



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OBTENCIÓN DEL ACEITE DE SEMILLAS RESIDUALES DE
ACEITUNA (*OLEA EUROPAEA*) PARA
SU TRANSFORMACIÓN A BIODIESEL**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

DAYAN MISAEL CRUZ ALBERDIN



Ciudad Universitaria, CDMX

AÑO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: **Profesor: BLAS FLORES PÉREZ**

VOCAL: **Profesor: BERTHA JULIETA SANDOVAL GULLÉN**

SECRETARIO: **Profesor: BENITO REYES TREJO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ITZEL ALONSO VANEGAS**

2° SUPLENTE: **Profesor: LINO JOEL REYES TREJO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**División de estudios de posgrado de la Facultad de Química, UNAM. Edificio B,
Laboratorio L-208, Departamento de Química Orgánica**

**Universidad Autónoma de Chapingo, Laboratorio de Productos Naturales,
Departamento de Preparatoria Agrícola**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Benito Reyes Trejo

SUPERVISOR TÉCNICO

Dr. Lino Joel Reyes Trejo

SUSTENTANTE (S):

Dayan Misael Cruz Alberdin

INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVOS	4
Objetivo General	4
Objetivos Particulares	4
HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 Situación energética actual en México	5
1.2 Fuentes renovables de energía	9
1.2.1 Energía Geotérmica	9
1.2.2 Energía hidroeléctrica	9
1.2.3 Energía solar	10
1.2.4 Energía eólica	10
1.2.5 Energía obtenida de biomasa	11
1.2.5.1 Biocombustibles	11
Biocombustibles de primera generación	11
Biocombustibles de segunda generación	11
Biocombustibles de tercera generación	11
Biocombustibles de cuarta generación	12
1.3 Biodiésel	14
1.3.1 Reacción de transesterificación	14
1.3.2 Catálisis de la reacción de transesterificación	15
1.3.2.1 Catalizadores homogéneos	15
1.3.2.2 Catalizadores heterogéneos	17
1.3.2.3 Nanocatalizadores	19
1.3.2.4 Biocatalizadores (enzimas)	19

1.4 Aprovechamiento de subproductos del proceso de obtención y transesterificación del aceite	22
1.4.1 Glicerol	22
1.4.2 Bagazo	25
1.5 Parámetros de calidad del biodiésel	27
1.5.1 Índice de acidez (IA)	27
1.5.2 Punto de ebullición	27
1.5.3 Calor de combustión	28
1.5.4 Número de cetano	28
1.5.5 Punto de turbidez	29
1.5.6 Densidad	29
1.5.7 Índice de yodo (IY)	29
1.5.8 Punto de ignición	29
1.5.9 Viscosidad cinemática	30
1.5.10 Estabilidad oxidativa	30
1.5.11 Índice de Peróxido	31
1.5.12 Punto de fluidez	31
1.6 Economía del biodiésel en México	32
1.7 Aceituna	34
1.7.1 Producción Nacional	34
1.7.1.1 Santiago Tulyehualco	36
1.7.2 Composición	36
1.7.2.1 Perfil de ácidos grasos	39
1.7.3 Industria de la aceituna	40
1.7.3.1 Proceso de obtención de aceite de oliva (aceituna)	40
Proceso de obtención de la aceituna de mesa	41
1.7.3.2 Residuos industriales	41
1.8 Ciclopéptidos	43
1.8.1 Características fisicoquímicas	43
1.8.2 Métodos de detección	43
<u>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</u>	44
2.1 Recolección y pretratamiento de los semillas de aceituna	46

2.1.1 Recolección del semilla de aceituna	46
2.1.2 Selección y limpieza de la semilla de aceituna	46
2.1.3 Secado	47
2.1.4 Molienda	48
2.2 Caracterización de la aceituna	48
2.3 Extracción de aceite	49
2.3.1 Método de Soxhlet	49
2.3.2 Método de maceración	50
2.4 Obtención del biodiésel	51
2.4.1 Esterificación ácida	51
2.4.2 Reacción de transesterificación alcalina	51
2.5 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL ACEITE Y BIODIÉSEL	53
2.5.1 Determinación de acidez	53
2.5.2 Determinación del índice de yodo (IY)	54
2.5.3 Densidad y viscosidad cinemática	54
2.5.4 Calor de combustión	55
2.5.5 Resonancia magnética nuclear ^1H	55
2.5.6 Espectro de infrarrojo	56
2.5.7 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos	56
2.6 Determinación de la presencia de ciclopéptidos en el bagazo desengrasado	57
2.6.1 Síntesis de 2,5-piperazindiona	57
2.6.2 Extracción hidroalcohólica	59
2.6.3 Detección de péptidos y ciclopéptidos en el extracto hidroalcohólico	60
<u>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>62</u>
3.1 Caracterización de la aceituna	62
3.1.1 Determinación de humedad	63
3.1.2 Determinación del contenido lipídico	63
3.2 Caracterización fisicoquímica del aceite	64
3.2.1 Acidez e índice de yodo	64
3.2.2 Resonancia Magnética nuclear ^1H e IR	65
3.2.3 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos	66
3.3 Obtención del biodiésel	67

3.3.1 Esterificación ácida	67
3.3.2 Transesterificación alcalina	67
3.4 Caracterización fisicoquímica del biodiésel	69
3.5 Elaboración y caracterización de mezclas diesel-biodiésel	72
3.5.1 Densidad y viscosidad cinemática	73
3.5.2 Calor de combustión	75
3.6 Determinación de la presencia de ciclopéptidos en el bagazo desengrasado	76
3.6.1 Síntesis de 2,5-piperazindiona	76
3.6.2 Detección de péptidos y ciclopéptidos en el extracto hidroalcohólico	77
<u>CONCLUSIONES</u>	<u>78</u>
<u>REFERENCIAS</u>	<u>80</u>
<u>ANEXOS</u>	<u>89</u>

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Consumo nacional anual de energía en petajoules	5
Gráfica 2. Oferta interna bruta total separada en porcentajes de contribución por energético durante el año 2017	6
Gráfica 3. Reservas de hidrocarburos totales por año en el periodo de 2007 a 2018	6
Gráfica 4. Consumo nacional anual de petrolíferos durante el periodo de 2007 a 2017	7
Gráfica 5. Precio mensual del diésel al público en México durante el periodo de 2007 a 2015.	8
Gráfica 6. Producción nacional de aceituna por estado durante el año 2004.	36
Gráfica 7. Composición de cada fracción en porcentaje respecto a la aceituna completa.....	63
Gráfica 8. Gráfico de la densidad del biodiésel y el aceite en función de la temperatura.....	70
Gráfica 9. Gráfico de la viscosidad del aceite y el biodiésel en función de la temperatura.....	71
Gráfica 10. Comportamiento de la densidad de las mezclas diesel–biodiésel en función de la temperatura.....	73
Gráfica 11. Comportamiento de la viscosidad cinemática de las mezclas diesel–biodiésel en función de la temperatura.....	74
Gráfica 12. Calor de combustión de las mezclas diesel-biodiésel.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de cada generación de biocombustibles Fuente: Dutta et al. 2014	13
Tabla 2. Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de cada tipo de catalizador utilizado en la síntesis de biodiésel. Fuente: Bohlouli y Mahdavian, 2019.	20
Tabla 3. Composición química de la aceituna por cada 100g de porción comestible (base húmeda). (Moreiras et al. 2013).	37
Tabla 4. Composición química proximal del semilla de cuatro variedades de aceituna. Adaptado de Heredia-Moreno, et al. 1987.	38
Tabla 5. Contenido lipídico del mesocarpio, endocarpio y almendra de la aceituna. Fuente: Moussaoui et al. 2008.	39
Tabla 6. Perfil de ácidos grasos de las semillas de aceituna madura. Fuente: (Alves et al., 2018)	40
Tabla 7. Dimensiones y masa de las fracciones de la aceituna.	62
Tabla 8 Parámetros fisicoquímicos de la semilla de aceituna	63
Tabla 9. Porcentaje de acidez, IA e IY del aceite de aceituna extraído.....	64
Tabla 10. Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos del biodiésel de aceite de semilla de aceituna N/I: No identificado N/C: No Cuantificado	66
Tabla 11. Acidez del aceite de semilla de aceituna posterior a la esterificación ácida dado en porcentaje de acidez e IA.	67
Tabla 12. Caracterización del biodiésel y comparación con las especificaciones internacionales	69
Tabla 13. Masa y porcentaje de las fracciones recuperadas después del lavado de la disolución del extracto hidroalcohólico el semilla de aceituna desengrasado.	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol para formar glicerol y metil ésteres de ácidos grasos.....	14
Figura 2. Obtención del ion metóxido a partir de metanol e hidróxido de sodio	16
Figura 3. Mecanismo de reacción de una transesterificación de un triglicérido catalizada por hidróxido de sodio, obteniendo como resultado un diglicérido y un EMAG.....	16
Figura 4. Reacción de saponificación de un AGL.....	17
Figura 5. Reacción de esterificación de un AGL en presencia de ácido sulfúrico .	17
Figura 6. Ubicación de los dos principales productores de aceituna en México ...	35
Figura 7. Corte transversal de una aceituna	37
Figura 8. Local de la señora Rosa Mendoza Saldaña en plaza Quirino Mendoza, Santiago Tulyehualco en Xochimilco, CDMX.	46
Figura 9. Muestra de semillas de aceituna durante el lavado.	47
Figura 10. Semillas de aceituna secas.....	47
Figura 11. Izquierda: molino manual de granos marca estrella; derecha: semilla de aceituna molido	48
Figura 12. Fracciones de la aceituna izquierda: aceituna entera, centro: semilla de la aceituna, derecha; almendra de la aceituna	49
Figura 13. Equipo para determinación de contenido lipídico soxhlet.....	50
Figura 14. Evaporador rotatorio büchi	50
Figura 15. Izquierda: reacción de esterificación ácida; derecha: embudo de separación, fase superior polar (metanol/H ₂ SO ₄), fase inferior apolar (aceite y EMAG).....	51
Figura 16. Reacción de transesterificación en medio básico.....	52
Figura 17. Titulación de aceite de semilla de aceituna con hidróxido de potasio 0.00092N.....	53
Figura 18. Viscosímetro Anton Paar SVM 3000	55
Figura 19. Calorímetro isoperibólico Parr 6400	55
Figura 20. Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Cary 630	56

Figura 21. Reacción de dimerización de la glicina para la síntesis de la 2,5-piperazindiona	57
Figura 22. Reacción de dimerización de glicina para la obtención de 2,5-piperazindiona	58
Figura 23. Cristales de 2,5-piperazindiona impuros	59
Figura 24. Extracto hidroalcohólico de bagazo de semillas de aceituna	60
Figura 25. Placas de sílica gel tomadas durante la reacción de transesterificación B=muestra de reacción A=muestra de aceite de aceituna	68
Figura 26. Mezclas diesel biodiésel.....	73
Figura 27. Cromatografía de las fracciones del extracto hidroalcohólico del bagazo de la aceituna H: hexano, C: acetato de etilo, A: agua, E: alcohol agua (extracto original) P: 2,5-piperazindiona e I: isoleucina. izquierda placa revelada con nihinidrina, derecha; placa revelada con o-tolidina.	78

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°C: Grados Celsius

mL: Mililitros

cm: Centímetros

s: Segundos

min: Minutos

PE: Punto de ebullición

EMAG: Ésteres metílicos de ácidos grasos

AGL: Ácidos grasos libres

CO₂: Dióxido de carbono

NO_x: Óxidos de nitrógeno

CO: Monóxido de carbono

NO₂: Dióxido de nitrógeno

NO: Monóxido de nitrógeno

dS: Decisiemens

m: Metro

NaOH: Hidróxido de sodio

KOH: Hidróxido de potasio

H₂SO₄: Ácido sulfúrico

SHCP: Secretaría de hacienda y crédito público

SAGARPA: Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación

SIAP: Servicio de información agroalimentaria y pesquera

SIE: Sistema de Información energética

SENER: Secretaría de energía

SO₂: Dióxido de azufre

IA: Índice de acidez

NC: Número de cetano

ASTM: American Society for Testing and Materials

EN: Estándares europeos

IS: Indian standard

IY: Índice de yodo

g: Gramo

I₂: Yodo

N: Normalidad

kJ: Kilojoules

FAO: Organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura (Food and agriculture Organization)

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del fuego se ha utilizado la combustión como fuente de energía, con el paso del tiempo se comprendió el fenómeno de combustión y se desarrollaron distintos métodos para aprovecharlo al máximo. En la actualidad, la energía es una necesidad cada vez más demandante para producir bienes y servicios.

La principal fuente de energía a nivel mundial es el petróleo, un recurso cuyas reservas se están agotando lo que aunado a la gran demanda de energía conlleva a una crisis energética. Además, se encuentra la problemática de la contaminación, pues el uso de los combustibles provenientes del petróleo genera gases de efecto invernadero en exceso, por ello se han estado buscando fuentes alternativas de energía, entre las que destacan la eólica, solar, hidráulica, geotérmica y energía de biomasa. Dentro de la energía obtenida de la biomasa, se encuentran los biocombustibles líquidos como el biodiésel, el cual presenta características similares al diésel petroquímico y se produce a partir de grasas vegetales o animales, que son un recurso renovable a corto plazo. Además, se ha demostrado que reduce la producción de gases de efecto invernadero como el CO₂ y el SO₂ (Leite et al. 2019). Ésta parece ser la solución al problema, sin embargo, existen inconvenientes; uno de ellos es la ética detrás de utilizar animales para la producción de energía y por el lado de los vegetales, la desviación de potenciales alimentos que pueden contrarrestar la problemática de seguridad alimentaria.

Recientemente se ha evaluado la factibilidad de usar desechos de la industria alimenticia como fuente de aceite para su posterior tratamiento y conversión a biodiésel (denominado de segunda generación por su origen), por ejemplo: hígado de tiburón residual (Al Hatrooshi et al. 2020), salvado residual del proceso de blanqueamiento del arroz (Nguyen et al. 2019), bagazo de café residual de cafeterías en Tailandia (Tongcumpou et al. 2019), semillas de papaya (Anwar et al. 2019), etc.

En este trabajo se busca utilizar semillas de aceituna (*Olea europaea*) desechos de la industria alimentaria durante la producción de aceite de oliva, aderezos o aceitunas sin semilla para mesa) para extraer aceite de ellos, hacer las determinaciones de calidad necesarias para posteriormente convertirlo en biodiésel y evaluar su factibilidad en el uso en motores de combustión interna. De esta manera se lograría contribuir a la resolución del problema del desabastecimiento energético y la contaminación, sin influir negativamente el problema del desabastecimiento de alimentos.

JUSTIFICACIÓN

La principal fuente de energía combustible en México son los combustibles fósiles con un 84.54% (SENER 2018), un recurso natural que, si bien se produce naturalmente, no lo hace con la velocidad que se consume por lo que no es considerado un recurso renovable; esto provoca un desequilibrio oferta-demanda de energía y consecuentemente una crisis energética; aunado a ello y no menos importante, se encuentra la problemática ambiental, pues el uso de estos combustibles generan gases de efecto invernadero en exceso, provocando un fenómeno denominado efecto invernadero acentuado; el principal causante de ello es el CO₂ que gradualmente está provocando un desequilibrio del ciclo del carbono.

El denominado biodiésel es un combustible de origen vegetal o animal que presenta características similares a las del diésel petroquímico, con la diferencia de que la materia prima para su producción es renovable a corto plazo y su combustión genera CO₂, SO₂ y NO_x en cantidades notablemente menores (Leite et al. 2019).

Por otro la industria de la aceituna de mesa genera una cantidad importante de residuos sólidos debido a que al elaborar aderezos muchas veces las semillas son retirados para facilitar el consumo, provocando que las semillas de aceituna sean los residuos sólidos más abundantes de la industria. No obstante, el contenido de aceite presente en las semillas de aceituna es de 30 a 53% (Moussaoui et al. 2008), por lo que puede considerarse como una buena fuente de aceite. De cumplir con los requerimientos para su conversión a biodiésel se daría un buen uso a residuos industriales y contribuiría a la problemática de la crisis energética y la contaminación, sin afectar negativamente a la problemática de desabastecimiento de alimentos.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el potencial del aceite proveniente de las semillas de aceituna (*Olea europaea*) para elaborar biodiésel.

Objetivos Particulares

- Extraer y caracterizar el aceite de las semillas de *Olea europaea* para evaluar la posibilidad de transformarlo en biodiésel.
- Transformar los triglicéridos del aceite extraído en ésteres metílicos.
- Caracterizar la mezcla de ésteres metílicos obtenida para conocer sus propiedades.
- Determinar los parámetros de calidad del biodiésel y a partir de ellos decidir si es apto para usarse como combustible en motores a diésel.
- Comprobar la presencia de ciclopéptidos en los desechos del proceso de extracción de aceite de semillas de aceituna.

HIPÓTESIS

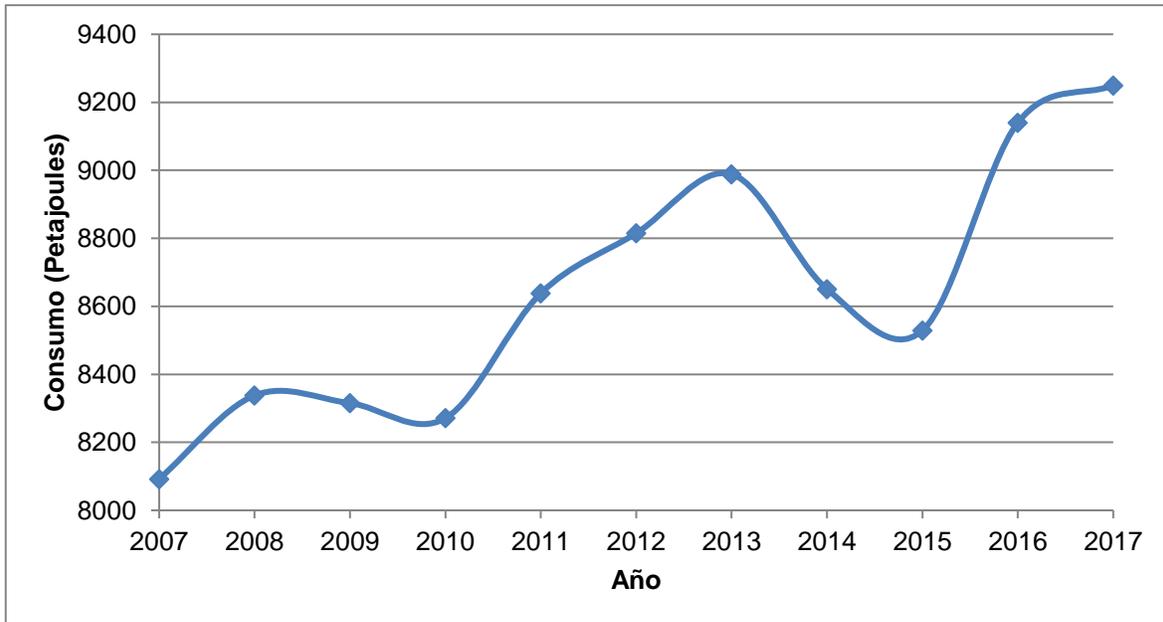
Si el biodiésel obtenido a partir de las semillas de aceituna presenta características dentro de los parámetros de las normas internacionales, entonces podrá ser utilizado en motores de combustión interna a diésel.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Situación energética actual en México

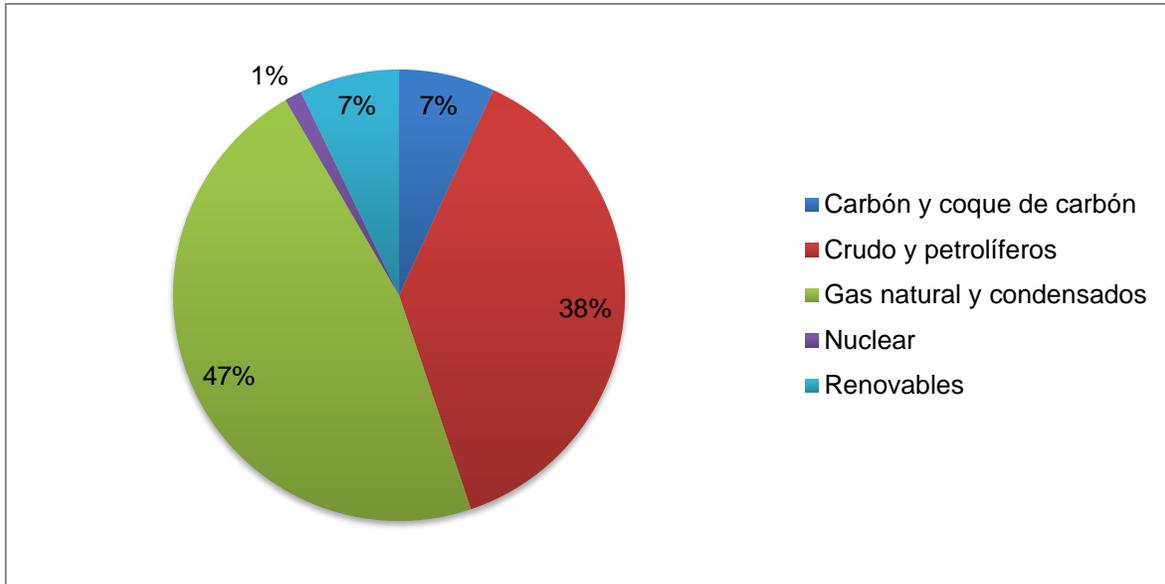
Actualmente el consumo energético ha aumentado drásticamente de manera general en todo el mundo, debido a ello, los que antes eran considerados consumibles abundantes y de suministros confiables, ahora son escasos y por ende costosos. (SENER, 2018)

En el caso particular de México, el consumo de energía total pasó de 8092.24 petajoules en 2007 a 9249.75 petajoules en 2017 (Gráfica 1), la razón principal es que a medida que la población aumenta se requieren cantidades mayores de energía para satisfacer las necesidades.



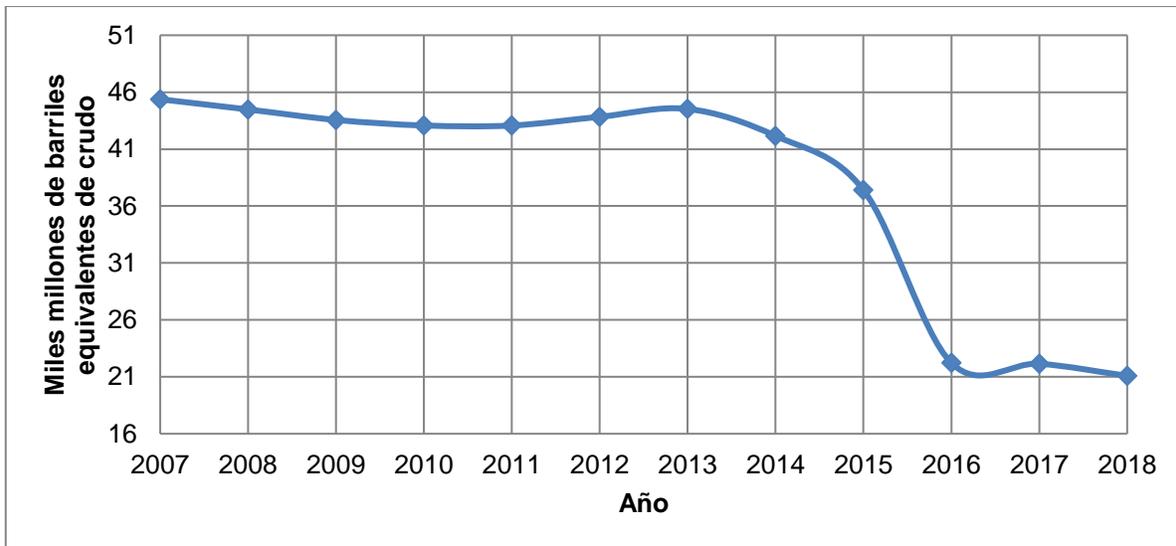
Gráfica 1. Consumo nacional anual de energía en petajoules (SENER 2018)

Un dato interesante es que las fuentes de energía principales son el gas natural y sus condensados con un 47% y los petrolíferos con un 38%, ambos combustibles fósiles, mientras que las energías renovables se engloban en un solo apartado representando el 7% de la contribución total (Gráfica 2).



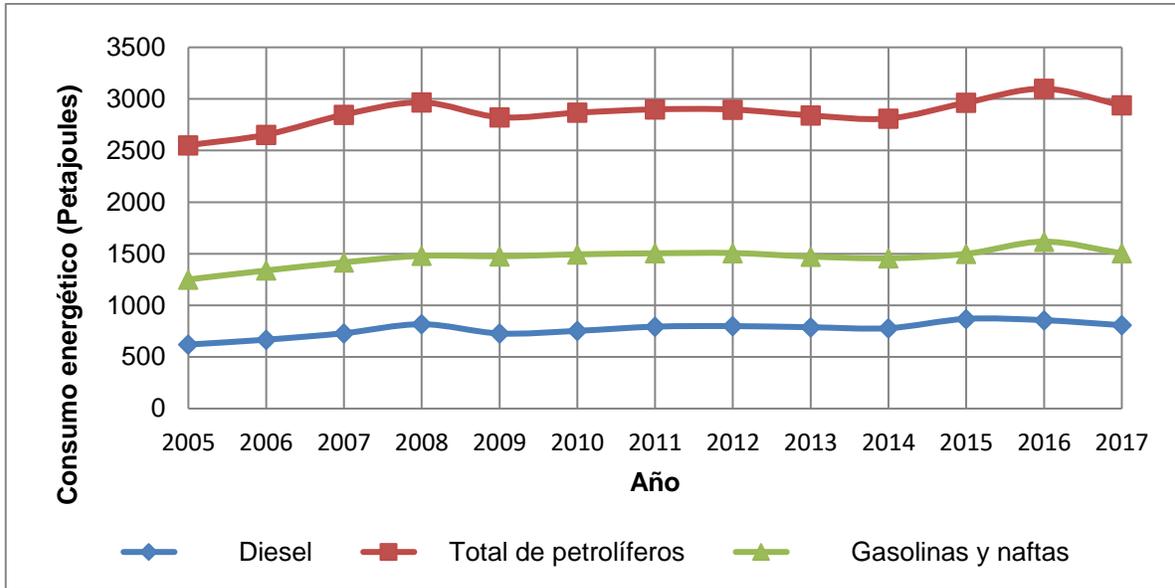
Gráfica 2. Oferta interna bruta total separada en porcentajes de contribución por energético durante el año 2017

Debido a la gran demanda energética, las reservas de hidrocarburos totales en México han presentado un marcado declive de 2013 a 2016 (Gráfica 3).



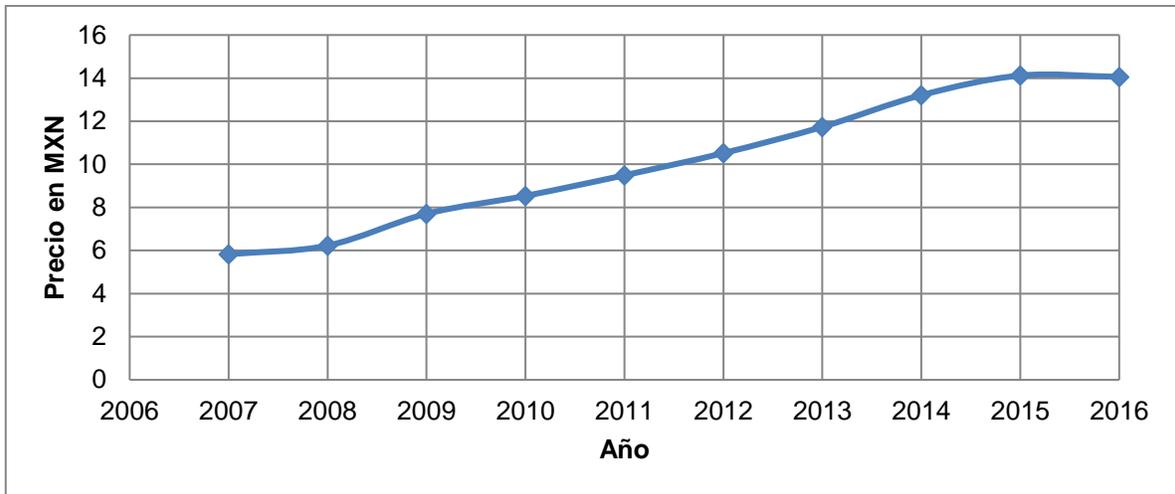
Gráfica 3. Reservas de hidrocarburos totales por año en el periodo de 2007 a 2018

Mientras que el consumo de combustibles petroquímicos se ha mantenido relativamente constante (Gráfica 4), por lo que el desabasto energético, se vuelve un escenario inminente.



Gráfica 4. Consumo nacional anual de petrolíferos durante el periodo de 2007 a 2017

Consecuentemente, el precio de los combustibles fósiles ha ido a la alza durante los últimos años, para el caso particular del diésel, el precio aumentó de \$5.82 pesos/litro en de 2007 hasta los \$14.06 pesos/litro en 2016 (Gráfica 5) (a partir de enero de 2017 la SHCP decidió actualizar los precios de los combustibles diariamente, por lo que no se tiene un valor fijo mensual); actualmente tiene un precio que se oscila entre \$19.00 y \$21.00 pesos. Es decir, desde 2016 a la actualidad (2019) el precio del diésel ha aumentado un 47%.



Gráfica 5. Precio mensual del diésel al público en México durante el periodo de 2007 a 2015.

La situación energética mundial, hace evidente la necesidad de un cambio en las fuentes de energía por unas renovables a corto plazo y sostenibles.

1.2 Fuentes renovables de energía

Las energías renovables son obtenidas a partir de fuentes que continuamente son provistas por la naturaleza y derivadas directamente del sol (como la térmica, fotoquímica y foto eléctrica), indirectamente del sol (como la eólica) o a partir de otros movimientos o mecanismos de la naturaleza (como la geotérmica y la proveniente de las mareas) (Ellabban et al. 2014).

1.2.1 Energía Geotérmica

La energía geotérmica es la energía almacenada en rocas, vapor o agua líquida atrapadas en el interior de la tierra, ésta puede ser utilizada directamente como fuente de calor o convertida en otras formas de energía como la electricidad.

Las fuentes de energía geotérmica están clasificadas de acuerdo con la fuente en sistemas hidrotérmicos, sistemas conductivos y acuíferos profundos. Los sistemas hidrotérmicos incluyen principalmente líquidos y vapores, los sistemas conductivos abarcan rocas calientes y magma en un amplio intervalo de temperaturas; los acuíferos profundos contienen fluidos que circulan a través de poros o zonas fracturadas a profundidades generalmente superiores a 3 km. También se clasifican de acuerdo con la tecnología de utilización como generadores de energía eléctrica, uso directo de calor, o combinadas en uso de calor y energía eléctrica para una aplicación específica (Yan et al, 2010).

1.2.2 Energía hidroeléctrica

La energía hidroeléctrica es la energía obtenida a partir del movimiento del agua, el flujo del agua produce energía que puede ser almacenada y convertida a electricidad mediante el uso de turbinas.

El flujo del agua es producido por el ciclo del agua, que a su vez es dirigido por la radiación solar en conjunto con la fuerza de gravedad. El agua en los ríos fluye de elevaciones altas a más bajas liberando energía que puede ser utilizada para generar energía hidroeléctrica.

Las plantas hidroeléctricas son clasificadas en tres categorías de acuerdo con su operación y tipo de flujo de agua.

- Corriente de río, aprovechan el flujo de los ríos, la generación de energía varía de acuerdo con las condiciones del río.
- Almacenada (reservoir), reduce la dependencia de las condiciones del río, se localizan generalmente río abajo formando sus propios flujos mediante tuberías.
- Almacenada con bombeo no es fuente de energía, pero puede ser utilizada como dispositivo de almacenamiento, en estos sistemas el agua es bombeada de reservorios a bajas alturas a otros situados en alturas superiores, generalmente durante horas de baja demanda, mientras que el flujo se revierte en los periodos de mayor demanda.

1.2.3 Energía solar

La producción de energía solar involucra el uso de la energía del sol para proveer calor directamente o electricidad mediante sistemas fotovoltaicos (Ellaban et. al. 2014)

a) Sistemas fotovoltaicos

Los sistemas fotovoltaicos convierten directamente la energía solar en electricidad, se componen de un módulo de celdas fotovoltaicas, que son dispositivos semiconductores que convierten la energía solar en corriente eléctrica directa.

b) Energía solar concentrada

Las tecnologías de concentración de energía colectan la irradiación de rayos solares para calentar líquidos, sólidos o gases para producir vapor súper calentado y utilizarse en motores o turbinas de vapor y producir energía eléctrica (Machinda et al, 2011).

1.2.4 Energía eólica

La energía eólica se define como la conversión de la energía del viento en otro tipo de energías, como la eléctrica a través del uso de turbinas eléctricas, la mecánica mediante el uso de molinos, bombeo y drenado de agua mediante bombas de viento e inclusive para impulsar barcos (Kaygusuz, 2009).

1.2.5 Energía obtenida de biomasa

Biomasa es el término utilizado para referirse a toda materia orgánica originada por plantas, árboles y cultivos, bioenergía es la conversión de la biomasa en formas útiles de energía como calor, electricidad y combustibles líquidos (biocombustibles).

1.2.5.1 Biocombustibles

Los biocombustibles pueden ser transportados y almacenados para su uso dependiendo de la demanda, lo que presenta una ventaja sobre energías con fuentes intermitentes como la eólica. Gracias a que comparten muchas características con los combustibles fósiles, los biocombustibles pueden llegar a sustituir a los combustibles fósiles. De acuerdo con su fuente de materia prima, los biocombustibles se clasifican en cuatro grupos (Dutta et al 2014).

Biocombustibles de primera generación

La materia prima para la elaboración de biocombustibles de primera generación comprende principalmente las semillas oleaginosas, caña de azúcar y otros alimentos con un alto contenido de lípidos y azúcares fermentables (fermentación alcohólica) (Dutta et al 2014). Sin embargo, surge un problema, utilizar cultivos que pueden ser una fuente de alimento disminuye la disponibilidad de éste, aumenta la demanda y por ende sus precios.

Biocombustibles de segunda generación

La elaboración de estos biocombustibles se basa en utilizar biomasa no apta para el consumo humano (cultivos no comestibles) y residuos industriales de biomasa comestible (Aro, 2016). El problema con los denominados combustibles de segunda generación es que las áreas destinadas a producir cultivos exclusivos para su elaboración compiten con las que producen alimentos, lo que genera un alza en los precios de éstos, mientras que el uso de residuos alimenticios genera bajos rendimientos de producción de materia prima.

Biocombustibles de tercera generación

Los denominados combustibles de tercera generación son los que utilizan algas como materia prima, esto debido a su gran capacidad fotosintética (superior al de

las plantas terrestres) y su rápido crecimiento, además de su alto contenido lipídico que puede llegar a ser superior al 75% dependiendo de la especie (Menegazzo 2019). Las algas, además, presentan otras ventajas sobre las plantas terrestres, pueden ser cultivadas con aguas residuales (agua salada, de mar y salobre), lo que reduce notablemente la demanda de agua fresca (Dutta, 2014).

Biocombustibles de cuarta generación

Aplicando la ingeniería genética, se modifican algas para promover la producción de materia prima para la elaboración de biocombustibles, por esta razón este tipo de biocombustibles también son llamados biocombustibles solares, pues se aprovecha y se potencia la capacidad fotosintética de las algas para fijar CO₂ (Abdullah et. al. 2019).

Como puede observarse, el desarrollo de tecnologías y la selección de la materia prima más adecuada para la elaboración de biocombustibles es una tarea difícil, pues cada generación parece resolver un problema de la anterior, sin embargo, se genera un nuevo obstáculo. A continuación, se muestra un cuadro comparativo de las ventajas y desventajas que presenta cada generación de biocombustibles (Tabla 1).

Tabla 1. Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de cada generación de biocombustibles
 Fuente: Dutta et al. 2014

Generación	Ventajas	Desventajas
Primera	<ul style="list-style-type: none"> • Menor producción de gases de efecto invernadero. • Tecnología de conversión sencilla y de bajo costo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajos rendimientos. • Influencia negativa a la problemática de la crisis alimenticia.
Segunda	<ul style="list-style-type: none"> • Menor producción de gases de efecto invernadero. • Utiliza residuos alimenticios como materia prima. • No influye negativamente a la crisis alimenticia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pretratamiento costoso de materia prima lignocelulósica, se necesita desarrollar tecnologías para hacer rentable su conversión a biocombustible.
Tercera	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil cultivo de algas. • Tasa de crecimiento superior. • No influye negativamente a la crisis alimenticia. • Pueden usarse aguas residuales y agua de mar para su cultivo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor consumo de energía para el cultivo (mezclado, centrifugación, filtración etc.) o contaminación en sistemas a estanque abierto. • Costo alto de un foto reactor.
Cuarta	<ul style="list-style-type: none"> • Rendimientos lipídicos superiores. • Habilidad superior para la captura de CO₂. • Tasa de producción superior. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor consumo de energía. • Costo elevado de un foto reactor. • La investigación se encuentra en fases iniciales.

1.3 Biodiésel

De acuerdo con la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés), el biodiésel es una mezcla que se compone de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga. En términos sencillos, se trata de un combustible limpio alternativo al diésel petroquímico hecho a partir de grasas y aceites (como el aceite de soya o palma) que han sido tratados para remover la glicerina de la molécula. El término biodiésel se refiere al combustible puro (también llamado B100) el cual fue designado como un combustible alternativo por el Departamento de Energía y Transporte de los Estados Unidos (ASTM, 2009).

Aunque la especificación ASTM D6551 no indica el proceso de producción, en su definición de biodiésel señala que comúnmente se produce por la reacción de transesterificación entre aceites vegetales o grasas animales y un alcohol en presencia de un catalizador para producir ésteres monoalquílicos y glicerina.

1.3.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación consiste en la reacción de un triglicérido con un alcohol en presencia de un catalizador para formar alquil ésteres de ácidos grasos y glicerol (Figura 1). Se trata de una reacción reversible, por lo que se debe utilizar alcohol en exceso para desplazar el equilibrio (Ortega et al 2014).

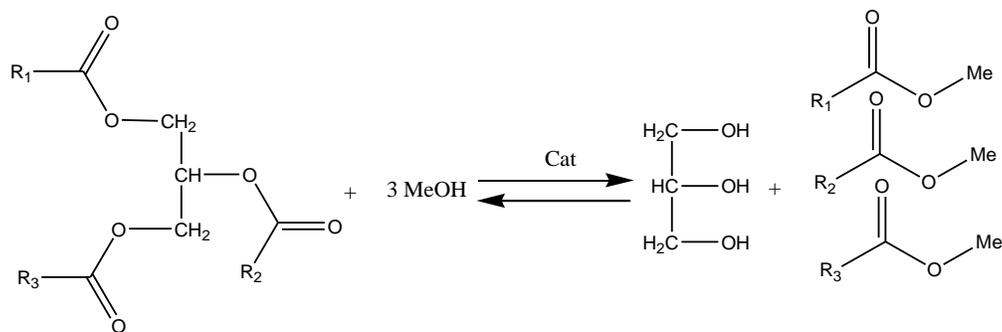


Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con metanol para formar glicerol y metil ésteres de ácidos grasos

Los alcoholes que se utilizan con mayor frecuencia son el metanol y el etanol, siendo el metanol el que más se usa de los dos debido a su bajo costo y las ventajas que presenta, pues al tener una cadena más corta reacciona rápidamente con los triacilglicéridos y favorece la disolución de álcalis (Ortega et al 2014).

Para realizar una transesterificación estequiométricamente completa es necesario mantener una relación molar de alcohol a triacilglicérido de 3:1. En la práctica es necesaria una relación mayor para desplazar el equilibrio y aumentar el rendimiento (Leung et al 2010); desde luego, la velocidad de transesterificación no solo depende de las condiciones de operación o del tipo de catalizador sino también del tipo y variedad de triacilglicéridos presentes en el aceite o en la grasa.

Desde el punto de vista del mecanismo, la transesterificación consiste en una serie de reacciones consecutivas reversibles, donde los triacilglicéridos se convierten paso a paso a diglicéridos, monoglicéridos y por último a glicerol, produciendo en cada etapa una mol de alquil éster (Leung et al 2010).

1.3.2 Catálisis de la reacción de transesterificación

Un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin modificar el equilibrio de ésta (IUPAC) y sin ser consumido durante el proceso, teóricamente el catalizador se consume durante una etapa de la reacción, y es regenerado en una etapa posterior.

Generalmente los catalizadores utilizados para la reacción de transesterificación son clasificados en tres grupos: homogéneos, heterogéneos y enzimáticos.

1.3.2.1 Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos son aquellos que en conjunto con el medio de reacción forman una sola fase (mezcla homogénea), son fácilmente solubles en alcohol. Utilizar este tipo de catalizadores presenta la ventaja de que se pueden utilizar temperaturas moderadas durante la reacción, sin embargo, presenta la desventaja de que, al ser miscible con el medio de reacción, es muy difícil retirarlo del producto y por ende no es reciclable (Bohlouli y Mahdavian, 2019).

Los catalizadores homogéneos a su vez se dividen en dos subgrupos: catalizadores homogéneos alcalinos y catalizadores homogéneos ácidos.

a) Catalizadores homogéneos alcalinos

Dentro de este grupo los catalizadores más comunes suelen ser Hidróxido de sodio (NaOH) e Hidróxido de potasio (KOH). Generalmente se mezcla el metanol y el hidróxido antes de agregarse al aceite para generar el ion del metóxido (Figura 2).

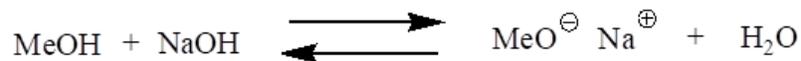


Figura 2. Obtención del ion metóxido a partir de metanol e hidróxido de sodio

El ion metóxido reacciona con los triglicéridos del aceite para transformarlos a diglicéridos y posteriormente a monoglicéridos, liberando en cada etapa un éster metílico de ácido graso (EMAG) (Figura 3).

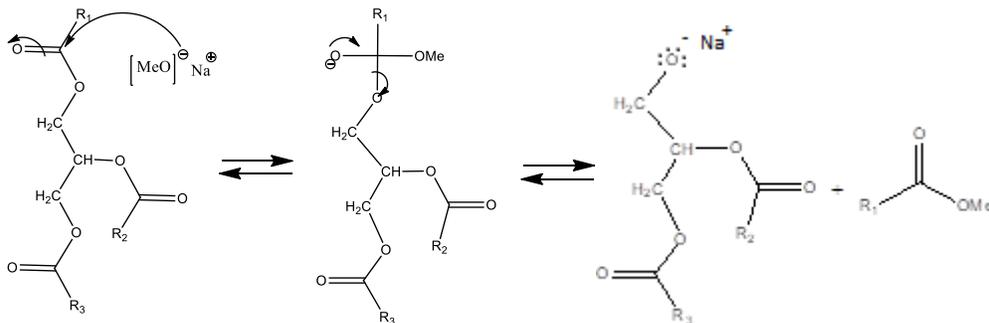


Figura 3. Mecanismo de reacción de una transesterificación de un triglicérido catalizada por hidróxido de sodio, obteniendo como resultado un diglicérido y un EMAG

Estos catalizadores, sin embargo, presentan una desventaja pues al usarse en aceites con contenido de ácidos grasos libres (AGL) superior a 2.5%, se obtienen rendimientos muy bajos. Además de que dificultan la separación del biodiésel de la glicerina después de la reacción, esto se debe a que la acidez de un aceite es consecuencia de la hidrólisis de los triglicéridos cuyo producto son diglicéridos o monoglicéridos y AGL; al reaccionar los AGL con una base como el hidróxido de sodio o hidróxido de potasio generan una molécula anfílica (saponificación) (Figura

4) que, además de ser un producto no deseado, merma el rendimiento de reacción al promover una emulsión entre el producto (no polar) y la mezcla de reacción (polar) (Mardhiah et al., 2017).

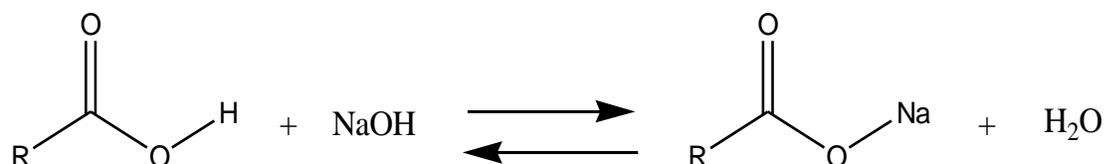


Figura 4. Reacción saponificación de un AGL.

b) Catalizadores homogéneos ácidos

Los catalizadores homogéneos ácidos presentan la ventaja (sobre los catalizadores homogéneos alcalinos) de ser más tolerantes con la presencia de agua y humedad, además de que no generan jabones durante la reacción. Sin embargo, debido a su naturaleza corrosiva se requiere de material especial (más caro) para su manejo. La velocidad de reacción es 4000 veces más baja que una catálisis alcalina (Tariq et al. 2012). Debido a estos factores, es raramente utilizado para catalizar la reacción de transesterificación, a pesar de esto, los catalizadores homogéneos ácidos se utilizan para acelerar la reacción de esterificación de AGL y así disminuir la acidez del aceite, convirtiendo a los AGL en EMAG (Figura 5). Posteriormente se realiza una transesterificación por catálisis alcalina, evitando la formación de jabones (Mardhiah et al., 2017). El catalizador más común de este tipo es el ácido sulfúrico (H_2SO_4).

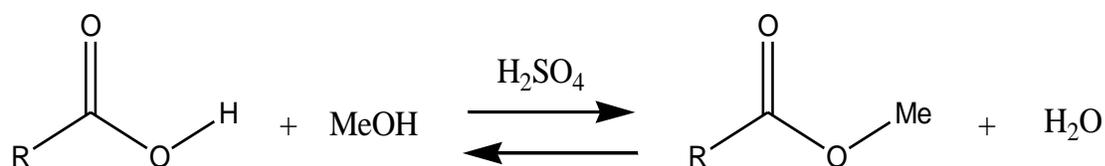


Figura 5. Reacción de esterificación de un AGL en presencia de ácido sulfúrico

1.3.2.2 Catalizadores heterogéneos

Durante una catálisis heterogénea, la mezcla de reacción y el catalizador se encuentran en dos fases y la reacción se lleva a cabo en la interfase (Dalvand y Mahdavian, 2018). Generalmente, los catalizadores heterogéneos son sólidos y

actúan de manera diferente a los catalizadores homogéneos, pues la catálisis se lleva a cabo en la interfase sólido-líquido (Mardhiah et al., 2017).

Los catalizadores heterogéneos presentan la ventaja de una fácil recuperación, y por lo tanto son reutilizables en varios ciclos (depende de la naturaleza del catalizador), sin embargo, se ha reportado que los tiempos de reacción usando catalizadores heterogéneos son superiores (Bohlouli y Mahdavian 2019). De igual manera que los catalizadores homogéneos, los heterogéneos, se dividen en los subgrupos ácidos y alcalinos.

a) Catalizadores heterogéneos alcalinos

Dentro de esta categoría las sustancias más comunes son óxido de calcio (CaO), óxido de magnesio (MgO) y mezclas de óxido de calcio y óxido de zinc (CaO/ZnO). Los catalizadores de este tipo pueden ser obtenidos mediante el tratamiento de residuos como lo son semillas de animales, conchas y cenizas (Tan et al., 2015).

Los catalizadores heterogéneos alcalinos presentan la ventaja de poder ser reutilizados, fácil recuperación y evitan la saponificación; la desventaja que presentan es que el tiempo de reacción es superior al de un catalizador homogéneo.

b) Catalizadores heterogéneos ácidos

Los catalizadores más comunes de este grupo son zeolita, heteropoliácidos, óxidos puros y metales de transición modificados como zirconio, molibdeno y resinas de intercambio iónico (Galdiana y Muraza 2014). Este tipo de catalizadores son más amigables con el medio ambiente que los homogéneos ácidos. El catalizador heterogéneo ácido ideal debe tener un amplio número de sitios activos, acidez moderada, repelencia al agua y alta porosidad para facilitar la difusión (Avhad y Marchetti, 2015). Dentro de las ventajas de este tipo de catalizadores se encuentra la fácil recuperación, son reutilizables, evita la producción de residuos acuosos peligrosos y evita el fenómeno de corrosión (Guldhe et al, 2017), sin embargo, los tiempos de reacción, así como las temperaturas de reacción son muy elevados.

1.3.2.3 Nanocatalizadores

Desde hace algunas décadas se está estudiando el uso de partículas con diámetros menores a 100 nm para desempeñar el papel de catalizadores en reacciones químicas, se han desarrollado nanomateriales con distintas estructuras, nanotubos, nanofibras, nanocables, nanopartículas porosas y nanoarcillas (Bohlouli y Mahdavian, 2019). Dentro de sus características se encuentra la selectividad del 100%, altos niveles de actividad, larga vida y un consumo muy bajo de energía (Van Hove, 2006).

La característica más importante de los nanocatalizadores es que, debido a su reducido tamaño, la superficie de interacción es superior a un catalizador heterogéneo convencional, pero es lo suficientemente grande para ser recuperado mediante filtración y ser reutilizado varias veces, además, al tener una superficie de interacción alta las cantidades requeridas menores (Amini et al, 2013). La desventaja que presenta este tipo de catalizadores es que, debido a su porosidad y superficie de contacto, las nanopartículas pueden aglomerarse y aumentar de tamaño provocando una disminución en la superficie de contacto y por ende una disminución de su efectividad (Liu, 2007).

1.3.2.4 Biocatalizadores (enzimas)

Este tipo de catalizadores aún se encuentra en vías de investigación, sin embargo, son muy prometedores, pues presentan numerosas ventajas (Tabla 2) sobre otros tipos de catalizadores, como poseer una alta selectividad, por lo que un alto contenido de AGL no afecta el rendimiento de la reacción, porque los convierte directamente a ésteres metílicos. Además, no produce jabones, su temperatura de trabajo es baja (bajo consumo de energía), se pueden recuperar y reutilizar, son biodegradables, por lo que no generan residuos peligrosos. Dentro de sus desventajas podrían mencionarse, velocidades de reacción demasiado bajas, debido a que son enzimas (proteínas), la presencia de un alcohol puede desnaturalizarlas y su precio es elevado (Babaki, et al, 2016).

Tabla 2. Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de cada tipo de catalizador utilizado en la síntesis de biodiésel. Fuente: Bohlouli y Mahdavian, 2019.

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Homogéneo alcalino	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada actividad catalítica • Velocidad de reacción elevada • Bajo costo • Condiciones de operación moderadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensibilidad alta a AGL y agua • Presencia de saponificación • Catalizador no reciclable
Homogéneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> • No sensible a la presencia de AGL o agua • La esterificación y la transesterificación se llevan a cabo en solo paso • No se produce jabón 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción baja • Temperatura y presión de reacción alta • Proporción metanol:aceite elevada • Actividad catalítica débil • Recuperación del catalizador difícil
Heterogéneo alcalino	<ul style="list-style-type: none"> • Amigable con el ambiente • No corrosivo • Reciclable • Fácil recuperación • Altos niveles de selectividad • Mayor duración 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción baja (comparado con su contraparte homogénea) • Sensibilidad a la presencia de AGL y agua elevada • Formación de jabones • Su síntesis es compleja y costosa
Heterogéneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> • No sensible a la presencia de AGL o agua • La esterificación y la transesterificación se llevan a cabo en solo paso • Reciclable y amigable con el medio ambiente • No corrosivo para reactores y sus partes 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción baja • Temperatura y presión de reacción alta • Proporción metanol:aceite elevada • Actividad catalítica débil • Su síntesis es compleja y costosa

Tabla 2 (continuación). Cuadro comparativo de ventajas y desventajas de cada tipo de catalizador utilizado en la síntesis de biodiésel. Fuente: Bohlouli y Mahdavian, 2019.

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Nanocatalizador	<ul style="list-style-type: none"> • Superficie de interacción por unidad de masa y volumen maximizada • Tamaño y forma manipulable • Alta selectividad y eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> • Suceptibilidad a la aglomeración
Biocatalizador (enzima)	<ul style="list-style-type: none"> • La reacción de transesterificación y esterificación se llevan a cabo en un solo paso • Temperatura de reacción baja • No sensible a la presencia de AGL o agua • No contaminante • Fácil filtración • Reutilizable 	<ul style="list-style-type: none"> • Velocidad de reacción baja • Alto costo • Posibilidad de sensibilidad a alcoholes

1.4 Aprovechamiento de subproductos del proceso de obtención y transesterificación del aceite

1.4.1 Glicerol

Posteriormente a la producción de biodiésel mediante la reacción de transesterificación, surge un nuevo problema, durante la reacción se libera una mezcla de glicerol, metanol y NaOH que puede provocar problemas ambientales si no se tratan correctamente, dicho tratamiento implica un gasto. Recientemente se están realizando investigaciones para no solo tratar el glicerol para desecho seguro, sino que se están buscando aprovecharlo para producir energía.

Uno de los usos más estudiados para el glicerol es como fuente de carbono para la producción de alcohol e hidrógeno mediante la fermentación vía bacteria o levadura, pues son procesos que requieren una baja temperatura y son amigables con el ambiente, sin embargo, resulta costoso pues requiere de medios de cultivo específicos.

a) Obtención de alcohol

El etanol, debido a su popularidad para usarse como combustible, es el producto más deseado durante la fermentación.

Liu et al. en 2012 utilizaron la levadura *Pachysolen tannophilus* para producir etanol obteniendo un rendimiento alto (28.1 g/L). Oh et al., en 2011 modificaron genéticamente a la bacteria *Klebsiella pneumoniae* para lograr que metabolizara el glicerol convirtiéndolo en etanol llegando a obtener rendimientos de 21.5 g/L, Choi et al. en el mismo año aislaron la bacteria *Kluyvera cryocrescens* para producir etanol a partir de glicerol crudo obteniendo un rendimiento de 27 g/L, Meyer et al. también en 2011 al remover la fracción orgánica que no era glicerol, transformaron el glicerol crudo en etanol vía fermentación por *Enterobacter aerogenes* a temperatura ambiente, reduciendo costos de energía.

El butanol es otro biocombustible que recientemente ha estado recibiendo atención, pues presenta características similares a las del etanol, sin embargo, presenta ventajas como una densidad energética superior y una volatilidad menor.

Johnson y Rehmann obtuvieron butanol a partir de glicerol crudo usando *Clostridium pasteurianum* con un rendimiento máximo de 0.29g de butanol/g de glicerol crudo (0.36 mol/mol) (Johnson y Rehmann 2016).

b) Obtención de hidrógeno

El hidrógeno como fuente de energía ha estado recibiendo bastante atención, pues tiene una alta densidad energética y el único subproducto que genera es agua. La producción de hidrógeno mediante la fermentación del glicerol es posible mediante dos vías: fermentación oscura y foto fermentación.

La fermentación oscura se lleva a cabo en un medio de cultivo con glicerol y fuentes de nitrógeno y potasio en un ambiente anaerobio a una temperatura de 30-40°C. Zahedi et al. en 2016 encontraron que, al mezclar el glicerol con residuos orgánicos sólidos, el rendimiento de hidrógeno vía fermentación oscura de *Eubacteria* y *Archea* se duplicaba.

La foto fermentación también produce hidrógeno, a partir de glicerol residual, sin embargo, como el nombre lo indica, requiere de una fuente de luz. El microorganismo más usado para este tipo de fermentación es *Rhodospseudomonas palustris* en un medio con glicerol y adicionado de nutrientes.

Sabourin-Provost y Hallenbeck utilizaron *R. palustris* para fermentar tanto glicerol puro y glicerol crudo para la producción de hidrógeno llegando a obtener un rendimiento de 6 mol de hidrógeno/mol de glicerol (Sabourin-Provost y Hallenbeck, 2009).

c) Obtención de biogás

Se puede obtener biogás (metano e hidrógeno) a partir de la descomposición microbiana del glicerol mezclado con biomasa (usualmente estiércol y lodos de depuración) proceso conocido como digestión (He et al. 2017).

Por ejemplo, Aguilar et al. en 2017 utilizaron una mezcla de glicerol crudo con estiércol de cerdo observando un incremento en la producción de biogás y la disminución de producción de gases de amoníaco.

d) Obtención de sintegas

La gasificación se refiere a la descomposición termoquímica de materia orgánica a altas temperaturas produciendo una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrocarburos ligeros, denominada como gas de síntesis o sintegas (syngas en inglés) (He et al. 2017).

Skoulou y Zabaniotou (2013) realizaron una cogasificación de glicerol y semillas de aceituna obteniendo un incremento en la producción de sintegas y la concentración de hidrógeno del mismo, y disminuyendo al mismo tiempo la producción de alquitrán.

e) Obtención de bio-oil

La pirólisis es un método de conversión termoquímico similar a la gasificación, la diferencia entre los dos métodos radica en la temperatura usada, pues en la gasificación se utilizan temperaturas más altas, por lo que en la pirólisis se obtiene hidrógeno y bio-oil.

Manara y Zabaniotou (2013) demostraron que el glicerol crudo en combinación con el lignito puede ser una excelente fuente de hidrógeno, utilizaron una mezcla de 20% m/m de glicerol lignito obteniendo un alto rendimiento de hidrógeno (65.44 % V/V).

1.4.2 Bagazo

la semilla de la aceituna desengrasado (bagazo) aún puede ser aprovechado. El semilla de la aceituna ha sido objeto de varias investigaciones, pues es un desecho de gran importancia en la industria aceitunera

a) Obtención de carbón activado

El carbón activado es producto de la calcinación de materia orgánica a temperaturas entre 400 y 600°C con una posterior activación que ocasiona la formación de poros, lo que aumenta la capacidad de adsorción.

Plaza y Rubiera obtuvieron carbón activado a partir de semillas de aceituna y lo utilizaron para diseñar un proceso de adsorción por oscilación de temperatura que se implementó en una planta de energía supercrítica de carbón, adsorbiendo el 85% de las emisiones de CO₂ (Plaza y Rubiera 2019).

b) Tratamiento de aguas residuales

Vilardi et al. utilizaron semillas de aceituna como soporte de nanopartículas de hierro y magnetita para desarrollar un nuevo material para remover cromo, materia orgánica y fenoles totales de aguas residuales (Vilardi et al. 2019).

c) Obtención de antioxidantes

Los antioxidantes son sustancias poco estables susceptibles a la oxidación, lo que les permite oxidarse fácilmente frente a radicales libres, esta característica se puede aprovechar para retrasar la oxidación de sustancias y productos susceptibles a la oxidación, pues el antioxidante se oxidará antes que la sustancia o producto al que se desea proteger.

Falcinelli et al. utilizaron semillas de tres variedades de aceitunas (Arbequina, Moraiolo y Leccino) para extraer compuestos fenólicos para su uso como antioxidantes para suplementos alimenticios o propósitos farmacéuticos (Falcinelli et al. 2018).

d) Fuente de azúcares fermentables

Lama-Muñoz et al. Realizaron una prehidrolisis de las semillas de aceituna a 130 °C por 90 min y 2% ácido sulfúrico, para posteriormente realizar una extracción obteniendo un rendimiento de 27g de azúcares fermentables/100g de materia seca (Lama-Muñoz et al. 2014).

1.5 Parámetros de calidad del biodiésel

El biodiésel es una alternativa prometedora a los combustibles fósiles debido a factores como una eficiencia de combustión superior, alto número de cetano, menor emisión de monóxido de carbono (CO) y su fácil biodegradación, sin embargo, su uso también presenta desventajas como una emisión superior de óxidos de nitrógeno (NO_x), problemas de arranque en ambientes fríos, menor calor de combustión, mayor corrosión en alambres de cobre y problemas durante el bombeo del combustible debido a la viscosidad.

La selección del aceite que se usará como materia prima para la elaboración de biodiésel se basa principalmente en sus características fisicoquímicas que están directamente relacionadas con el perfil de ácidos grasos, que a su vez está definido por la fuente de la que el aceite deriva (Wan et al, 2015), por ello cada vez que se utiliza una nueva fuente se debe caracterizar y comparar con valores estandarizados establecidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM), Estándares Europeos (EN) o Indian Standard (IS). Algunas de las características físicas y químicas que evalúan son viscosidad cinemática (mm²/s), estabilidad oxidativa, porcentaje de glicerina, número de cetano, contenido de sulfuro, punto de fluidez, IA (mg KOH/g), punto de ebullición (°C), punto de ignición (°C), densidad (kg/m³), calor de combustión (MJ/kg).

1.5.1 Índice de acidez (IA)

El conjunto de AGL presentes en la muestra de combustible se define como índice de acidez (IA). Las unidades del IA son dadas en mg de KOH necesario para neutralizar 1g de muestra. Un alto IA provoca problemas de corrosión en los canales de distribución del motor (Atabani et al., 2012).

1.5.2 Punto de ebullición

El punto de ebullición (PE), una definición simple de este parámetro es la temperatura en que la presión de vapor de la muestra se iguala a la presión del ambiente que lo rodea. Este parámetro puede considerarse como la medida de la volatilidad total del biodiésel, cuando una muestra presenta un bajo PE significa que tiene una volatilidad alta y viceversa (Bohlouli y Mahdavian 2019). El punto de

ebullición está estrechamente relacionado con el tipo de enlaces presentes entre moléculas. Éste dato puede determinarse por medio de una cromatografía de gases.

1.5.3 Calor de combustión

El calor de combustión de una muestra indica la cantidad de energía que libera cuando es quemada. Para motores de combustión interna un calor de combustión mayor es mejor. El calor de combustión es directamente proporcional a la longitud de las cadenas de carbono de los ácidos grasos, pues a medida que éstas aumentan la fracción de oxígeno presente en la molécula disminuye (Demirbas 2008). Otro factor que influye en esta propiedad es el nivel de saturación de la molécula, los ésteres insaturados presentan un menor valor de calor de combustión por masa (MJ/kg) comparados con los ésteres saturados, pero presentan un mayor calor de combustión por unidad de volumen (MJ/L), esto debido a que el nivel de insaturación afecta directamente a la densidad del biodiésel (Refaat, 2009). De acuerdo con la EN 14213, el calor mínimo de combustión que debe presentar un biodiésel es de 35 MJ/kg (para propósitos de calentamiento) (Atabani et al., 2013).

1.5.4 Número de cetano

El lapso transcurrido desde que el combustible es descargado a la cámara de combustión hasta el inicio de la ignición es conocido como retardo de ignición. El número de cetano (NC) está directamente relacionado con esta propiedad; un alto valor de NC es indicativo de la capacidad del combustible de sufrir una auto ignición inmediatamente después de ser depositado a la cámara de combustión (Atabani et al. 2012).

Un valor bajo de NC provoca altas emisiones en el escape del motor, mayor deposición debido a la combustión incompleta del combustible (Atabani et al. 2013).

En el biodiésel, el NC está directamente relacionado con el nivel de saturación y la longitud de las cadenas de los ácidos grasos; un biodiésel con un NC alto presentará una eficiencia de combustión superior (Sakthivel et al. 2018).

1.5.5 Punto de turbidez

Se define como la temperatura en la que se presentan cristales de cera en el combustible confiriéndole una apariencia turbia (Sakthivel et al. 2018). Este dato es inversamente proporcional al grado de saturación del biodiésel.

1.5.6 Densidad

Esta característica es de gran importancia debido a que se usa para encontrar la cantidad aproximada de combustible que es depositado en la cámara de combustión por el sistema de inyección para obtener una ignición óptima, si no se conoce éste parámetro, se podría depositar cantidades excesivas o insuficientes de combustible para proporcionar la energía requerida, pues la cantidad inyectada es medida por volumen (Sakthivel et al. 2018).

1.5.7 Índice de yodo (IY)

Es un indicador de la cantidad de yodo absorbido por los dobles enlaces C-C de las moléculas de EMAG en 100g de muestra. Es utilizado para conocer el grado de instauración y la tendencia a la oxidación del combustible cuando entra en contacto con el aire.

El grado de instauración de los EMAG es un dato de gran importancia, pues este parámetro define características importantes a la hora de elaborar biodiesel como, Calor de combustión, PE, NC, Densidad, Punto de turbidez, Viscosidad, Estabilidad oxidativa e Índice de peróxido. De acuerdo con la EN14111, el valor máximo aceptado para IY en biodiésel es 120 (Atabani 2013).

1.5.8 Punto de ignición

Es la mínima temperatura a la que los vapores del combustible se incendian cuando entran en contacto con una fuente de fuego. El biodiésel tiene un PI superior a los 150 °C, mientras que el diésel petroquímico tiene un PI aproximado a 55-65°C (Bhuiya et al. 2016). Debido a esta característica, la seguridad durante el transporte y almacenamiento del biodiésel es superior a la del diésel petroquímico.

La importancia de la determinación de este parámetro, a parte de la seguridad de transporte y almacenamiento, es asegurarse de que se realizó una adecuada

purificación y remoción de compuestos extremadamente volátiles, principalmente residuos de metanol (Singh et al. 2019).

1.5.9 Viscosidad cinemática

La viscosidad de un combustible es de suma importancia, pues juega un papel importante en su inyección y aspersion a la cámara de combustión (Bhuiya et al. 2016). El biodiésel presenta una estructura química y una masa molecular superior a la del diesel, por lo que su viscosidad también lo es (Atabani et al. 2012).

Un alto valor de viscosidad promueve una inadecuada atomización del combustible, causando deposición de partículas y una notable disminución en la eficiencia térmica. Por otro lado, un valor de viscosidad inferior produce un tamaño más pequeño de partícula durante la atomización del combustible lo que facilita el paso del combustible a la cámara de combustión. Ésta es la principal razón por la que los aceites son convertidos a ésteres metílicos (Singh et al. 2019).

La alta viscosidad del biodiésel provoca que, durante el arranque en frío de los motores, la distribución del combustible sea completamente desigual y en consecuencia, surgen problemas de rendimiento y las emisiones del motor aumentan. La viscosidad del EMAG se eleva conforme aumenta el número de átomos de carbono presentes en la molécula del ácido graso (Knothe y Steidley 2007). Se ha demostrado que, al cambiar de alcohol de metanol a etanol o propanol durante la transesterificación, la viscosidad del EMAG aumenta ligeramente (Wu et al. 1998).

1.5.10 Estabilidad oxidativa

El parámetro que indica la susceptibilidad del biodiésel a ser oxidado por el aire es conocido como estabilidad oxidativa.

La estabilidad del biodiésel depende de la composición de los EMAG, las circunstancias de almacenamiento y de los aditivos presentes en él; un EMAG insaturado presentará una mayor susceptibilidad a la auto oxidación, provocando una menor estabilidad (Rial et al. 2019).

La estructura molecular del EMAG influye en la estabilidad oxidativa, pues un arreglo *cis* de los dobles enlaces C-C es más susceptible a la oxidación que un arreglo *trans* (Rial et al. 2019).

1.5.11 Índice de Peróxido

La determinación del estado de oxidación inicial del biodiésel es denominado índice de peróxido. Se expresa como miliequivalentes de oxígeno activo presentes en 1 kg de muestra. Los restos oxidativos presentes en el biodiésel son principalmente hidroperóxidos, debido a que es el producto de la reacción de un metil éster con el oxígeno presente en el aire (Singh et al. 2019).

1.5.12 Punto de fluidez

Es la mínima temperatura a la que un combustible líquido pierde sus propiedades de flujo. Un combustible líquido es funcional únicamente a temperaturas superiores a su punto de fluidez, por ello lo deseable en un biodiésel es encontrar valores bajos para este parámetro.

Debido a su naturaleza, el diésel petroquímico generalmente presenta valores más bajos de punto de fluidez que el biodiésel (Sakthivel et al. 2018).

Las especificaciones para biodiésel de acuerdo con la EN, ASTM e IS, se encuentran en el apartado de documentos anexos (Anexo A).

1.6 Economía del biodiésel en México

El biodiésel presenta ciertas ventajas económicas frente al diésel convencional.

- ✓ Prolonga la vida del motor y reduce la necesidad de mantenimiento (el biodiésel presenta una mejor calidad de lubricación que el diésel petroquímico).
- ✓ Su manejo es más seguro, pues es no tóxico, es más fácil de biodegradar y presenta un punto de ignición superior.
- ✓ Reduce la mayoría de las emisiones de gases de efecto invernadero, humo visible y olores.

Por estas razones el biodiésel está ganando terreno en Estados Unidos y Europa, sin embargo, el costo de elaboración del biodiésel es muy elevado. Entre las desventajas que presenta el biodiésel frente al diesel convencional se encuentran:

- ✓ Presenta una viscosidad alta.
- ✓ Menor contenido energético.
- ✓ Alto punto de turbidez.
- ✓ Producción de óxidos de nitrógeno superiores (NO_x).
- ✓ Menor compatibilidad con la tecnología utilizada en motores actuales.
- ✓ Costo de producción superior.

El factor de mayor influencia en el costo de elaboración del biodiésel es la materia prima, representando hasta un 80% de su costo total (Demirbas, 2009).

La ECOFYS realizó un cálculo para obtener una aproximación al costo de elaboración de biodiésel donde se concluyó que la principal materia prima disponible para producir biodiésel en México (2016) son los aceites de cocina usados, sin embargo, su recolección, procesamiento y comercialización son incipientes, la capacidad instalada de producción es menor a 2 mil m³/año (operación en gran medida informal). El potencial de expansión para el sector es amplio, desde 120 mil hasta 360 mil m³/año en las ciudades de más de 100 mil habitantes, si se alcanzara una tasa de recuperación del 10% al 30% del consumo aparente. Los costos estimados para el biodiésel producido con aceites usados van de 11.12 a 13.70

\$MXN/L (Riegelhaupt et al. 2016); para tener un dato para contrastar, el precio al público del biodiésel en 2016 era de 14.63 \$MXN/L.

Sin embargo, el costo de elaboración de biodiésel manejado por la ECOFYS es únicamente el costo de elaboración, aún falta considerar los precios de transporte, almacenamiento y distribución, lo que aumentaría en gran medida el precio al público.

1.7 Aceituna

La aceituna es una drupa carnosa de una sola semilla, es el fruto del olivo (*Olea europaea*) que es una especie típicamente mediterránea. El olivo es un árbol que se caracteriza por su tenacidad creciendo en suelos fértiles o en zonas complicadas como laderas, montañas, terrenos rocosos. Fue traído a América por los españoles a las Antillas, después a México, Perú, Argentina y California.

A México fue introducido en 1524 por los misioneros franciscanos y jesuitas; Francisco Eusebio Kino, conocido como padre Kino, fue quien estableció las primeras plantaciones en Sonora en el siglo XVII. En toda la sierra de Sonora se encuentran árboles de olivo; la mayoría son de la variedad Misión, que probablemente es la que sembraron los misioneros, sin embargo, desde 1920 todas las plantaciones se han establecido con la variedad Manzanilla.

Actualmente los olivos que se encuentran en México tienen una edad entre 10 y 400 años, pero la mayor parte se encuentran entre 30 y 50 años.

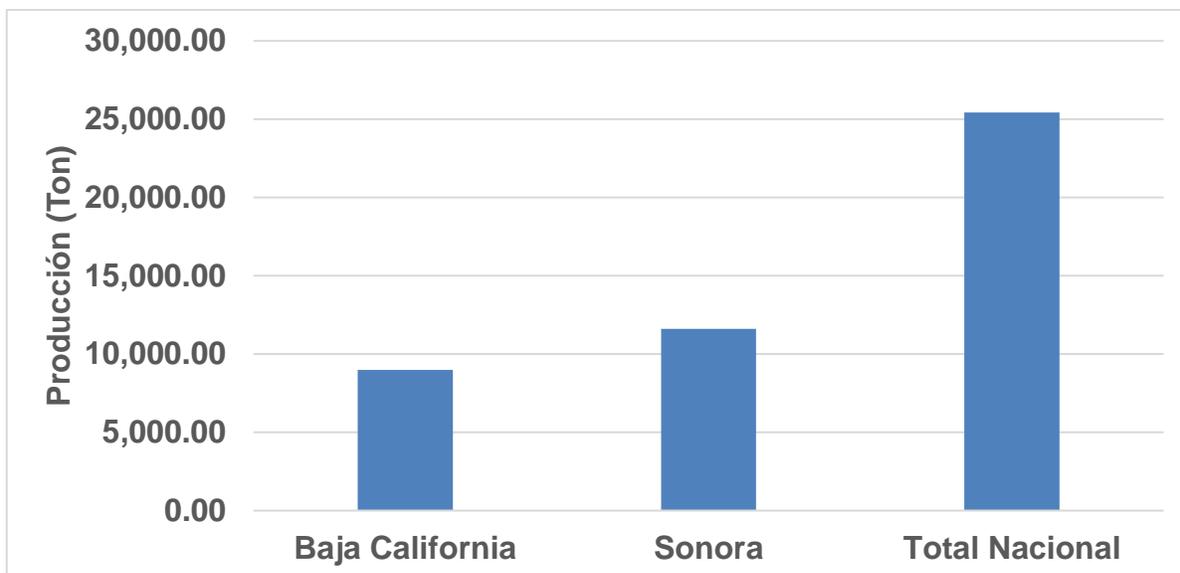
1.7.1 Producción Nacional

La franja de producción de aceituna se ubica entre los 30° y 45° de latitud en ambos hemisferios. En el hemisferio septentrional, comprende el norte de África y el sur de Europa, lo que corresponde a la cuenca del Mar Mediterráneo, y en América el sur de Estados Unidos y norte de México (Figura 6) (SAGARPA 2001).



Figura 6. Ubicación de los dos principales productores de aceituna en México

En México la zona que cuenta con un ecosistema similar al mediterráneo, debido a su latitud, es la región del norte, donde se concentra la mayoría de la producción nacional de aceituna. Sonora es el principal productor de aceituna en México con 5,914.00 toneladas de aceituna seguido de Ensenada, Baja California con 4,032.63 toneladas de un total de 10,029.63 toneladas durante 2004 (Gráfica 6).



Gráfica 6. Producción nacional de aceituna por estado durante el año 2019. Fuente: SIAP SAGARPA.

1.7.1.1 Santiago Tulyehualco

A pesar de que no produce suficiente aceituna para aparecer en las gráficas estadísticas de la SAGARPA, Santiago Tulyehualco, un poblado ubicado en Xochimilco, Ciudad de México, es un lugar donde se pueden encontrar árboles de olivo que abastecen de aceitunas al poblado y sus alrededores.

Anualmente, en la plaza Quirino Mendoza y Cortés, se celebra la feria de la alegría y el olivo donde se venden productos (mayoritariamente artesanales) elaborados con amaranto y aceituna. La borra, un producto que ahí se vende, es la aceituna negra cocida y molida, su elaboración consiste en el cocido de la aceituna, el deshuese y su molienda para ser consumido como botana con totopos o en sopes.

1.7.2 Composición

El fruto del olivo es una drupa que está formada esencialmente por tres partes: epicarpio, mesocarpio y semilla que se divide a su vez en dos partes: endocarpio y semilla o almendra (Figura 7).

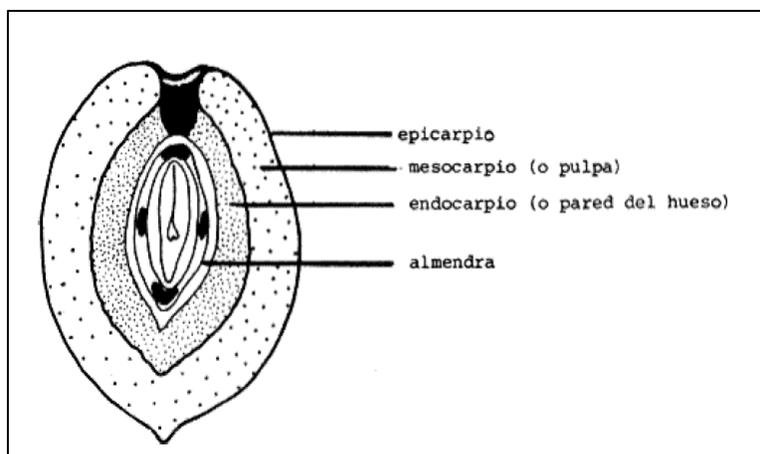


Figura 7. Corte transversal de una aceituna. Fuente: Maymone et al. 1961.

El mayor componente de la aceituna, como la mayoría de los frutos, es el agua, sin embargo, esta drupa presenta una característica interesante, pues su contenido lipídico es muy elevado llegando a representar el 20% de la fracción comestible de la aceituna, siendo el segundo componente más abundante sólo después del agua (Tabla 3).

Tabla 3. Composición química de la aceituna por cada 100g de porción comestible (base húmeda). (Moreiras et al. 2013).

COMPONENTE	CANTIDAD POR CADA 100 g DE PORCIÓN COMESTIBLE
Energía (kcal)	196
Proteínas (g)	0.8
Lípidos totales (g)	20
AG saturados (g)	2.81
AG monoinsaturados (g)	14
AG poliinsaturados (g)	2.23
ω -3 (g)	0.134
Carbohidratos (g)	1
Fibra (g)	4.4
Agua (g)	73.8

La fracción no comestible de la aceituna está constituida por el semilla del fruto, la composición de los semillas de aceituna presenta una proporción muy diferente, pues la mayor parte del semilla está constituida por el endocarpio cuya composición es principalmente fibra, mientras que el contenido de agua queda relegado a la segunda posición (Tabla 4) (Heredia-Moreno et al, 1987).

Tabla 4. Composición química proximal del semilla de cuatro variedades de aceituna. Adaptado de Heredia-Moreno, et al. 1987.

COMPONENTE	CONTENIDO (%)
Humedad	8.2 a 11.6
Grasa	2.2 a 5.5
Proteína	2.2 a 3.2
Azúcares libres	0.2 a 0.4
Fibra	67.2 a 77.2

Como la mayoría de los frutos, la aceituna presenta una alta concentración de nutrientes en la almendra, pues es el embrión el que posteriormente se convertirá en un árbol, sin embargo, la concentración de estos nutrientes se ve opacado por la composición del endocarpio, que al ser la estructura que se encarga de dar protección a la almendra, debe presentar una resistencia superior por lo que está constituida principalmente de fibra, además de que la proporción de ésta fracción respecto al semilla llega a representar casi el 90% (m/m).

Por separado, el contenido lipídico de cada una de las fracciones de la aceituna (mesocarpio, endocarpio y almendra) evidencia la influencia de la proporción masa/masa de las fracciones. La pupa sigue siendo la fracción con el contenido lipídico más alto, seguido por la almendra y por último el endocarpio (Tabla 5).

Tabla 5. Contenido lipídico del mesocarpio, endocarpio y almendra de la aceituna. Fuente: Moussaoui et al. 2008.

SECCIÓN DE LA ACEITUNA	% DE ACEITE EXTRAÍDO
Pulpa	86.66
Endocarpio	5.94
Almendra	42.49

1.7.2.1 Perfil de ácidos grasos

Los ácidos grasos de manera individual presentan características fisicoquímicas distintas entre sí, por lo que las características de las grasas y aceites, al ser una mezcla de ácidos grasos, dependerán de la proporción que presenten de éstos.

En general, los ácidos grasos se pueden clasificar en dos categorías: ácidos grasos saturados (AGS) y ácidos grasos insaturados (AGI), estos a su vez se dividen en ácidos grasos monoinsaturados (AGMI) y ácidos grasos poliinsaturados (AGPI); características como el punto de fusión y la estabilidad oxidativa disminuyen al aumentar la insaturación, por ello es importante conocer las proporciones de estos dos tipos de ácidos grasos.

El perfil de ácidos grasos de un aceite es una característica de vital importancia, pues indica de manera indirecta características como su punto de fusión, ebullición, estabilidad oxidativa, etc., el perfil de ácidos grasos de la semilla de aceituna se muestra a continuación (Tabla 6).

Tabla 6. Perfil de ácidos grasos de las semillas de aceituna madura. Fuente: (Alves et al., 2018)

Ácido graso	Proporción del ácido graso (%)
Palmítico C _{16:0}	16.04 ± 0.64
Palmitoleico C _{16:1}	0.13 ± 0.01
Esteárico C _{18:0}	6.81 ± 1.04
Oleico C _{18:1}	59.07 ± 1.68
Linoleico C _{18:2}	17.15 ± 0.42
Linolenico C _{18:3}	0.10 ± 0.05
Araquidónico C _{20:0}	0.33 ± 0.11
Gadoleico C _{20:1}	0.14 ± 0.08
Behénico C _{22:0}	0.11 ± 0.05

1.7.3 Industria de la aceituna

La aceituna procesada generalmente se vende en dos presentaciones: aceite de oliva y aceituna de mesa (entera, deshuesada o rellena). El proceso de elaboración de los productos está descrito por Alami en 2010 y se menciona a continuación.

Lavado y pesado: Una vez llegada la aceituna a la planta y después de eliminar las hojas mediante ventiladores, se llevan a un tambor rotatorio en el que circula agua y en el que se separan los materiales más pesados y sustancias extrañas, a continuación, se pesan las aceitunas para saber la cantidad limpia aportada por el agricultor.

1.7.3.1 Proceso de obtención de aceite de oliva (aceituna)

Molienda: Limpias las aceitunas, se muelen con ayuda de un molino metálico.

Batido: Para eliminar las emulsiones agua-aceite formadas durante la molienda, se realiza un batido para aumentar el tamaño de las gotas de aceite durante un tiempo que no supera una hora. Para optimizar el proceso, durante el batido se adiciona agua para aumentar el volumen de la fase acuosa.

Centrifugación de la pasta: en este proceso, la separación de la fase sólida y la fase líquida se realiza por medio de la aplicación de fuerzas centrifugas que aprovechan las diferencias de densidades de las fases. Posteriormente se hace una segunda centrifugación para separar la fase oleosa de la acuosa recuperando el aceite y eliminando la fase acuosa.

Filtración y envase: antes de envasarse, el aceite puede, o no someterse a una filtración, si el envasado se hace en volúmenes de menos de 5 L y el aceite será consumido en poco tiempo, puede no filtrarse, de lo contrario la filtración se hace utilizando filtros de una pasta de celulosa y tierra de diatomeas para eliminar la humedad restante y las impurezas dando brillo al aceite de oliva virgen.

Proceso de obtención de la aceituna de mesa

Cocido: Se tratan con una solución diluida de hidróxido de sodio para eliminar el amargor.

Lavado: se realiza un lavado con agua corriente para eliminar los excesos de hidróxido de sodio.

Adición de salmuera: Finalmente se colocan en una salmuera donde sufren la típica fermentación láctica.

Selección: Los frutos ya fermentados, se seleccionan para ser envasados como enteros, deshuesados o rellenos.

1.7.3.2 Residuos industriales

Alpechín: Se trata de un residuo líquido oscuro con un olor desagradable. Se genera a partir de la mezcla del agua utilizada para lavar las aceitunas y el agua misma de las aceitunas. La materia orgánica tiene un alto contenido de azúcares (entre 30-60 %), sustancias nitrogenadas (entre 10-24%) (Nieto y Hodaifa, 2007)

Orujo: Es el residuo sólido generado durante la etapa de centrifugación de las aceitunas conteniendo pulpa y semilla de aceituna, presenta una humedad de 50%.

Semilla de aceituna: El orujo se somete a un proceso de separación donde se separa el semilla de la pulpa, la pulpa se somete a una segunda extracción para obtener aceite denominado de repaso (Alami, 2010).

1.8 Ciclopéptidos

Se define como ciclopéptido de planta como un compuesto cíclico formado de enlaces peptídicos de 2-37 aminoácidos protéicos o no proteicos descubiertos en plantas superiores, principalmente L-aminoácidos. Algunos ciclopéptido presentan actividad antibacterial, antifúngica, antiplasmodial, antimicobacterial, sedante e inmunoestimulante (Tan y Zhou 2006).

1.8.1 Características fisicoquímicas

Los ciclopéptidos presentan puntos de fusión superiores a los 200°C y la mayoría son levo rotatorios; son bases débiles escasamente solubles en agua, pero fácilmente solubles en alcoholes, diclorometano y otros disolventes orgánicos (Manske y Holmes 2014).

1.8.2 Métodos de detección

La ninhidrina es un reactivo común para detectar aminoácidos y péptidos lineales. Cuando un aminoácido reacciona con un exceso de ninhidrina se forma amoniaco, aldehído, CO₂ e hidrindantina, el amoniaco liberado reacciona entonces con la ninhidrina y la hidrindantina formando un producto que va del rosa al violeta (Tan y Zhou 2006).

Para el caso de los ciclopéptidos, al no tener alfa aminoácidos no presentarán reacción con la ninhidrina, sin embargo, se sabe los grupos amino de los ciclopéptidos, en presencia de cloro, forman cloro-aminas que al reaccionar con o-tolidina, generan un complejo de coloración azul-violeta, indicando así la presencia de ciclopéptidos (Greig y Leaback, 1960).

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

En este estudio se utilizaron las semillas de aceituna, provenientes del municipio de Caborca en Sonora, para la extracción de aceite para posteriormente caracterizar y transformar a biodiésel de éste último.

Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas del biodiésel obtenido para su posible uso en motores de combustión interna, el procedimiento a seguido se muestra en el **Diagrama 1.**

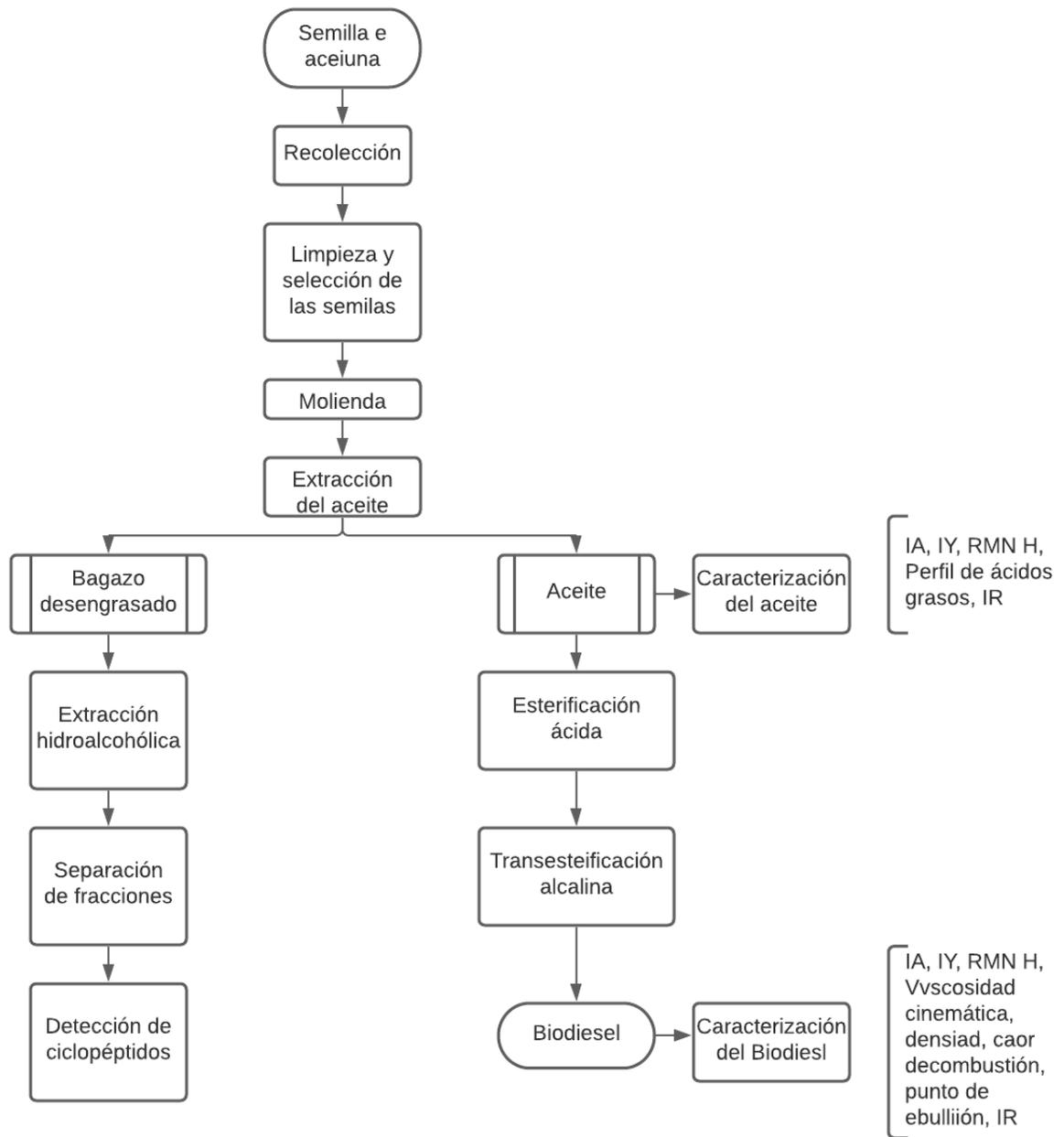


Diagrama 1. Diagrama de flujo de la metodología para la elaboración de biodiésel.

2.1 Recolección y pretratamiento de los semillas de aceituna

2.1.1 Recolección del semilla de aceituna

Se acudió el día 12 de febrero de 2019 a la 48ª Feria de la alegría y el olivo celebrada en la plaza Quirino Mendoza en Santiago Tulyehualco, Xochimilco.

Uno de los locales de productos de aceituna pertenecía a la señora Rosa Mendoza Saldaña (Figura 8), quien donó aproximadamente 5 kg de semillas de aceituna provenientes del municipio de Caborca en Sonora. Los semillas fueron residuo de la elaboración de borra (pulpa de aceituna negra molida).



Figura 8. Local de la señora Rosa Mendoza Saldaña en plaza Quirino Mendoza, Santiago Tulyehualco en Xochimilco, CDMX.

2.1.2 Selección y limpieza de la semilla de aceituna

Las semillas de aceituna se lavaron con agua corriente para eliminar la mayor parte de borra restante, así como materia extraña como semillas de girasol, ramas y piedras (Figura 9).



Figura 9. Muestra de semillas de aceituna durante el lavado.

2.1.3 Secado

Las semillas de aceituna limpias se extendieron en charolas cubiertas con papel de estraza (Figura 10). Se dejaron secar a temperatura ambiente en una campana de extracción durante 5 días.



Figura 10. Semillas de aceituna secas.

2.1.4 Molienda

Se utilizó un molino manual de granos marca Estrella (Figura 11) para moler 1.5 kg de semillas de aceituna secas. Se realizó una molienda doble para tener un tamaño de partícula menor.



Figura 11. Izquierda: molino manual de granos marca Estrella; derecha: semilla de aceituna molida

6.1.5 Determinación de humedad

Una vez molidas las semillas de aceituna, se determinó la humedad, utilizando una termobalanza marca Ohaus modelo MB45 a una temperatura de 80°C durante 5 min.

2.2 Caracterización de la aceituna

a) Dimensiones de las aceitunas, semillas y almendras

A partir de un lote de aceitunas enteras, con ayuda de un Vernier se hicieron mediciones de longitud y grosor de 30 aceitunas, posteriormente se retiró la semilla y la almendra y se realizaron mediciones de longitud y grosor¹ de ambas fracciones (Figura 12).

¹ Para el caso de la almendra se incluyó una tercera medición denominada ancho, pues presentaba una forma aplanada, mientras que la semilla y la aceituna completa presentaban una circunferencia de diámetro constante.



Figura 12. Fracciones de la aceituna Izquierda: Aceituna entera, Centro: Semilla de la aceituna, Derecha; Almendra de la aceituna

b) Masa de las aceitunas, semillas y almendras

Posteriormente se determinó la masa de las fracciones de la aceituna (aceituna completa, semilla y almendra) para conocer el porcentaje que representan de la aceituna completa.

2.3 Extracción de aceite

2.3.1 Método de Soxhlet

Para determinar el contenido de aceite de las semillas de aceituna, de acuerdo con la NMX-F-089-S-1978, se utilizó el método de Soxhlet. Se hicieron 3 sobres de papel filtro donde se colocaron 30g de semillas de aceituna molidos. Los sobres se colocaron dentro de los cartuchos del Soxhlet (Figura 13) donde se realizó la extracción con hexano por 18h². Posteriormente se concentró el aceite en un evaporador rotatorio y se dejó secar a temperatura ambiente. (Hoseini 2018), todo el procedimiento anterior se realizó en una campana de extracción utilizando como fuente de calor una parrilla eléctrica. Posteriormente se concentró el aceite en un evaporador rotatorio y se dejó secar a temperatura ambiente.

² El tiempo empleado para la extracción no fue continuo, el aparato se apagó durante la noche por seguridad, pues durante éste periodo no podía ser vigilado.



Figura 13. Equipo para determinación de contenido lipídico Soxhlet.

2.3.2 Método de maceración

Para extraer el aceite para la reacción de transesterificación, se colocaron 2207.6g de semillas molidas en un recipiente de 10 L, se agregaron 4 L de hexano y se colocó una tapa de papel aluminio. Se agitó intermitente; cada tercer día se recuperó la fase líquida y se evaporó el hexano con ayuda de un evaporador rotatorio (Figura 14) y se adicionaron 4 L del hexano recuperado a la fase sólida, el procedimiento se realizó tres veces.



Figura 14. Evaporador rotatorio Büchi B480.

2.4 Obtención del biodiésel

2.4.1 Esterificación ácida

Se utilizó una mezcla Metanol:Aceite con una relación 8:1 y la reacción se catalizó por H_2SO_4 1% v/v, se calentó a 60°C con agitación constante 300 rpm/1 h (Lama et al, 2014).

Transcurrido el tiempo, se dejó enfriar y la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación y se eliminó la fase acuosa; la fase oleosa se lavó con agua destilada a 90°C hasta pH constante (Figura 15), posteriormente se secó con sulfato de sodio anhidro y se almacenó.



Figura 15. Izquierda: Reacción de esterificación ácida; Derecha: Embudo de separación, fase superior polar (metanol/ H_2SO_4), fase inferior apolar (aceite y EMAG)

2.4.2 Reacción de transesterificación alcalina

En un matraz bola de dos bocas se colocaron 39.52g de aceite y se precalentó a 60°C (Figura 16), utilizando una proporción de 6:1 metanol:aceite y 1% de hidróxido de sodio, se colocó el metanol y el hidróxido de sodio en un vaso de precipitados, y se sometió a agitación hasta la disolución completa del hidróxido de sodio.



Figura 16. Reacción de transesterificación en medio básico.

La disolución se adicionó al matraz con el aceite y se sometió a agitación con calentamiento durante 80 min, monitoreando el progreso de la reacción en intervalos de 20 min con ayuda de una cromatografía en capa fina, utilizando como referencia aceite y como eluyente una mezcla de Acetato de etilo:Hexano:Ácido acético 9:1:0.1.

Transcurrido el tiempo, la mezcla se colocó en un embudo de separación y se dejó reposar durante 24h, posteriormente se desechó la fase polar (glicerina/metanol/hidróxido de sodio) y se recuperó la fase no polar (biodiésel).

Se realizaron lavados con agua destilada a 90°C hasta que se mantuvo el pH. El biodiésel se secó con sulfato de sodio anhidro y se almacenó (Lama-Muñoz et al, 2014).

2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ACEITE Y BIODIÉSEL

2.5.1 Determinación de acidez

Se midió una masa de 0.1 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, al que se le agregaron 20 mL de etanol previamente neutralizado con KOH, entonces se procedió a realizar una titulación (Figura 17) con KOH 0.00092 N como titulante y fenolftaleína como indicador (NMX-F-101-SCFI-2012).

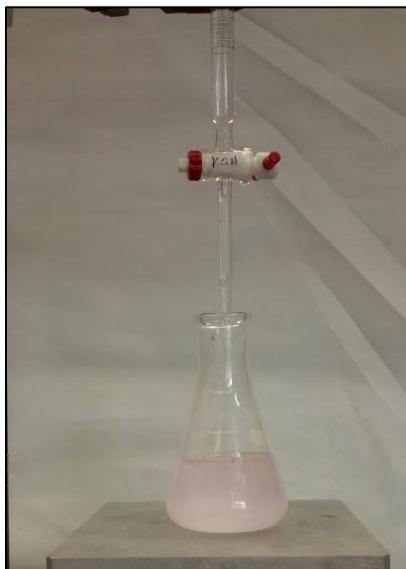


Figura 17. Titulación de aceite de semilla de aceituna con hidróxido de potasio 0.00092N

El volumen utilizado se registró y se determinó el porcentaje de acidez (base ácido oleico) utilizando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Acidez} = \frac{V \times N \times meq}{pm}$$

Donde: V=Volumen gastado de KOH en mL, N=Normalidad de la disolución de KOH, meq=miliequivalente químico del aceite de referencia 28.2 para el ácido oleico³ y pm=masa de la muestra en gramos.

³ El ácido oleico representa el 59.07% de los ácidos presentes en el aceite de semilla de aceituna (Alves et al., 2018)

El IA se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$I.A. = \frac{V \times N \times 56mg \text{ KOH}}{pm}$$

Donde: V=volumen de KOH gastado, N=Normalidad del KOH, pm= masa de la muestra en gramos.

El IA se reporta como miligramos de KOH necesarios para neutralizar 1 gramo de aceite.

2.5.2 Determinación del índice de yodo (IY)

Se midió una masa de 0.1 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, al que se le agregaron 10 mL de diclorometano para disolver la muestra y 10 mL del reactivo de Wijs; se dejó reposar por 30 min en la oscuridad.

Transcurrido el tiempo se agregaron 10 mL de yoduro de potasio al 10%, 50 mL de agua destilada hervida y fría y se procedió a titular con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1M hasta un color amarillo paja, en ese momento se agregó 1 mL de almidón al 1% y se continuó la titulación hasta la desaparición del color azul; paralelamente se trata un blanco con los mismos reactivos exceptuando la muestra (NMX-F-152-SCFI-2011).

El volumen utilizado se registró y se calculó el IY con la siguiente fórmula:

$$IY = \frac{(B - S) \times M \times 12.69}{pm}$$

Donde: B=Volumen gastado de tiosulfato para el blanco en mL, S=Volumen gastado de tiosulfato para la muestra en mL, M=Molaridad de la disolución de tiosulfato, pm=masa de la muestra en gramos.

2.5.3 Densidad y viscosidad cinemática

Se determinó la densidad [g/cm³] y viscosidad cinemática [mm²/s] del aceite en un viscosímetro Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000 (Figura 18), en el que se introdujeron 4 mL de muestra y se realizaron las lecturas a 20°C, aumentando la temperatura gradualmente en intervalos de 10°C hasta llegar a 90°C.

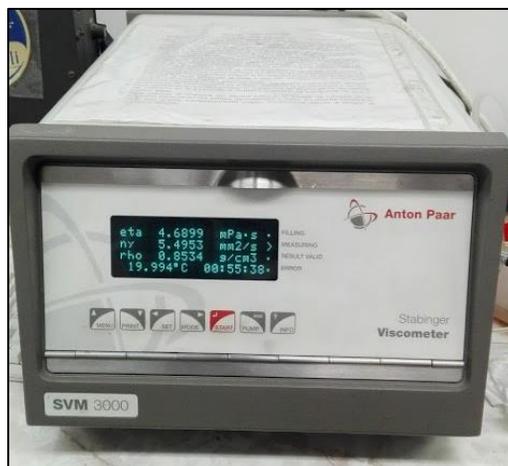


Figura 18. Viscosímetro Anton Paar SVM 3000

2.5.4 Calor de combustión

Se determinó la entalpía de combustión mediante el uso de un equipo Parr 6400 que es un calorímetro automático isoperibólico (Figura 19).

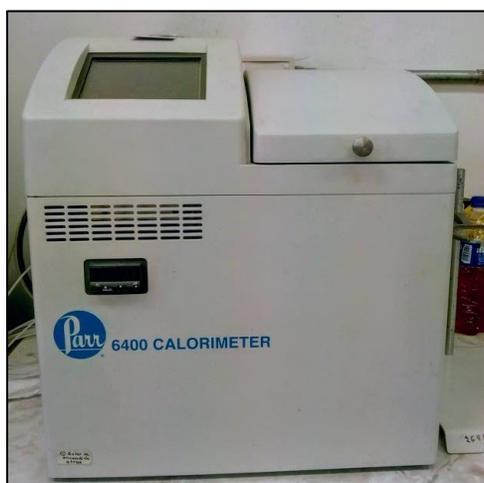


Figura 19. Calorímetro isoperibólico Parr 6400

Las determinaciones de viscosidad cinemática, densidad y calor de combustión también se aplicaron al aceite para comparar el cambio obtenido en las características después de la transesterificación.

2.5.5 Resonancia magnética nuclear ^1H

Para el análisis de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, se pesaron 0.050g de muestra, dicho procedimiento se realizó con el apoyo del Instituto de Química de

la Facultad de Química de la UNAM utilizando CDCl_3 como disolvente y una frecuencia de 90 MHz.

2.5.6 Espectro de infrarrojo

Con el propósito de confirmar la sustitución de la glicerina de la molécula de triglicérido, se realizó además un análisis por IR del aceite y del biodiésel. Se pesaron 0.500g de muestra y se utilizó un equipo Cary 630 FTIR (Figura 20) para el análisis.



Figura 20. Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR Cary 630

El procedimiento se realizó con apoyo del departamento de productos naturales de la Universidad Nacional Autónoma de Chapingo.

2.5.7 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos

Se pesaron 0.050g de biodiésel, esta determinación se realizó en el Instituto de Química de la Facultad de Química de la UNAM utilizando un equipo Agilent 6890 con una columna AT-FAME 30m x 0.25mm x 0.25 μm bajo las condiciones descritas a continuación:

- Temperatura inyector: 250°C
- Temperatura FID: 250°C
- Horno: 180°C [115 min] 10°/min hasta 230°C [3 min]

- Flujo: 1.8 mL/min H₂ Split 50
- Tiempo de adquisición: 23.00 min

2.6 Determinación de la presencia de ciclopeptidos en el bagazo desengrasado

Con el objetivo de aprovechar el bagazo residual de la extracción de aceite, se realizó una prueba para evidenciar la presencia o ausencia de ciclopeptidos para su posible extracción y aprovechamiento.

2.6.1 Síntesis de 2,5-piperazindiona

La 2,5-piperazindiona o dicetopiperazina, es un ciclopeptido producto de la dimerización del aminoácido glicina (Figura 21). Se sintetizó para utilizarse como referencia para evidenciar la presencia o ausencia de ciclopeptidos.

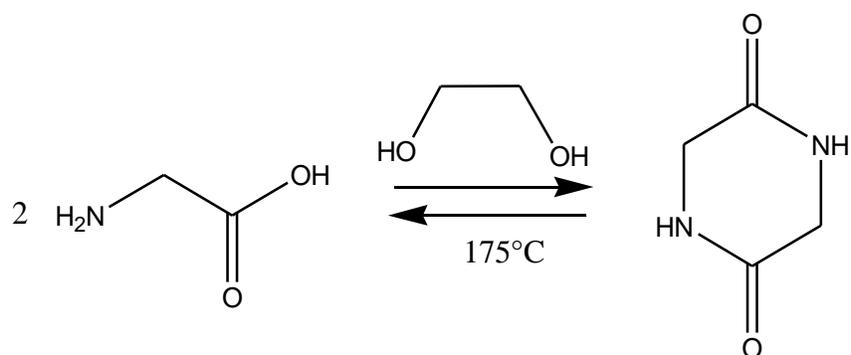


Figura 21. Reacción de dimerización de la glicina para la síntesis de la 2,5-piperazindiona

Se midieron 50 mL de etilenglicol y se colocaron en un matraz bola de fondo plano de 100 mL, se pesaron 10.0218 g de glicina y se adicionaron al matraz. La mezcla de reacción se sometió a agitación constante durante 1h a 175°C con un refrigerante⁴ para evitar la evaporación del etilenglicol (Figura 22).

⁴ El procedimiento recomienda el uso de un condensador de reflujo de aire frío, sin embargo, al no tener la instrumentación se colocó un refrigerante vacío para evitar la evaporación del disolvente.



Figura 22. Reacción de dimerización de glicina para la obtención de 2,5-piperazindiona

Transcurrido el tiempo se dejó enfriar el producto de reacción (color café oscuro) hasta temperatura ambiente y se dejó en el refrigerador durante una noche.

A la mañana siguiente, la mezcla se centrifugó durante 5 min y las aguas madre se decantaron, el sólido se recuperó y se realizó una cristalización simple utilizando como disolvente 300 mL de agua destilada.

Los cristales cafés (Figura 23) se redisolviéron en 350 mL de agua a ebullición y se agregó carbón activado, la mezcla se sometió a ebullición durante 3 min y se filtró en caliente con un embudo Büchner, se eliminó el sólido filtrado (carbón activado) y la fase líquida se enfrió en un baño de agua-hielo para promover la precipitación de los cristales del producto⁵.

⁵ El procedimiento de adición de carbón activado se realizó una segunda vez, pues el producto de reacción aun presentaba una coloración amarillenta.



Figura 23. Cristales de 2,5-piperazindiona impuros

Los cristales se recuperaron y se secaron en la estufa a 50°C durante 1h.

Transcurrido el tiempo se determinó la masa y se realizó una prueba para evidenciar la presencia del ciclopéptido y la ausencia de aminoácidos libres (Furniss et al., 1978).

2.6.2 Extracción hidroalcohólica

Se pesaron 100.15g de bagazo desengrasado de semilla de aceituna y se colocó en un matraz bola de 2000 mL, al que se le adicionaron 400 mL de agua destilada, 600 mL de metanol y 1 mL de ácido acético glacial. Se dejó en maceración durante 3 días con agitación intermitente.

Transcurrido el tiempo, se filtró la mezcla y se recuperó la fase líquida, se sometió a evaporación para eliminar la mayor cantidad posible de disolvente (agua, metanol y ácido acético) y se dejó evaporar hasta peso constante. Se obtuvo un sólido café oscuro (Figura 24).



Figura 24. Extracto hidroalcohólico de bagazo de semillas de aceituna

2.6.3 Detección de péptidos y ciclopéptidos en el extracto hidroalcohólico

Del extracto hidroalcohólico, se tomó una muestra de 0.0963g del sólido y se disolvieron en 20 mL de agua destilada, la disolución se estimuló con sonicación durante 480 s.

Una vez disuelta la muestra, se colocó en un embudo de separación y se realizó un lavado con 5 mL de hexano, el procedimiento se repitió dos veces más recuperando en cada ocasión la fracción orgánica en un recipiente extendido previamente pesado; el proceso se repitió con diclorometano y acetato de etilo. Se dejaron evaporar los disolventes y posteriormente se determinó la masa de cada fracción.

Las fracciones se redisolvieron en el disolvente correspondiente y se hicieron aplicaciones en dos placas frente a un testigo de aminoácido (isoleucina), un testigo de ciclopéptido (2,5-piperazindiona) y una disolución del extracto original en metanol-agua.

Una de las placas se reveló con una disolución de ninhidrina en etanol acidificado con ácido acético glacial, y se calentó a 60°C, una coloración rosa intenso indica la presencia de aminoácidos libres y aminoácidos terminales (Tan y Zhou, 2006).

La segunda placa se colocó en una cámara de cloro durante 1h y se dejó secar durante 30min al vacío, transcurrido el tiempo se reveló con una disolución de

40 mg de *o*-tolidina y 0.25 g de yoduro de potasio en 8mL de ácido acético glacial y 62 mL de agua. Una coloración azul o purpura indica la presencia de Ciclopéptidos (Greig y Leaback 1960).

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

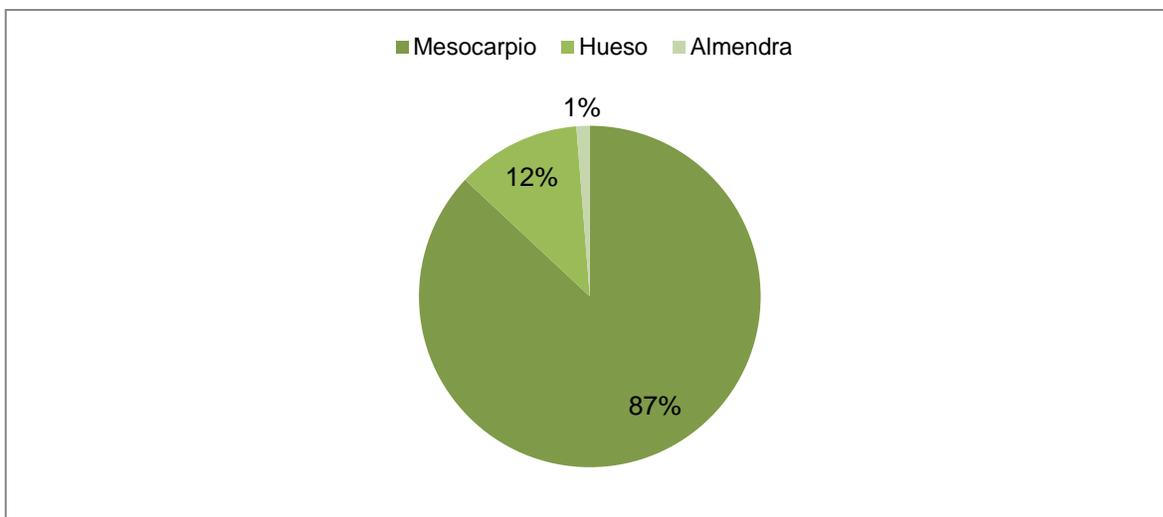
3.5 Caracterización de la aceituna

Se determinó la masa y las dimensiones de la aceituna y sus fracciones, los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Dimensiones y masa de las fracciones de la aceituna.

	Característica	Valor
Aceituna completa	Largo (cm)	2.472 ± 0.1411
	Ancho (cm)	1.941 ± 0.1241
	Masa (g)	5.3830 ± 0.94042
Semilla de la aceituna	Largo (cm)	1.631 ± 0.1167
	Ancho (cm)	0.897 ± 0.0643
	Masa (g)	0.7284 ± 0.12822
Almendra de la aceituna	Largo (cm)	1.023 ± 0.1001
	Ancho (cm)	0.412 ± 0.0427
	Grosor (cm)	0.322 ± 0.0320
	Masa (g)	0.0594 ± 0.01625

Con los resultados obtenidos de masa se procedió a realizar una comparación de cada fracción para así elaborar un gráfico donde se aprecia la proporción que cada componente de la aceituna representa de la misma (Gráfica 7).



Gráfica 7. Proporción de cada fracción en porcentaje respecto a la aceituna completa

3.5.1 Determinación de humedad

Para asegurar que la metodología para el secado de la muestra fue eficiente, se determinó la humedad de las semillas de aceituna molidas.

3.5.2 Determinación del contenido lipídico

El contenido lipídico de la muestra se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Contenido lipídico} = \frac{\text{Masa del aceite recuperado (g)}}{\text{Masa de la muestra (g)}} \times 100$$

Tabla 8 Parámetros fisicoquímicos de la semilla de aceituna

Parámetro	Humedad (%)
Humedad	4.70 ± 0.052
Extracto lipídico (Soxhlet)	6.88 ± 0.259
Extracto Lipídico (Maceración)	6.15

Se sabe que en presencia de agua, los ácidos grasos son más susceptibles a la oxidación, por lo que es importante mantener el contenido de agua bajo para proteger la integridad del aceite.

El contenido lipídico aparentemente es muy bajo (Tabla 8), sin embargo, se encuentra por arriba del reportado por Heredia-Moreno et al., en 1987, esto en parte se debe a que la semilla recolectada aún presentaba pulpa adherida, que se decidió no retirar para aprovechar al máximo el residuo, pues se sabe que la aceituna presenta una alta concentración de lípidos en el mesocarpio.

El rendimiento obtenido mediante maceración se considera bueno pues se extrajo el 89.13% del aceite disponible (de acuerdo con la determinación realizada por el método de Soxhlet), con la ventaja que este método utiliza considerablemente menos energía que el método de Soxhlet y el aceite no se calienta, por lo que no se promueve en ningún momento la oxidación de este último. Por lo que, a partir de este punto, se continúa trabajando con aceite extraído mediante maceración.

3.6 Caracterización fisicoquímica del aceite

3.6.1 Acidez e índice de yodo

La determinación del IA y del IY del aceite de semilla de aceituna se realizó de acuerdo con las normas NMX-F-101-SCFI-2012 y NMX-F-152-SCFI-2011, los resultados se muestran a continuación (Tabla 10).

Tabla 9. Porcentaje de acidez, IA e IY del aceite de aceituna extraído.

Característica	Valor
Acidez (% base oleico)	12.70 ± 0.390
Índice de acidez (mg de KOH/g de muestra)	25.23 ± 0.783
Índice de yodo (g de I₂/100g de muestra)	88.29 ± 1.926

Un aceite con un contenido de ácidos grasos superior al 2.5%, en presencia de un catalizador homogéneo básico, presentará reacciones de saponificación provocando pérdidas por productos no deseados y por ende la emulsión entre la fase acuosa y orgánica de la reacción de transesterificación (Mardhiah et al., 2017).

Para evitar la reacción de saponificación durante la transesterificación básica, se realizó un pretratamiento de esterificación ácida.

El IY indica que el aceite extraído presenta insaturaciones, sin embargo, al no ser un IY alto, se intuye que la mayoría de los ácidos grasos son monoinsaturados, pues un aceite con contenido de ácidos grasos poliinsaturados alto da valores de IY superiores a 100.

De acuerdo con la EN14111, el valor máximo aceptado para IY en biodiésel es, 120. El aceite extraído presenta características deseables en un aceite para producción de biodiésel, pues su número de insaturaciones es lo suficientemente bajo para que el biodiésel obtenido a partir de él presente estabilidad oxidativa alta, pero lo suficientemente alto para que él presente un bajo punto de fusión, por lo que su punto de turbidez y fluidez serán bajos.

3.6.2 Resonancia Magnética nuclear ^1H e IR

En el espectro anexo B, se muestra el espectro obtenido de la resonancia magnética nuclear de hidrógeno realizada al aceite de semilla de aceituna, en él, se pueden diferenciar 5 áreas etiquetadas con los incisos del 1 al 5, área 1) Se encuentran señales característicos de los hidrógenos adyacentes a un doble enlace, área 2) Se aprecian señales característicos del hidrógeno base de triglicérido, área 3) Se encuentran señales características de hidrógenos adyacentes a carbonilos, área 4) Se encuentran señales características de hidrógenos de metileno, área 5) Hidrógenos característicos de metilos.

Estos resultados eran de esperarse, pues la molécula de triglicérido presenta los grupos mencionados.

Para el caso del espectro de IR (Anexo D) se analizaron exclusivamente 7 bandas, área 1) pertenece a los estiramientos simétricos y asimétricos de $-\text{CH}_2-$ de las cadenas de los ácidos grasos (dos bandas), área 2) estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de los ácidos grasos, área 3) Corresponde al movimiento denominado de tijera de $-\text{CH}_2-$ de la cadena de ácidos grasos, área 4) corresponde a los grupos $-\text{O}-\text{CH}_2-$ de la fracción de glicerol de los tri, di y monoglicéridos, área 5) vibración asimétrica de $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$ de la fracción de glicerol, área 6) movimiento de balanceo de $-(\text{CH}_2)_n-$.

En conjunto, los espectros de IR y RMN ¹H, evidencian que el aceite extraído puede contener tri, di y monoglicéridos, sin embargo, no se puede saber la composición del aceite pues es una mezcla de distintos ácidos grasos.

3.6.3 Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos

El cromatograma obtenido se encuentra en el apartado de documentos anexos (Anexo F), el perfil de ésteres metílicos del biodiésel se muestra a continuación (Tabla 10).

Tabla 10. Perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos del biodiésel de aceite de semilla de aceituna
N/I: No identificado N/C: No Cuantificado

Nombre del ácido graso	Contenido en porcentaje	
	Literatura	Muestra
Palmítico C _{16:0}	16.04 ± 0.64	12.32
Palmitoleico C _{16:1}	0.13 ± 0.01	1.18
Esteárico C _{18:0}	6.81 ± 1.04	3.00
Oleico C _{18:1}	59.07 ± 1.68	65.69
N/I	N/C	2.65
Linoleico C _{18:2}	17.15 ± 0.42	N/C
Linolenico C _{18:3}	0.10 ± 0.05	13.68
Araquidónico C _{20:0}	0.33 ± 0.11	0.61
Gadoleico C _{20:1}	0.14 ± 0.08	N/C
N/I	N/C	0.439
Behenico C _{22:0}	0.11 ± 0.05	0.40

3.7 Obtención del biodiésel

3.7.1 Esterificación ácida

Después de realizar la transesterificación se realizó una determinación de acidez de la muestra para determinar la efectividad de la esterificación como método de disminución de la acidez, así como evaluar si se encontraba dentro de los parámetros adecuados para la elaboración de biodiésel (porcentaje de acidez menor a 2.5%). Los resultados se muestran a continuación en la tabla (Tabla 11).

Tabla 11. Acidez del aceite de semilla de aceituna posterior a la esterificación ácida dado en porcentaje de acidez e IA.

Aceite	Característica	Valor
Antes de la esterificación ácida	Acidez (% base oleico)	12.70 ± 0.390
	Índice de acidez (mg de KOH/g de muestra)	25.23 ± 0.783
Después de la esterificación ácida	Acidez (% base oleico)	0.84 ± 0.020
	Índice de acidez (mg de KOH/g de muestra)	1.66 ± 0.035

La acidez del aceite se redujo en más del 90% lo que indica que el tratamiento realizado fue muy eficaz, además, la acidez está en condiciones para realizar una transesterificación alcalina sin el riesgo de obtener jabones y pérdida de producto.

3.7.2 Transesterificación alcalina

Durante la transesterificación alcalina se monitoreo la formación de producto con ayuda de cromatografía en placas de sílica gel, a continuación, se muestra el progreso de la reacción (Figura 25).

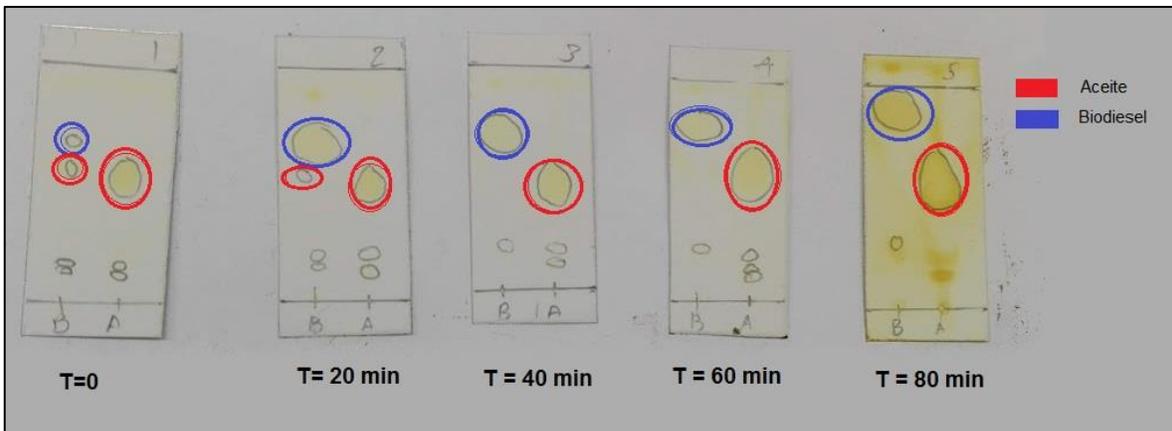


Figura 25. Placas de sílica gel tomadas durante la reacción de transesterificación B=muestra de reacción A=Muestra de aceite de aceituna

Se puede apreciar que a partir del tiempo cero ya hay presencia de biodiésel (marcado en azul), estos ésteres metílicos son producto de la reacción de esterificación ácida realizada como tratamiento del aceite para disminuir la acidez antes de la transesterificación.

Se observa que la reacción terminó al minuto 40, pues en la sección donde se aplicó la muestra (B) de la reacción no hay presencia de aceite (marcado en rojo), se continuó la reacción debido a que se quería asegurar que la reacción se completó.

El cálculo de rendimiento se realizó de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\%R = \frac{\text{Masa de biodiesel en gramos}}{\text{Masa de aceite en gramos}} \times 100$$

$$\%R = \frac{25.47g \text{ de biodiesel}}{39.52g \text{ de aceite}} \times 100 = 64.45\%$$

El rendimiento resultó demasiado bajo en comparación al reportado por Lama-Muñoz y colaboradores en 2014 que fue del 95% utilizando las mismas proporciones de reactivos y catalizador a la misma temperatura para aceite extraído de orujo de aceite.

3.8 Caracterización fisicoquímica del biodiésel

Se hicieron determinaciones de IA, IY, PE, Densidad y viscosidad cinemática, los resultados se exponen a continuación (Tabla 13).

Tabla 12. Caracterización del biodiésel y comparación con las especificaciones internacionales

Característica	Biodiésel	Especificaciones		
		ASTM D6751	EN 14214	IS 15607
Calor de combustión (MJ/Kg)	39.8152	-	35 ⁶	-
IA (mg KOH/g)	0.067 ± 0.0011	Máximo 0.5	Máximo 0.5	Máximo 0.5
IY (g I ₂ /100g)	86.09 ± 1.092	-	Máximo 120	-
Densidad (kg/m ³) @	875.2	880	860 a 900	860 a 900
Viscosidad cinemática (mm ² /s) @ 40°C	4.4625	1.9 a 6.0	3.5 a 5.0	2.5 a 6.0

El límite, de acuerdo con la ASTM, D6751, la EN 14214 y la IS 15607, es de 0.5 mg de KOH/g de muestra; el biodiésel obtenido presenta un IA de 0.067 mg KOH/g de muestra, valor que se encuentra por debajo de los límites establecidos por lo que no presentará problemas de corrosión ni deposición en el motor.

La acidez del aceite se atribuye al contenido de AGL, por lo que, al llevar a cabo la reacción de transesterificación con un catalizador alcalino homogéneo ocurre, inevitablemente, una reacción alterna de saponificación de AGL, provocando un notable descenso en el IA.

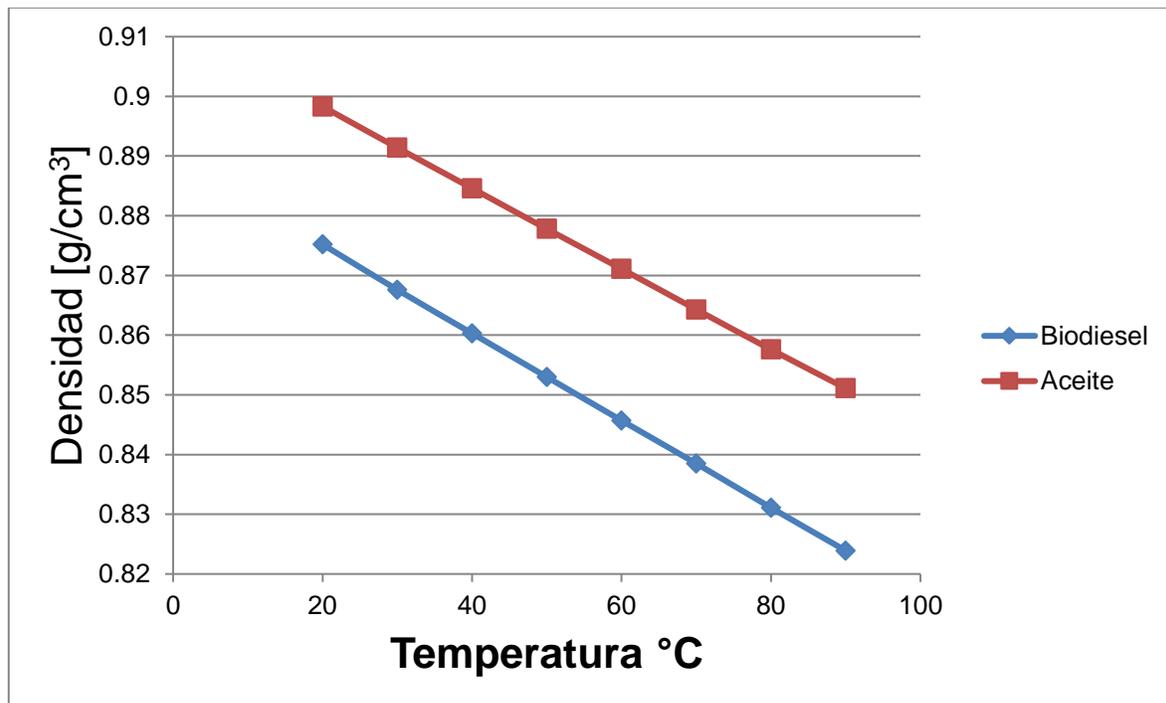
⁶ El valor de calor de combustión no se encuentra especificado en la norma EN 14214, pero se toma como referencia el valor de la norma EN 14213 (Biodiesel con propósito de calefacción)

De acuerdo con la EN14214, el límite máximo para el IY en biodiésel es de 120 g de yodo absorbido/100 g de muestra, el valor calculado para el biodiésel de aceite de semilla de aceituna fue de 86.09 g de yodo absorbido/100 g de biodiésel.

Se observa un ligero decremento en el valor del IY en el cambio de aceite a biodiésel, esto puede deberse a que durante la reacción de transesterificación se tuvieron pérdidas, 63% de endimient, ocasionando un cambio en la composición del aceite (ahora biodiésel) y, por lo tanto, un cambio en la proporción de insaturaciones de las moléculas.

El biodiésel obtenido se encuentra dentro de los estándares de ASTM D6751, EN 14214 e IS15607.

Se evaluó el comportamiento de la densidad del aceite a diferentes temperaturas y se comparó frente a la densidad del biodiésel (Gráfica 8).



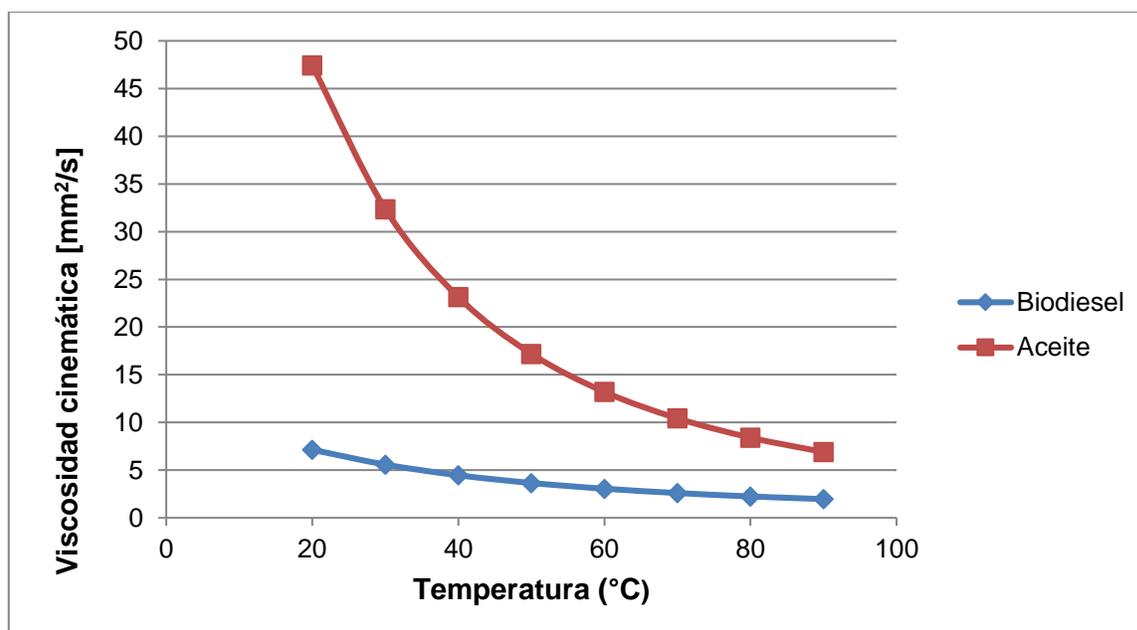
Gráfica 8. Gráfico de la densidad del biodiésel y el aceite en función de la temperatura.

Tanto la densidad del biodiésel como la del aceite presentan una dependencia lineal inversamente proporcional al aumento de temperatura, esto se debe a que al aumentar la temperatura, los fluidos tienden a dilatarse, provocando un aumento en

el volumen de una muestra a masa constante, este fenómeno se conoce como dilatación térmica (Ortiz, 2007).

Al estar compuesto por moléculas más grandes (triglicéridos) que el biodiésel (EMAG), el biodiésel presentará una densidad superior a la del aceite.

Se evaluó el comportamiento de la viscosidad cinemática del aceite a diferentes temperaturas y se comparó frente a la densidad del biodiésel (Gráfica 9).



Gráfica 9. Gráfico de la viscosidad del aceite y el biodiésel en función de la temperatura.

La viscosidad y la dependencia a la temperatura son superiores en el aceite. Tanto la viscosidad del aceite como la del biodiésel presentan comportamientos asintóticos, sin embargo, el aceite presenta una mayor dependencia de la temperatura, pues a una temperatura de 20°C el aceite tiene una viscosidad equivalente a aproximadamente nueve veces la del biodiésel, mientras que, al aumentar la temperatura hasta los 90°C, el valor de la viscosidad del aceite es de aproximadamente dos veces la del biodiésel.

Este comportamiento se debe a la diferencia de tamaños entre la molécula de triglicérido y la del EMAG, que es aproximadamente tres veces más grande.

Se realizó además un análisis por resonancia magnética nuclear ^1H al biodiésel (como el que se le realizó al aceite) que se puede consultar en los documentos anexos (Anexo C) mostrando que se mantuvieron los grupos funcionales 1) Hidrógenos adyacentes a un doble enlace, 3) Hidrógenos adyacentes a carbonilos, 4) Hidrógenos de metileno y 5) Hidrógenos de metilos, pues éstos no se modifican durante la reacción de transesterificación. La diferencia radica en la presencia de un nuevo pico alrededor de 3.6 ppm, que es característico de ésteres. Las señales características del hidrógeno base de triglicéridos ya no se presentan, pues durante la reacción el glicerol se separó de los ácidos grasos y al ser polar se eliminó en los lavados del biodiésel.

Hablando del espectro de IR del biodiésel (Anexo E), se mantienen casi todos los grupos funcionales del aceite, pero aparece una nueva banda en 1200 cm^{-1} 5) que indica la presencia de ésteres metílicos, mientras que la banda perteneciente a los grupos O-CH_2 del glicerol desaparece. También se observa la intensificación de la banda de doblado asimétrico de CH_3 (4) que antes (de la transesterificación) no se lograba distinguir.

3.9 Elaboración y caracterización de mezclas diesel-biodiésel

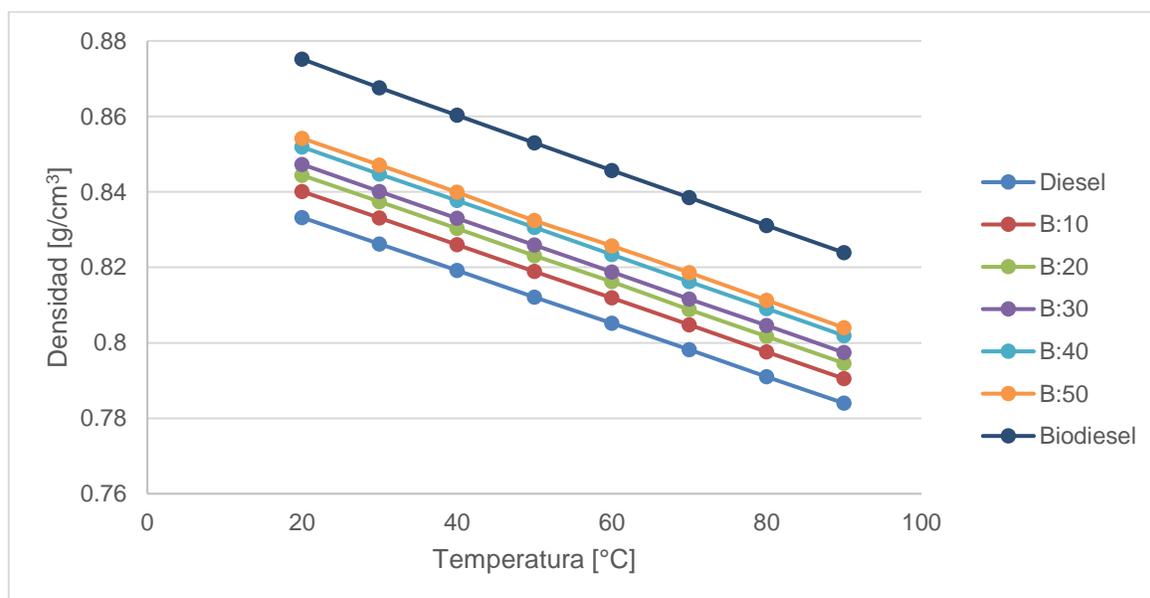
Aunque se ha probado el biodiésel de manera exitosa en equipos de laboratorio, aun es más seguro utilizar mezclas de diésel-biodiésel, pues la implementación de un nuevo combustible en un motores de diésel puede traer consecuencias en el desempeño, por ello se prepararon mezclas diesel:biodiésel (Figura 26) en proporciones 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50 (B:10; B:20, B:30 B:40 y B:50 respectivamente) se realizaron pruebas de calor de combustión, densidad y viscosidad cinemática.



Figura 26. Mezclas diesel biodiésel

3.9.1 Densidad y viscosidad cinemática

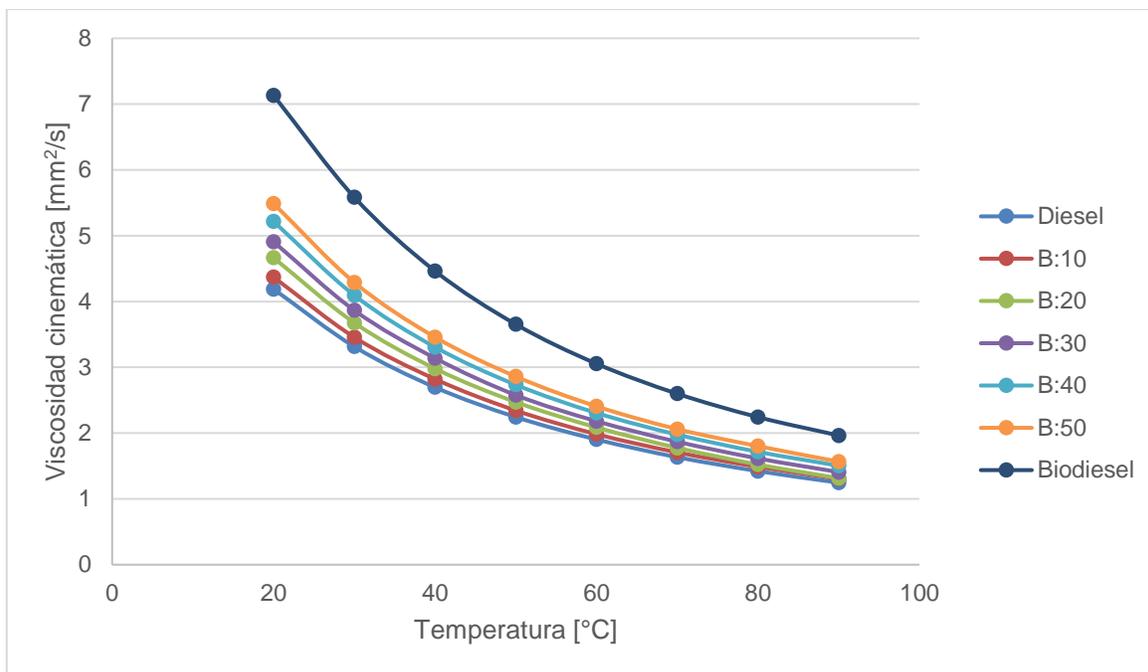
Se determinó la densidad y viscosidad cinemática de las mezclas de diesel-biodiésel y se graficaron (Gráficas 10 y 11)



Gráfica 10. Comportamiento de la densidad de las mezclas diesel–biodiésel en función de la temperatura

Se observa que el biodiésel presenta una densidad y viscosidad cinemática superior a la del diesel petroquímico, pues su composición es diferente siendo una mezcla de EMAG con cadenas de carbono más largas. Al mezclarse con el diesel petroquímico, la proporción de EMAG (de cadena larga) disminuye, mientras que

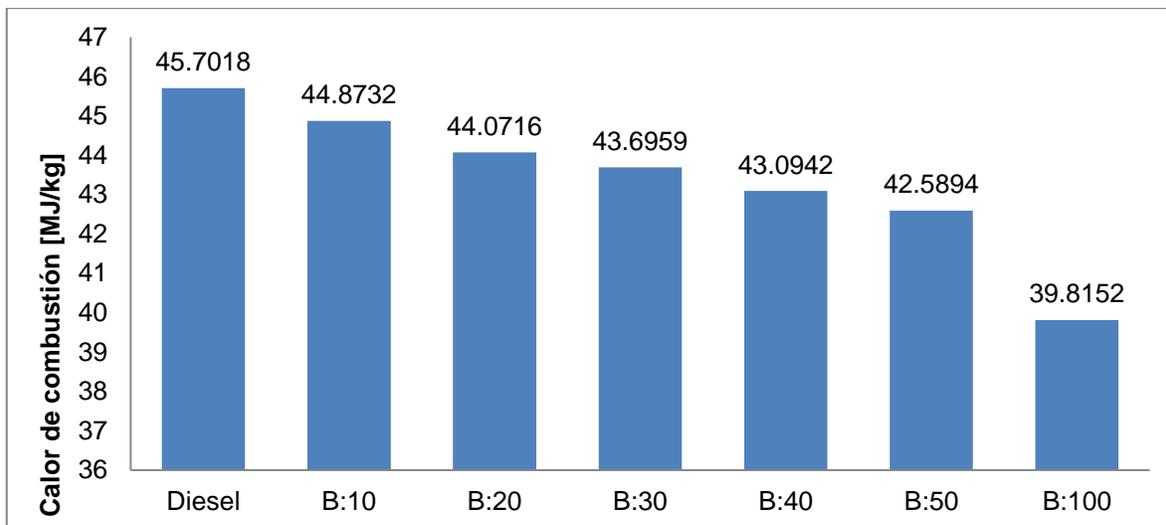
aumenta la proporción de diesel (cadena corta), disminuyendo así la viscosidad cinemática y densidad de la muestra.



Gráfica 11. Comportamiento de la viscosidad cinemática de las mezclas diesel–biodiésel en función de la temperatura

3.9.2 Calor de combustión

Los valores de calor de combustión de las mezclas diesel-biodiésel se graficaron, los datos se muestran a continuación (Gráfica 12)



Gráfica 12. Calor de combustión de las mezclas diesel-biodiésel

Se observa que el calor de combustión de las mezclas aumenta de forma directamente proporcional al contenido de diésel petroquímico, esto se debe a que el calor de combustión es dependiente del contenido de oxígeno de la molécula (Demirbas, 2008), el biodiésel presenta un contenido de oxígeno superior al diésel, por lo que el calor de combustión será menor. El contenido de oxígeno es proporcional al contenido de biodiésel en la muestra, por lo que, al aumentar la proporción de biodiésel el calor de combustión disminuye.

3.10 Determinación de la presencia de ciclopéptidos en el bagazo desengrasado

3.10.1 Síntesis de 2,5-piperazindiona

El rendimiento de la reacción se calculó de acuerdo con el siguiente procedimiento

$$M_G = m_G \times \frac{1 \text{ mol de glicina}}{75 \text{ g de glicina}}$$

$$M_P = m_P \times \frac{1 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona}}{114 \text{ g de 2,5 - piperazindiona}}$$

$$\%R = \frac{M_P}{M_G} \times \frac{2 \text{ mol de glicina}}{1 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona}} \times 100$$

Donde: M_G =Cantidad molar de glicina, M_P =Cantidad molar de 2,5-piperazindiona, m_G =Masa de glicina y m_P =Masa de 2,5-piperazindiona.

La masa obtenida de 2,5-Piperazindiona fue de 2.7867g, por lo que el cálculo queda de la siguiente forma:

$$M_G = 10.0218 \text{ g de glicina} \times \frac{1 \text{ mol de glicina}}{75 \text{ g de glicina}} = 0.1336 \text{ mol de glicina}$$

$$\begin{aligned} M_P &= 2.7867 \text{ g de 2,5 - piperazindiona} \times \frac{1 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona}}{114 \text{ g de 2,5 - piperazindiona}} \\ &= 0.0244 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \%R &= \frac{0.0244 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona}}{0.1336 \text{ mol de glicina}} \times \frac{2 \text{ mol de glicina}}{1 \text{ mol de 2,5 - piperazindiona}} \times 100 \\ &= 36.52\% \end{aligned}$$

El rendimiento reportado en la literatura utilizando este método es de 45% (Furniss et al., 1978), por lo que el rendimiento obtenido es bajo, esto se debe a que el proceso de decoloración se realizó dos veces, pues al final de la primera decoloración, los cristales presentaban un color amarillento.

3.10.2 Detección de péptidos y ciclopéptidos en el extracto hidroalcohólico

Las masas recuperadas de cada fracción orgánica se muestran a continuación (Tabla 14).

Tabla 13. Masa y porcentaje de las fracciones recuperadas después del lavado de la disolución del extracto hidroalcohólico el semilla de aceituna desengrasado.

Disolvente	Masa de la fracción recuperada (g)	Porcentaje
Hexano	0.0009	0.93
Diclorometano	0.0083	8.61
Acetato de etilo	0.0092	9.55
Agua	0.0765	79.44

Se esperaba que no hubiera fracción de hexano, puesto que la muestra fue desengrasada precisamente con ese disolvente, sin embargo, se observa que, aunque pequeña, existe una fracción. Las fracciones de diclorometano y acetato de etilo representan bajos porcentajes (8.61 y 9.55 %), mientras que la fracción acuosa representa el 79.44 %, esto se debe a que, de los disolventes utilizados, el agua es el más polar.

La extracción realizada fue de componentes polares, puesto que se utilizó una mezcla agua etanol, acidificada con ácido acético glacial, lo que potenció la polaridad.

Se realizó una cromatografía por duplicado a las fracciones obtenidas, revelando una con ninhidrina y la otra con o-tolidina (Figura 27).



Figura 27. Cromatografía de las fracciones del extracto hidroalcohólico del bagazo de la aceituna H: hexano, C: acetato de etilo, A: agua, E: alcohol agua (extracto original) P: 2,5-piperazindiona e I: Isoleucina. Izquierda placa revelada con ninhidrina, derecha; placa revelada con o-tolidina.

Se observa la presencia de péptidos lineales o aminoácidos libres en la muestra, esto era de esperarse pues, de acuerdo con la literatura, la semilla de la aceituna presenta de un 2.2 a un 3.2 % de contenido proteico (Heredia-Moreno et al 1987), lo que es interesante es que la placa revelada con o-tolidina evidencia la presencia de Ciclopéptidos en la muestra y presentan solubilidad en agua, acetato de etilo y diclorometano.

Esto es interesante, pues se sabe que los ciclopéptidos pueden presentar actividad biológica (Tan y Zhou 2006) y se podrían diseñar nuevos medicamentos, fertilizantes o inclusive pesticidas a partir de ellos.

CONCLUSIONES

1. Se extrajo el aceite de la semilla de aceituna mexicana exitosamente.
2. El aceite obtenido se sometió a una esterificación ácida para alcanzar un índice de acidez adecuado para realizar la transesterificación en medio básico.
3. El aceite obtenido de la esterificación ácida se sometió al proceso de transesterificación en medio básico, con un rendimiento del 64.5%.
4. Los parámetros de calidad del biodiésel obtenido (índice de acidez, índice de yodo, viscosidad, densidad y calor de combustión), se encuentran dentro de los límites establecidos por la Norma Estadounidense, hindú y Europea.

5. Las mezclas B:10 y B:20 cumplen con los parámetros de calidad establecidos en la norma EN 590 (biodiésel) y ASTM D7467-08 (para mezclas diésel-biodiésel).
6. Se demostró que la semilla de aceituna residual puede ser aprovechado para la obtención de biodiésel que cumple con los parámetros de calidad especificados en las normas internacionales.

REFERENCIAS

1. Abdullah, B., Syed Muhammad, S. A. F., Shokravi, Z., Ismail, S., Kassim, K. A., Mahmood, A. N., y Aziz, M. M. A. (2019). Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 37-50.
2. Aguilar Aguilar, F. A., Nelson, D. L., Pantoja, L. D. A., & Soares Dos Santos, A. (2017). Study of anaerobic co-digestion of crude glycerol and swine manure for the production of biogas. *Revista Virtual De Quimica*, 9(6), 2384-2403.
3. Al Hatrooshi, A. S., Eze, V. C., & Harvey, A. P. (2020). Production of biodiésel from waste shark liver oil for biofuel applications. *Renewable Energy*, 145, 99-105.
4. Alami, S. (2010). *Aprovechamiento de semilla de aceituna: biosorción de iones metálicos* (Doctoral dissertation, Universidad de Granada).
5. Alves, E., Rey, F., Costa, E. D., Moreira, A. S. P., Pato, L., Pato, L., Domingues, P. (2018). Olive (*olea europaea* L. cv. galega vulgar) seed oil: A first insight into the major lipid composition of a promising agro-industrial by-product at two ripeness stages. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(4)
6. Amini, G., Najafpour, G. D., Rabiee, S. M., y Ghoreyshi, A. A. (2013). Synthesis and characterization of amorphous nano-alumina powders with high surface area for biodiésel production. *Chemical Engineering and Technology*, 36(10), 1708-1712.
7. Aro, E. M. (2016). From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, 45(1), 24-31.
8. Anwar, M., Rasul, M. G., Ashwath, N., & Nabi, M. N. (2019). The potential of utilising papaya seed oil and stone fruit kernel oil as non-edible feedstock for biodiésel production in Australia—a review. *Energy Reports*, 5, 280-297.
9. ASTM International. (2009). American Society for Testing and Materials. ASTM Sets the Estándar for Biodiésel. Recuperado de:

https://www.astm.org/SNEWS/JF_2009/nelson_jf09.html Consultado por última vez 02/05/2019

10. ASTM D6751-15ce1 Standard Specification for Biodiésel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels: <http://dx.doi.org/10.1520/D6751-15CE01>.
11. Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., y Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiésel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070-2093
12. Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiésel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211-245.
13. Avhad, M. R., y Marchetti, J. M. (2015). A review on recent advancement in catalytic materials for biodiésel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 696-718.
14. Babaki, M., Yousefi, M., Habibi, Z., Mohammadi, M., Yousefi, P., Mohammadi, J., & Brask, J. (2016). Enzymatic production of biodiésel using lipases immobilized on silica nanoparticles as highly reusable biocatalysts: effect of water, t-butanol and blue silica gel contents. *Renewable Energy*, 91, 196-206.
15. Bhuiya, M. M. K., Rasul, M. G., Khan, M. M. K., Ashwath, N., Azad, A. K., & Hazrat, M. A. (2016). Prospects of 2nd generation biodiésel as a sustainable fuel - part 2: Properties, performance and emission characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 1129-1146.
16. Bohlouli, A., y Mahdavian, L. (2019). Catalysts used in biodiésel production: A review. *Biofuels*
17. Castellar Ortega, G. C., Angulo Mercado, E. R., y Cardozo Arrieta, B. M. (2014). Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts. *Prospectiva*, 12(2), 90-104.

18. Choi, W. J., Hartono, M. R., Chan, W. H., & Yeo, S. S. (2011). Ethanol production from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Kluyvera cryocrescens*. *Applied microbiology and biotechnology*, 89(4), 1255-1264.
19. Dalvand, P., y Mahdavian, L. (2018). Calculation of the properties of biodiesel produced from castor seed by eggshell catalyst. *Biofuels*, 9(6), 705-710.
20. Demirbas, A. (2008). Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. *Fuel*, 87(8-9), 1743-1748.
21. Dutta, K., Daverey, A., y Lin, J. G. (2014). Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation. *Renewable energy*, 69, 114-122.
22. Ellabban, O., Abu-Rub, H., y Blaabjerg, F. (2014). Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748-764.
23. Falcinelli, B., Maranghi, S., Paoletti, A., Marconi, O., Rosati, A., Famiani, F., & Benincasa, P. (2018). Sprouting olive (*Olea europaea* L.) seeds as a source of antioxidants from residual whole stones. *Scientia horticultrae*, 240, 558
24. Freeman, M., Uriu, K., & Hartmann, H. T. (1994). Diagnosing and correcting nutrient problems. *Olive production manual*, 3353, 77-86.
25. Furniss, B. S., Hannaford, A. J., Rogers, V., Smith, P. W. G., & Tatchell, A. R. (1978). Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, Including Qualitative Organic Analysis. *Longman, London and New York*.
26. Galadima, A., & Muraza, O. (2014). Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. *Energy*, 78, 72-83.
27. Gomez-Martin, A., Chacartegui, R., Ramirez-Rico, J., & Martinez-Fernandez, J. (2018). Performance improvement in olive stone's combustion from a previous carbonization transformation. *Fuel*, 228, 254-262.
28. Greig, C. G., y Leaback, D. H. (1960). Use of chlorine in the detection of compounds on paper chromatograms. *Nature*, 188(4747), 310.
29. Guldhe, A., Moura, C. V., Singh, P., Rawat, I., Moura, E. M., Sharma, Y., & Bux, F. (2017). Conversion of microalgal lipids to biodiesel using chromium-aluminum mixed oxide as a heterogeneous solid acid catalyst. *Renewable energy*, 105, 175-182.

30. He, Q. S., McNutt, J., & Yang, J. (2017). Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 63-76.
31. Heredia-Moreno, A., Guillén-Bejarano, R., Fernández-Bolaños, J., & Rivas-Moreno, M. (1987). Olive stones as a source of fermentable sugars. *Biomass*, 14(2), 143-148
32. HLPE, 2013. Los biocombustibles y la seguridad alimentaria. Un informe del Grupo de alto nivel de expertos en seguridad alimentaria y nutrición del Comité de Seguridad Alimentaria Mundial, Roma, 2013.
33. Hoseini, S. S., Najafi, G., Ghobadian, B., Mamat, R., Ebadi, M. T., & Yusaf, T. (2018). Characterization of biodiesel production (Ultrasonic-assisted) from Evening-primroses (*Oenothera lamarckiana*) as novel feedstock and its effect on CI engine parameters. *Renewable Energy*, Volumen 130, 50-60.
34. IUPAC Compendium of Chemical Terminology, versión electrónica, Disponible en: <http://goldbook.iupac.org/C00876.html>., consultado por última vez: 05 de juni de 2019.
35. Johnson, E. E., & Rehmann, L. (2016). The role of 1,3-propanediol production in fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum*. *Bioresource Technology*, 209, 1-7.
36. Kaygusuz, K. (2009) Wind Power for a Clean and Sustainable Energy Future, *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 4:1, 122-133.
37. Knothe, G., & Steidley, K. R. (2007). Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. *Fuel*, 86(16), 2560-2567.
38. Lama-Muñoz, A., Romero-García, J. M., Cara, C., Moya, M., & Castro, E. (2014). Low energy-demanding recovery of antioxidants and sugars from olive stones as preliminary steps in the biorefinery context. *Industrial Crops and Products*, 60, 30-38.
39. Leite, D., Santos, R. F., Bassegio, D., de Souza, S. N. M., Secco, D., Gurgacz, F., y da Silva, T. R. B. (2019). Emissions and performance of a diesel engine

- affected by soybean, linseed, and crambe biodiesel. *Industrial Crops and Products*, 130, 267-272.
40. Leung, D. Y., Wu, X., y Leung, M. K. H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy*, 87(4), 1083-1095.
41. Liu, W. (2007). Multi-scale catalyst design. *Chemical engineering science*, 62(13), 3502-3512.
42. Liu, X., Jensen, P. R., & Workman, M. (2012). Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*. *Bioresource technology*, 104, 579-586.
43. Machinda, G. T., Chowdhury, S., Arscott, R., Chowdhury, S. P., y Kibaara, S. (2011). Concentrating solar thermal power technologies: A review. Paper presented at the Proceedings - 2011 Annual IEEE India Conference: Engineering Sustainable Solutions, INDICON-2011.
44. Manara, P., & Zabaniotou, A. (2013). Co-pyrolysis of biodiesel-derived glycerol with greek lignite: A laboratory study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 166-172.
45. Manske, R. H. F., & Holmes, H. L. (Eds.). (2014). *The alkaloids: chemistry and physiology*. Elsevier.
46. Mardhiah, H. H., Ong, H. C., Masjuki, H. H., Lim, S., y Lee, H. V. (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1225-1236.
47. Maymone, B., Battaglini, A., & Tiberio, M. (1961). Ricerche sul valore nutritivo della sansa d'olive. *Alimentazione Animale*, 5(4), 219-250.
48. Menegazzo, M. L., y Fonseca, G. G. (2019). Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 87-107.
49. Meyer, P., Pankaew, S., Boonsawang, P., & Tongurai, C. (2011). Anaerobic fermentation of crude glycerol to produce value-added products. *Applied engineering in agriculture*, 27(4), 655-662.

50. Moussaoui, R., Labbaci, W., Hemar, N., Youyou, A., y Amir, Y. (2008). Physico-chemical characteristics of oils extracted from three compartments of the olive fruit (pulp, endocarp and seed) of variety Chemlal cultivated in Kabylia (Algeria). *Journal of food, agriculture & environment*.
51. Navarro, C. y Parra M. A. (2001). Plantación, En "El cultivo del olivo". Editorial Mundi-Prensa, Madrid, España.
52. Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Sundaram, A., Chang, S. W., Kumar, G., Saratale, G. D. (2019). Transesterification and fuel characterization of rice bran oil: A biorefinery path. *Fuel*, 253, 975-987.
53. Nieto, L. M., & Hodaifa, G. (2007). Depuración de las aguas de lavado de aceite y aceitunas por oxidación química a escala piloto-industrial. In / *Congreso de la Cultura del Olivo* (pp. 635-646). Instituto de Estudios Giennenses.
54. Oh, B. R., Seo, J. W., Heo, S. Y., Hong, W. K., Luo, L. H., Joe, M. H., ... & Kim, C. H. (2011). Efficient production of ethanol from crude glycerol by a *Klebsiella pneumoniae* mutant strain. *Bioresource technology*, 102(4), 3918-3922.
55. Ortega, G. C. C., Mercado, E. R. A., y Arrieta, B. M. C. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12(2), 90-104.
56. Berrocal, L. O. (2007). *Resistencia de materiales*. España. McGraw-Hill.
57. Plaza, M. G., & Rubiera, F. (2019). Evaluation of a novel multibed heat-integrated vacuum and temperature swing adsorption post-combustion CO₂ capture process. *Applied Energy*, 250, 916-925.
58. Refaat, A. A. (2009). Correlation between the chemical structure of biodiésel and its physical properties. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 6(4), 677-694.
59. Rial, R. C., de Freitas, O. N., Santos, G. D., Nazário, C. E. D., & Viana, L. H. (2019). Evaluation of the oxidative and thermal stability of soybean methyl biodiésel with additions of dichloromethane extract ginger (*zingiber officinale roscoe*). *Renewable Energy*, 143, 295-300.

60. Sabourin-Provost, G., & Hallenbeck, P. C. (2009). High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiésel production to hydrogen by photofermentation. *Bioresource Technology*, 100(14), 3513-3517.
61. Sakthivel, R., Ramesh, K., Purnachandran, R., & Mohamed Shameer, P. (2018). A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiésels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 2970-2992.
62. SENER (2018). Balance Nacional de Energía 2017
63. SENER SIE (2019)
64. Singh, D., Sharma, D., Soni, S. L., Sharma, S., & Kumari, D. (2019). Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiésels: A review. *Fuel*, 253, 60-71.
65. Skoulou, V. K., & Zabaniotou, A. A. (2013). Co-gasification of crude glycerol with lignocellulosic biomass for enhanced syngas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 110-116.
66. Tan, N. H., & Zhou, J. (2006). Plant cyclopeptides. *Chemical reviews*, 106(3), 840-895.
67. Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Nolasco-Hipolito, C., y Taufiq-Yap, Y. H. (2015). Waste ostrich-and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiésel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiésel yield performance. *Applied Energy*, 160, 58-70.
68. Tapia, F., Astorga M. e Ibacache A. (2003) Manual del cultivo del olivo. Instituto de investigaciones Agropecuarias, Centro regional de Investigación Intihuasi, La Serena, Chile. Boletín INIA N° 101, 11-20.
69. Tariq, M., Ali, S., y Khalid, N. (2012). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiésel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 6303-6316.
70. Thanh, L. T., Okitsu, K., Boi, L. V., y Maeda, Y. (2012). Catalytic technologies for biodiésel fuel production and utilization of glycerol: A review. *Catalysts*, 2(1), 191-222.

71. Tongcumpou, C., Usapein, P., & Tuntiwattanapun, N. (2019). Complete utilization of wet spent coffee grounds waste as a novel feedstock for antioxidant, biodiesel, and bio-char production. *Industrial Crops and Products*, 138, 111484.
72. Van Hove, M. A. (2006). From surface science to nanotechnology. *Catalysis Today*, 113(3-4), 133-140.
73. Vilardi, G., Ochando-Pulido, J. M., Stoller, M., Verdone, N., & Di Palma, L. (2018). Fenton oxidation and chromium recovery from tannery wastewater by means of iron-based coated biomass as heterogeneous catalyst in fixed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1-11.
74. Wan Ghazali, W. N. M., Mamat, R., Masjuki, H. H., y Najafi, G. (2015). Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 585-602.
75. Wang, J. W., Ma, L. Y., Gómez-del-Campo, M., Zhang, D. S., Deng, Y., & Jia, Z. K. (2018). Youth tree behavior of olive (*Olea europaea* L.) cultivars in Wudu, China: Cold and drought resistance, growth, fruit production, and oil quality. *Scientia horticulturae*, 236, 106-122.
76. Wang, Q., y Yang, T. (2011). Sustainable hydropower development: International perspective and challenges for china. Paper presented at the 2011 *International Conference on Multimedia Technology, ICMT 2011*, 5564-5567.
77. Wu, W. -, Foglia, T. A., Marmer, W. N., Dunn, R. O., Goering, C. E., & Briggs, T. E. (1998). Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(9), 1173-1178.
78. Yan, Q., Wang, A., Wang, G., Yu, W., y Chen, Q. (2010). Resource evaluation of global geothermal energy and the development obstacles. Paper presented at the 2010 *International Conference on Advances in Energy Engineering, ICAEE 2010*, 115-119.

79. Zahedi, S., Solera, R., García-Morales, J. L., & Sales, D. (2016). Effect of the addition of glycerol on hydrogen production from industrial municipal solid waste. *Fuel*, 180, 343-347.

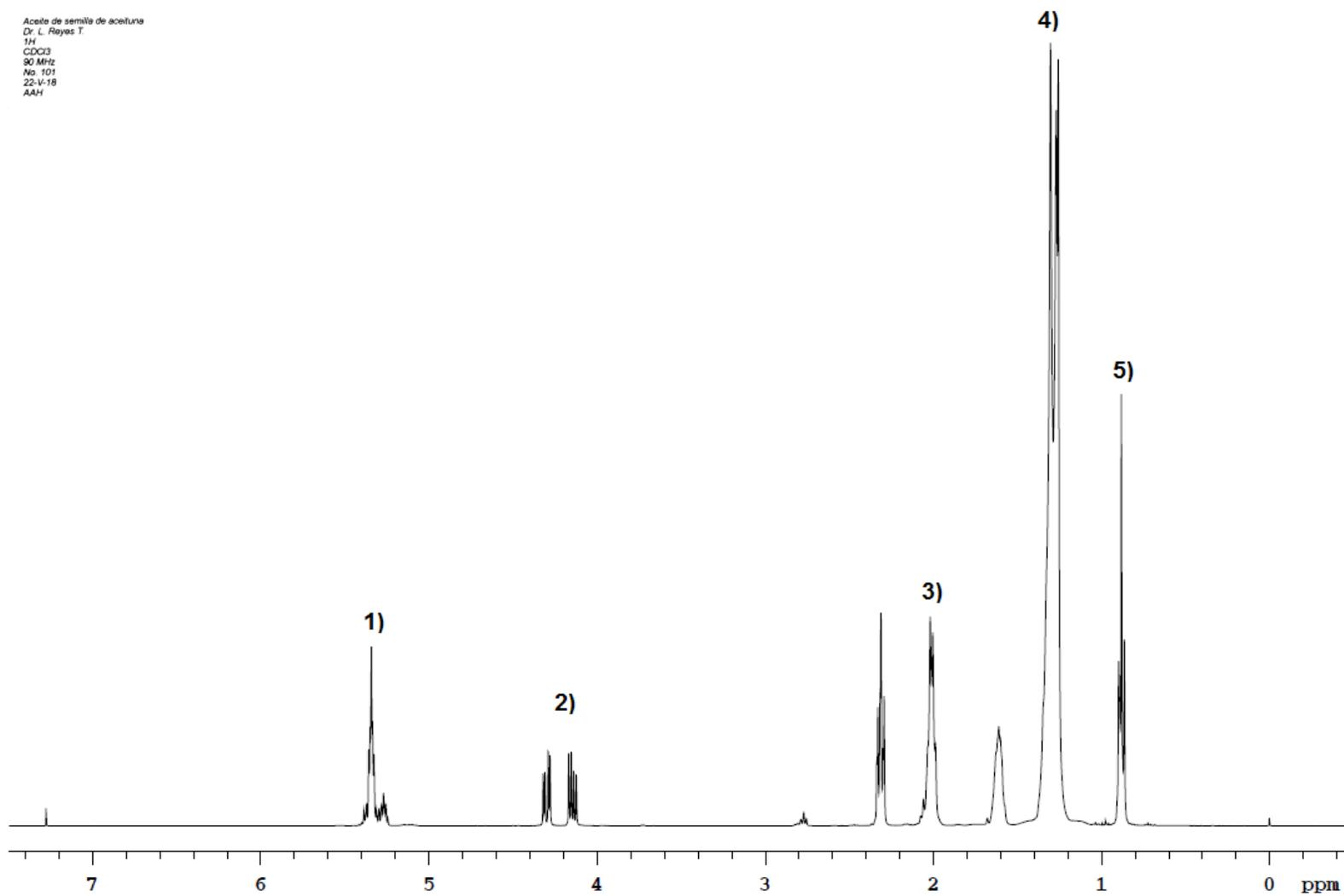
Anexos

Anexo A. Especificaciones para biodiesel ASTM D6751, EN 14214 e IS15607

Fuente: Singh et al. 2019

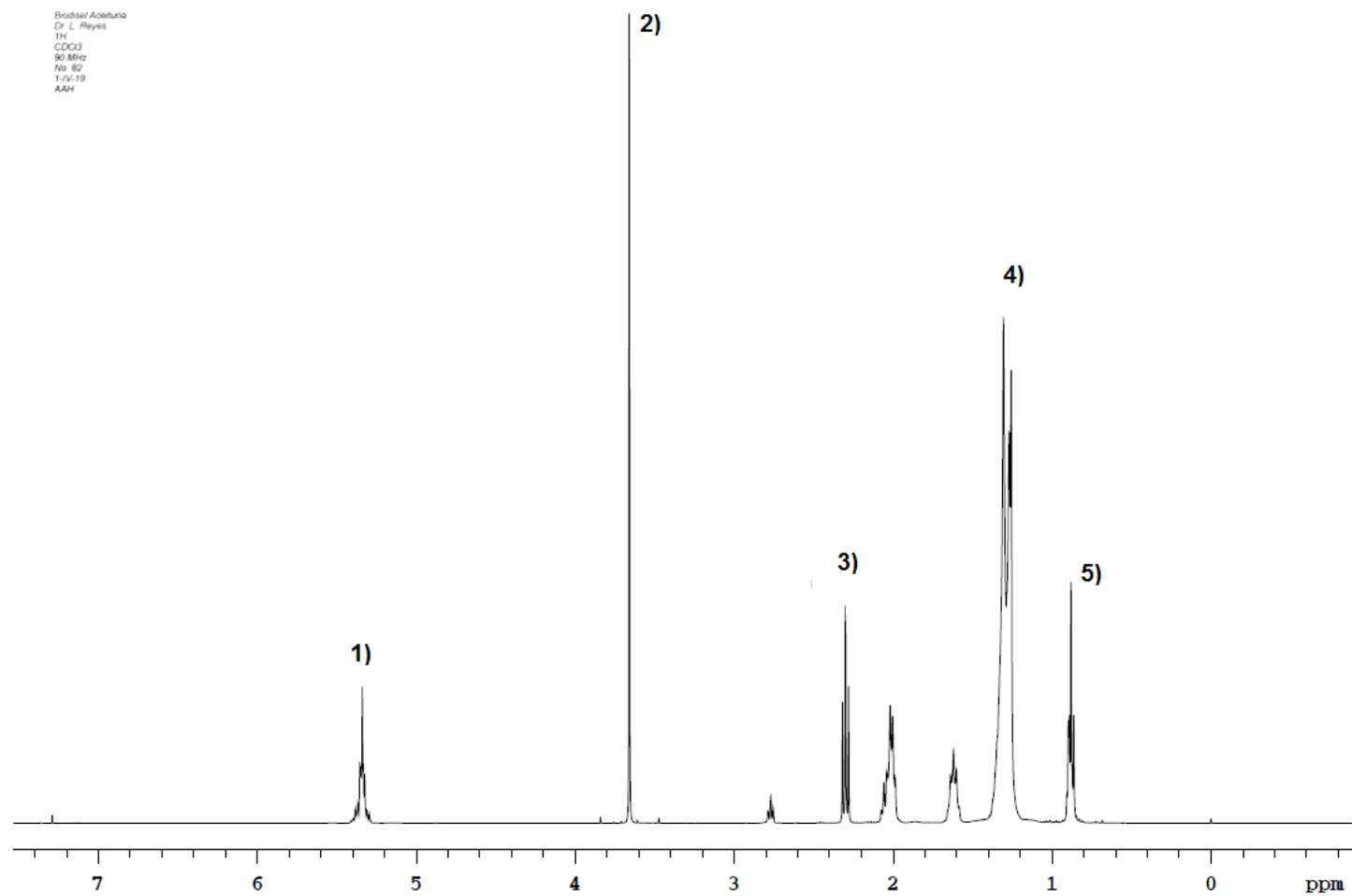
Propiedad	Unidades	Biodiesel							
		Método de prueba	Límites	ASTM D6751		EN 14214		IS 15607	
				Método de prueba	Límites	Método de prueba	Límites	Método de prueba	Límites
Índice de acidez	mg KOH/g	-	-	ASTM D664	0.5 Máximo	EN 14104	0.5 Máximo	P1	0.5 Máximo
Punto de ebullición	°C	-	-	ASTM D7398	100 a 615	-	-	-	-
Número de <u>cetano</u>	-	ASTM D4737	46	ASTM 613	Mínimo 47	EN ISO 5165	Mínimo 51	ISO5156/P9	Mínimo 51
Punto de turbidez	°C	ASTM D975	87	ASTM D2500	-3 a -12	-	-	-	-
Densidad	kg/m ³	ASTM D1298	820 a 860	ASTM D 1298	880	EN ISO 3675/12185	860 a 900	ISO 3675/P32	860 a 900
Índice de yodo	g I ₂ /100g	-	-	-	-	EN 14111	Máximo 120	EN 14104	-
Punto de ignición	°C	ASTM D975	60 a 80	ASTM D 93	Mínimo 130	EN ISO 3679	Mínimo 101	P21	Mínimo 120
Viscosidad cinemática	mm ² /s	ASTM D445	2.0 a 4.5	ASTM D445	1.9 a 6.0	EN ISO 3104	3.5 a 5.0	ISO 3104/P25	2.5 a 6.0
Estabilidad oxidativa	-	ASTM D2274	25 mg/L	-	-	EN 14112	Mínimo 3h	EN 14112	Mínimo 6 h
Punto de Fluidez	°C	ASTM D975	-35 a -15	ASTM D97	-15 a -16	-	-	-	-

Aceite de semilla de aceituna
Dr. L. Reyes T.
1H
CDCl3
90 MHz
No. 101
22-V-18
AAH

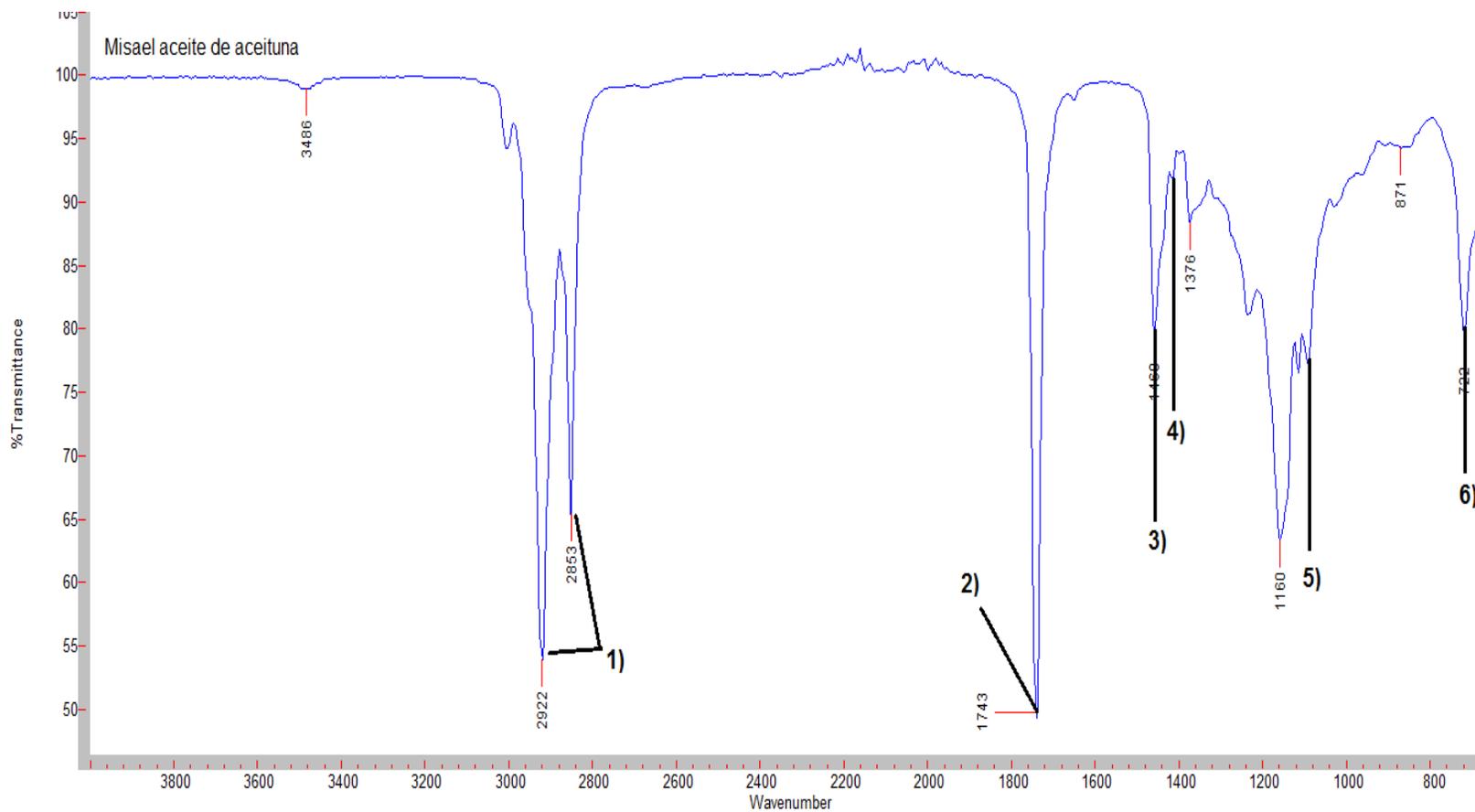


Anexo B. Espectro de RMN ^1H de aceite de semilla de aceituna. 1) $\text{CH}=\text{CH}$, 2) Picos característicos de triglicérido,

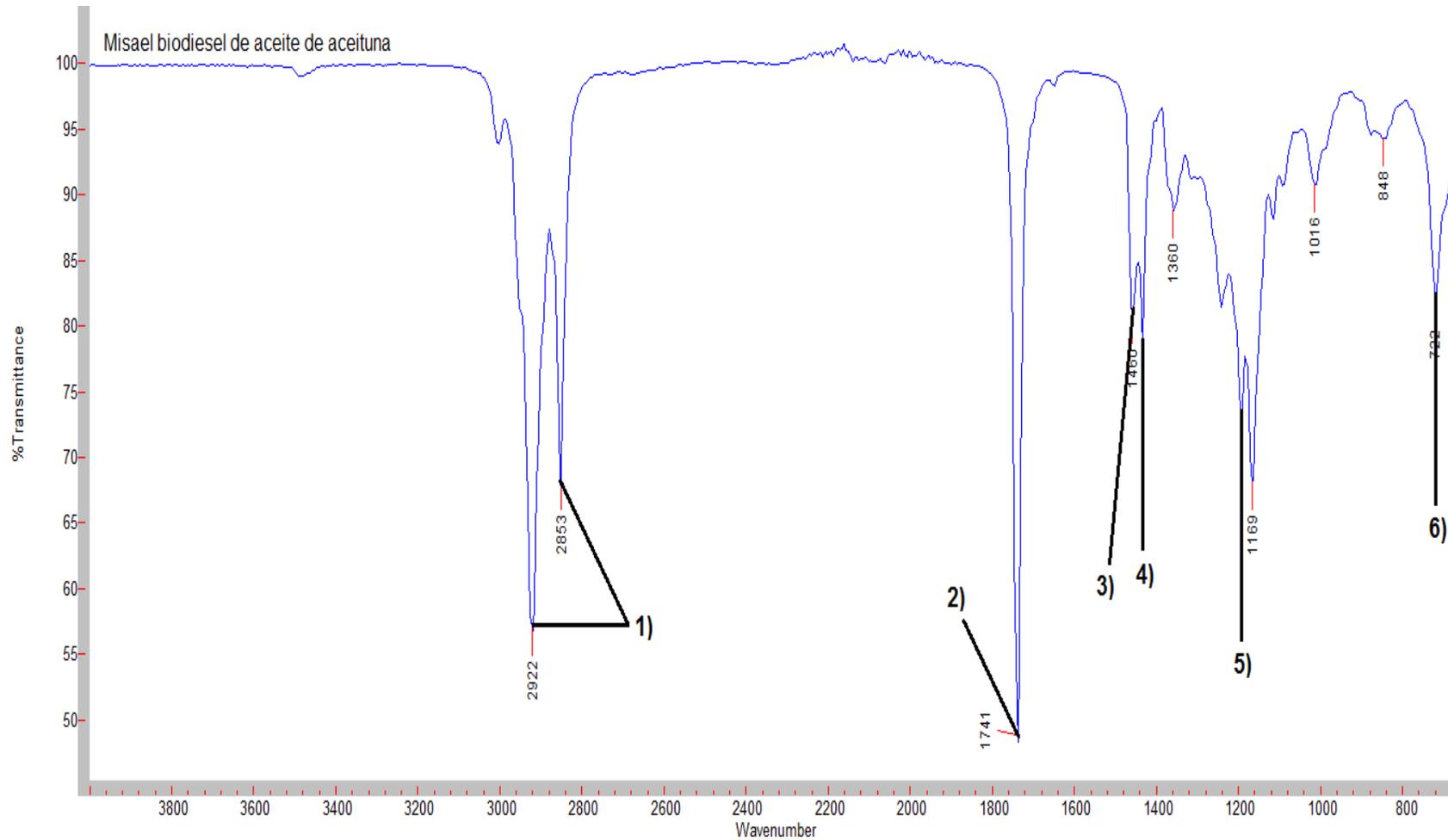
3) OCO-CH₂ 4) -(CH₂)_n-, 5) -CH₃



Anexo C. Espectro de RMN ^1H de aceite de semilla de aceituna. 1) $\text{CH}=\text{CH}$, 2) $-\text{RCOO}-\text{CH}_3$, 3) $\text{OCO}-\text{CH}_2$ 4) $-(\text{CH}_2)_n-$, 5) $-\text{CH}_3$



Anexo D. Espectro de IR del aceite de semilla de aceituna. 1) Estiramientos simétrico y asimétrico de $-CH_2$, 2) Estiramiento $C=O$, 3) Tijera $-CH_2-$ 4) Grupos $O-CH_2$ de la fracción de glicerol de los tri, di y monoglicéridos, 5) Vibración asimétrica de $-O-CH_2-C-$ 6) Balanceo $-(CH_2)_n-$



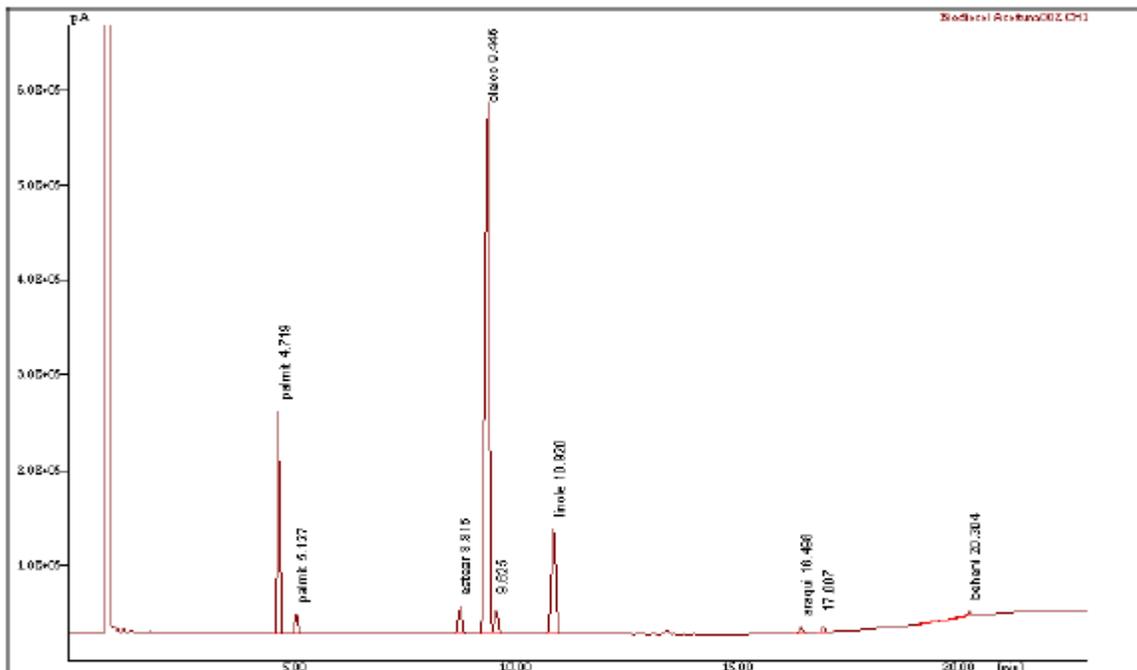
Anexo E. Espectro de IR del Biodiésel de aceite de semilla de aceituna. 1) Estiramientos simétrico y asimétrico de $-\text{CH}_2$, 2) Estiramiento $\text{C}=\text{O}$, 3) Tijera $-\text{CH}_2$ 4) Doblado asimétrico de $-\text{CH}_3$, 5) Estiramiento $-\text{O}-\text{CH}_3$ (ésteres metílicos) 6) Balanceo $-(\text{CH}_2)_n-$



Laboratorio de Cromatografía
LSA del Instituto de Química, UNAM
Certificado ISO 9001:2015 CMX C SGC 151 2017

Informe de Resultados

13 de agosto de 2019



Archivo : C:\HP3398A\datos\Biodiesel Aceituna002.CH1

Operador : Lucero Rios

Nombre del sistema : Agilent 6890

Información : Biodiesel de Aceituna 190808-ext-01 STE-8071

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

Temperatura Inyector 250°C Temperatura FID 250 °C

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

Flujo 1.8 mL/min H2 Split 50

Fecha de inyección : 12-Aug-2019 12:22:48

Tiempo de adquisición : 23.00 [mins]

Método de Control : ESTERES FAME2

Modo de Cálculo : % Área

Anexo F. Cromatograma de biodiésel de aceite de semillas de aceituna