 11.** Composición porcentual de ácidos grasos agrupados respecto a sus insaturaciones de diferentes especies del género *Prunus*.  
Nota: *P. domestica L.\** representa la media de un estudio realizado a diferentes cultivos.

El alto contenido de ésteres metílicos monoinsaturados en el biodiésel de ciruela pasa predice buenas propiedades de flujo en frío, por ello la presencia de ésteres metílicos poliinsaturados obliga a realizar mediciones a otros parámetros como el índice de acidez, índice de yodo y calor de combustión, para poder asegurar que el biodiésel cuenta con la calidad necesaria para su posible utilización.

En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de calidad realizadas al biodiésel de ciruela pasa (*Prunus domestica L.*) obtenido utilizando aceite extraído por maceración y aceite extraído con el equipo Soxhlet, comparada con algunos estándares de calidad de la Norma Europea (EN 14214), para ambos casos existe un parámetro que no cumple con la norma.

**Tabla 15.** Resultados de las pruebas de calidad para biodiésel de aceite de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) comparado con los estándares de la norma EN 14214

	Soxhlet	Maceración	EN 14214
*Índice de acidez (mg KOH/ g muestra)	0.593±0.023	0.504±0.004	0.5 máx.
*Índice de yodo (g I <sub>2</sub> / g muestra)	96.146±1.986	95.920±0.070	120 máx.
Viscosidad cinemática a 40 °C ( mm <sup>2</sup> /s)	4.4790	3.6016	3.5-5.0
Densidad a 15 °C (g /cm <sup>3</sup> )	0.8815	0.8714	0.860-0.900
Calor de combustión (MJ/kg muestra)	40.1167	39.5752	35** mín.
*Pruebas realizadas por triplicado			
** Norma EN 14213 Biodiésel para calefacción			

- Índice de acidez del biodiésel

El valor de índice de acidez es muy cercano al establecido en la norma, es decir que para ambos biodiésel se encuentra una cantidad significativa de ácidos grasos libres estos pueden contener trazas de la materia prima o productos de la oxidación de ácidos grasos insaturados, la cantidad de ácidos grasos presentes en el biodiésel se ve disminuida en un tercio comparada al valor de aceite (materia prima), este comportamiento se observa en diferentes materias primas como la de *P. amygdalus* donde se tenía un valor de 2.8 mg KOH/g muestra y para el biodiésel se obtiene 0.46 mg KOH /g muestra, reduciéndose a una cuarta parte del índice de acidez (Esonye et al., 2019). El valor es ligeramente mayor para el biodiésel obtenido con aceite extraído con el equipo Soxhlet, como se mencionó puntos atrás el aceite contenía un

mayor valor de acidez en el aceite, posteriormente genero mayor cantidad de jabones durante el lavado, provocando un menor rendimiento y en este punto aún se obtiene un índice de acidez no aceptable de acuerdo a la norma referida, este parámetro es de importancia debido a los problemas que puede generar en la operación del motor, por ejemplo, la corrosión y formación de sedimentos en el mismo.

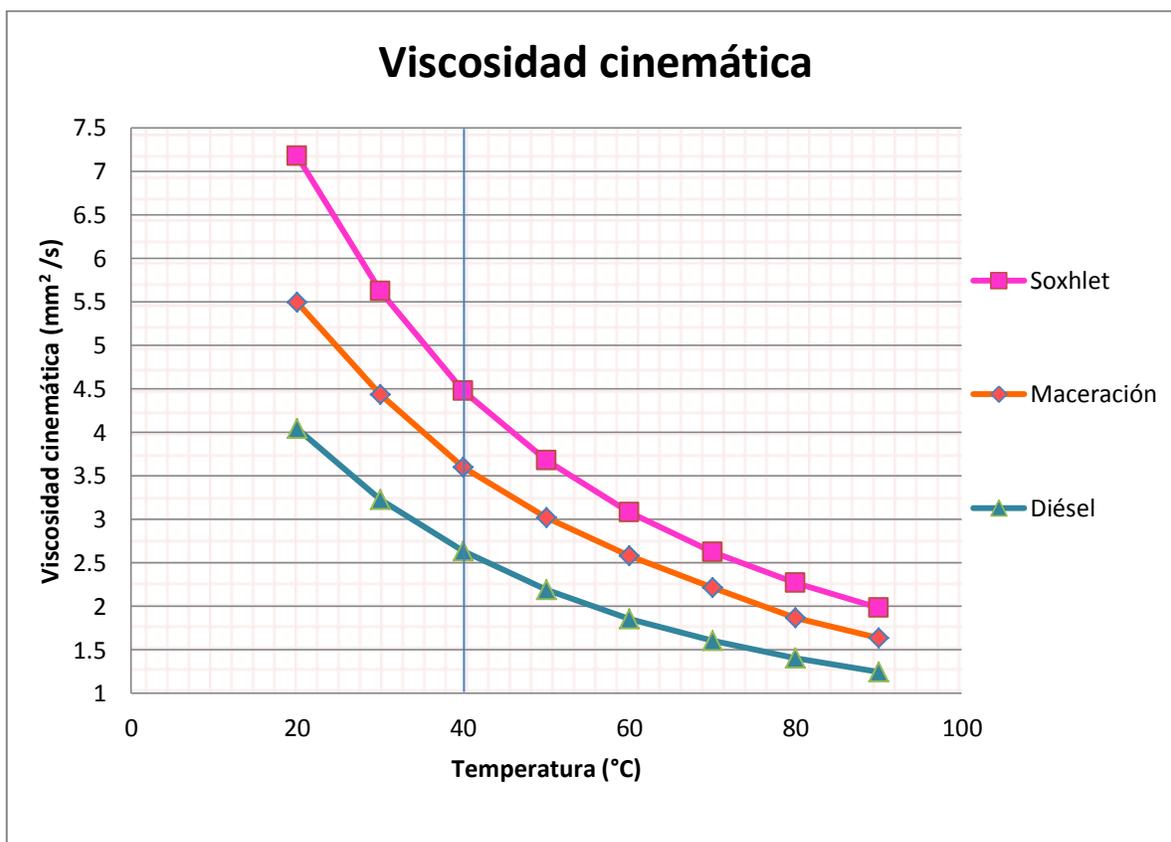
- Índice de yodo del biodiésel

Como se ha mencionado en puntos anteriores el índice de yodo está estrechamente relacionado con la cantidad de insaturaciones presentes en los esteres metilos y este valor es inversamente proporcional a la calidad del biodiésel, es por ello que se establece un límite máximo (120 g I<sub>2</sub> / 100 g muestra) en las normas de calidad. Ambas muestras analizadas se encuentran dentro de los límites de aceptabilidad, este resultado es concordante con el perfil de esteres metílicos, más del 50% de los esteres metílicos son monoinsaturados, lo cual permite un biodiésel con estabilidad oxidativa y propiedades de flujo aptas para su utilización (Barradas et al., 2015).

- Viscosidad cinemática del biodiésel

La viscosidad podría considerarse como el parámetro más importante en el biodiésel desde el punto de vista mecánico (funcionamiento del equipo), interviene directamente en el flujo y atomización y de forma indirecta interviene en la presión de bombeo dentro del motor (Smith et al., 2010). La Norma EN 14214 establece como límites 3.5 mm<sup>2</sup>/s a 5.0 mm<sup>2</sup>/s, los valores de ambas muestras se encuentran dentro de los

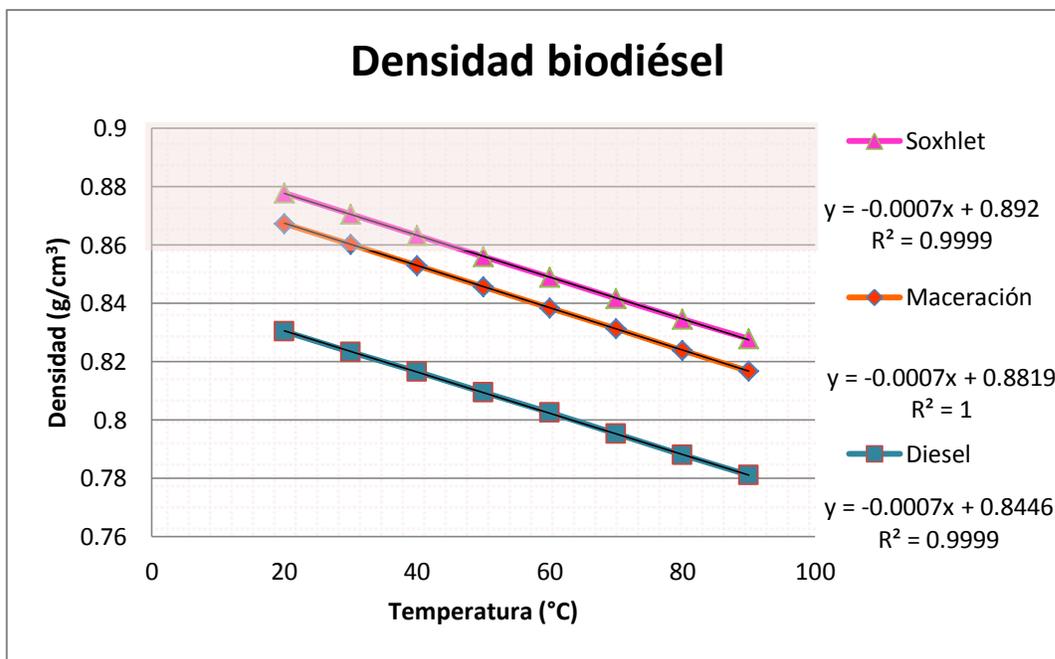
límites, siendo el biodiésel obtenido con aceite extraído por maceración el que tiene un valor menor, esta tendencia permaneció desde los valores obtenidos en el aceite. En la Gráfica 12 se observa como el biodiésel tiene mayor viscosidad comparado con el diésel y como conforme se aumenta la temperatura la diferencia de valores se ve disminuida.



**Gráfica 12.** Comportamiento de la viscosidad cinemática en función de la temperatura de las muestras de biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) comparadas con diésel.

- Densidad del biodiésel

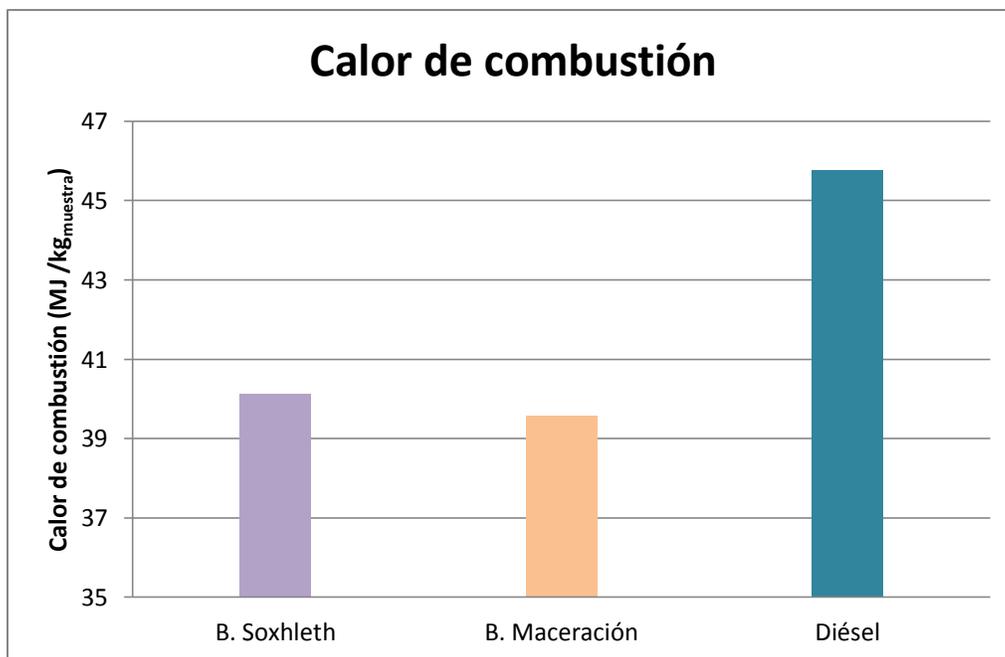
Los valores de la densidad obtenidos se encuentran aceptables para ambas muestras analizadas de biodiésel (Soxhlet y maceración) de acuerdo a la norma EN 14214. En la Gráfica 13 se observa como la densidad tiene un comportamiento lineal con pendiente negativa en función de la temperatura, está pendiente es la misma para las muestras de biodiésel obtenido de aceite de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) como para el diésel, la diferencia entre las muestras se observa en ordenada al origen, lo que indica una mayor densidad para la muestra de biodiésel obtenido con aceite extraído con el equipo Soxhlet seguida de la muestra de biodiésel obtenido de aceite extraído por maceración, con una diferencia de  $0.0101 \text{ g/cm}^3$ , el diesel tiene una densidad mucho menor comparada con el de biodiésel, incluso su valor a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  está por debajo de los límites establecidos en la norma EN 14214 ( $0.860\text{-}0.900 \text{ g/cm}^3$ ).



**Gráfica 13.** Comportamiento de la densidad en función de la temperatura de las muestras de biodiésel obtenido de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.) comparadas con diésel.

- Calor de combustión del biodiésel

Los valores obtenidos de calor de combustión para ambas muestras analizadas cumplen con el estándar establecido en la norma EN 14213 (Biodiésel para calefacción) de 35 MJ/ kg (Grafica 14), lo que indica que no se formarán sedimentos debido a combustión incompleta. Este parámetro tiene relación con el perfil de esteres metílicos y con la densidad, a mayor cantidad de esteres de cadena larga y mayor densidad del biocombustible mayor es el calor de combustión (Hasan y Rahman, 2017).

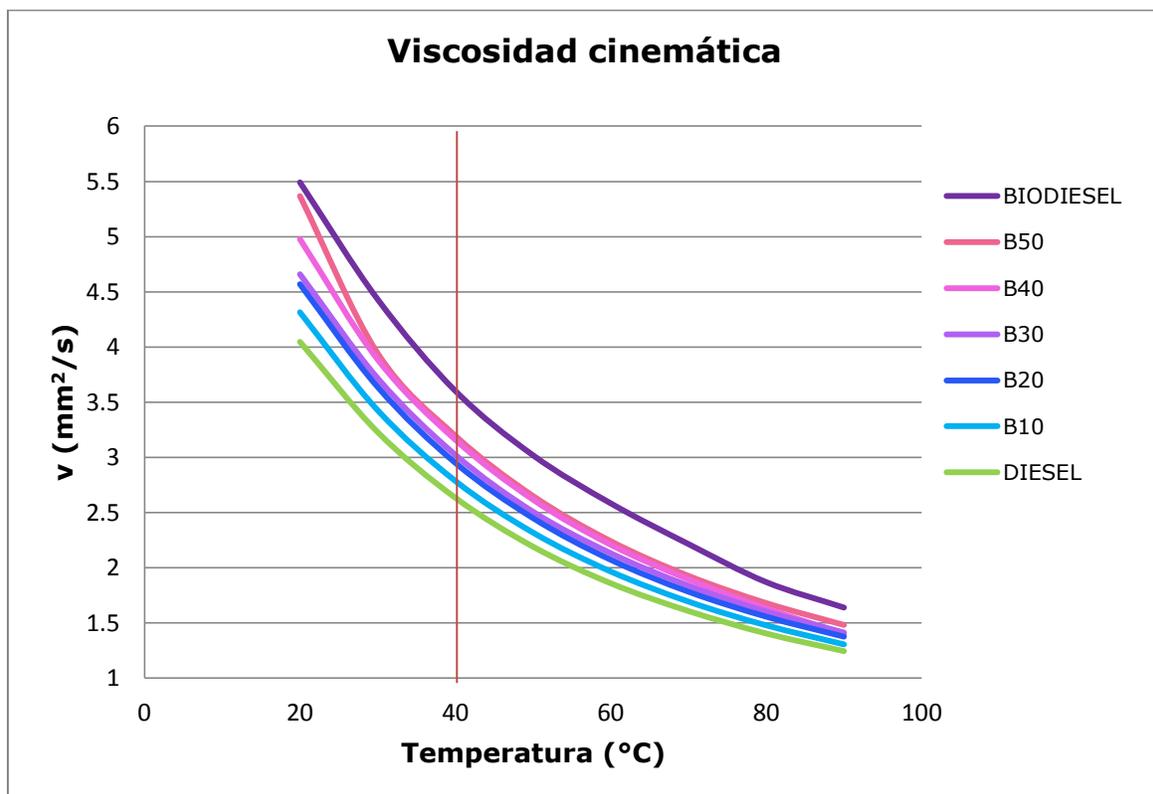


**Gráfica 14.** Comparación del calor de combustión de biodiésel de ciruela pasa y diésel petroquímico.

#### 6.6. Propiedades de las mezclas diésel - biodiésel (viscosidad, densidad y calor de combustión)

En comparación con el biodiésel las mezclas diésel - biodiésel resultan ser más vendibles actualmente, debido a que son una sustitución parcial del combustible fósil. De acuerdo a diferentes estudios las mezclas con concentraciones menores al 20% de biodiésel tienen un comportamiento de la viscosidad y densidad similar al de diésel, esto representa una ventaja para su uso en motores diésel sin requerir de ninguna modificación (Silitonga et al., 2013). Para este estudio se eligió el biodiésel obtenido del aceite extraído por maceración debido a que presentaba mejores propiedades y rendimientos frente al obtenido con aceite extraído con el equipo Soxhlet. En la Gráfica 15 se puede observar como la viscosidad se ve afectada proporcionalmente a la

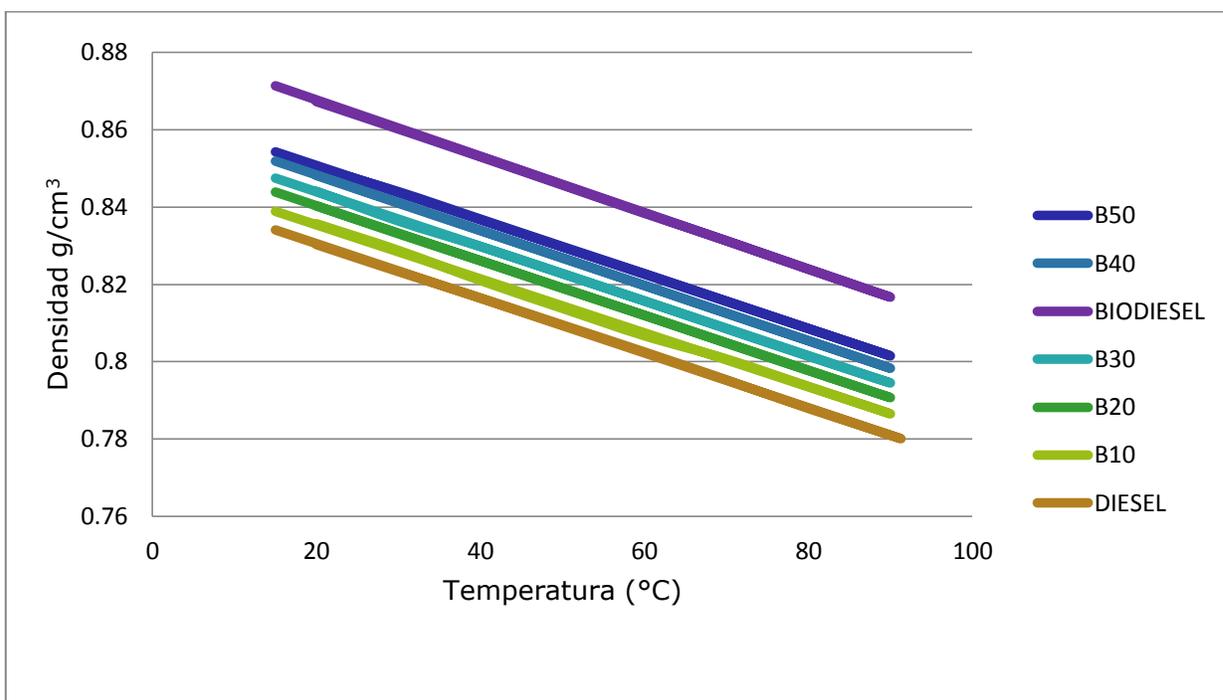
concentración de biodiésel, los valores de viscosidad se ven afectados negativamente y de manera no lineal (decaimiento exponencial) al aumentar la temperatura. De acuerdo a la norma EN 590 (características de diésel ultra bajo en azufre) y norma ASTM D7467-08 (viscosidad cinemática entre 1.9 a 4.1 mm/s<sup>2</sup> en mezclas de diésel - biodiésel con proporciones de 20 a 6%; Kassem, Y., & Çamur, H.,2016), todas las mezclas e incluso el biodiésel tienen valores aceptables de viscosidad cinemática a 40 °C.



**Gráfica 15.** Comportamiento de la viscosidad cinemática de las mezclas diésel – biodiésel en función de la temperatura.

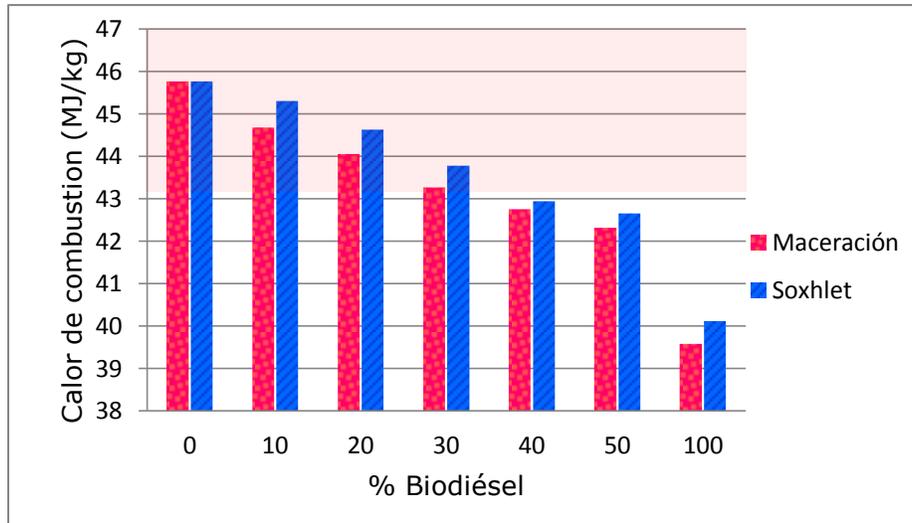
En la Gráfica 16 se observa como la densidad es inversamente proporcional en función de la temperatura, comportándose de forma

lineal. Los valores de densidad de las mezclas se ven afectados proporcionalmente a la concentración de biodiésel, a mayor contenido de biodiésel mayor densidad y por el contrario a mayor temperatura menor densidad. Debido a que el biodiésel cumple con el parámetro de densidad para biodiésel puro, sus mezclas con menor contenido se ven cercanas a la densidad del diésel, de acuerdo con la norma EN 590 (características de diésel ultra bajo en azufre) todas las mezclas menores a 50% tienen valores aceptables de densidad a 15 °C.



**Gráfica 16.** Comportamiento de la densidad de las mezclas diésel - biodiésel en función de la temperatura.

En la Gráfica 17 se observa como las mezclas de diésel - biodiésel con concentración menor a 30% de biodiésel tienen un calor de combustión similar al de diésel de petróleo (43 a 47 MJ /kg), en diferentes estudios se ha reportado que las mezclas inferiores al 20% de biodiésel no tienen diferencias notables en el calor de combustión (Hasan y Rahman, 2017).



**Gráfica 17.** Comparación del valor de calor de combustión de las mezclas diésel-biodiésel, utilizado biodiésel obtenido con aceite extraído por maceración y biodiésel obtenido con aceite extraído con el equipo Soxhlet.

Los valores de densidad, viscosidad cinemática y calor de combustión de las mezclas diésel-biodiésel de ciruela pasa en concentraciones menores al 30% de biodiésel se comportan dentro del rango de los parámetros establecidos en la norma EN 590 (diésel ultra bajo en azufre) y la norma ASTM D7467-08 (mezclas de diésel-biodiésel con proporciones de 20 a 6%).

### 6.7. Cuantificación y evaluación antioxidante de polifenoles presentes en extractos metanólicos de harina desengrasada de endocarpio y semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

El extracto metanólico contiene moléculas polares entre ellas se puede encontrar la presencia de compuestos fenólicos, Mocan et al. (2018) informo la presencia de fenoles en un extracto metanólico de hojas molidas de ciruelo (cultivo rumano de *Prunus domestica* L.) y Khallouki et al. (2012) informo la presencia de compuestos fenólicos en un extracto metanólico (extracción con equipo Soxhlet, proporción 1 a 3 metanol – semillas, durante 3 horas) de ciruela.

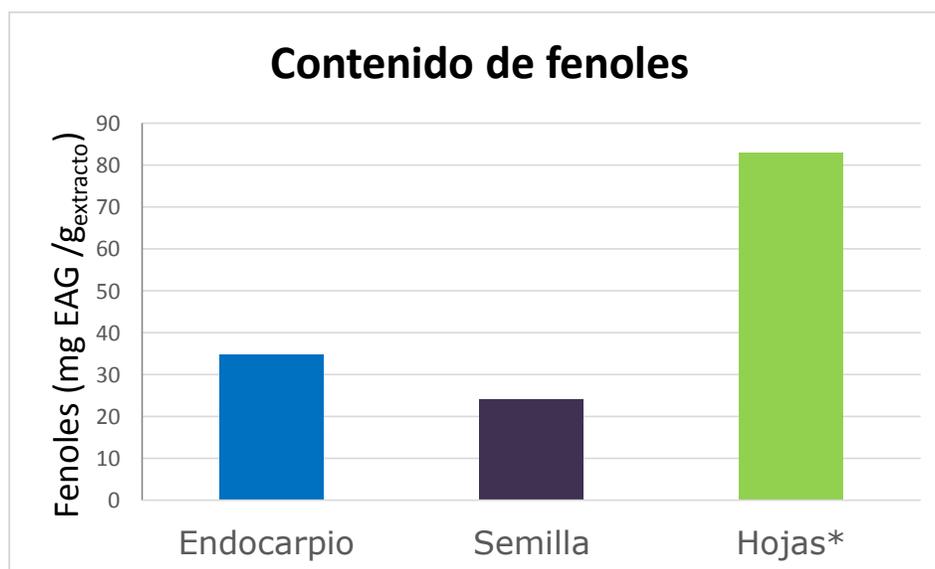
En la Tabla 16 se muestran los resultados de la cuantificación de fenoles e IC<sub>50</sub> en el extracto metanólico de haría desengrasada de ciruela pasa, se puede observar que el contenido de fenoles es aproximadamente 40% mayor en el endocarpio comparado con el de la semilla, mientras que en el ensayo de DPPH expresado como  $\mu\text{mol}$  equivalente Trolox /g extracto, es tres veces mayor, y en la concentración para inhibir el 50% del radical es aproximadamente 3 veces menor, es decir que existe mayor actividad antioxidante en el extracto de endocarpio que en el de semilla, los resultados tienen relación al existir mayor cantidad de polifenoles existe una mayor actividad antioxidante, por lo tanto se necesita de una menor concentración para reducir la concentración del radical DPPH. La cantidad de polifenoles no es tres veces mayor en el extracto de endocarpio comparado con el de semilla esto indica la presencia de otros compuesto que tienen actividad antioxidante presentes en el extracto de endocarpio, tal sería el caso de péptidos.

En el estudio de Mocan et al. (2018) para hojas de ciruelo se obtuvo una mayor cantidad de polifenoles en comparación con los obtenidos en este

estudio (Gráfica 18), de igual forma presentó una mayor actividad antioxidante ( $IC_{50\text{ DPPH}} = 1.83 \pm 0.03 \text{ mmol ET/g}_{\text{extracto}}$ ), como observación en el estudio de Mocan et al. (2018) la actividad antioxidante se debe a diferentes compuestos diferentes a los fenoles.

**Tabla 16.** Valores de Fenoles e  $IC_{50}$  en extracto metanólico de harina desengrasada de endocarpio y semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

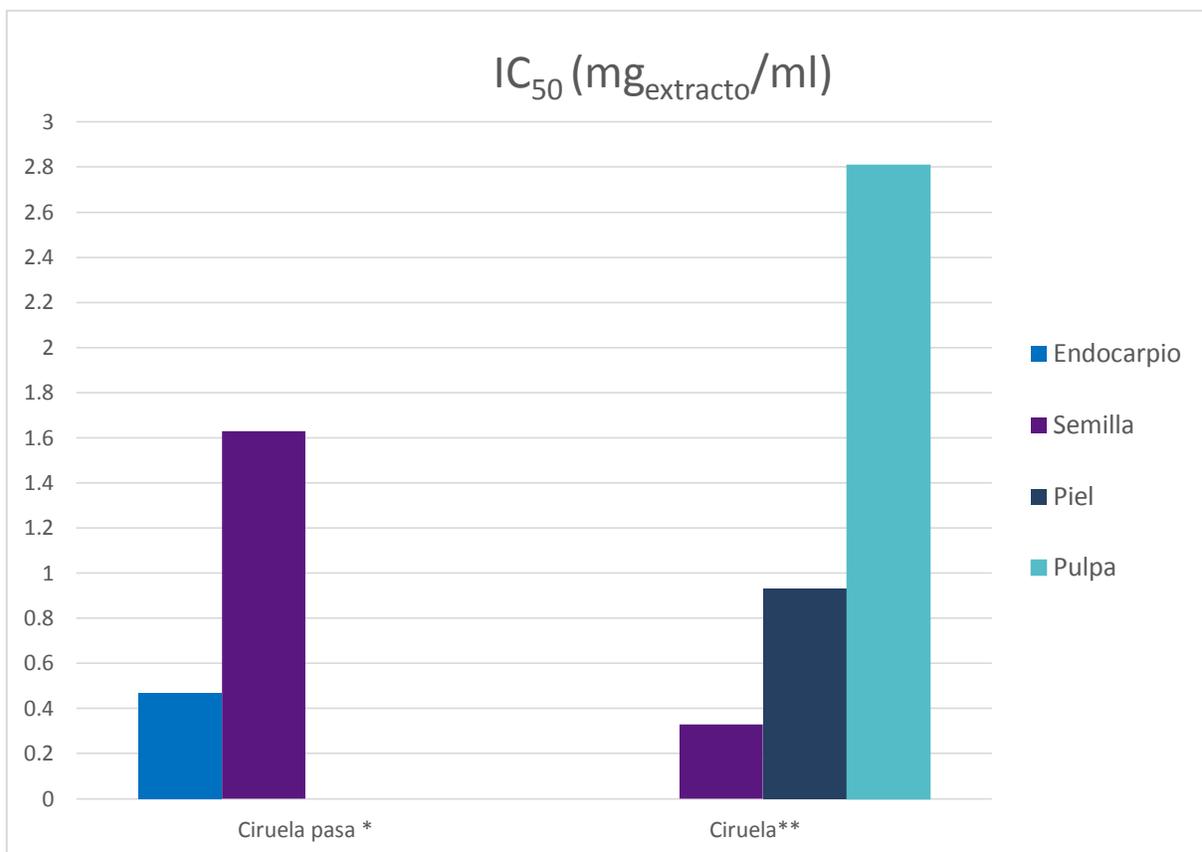
	Endocarpio	Semilla
Fenoles totales (mg EAG /g <sub>extracto</sub> )	34.829±3.628	24.011±2.208
$IC_{50\text{ DPPH}}$ (mg /ml)	0.469±0.046	1.630±0.006
$IC_{50\text{ DPPH}}$ (mmol ET/ g <sub>extracto</sub> )	0.043±0.003	0.012±0.003
Pruebas realizadas por triplicado		



**Gráfica 18.** Contenido de fenoles en extractos metanólicos de diferentes órganos de *Prunus domestica* L. \* (Mocan et al., 2018)

La comparación de  $IC_{50}$  de los datos obtenidos en este estudio con los obtenidos por Khallouki et al. (2012), muestran similitud en el valor de

endocarpio con el valor de semilla (Grafica 19), es importante mencionar se considera en el estudio de Khallouki et al. (2012) al residuo que no es piel ni pulpa del fruto como la semilla, es decir el conjunto semilla–endocarpio, el resultado puede estar mayormente influenciado por el endocarpio pues tiene una mayor proporción, 78% en masa (para este estudio).



**Gráfica 19.** Comparación de la actividad antioxidante IC<sub>50</sub> del extracto metanólico de ciruela pasa con el extracto metanólico de ciruela (*Prunus domestica* L.) \*\* (Khallouki et al., 2012)

## 7. CONCLUSIONES

- De la semilla de ciruela pasa se obtuvo un rendimiento de extracción de aceite mayor por maceración (37.4%) comparada con la extracción continua por Soxhlet (31.3%).
- Tanto los valores de índice de yodo e índice de acidez del aceite fueron aceptables para la realización de la reacción de transesterificación.
- El rendimiento de la reacción de transesterificación fue mayor en la que se utilizó el aceite obtenido por maceración (84.5%) comparado con el rendimiento de la reacción en el que se utilizó el aceite obtenido con la extracción continua por Soxhlet (73.5%).
- Los valores obtenidos de índice de yodo, viscosidad cinemática y densidad obtenidos del biodiésel de ciruela pasa cumplen con lo establecido en la norma internacional EN 14214 para biodiésel puro (B100) mientras que el valor de índice de acidez se encuentra ligeramente por encima del valor establecido en el caso del biodiésel obtenido de aceite extraído en el equipo Soxhlet y en el límite para el biodiésel obtenido por maceración.
- Existe predominancia de esteres metílicos mono-insaturados respecto a los saturados y poliinsaturados, indicando un equilibrio en las las propiedades de flujo.
- El biodiesel obtenido es apropiado para su uso en motores de combustión interna, así como la mezcla B10 de biodiésel con diésel tiene características fisicoquímicas importantes para usarse en motores.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Servicios a la Comercialización y Desarrollo de Mercados Agropecuarios (2001) Situación actual de la Ciruela en México. *Claridades Agropecuarias*, 100, 3-19.
- Álvarez, C. (2009). Biocombustibles: desarrollo histórico-tecnológico, mercados actuales y comercio internacional. *Economía informa*, 359, 63-89.
- Ander, P., Sonnessa, A. J. (1979). Principios de química. Introducción a los conceptos. México, México: Limusa. Pag 421-426.
- Aro, E.-M (2015) From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, 45, 21-31.
- ARPEL-IICA (2009). Manual de biocombustibles. Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural de América Latina y el Caribe; Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Atabani, A., Silitonga, A., Badruddin, I. A., Mahlia, T., Masjuki, H., Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070–2093.
- Bajpai, V., Baek, K., Kang, S. (2017). Antioxidant and free radical scavenging activities of taxoquinone, a diterpenoid isolated from *Metasequoia glyptostroboides*. *South African Journal of Botany*, 111, 93–98.
- Barradas A., Duailibe A., Labidi S., Amorim I., Brandes D., Romariz A., Sousa R., Lopes B. A. y Pereira E. (2015) Application of artificial neural networks to predict viscosity, iodine value and

induction period of biodiesel focused on the study of oxidative stability. *Fuel*, 145, 127-135.

- Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N. y Azad A.K. (2016a) Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel- Part: 1 selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55, 1109-1128.
- Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A. y Hazarat M. (2016b) Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel- Part : 2 Properties, performance and emission characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55, 1129- 1146.
- BID- SENER (2016). Diagnóstico de la situación actual del biodiésel en México y escenarios para su aprovechamiento [en línea] Recuperado de: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/275444/Final\\_Report.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/275444/Final_Report.pdf) Ultimo acceso: 06 noviembre 2018
- Campos, M.; Hernández, F.; Marcos, F. (2008). Los biocombustibles (segunda edición) Madrid, España: Mundi-Prensa.
- Cunningham, R. (2003). Historia de la energía y sus transformaciones. *Petrotecnia, Revista del Instituto Argentino del Petróleo y el Gas*, 52-60.
- Demirbas A. (2016) Biodiesel from kernel oil of sweet cherry (*Prunus avium* L.) seed. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 38 (17), 2503–2509.
- Dutt, K., Daverey, A., Lin J.-G. (2014) Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable Energy*, 69, 114-122.
- Esonye, C., Onukwuli, O. D., y Ofoefule, A. U. (2019). Optimization of methyl ester production from *Prunus Amygdalus*

seed oil using response surface methodology and Artificial Neural Networks. *Renewable Energy*, 130, 61–72.

- Fadhil, A. B. (2017). Evaluation of apricot (*Prunus armeniaca* L.) seed kernel as a potential feedstock for the production of liquid bio-fuels and activated carbons. *Energy Conversion and Management*, 133, 307–317.
- Górnaś, P., Rudzińska, M. y Soliven, A. (2017). Industrial by-products of plum *Prunus domestica* L. and *Prunus cerasifera* Ehrh. as potential biodiesel feedstock: Impact of variety. *Industrial Crops and Products*, 100, 77–84.
- Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (2011). Informe especial sobre fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático [en línea] Recuperado de: [https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren\\_report\\_es.pdf](https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srren/srren_report_es.pdf) Último acceso: 07 noviembre 2018
- Hasan M. y Rahman M. (2017) Performance and emission characteristics of biodiesel diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 74, 938-948.
- Hernandez J., Catalán D. (2014) Predicting the kinematic viscosity of FAMES and biodiesel: Empirical models. *Fuel*, 124, 221-220
- IEA (2018). Mexico joined the IEA in 2018.[en línea] Recuperado de: <https://www.iea.org/countries/Mexico/> Último acceso: 25 octubre 2018
- IEA (2019). World Energy Outlook 2019 [en línea] Recuperado de: <https://www.iea.org/weo2019/> Último acceso: 21 noviembre 2019
- INEGI (1998) Cultivos perennes de México: VII Censo Agropecuario. [en línea] Recuperado de: <http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/pro>

d\_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/historicos/380/702825118280/702825118280\_11.pdf Ultimo acceso: 27 marzo 2019

- INC International Nut & Dried Fruit (2019) Statistical Yearbook 2018/2019. [en línea] Recuperado de: <https://www.nutfruit.org/industry/technical-resources> Último acceso: 30 marzo 2019
- Jeong, S. Y., Jun, D. Y., Kim, Y. H., Min, B., Min, B. K., Woo, M. H. (2011). Monoterpenoids from the aerial parts of *Aruncus dioicus* var. *kamtschaticus* and their antioxidant and cytotoxic activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 21(11), 3252–3256.
- Juárez G.H. (2012) Aprovechamiento sustentable de las semillas de guanábana (*Annona muricata*) en la obtención de biodiesel. (Tesis que para obtener el título de Química de Alimentos), Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. De México.
- Kamel B.S. y Kakuda Y. (1992) Characterization of the seed oil and meal from apricot, cherry, nectarine, peach and plum. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 69 (5), 492-494.
- Kassem, Y., & Çamur, H. (2016). A Laboratory Study of the Effects of Wide Range Temperature on the Properties of Biodiesel Produced from Various Waste Vegetable Oils. *Waste and Biomass Valorization*, 8(6), 1995-2007.
- Khallouki, F., Haubner, R., Erben, G., Ulrich, C. M., y Owen, R. W. (2012). Phytochemical composition and antioxidant capacity of various botanical parts of the fruits of *Prunus domestica* L. from the Lorraine region of Europe. *Food Chemistry*, 133(3), 697–706.
- King, A. y Wright, M. (2007) Rudolph Diesel Meets the Soybean: "Greasing" the Wheels of Chemical Education. *Journal of Chemical Education*. 84 (2), 202
- Kostić, M. D., Veličković, A. V., Joković, N. M., Stamenković, O. S., y Veljković, V. B. (2016). Optimization and kinetic modeling of

esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Management*, 48, 619–629.

- Knothe, G. y Razon, L. (2017) Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36- 59.
- Light valley (2019)] Industrial Process. [en línea] Recuperado de: <https://www.valledeluz.cl/exporters-ch6q> Último acceso: 09 abril 2019
- Litescu S., Eremia S., Tache A., Vasilescu I. y Radu G. (2014) Chapter 25 - The Use of Oxygen Radical Absorbance Capacity (ORAC) and Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) Assays in the Assessment of Beverages' Antioxidant Properties. En V. Preedy, *Processing and Impact on Antioxidants in Beverages*, (pp. 245-251) E.U.A.: Elsevier.
- Lorenzo, J. M., Munekata, P. E., Gómez, B., Barba, F. J., Mora, L., Pérez-Santaescolástica, C., Toldrá, F. (2018). Bioactive peptides as natural antioxidants in food products – A review. *Trends in Food Science & Technology*, 79, 136–147.
- Macedo C., Abreu F., Tavares A., Alves M., Zara L., Rubim J. y Suarez P. (2006) New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17( 7), 1291-6.
- Mahmood A., Ahmed R. y Kosar S. (2009) Phytochemical screening and biological activities of the oil components of *Prunus domestica* Linn, *Journal of Saudi Chemical Society*, 13 (3), 273-277.
- Martínez A., Serrano M., Martínez D. y Zapata P. (2018) Oxalic acid preharvest treatment increases antioxidant systems and improves plum quality at harvest and during postharvest storage. *Science of Food and Agriculture*, 99, 235-243.

- Mazivila S. (2018) Trends of non-destructive analytical methods for identification of biodiesel feedstock in diesel – biodiesel blend according to European Commission Directive 2012/0288/EC and detecting diesel – biodiesel blend adulteration: A brief review. *Talanta*. 180, 239-247.
- Mocan, A., Diuzheva, A., Carradori, S., Andruch, V., Massafra, C., Moldovan, Sisea, C., Petzer, J., PetzerA., Zara, S., Marconi G., Zengin, G., Crisan, G. y Locatelli, M. (2018). Development of novel techniques to extract phenolic compounds from Romanian cultivars of *Prunus domestica* L. and their biological properties. *Food and Chemical Toxicology*, 119, 189–198.
- ODS-ONU (2018). Objetivos de Desarrollo Sostenible, Organización de las Naciones Unidas [en línea] Recuperado de: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/energy/> Último acceso: 23 octubre 2018
- Paraíba, O., Tsoutsos, T., Tournaki, S. y Antunes, D. Strategies for optimization of the domestic used cooking oil to biodiesel chain. In: The european project recoil. Proceeding of the 20<sup>th</sup> European biomass conference and exhibition: 2013.
- Pardinez N. (2017) Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de desechos de semilla de Durazno. (Tesis para obtener el título de Químico Farmacéutico biólogo) Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. De México.
- Pereira A. y Rocha F. (2014) Liquid- Liquid microextraction in a multicommuted flow system for direct spectrophotometric determination iodine value in biodiesel. *Analítica Chimica Acta*. 829, 28-32.
- Pérez J. (2016) Aislamiento, cuantificación y evaluación de posibles antioxidantes presentes en la semilla de mango residual (*Mangifera indica* L.). (Tesis que para obtener el título de Química

de Alimentos), Universidad Nacional Autónoma de México. Cd. De México.

- PEMEX (2019a). Estadísticas petroleras PEMEX septiembre 2019 [en línea] Recuperado de: [https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro\\_esp.pdf](https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprohidro_esp.pdf) Ultimo acceso: 21 noviembre 2019
- PEMEX (2019b). Estadísticas petroleras PEMEX septiembre 2019 [en línea] Recuperado de: [https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprodcrudo\\_esp.pdf](https://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Indicadores%20Petroleros/eprodcrudo_esp.pdf) Ultimo acceso: 21 noviembre 2019
- Ramos, M., Fernández, C., Casas, A., Rodríguez, L. y Pérez, A. (2009). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology* 100 (1), 261-268.
- REN21 (2019) Renewables 2019 global status report. [en línea] Recuperado de: [https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/](https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter_01/chapter_01/)
- REN21 (2018). Renewables 2018 global status report. [en línea] Recuperado de: [http://www.ren21.net/gsr-2018/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/#page-content](http://www.ren21.net/gsr-2018/chapters/chapter_01/chapter_01/#page-content) Ultimo acceso: 13 noviembre 2018
- REN21 (2017). Avanzado en la transición mundial hacia la energía renovable. [en línea] Recuperado de [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/07/17-8399\\_GSR\\_2017\\_KEY-FINDINGS\\_Spanish\\_lowres.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2017/07/17-8399_GSR_2017_KEY-FINDINGS_Spanish_lowres.pdf) Ultimo acceso: 01 noviembre 2018
- Roldán J. (2013). Energías renovables Lo que hay que saber. (primera edición) España: Paraninfo.
- Sandoval G., Casas L., Bonet K., Rodrigues J., Ferreira S. y Valero F. (2017) Enzyme-catalyzed Production of Biodiesel As Alternative to Chemical Catalyzed Processes: Advantages and Constraints. *Current Biochemical Engineering*, 4 (2), 1-33.

- Sarigu M., Grillo O., Lo Bianco M., Ucchesu M., d'Hallewin G., Loi C., Venora G. y Bacchetta G. (2017) Phenotypic identification of plum varieties (*Prunus domestica* L.) by endocarps morpho-colorimetric and textural descriptors. *Computers and Electronics in Agriculture*, 136, 25-30.
- SENER (2016). Prospectiva de energías renovables 2016 – 2030 [En línea] Recuperado de [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva\\_de\\_Energ\\_as\\_Renovables\\_2016-2030.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva_de_Energ_as_Renovables_2016-2030.pdf) Ultimo acceso: 05 noviembre 2018
- SENER (2018). Reporte de avance de energías limpias 2018 [en línea] Recuperado de: [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/418391/RAEL\\_Primer\\_Semestre\\_2018.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/418391/RAEL_Primer_Semestre_2018.pdf) Ultimo acceso: 21 noviembre 2019
- Senthilkumar A., Thangamani A., Karthishwaran K. y Cheruth A. (2019, febrero) Essential oil from the seeds of *Moringa peregrina*: Chemical composition and antioxidant potential, *South African Journal of Botany* [en línea] N° 8, Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.01.030> Ultimo acceso: 17 abril 2019
- Silitonga A., Masjuki H., Mahlia T., Ong H., Chong W. y Boosroh M. (2013) Overview propietes of biodiesel diesel blends from edible and non-edible feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 22, 346-360.
- Silverstein R.M., Webster, FX., Kiemble, D.J.,(2005) Spectrometric Identification of Organic Compounds (Séptima edición) Estados Unidos de America: John Wiley and Sons, Inc.
- Smith P., Ngothai Y., Nguyen Q. y O'Neill B. (2010) Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy*, 36(6), 1145- 1151.

- Souza, S.P., Seabra, J. A. y Horta, N. L. A. (2017) Feedstocks for biodiesel production: Brazilian and global perspectives. *Biofuels*. 1–24.
- Sirihar K. y Chales A. L. (2019) Statistical comparative study between the conventional DPPH spectrophotometric and dropping DPPH analytical method without spectrophotometer: Evaluation for advancement of antioxidant activity analysis, *Food Chemistry*, 287, 338-345.
- Tippens, P. E. (2001). *Física: conceptos y aplicaciones* (6ª ed.). México: McGraw-Hill Interamericana.
- Tomić, M., Đurišić-Mladenović, N., Mičić, R., Simikić, M., y Savin, L. (2019). Effects of accelerated oxidation on the selected fuel properties and composition of biodiesel. *Fuel*, 235, 269–276.
- United States Department of Agriculture - Natural Resources Conservation Service (2019) *Prunus domestica* L. European plum. [en línea] Recuperado de: <https://plants.usda.gov/core/profile?symbol=PRDO#> Ultimo acceso: 20 marzo 2019
- Valenzuela C. y Pérez P. (2016, junio) Actualización en el uso de antioxidantes naturales derivados de frutas y verduras para prolongar la vida útil de la carne y productos cárneos, *Revista chilena de nutrición* [en línea] N°43 (2), Disponible en: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-75182016000200012> Ultimo acceso: 17 abril 2019
- Verduzco, L. (2012) Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, 652-665.
- Wang, L. (2013). Properties of Manchurian apricot (*Prunus mandshurica* Skv.) and Siberian apricot (*Prunus sibirica* L.) seed

kernel oils and evaluation as biodiesel feedstocks. *Industrial Crops and Products*, 50, 838–843.

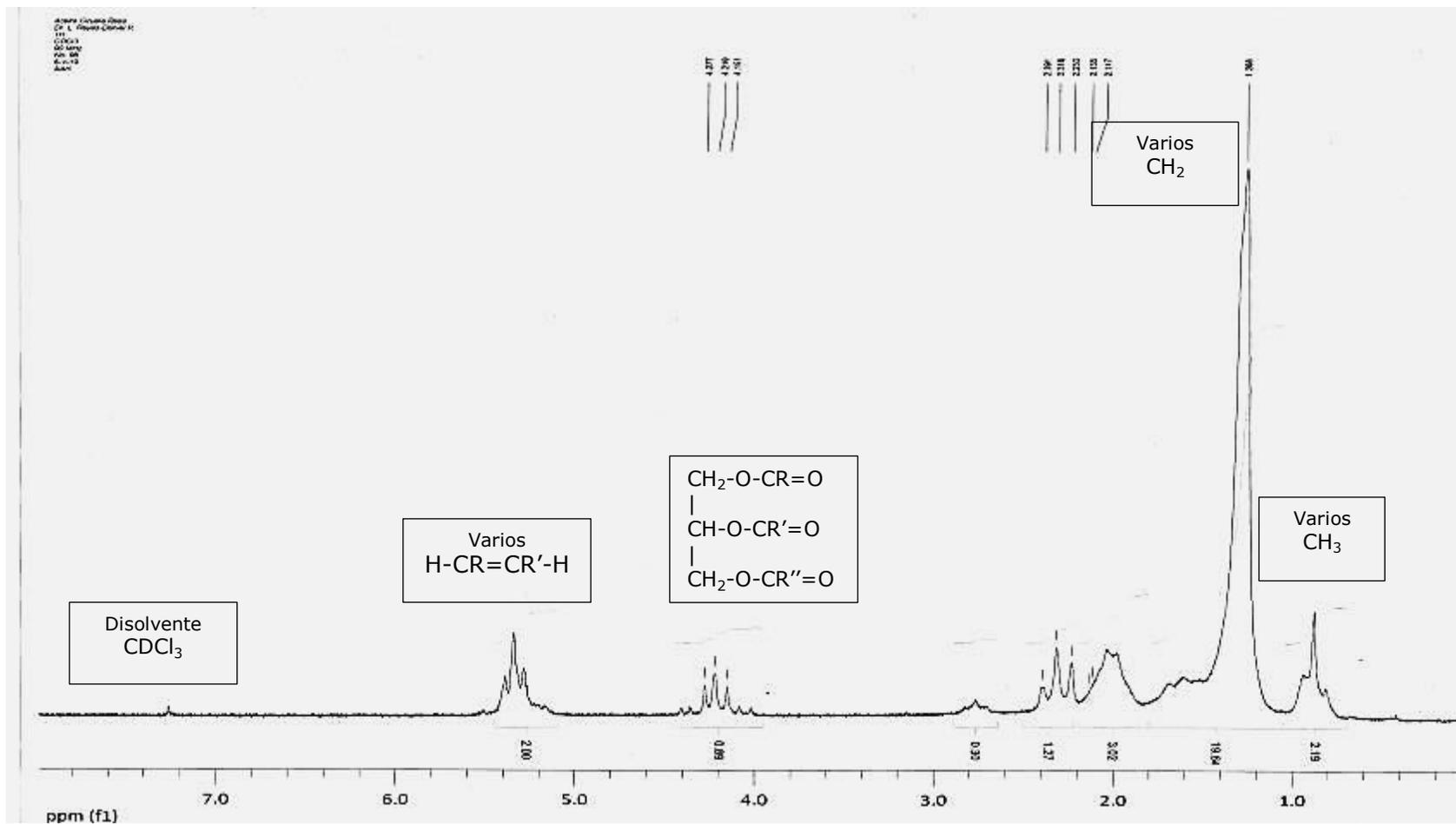
- Wark, K., Richards, D. E. (2001). *Termodinamica* (6ª ed.). Ciudad de Madrid, España: Mc Graw Hill, 632-633.
- Xiao, G. y Gao, L. (2011) First Generation Biodiesel. En Santos M., *Biofuel production- recent developments and prospects* (596) (1) Croatia: InTech.
- Xu, J., Riccioli, C., & Sun, D. (2016). Development of an alternative technique for rapid and accurate determination of fish caloric density based on hyperspectral imaging. *Journal of Food Engineering*, 190, 185–194.

## Agradecimiento especial

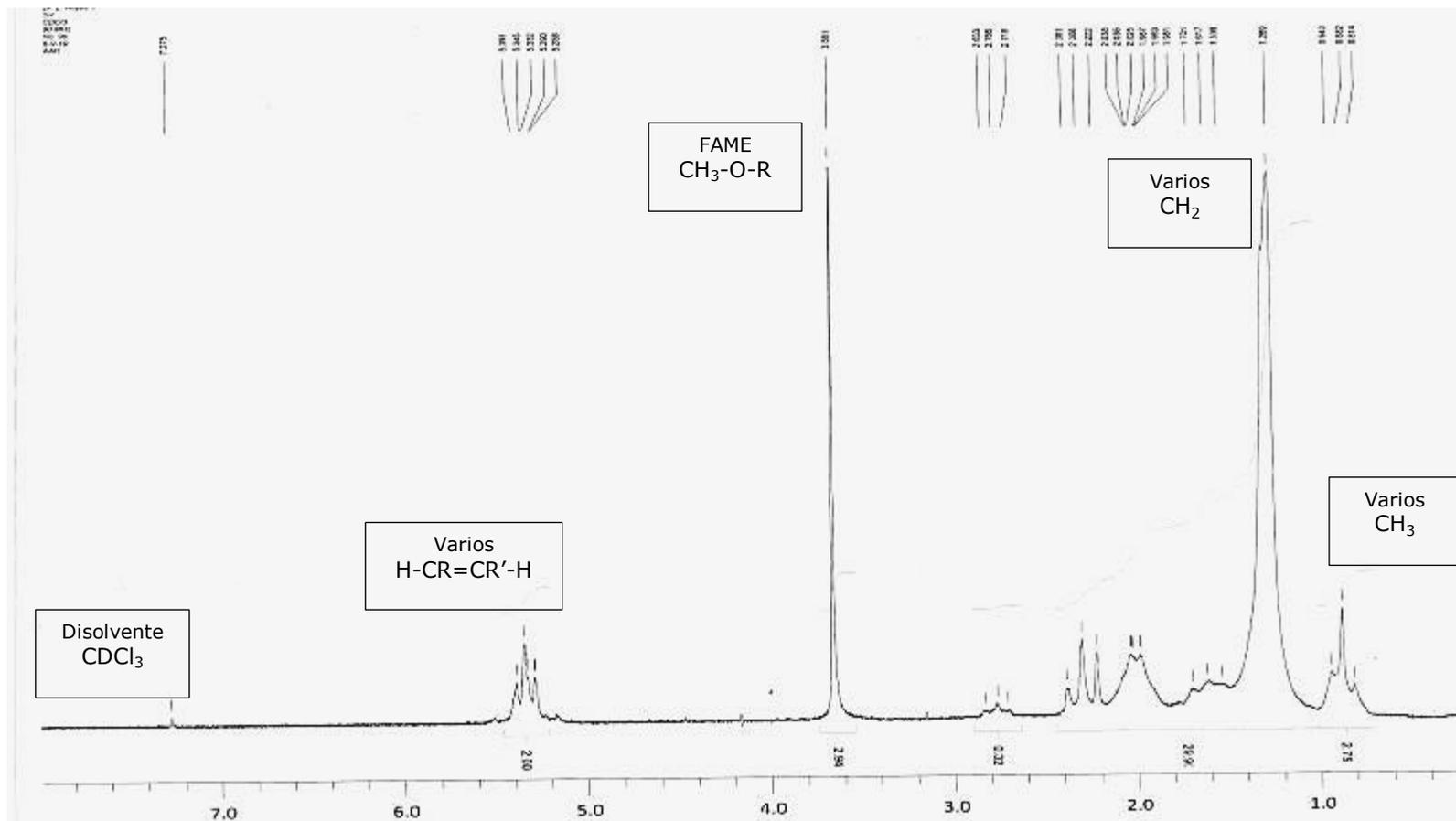
Se agradece a las maestras Alejandrina Acosta Huerta e Irene Sara Audelo Méndez del laboratorio 206 del Departamento de Química Orgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química por el apoyo en la determinación de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$ .

## 9. ANEXOS

<b>Anexo A.</b> Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno (RMN $^1\text{H}$ 90 MHz $\text{CDCl}_3$ , TMS) de aceite de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	99
<b>Anexo B.</b> Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno (RMN $^1\text{H}$ 90 MHz $\text{CDCl}_3$ , TMS) de biodiesel de aceite obtenido de la semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	100
<b>Anexo C.</b> Cromatografía de gases de esteres metílicos de biodiésel de semilla de ciruela pasa ( <i>Prunus domestica</i> L.) .....	101



**Anexo A.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno (RMN <sup>1</sup>H 90 MHz CDCl<sub>3</sub>, TMS) de aceite de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)



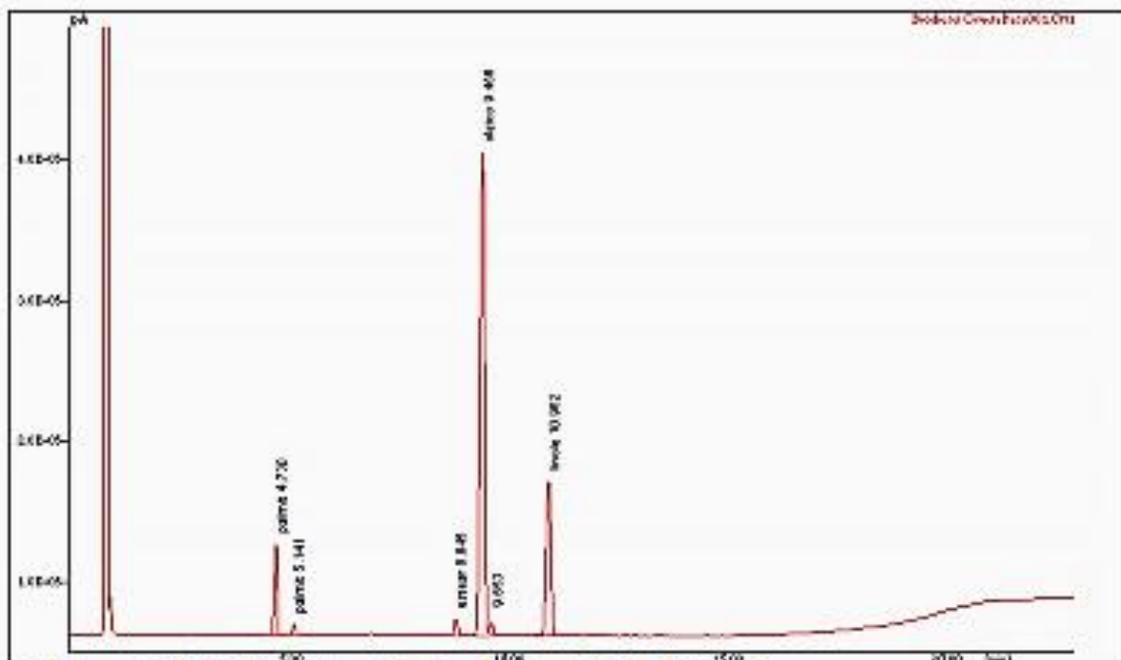
**Anexo B.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogeno (RMN  $^1\text{H}$  90 MHz  $\text{CDCl}_3$ , TMS) de biodiesel de aceite obtenido de la semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)



Laboratorio de Cromatografía  
LSA del Instituto de Química, UNAM  
Certificado ISO 9001:2015 RSGC 238

Informe de Resultados

14 de febrero de 2019



Archivo : C:\HP3398A\datos\Biodiesel Ciruela Pasa001.CH1

Operador : Lucero Rios

Nombre del sistema : Agilent 6890

Información : Biodiesel Ciruela Pasa 190213-ext-01 STE-7935

Columna AT-FAME 30m x 0.25mm x 0.25um espesor de película

Temperatura Inyector 250 °C Temperatura FID 250 °C

Horno 180 °C [15 min] 10 °C/min hasta 230 °C [3 min]

Flujo 1.8 mL/min H2 Split 50

Fecha de inyección : 14-Feb-2019 15:48:20

Tiempo de adquisición : 23.00 [mins]

Método de Control : ESTERES FAME2

Método de análisis : FAME

Modo de Cálculo : % Área

**Anexo C.** Cromatografía de gases de esteres metílicos de biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)



Laboratorio de Cromatografía  
LSA del Instituto de Química, UNAM  
Certificado ISO 9001:2015 RSGC 238

Informe de Resultados

14 de febrero de 2019

#	Nombre	Tr [min]	Área [pA*s]	%Área	Código
1	palmitico	4.730	175943	6.479	BB
2	palmitoleico	5.141	23383	0.861	VB
3	estearico	8.845	53364	1.965	BV
4	oleico	9.456	1807837	66.577	PV
5		9.653	41438	1.526	VV
6	linoleico	10.962	613430	22.591	PV

**Anexo C.** Cromatografía de gases de esteres metílicos de biodiésel de semilla de ciruela pasa (*Prunus domestica* L.)

---