

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería



Evaluación comparativa de los métodos de transesterificación *in-situ*  
y por asistencia de ultrasonido para la producción de biodiésel a  
partir de residuos de café molido

Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por Carla María  
Molina Castillo para optar al grado académico de Licenciada en Ingeniería  
Química

Guatemala  
2023







UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería



Evaluación comparativa de los métodos de transesterificación *in-situ*  
y por asistencia de ultrasonido para la producción de biodiésel a  
partir de residuos de café molido

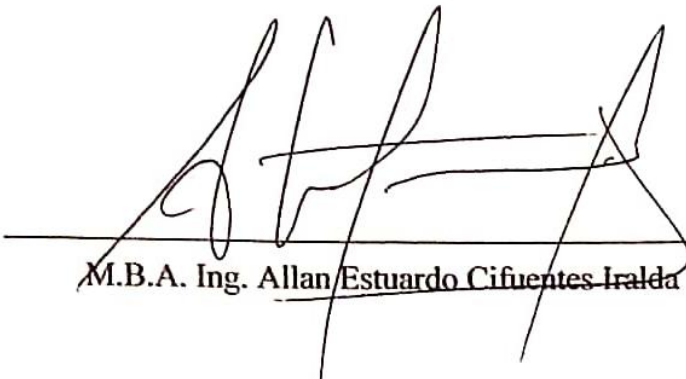
Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por Carla María  
Molina Castillo para optar al grado académico de Licenciada en Ingeniería  
Química

Guatemala

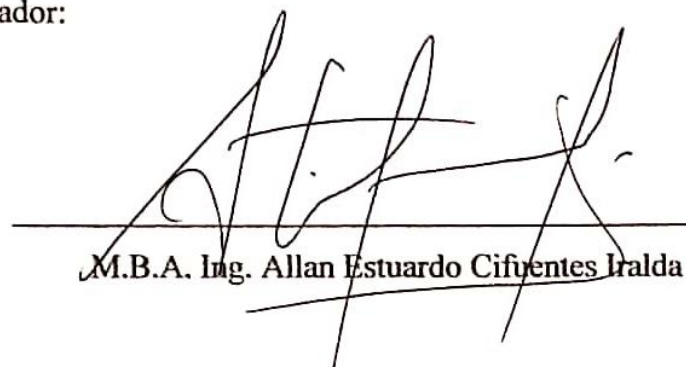
2023

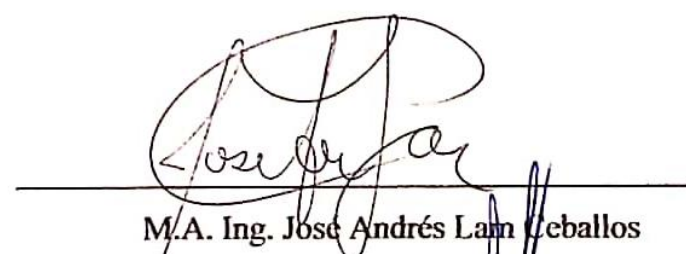


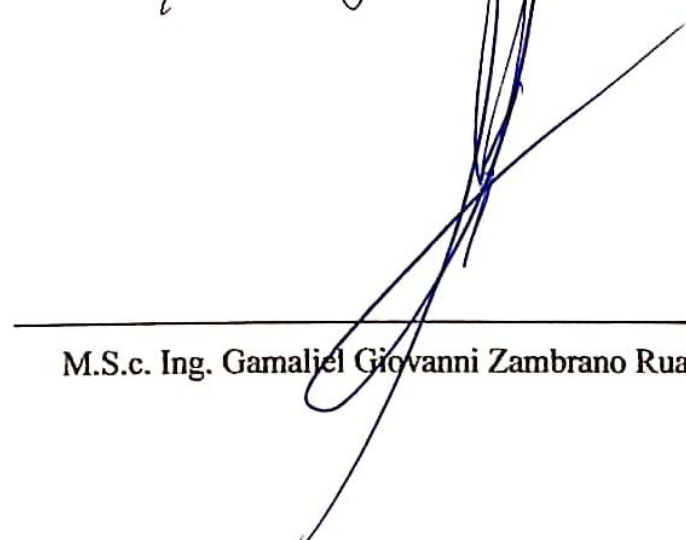
Vo.Bo.:

(f)   
M.B.A. Ing. Allan Estuardo Cifuentes Iralda

Tribunal Examinador:

(f)   
M.B.A. Ing. Allan Estuardo Cifuentes Iralda

(f)   
M.A. Ing. José Andrés Lam Ceballos

(f)   
M.S.c. Ing. Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano

Fecha de aprobación del examen de graduación: Guatemala, 3 de enero de 2023



## PREFACIO

Este trabajo se elaboró para optar por el grado académico de Licencianda en Ingeniería Química, está limitado a una investigación académica a escala laboratorio con apoyo del departamento de Ingeniería Química, Ingeniería Química Industrial y Biotecnología Industrial de la Universidad del Valle de Guatemala.

Quiero agradecer a todos los miembros del departamento previamente mencionado por su colaboración y disposición para ayudar durante el proceso de elaboración del presente trabajo, aportando su tiempo, conocimiento y materiales, específicamente agradezco al ingeniero Allan Cifuentes, MBA, por asesorar y enriquecer este trabajo con su conocimiento y experiencia. Finalmente, quiero agradecer también a mis familiares y seres queridos, por su compañía y motivación durante este proceso, especialmente a mis padres Emilio Molina Pérez y María Marcela Castillo Escobar, por su apoyo incondicional.



# ÍNDICE

	Página
PREFACIO .....	v
ÍNDICE .....	vii
LISTA DE CUADROS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xii
RESUMEN .....	xv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. JUSTIFICACIÓN .....	2
III. OBJETIVOS .....	4
A. Objetivo general .....	4
B. Objetivos específicos .....	4
IV. MARCO TEÓRICO .....	5
A. Contexto ambiental.....	5
B. Producción de café.....	6
C. Utilización actual de residuos de café.....	12
D. Procesos de producción de biodiésel a partir de residuos de café.....	22
E. Operaciones de separación .....	33
F. Balances de materia y energía .....	39
G. Estadística.....	41
V. ANTECEDENTES .....	46
A. Características de la materia prima .....	46
B. Transesterificación <i>in-situ</i> .....	46
C. Extracción de aceite.....	48
D. Extracción de aceite y producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido ...	49

E.	Características del producto .....	50
F.	Consumo energético .....	51
VI.	METODOLOGÍA .....	53
A.	Preparación de las muestras .....	53
B.	Producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido .....	54
C.	Producción de biodiésel por transesterificación <i>in-situ</i> .....	57
D.	Determinación del valor teórico de aceite y biodiésel.....	58
VII.	RESULTADOS .....	61
VIII.	ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	67
IX.	CONCLUSIONES .....	77
X.	RECOMENDACIONES.....	79
XI.	BIBLIOGRAFÍA .....	81
XII.	ANEXOS .....	85
A.	Datos originales .....	85
B.	Cálculos de muestra: .....	91
C.	Análisis de error: .....	99
D.	Datos calculados.....	101
E.	Informes de cromatografía de gases .....	103
XIII.	GLOSARIO.....	126

## LISTA DE CUADROS

<b>Cuadro 1:</b> Composición química de los residuos generados durante el procesamiento y consumo del café .....	12
<b>Cuadro 2:</b> Ejemplos de procesos comúnmente utilizados para la separación de fases sólido-líquido y líquido-líquido.....	24
<b>Cuadro 3:</b> Estándares ASTM para la caracterización de biodiésel .....	32
<b>Cuadro 4:</b> Equipo y sustrato utilizados para la preparación de las muestras a utilizar en el proceso de producción de biodiésel por transesterificación <i>in-situ</i> y por asistencia de ultrasonido. ....	55
<b>Cuadro 5:</b> Materiales utilizados para la producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. ....	56
<b>Cuadro 6:</b> Materiales utilizados para la producción de biodiésel el método de transesterificación <i>in-situ</i> .....	59
<b>Cuadro 7:</b> Materiales utilizados para la obtención del valor teórico de aceite contenido en los residuos de café molido. ....	60
<b>Cuadro 8:</b> Humedad inicial promedio para las muestras de residuos de café molido utilizadas para la producción de biodiésel. Se identificó que el valor se encuentra dentro del rango esperado para residuos obtenidos de máquina espresso. ....	61
<b>Cuadro 9:</b> Rendimiento de producción de biodiésel como % m/m de biodiésel generado en base al aceite teórico disponible, para muestras de 15g de RCM en peso seco, para los métodos de asistencia de ultrasonido y por transesterificación <i>in-situ</i> . También se presenta el porcentaje de pureza como porcentaje de ésteres metílicos obtenidos, para más información de la composición, acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 13 a 35. Se muestra además el resultado obtenido para la prueba de diferencia de medias suponiendo varianzas desiguales. El porcentaje teórico de aceite contenido en las muestras fue de 12% del peso seco. ....	62
<b>Cuadro 10:</b> Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de transesterificación <i>in-situ</i> datos obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos <i>con</i> mayor porcentaje. Para ver la composición detallada acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 13 a 21. ....	62
<b>Cuadro 11:</b> Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de asistencia por ultrasonido, los datos fueron obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Para ver la composición detallada acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 21 a 35. ....	63
<b>Cuadro 12:</b> Peso molecular promedio del aceite contenido en los residuos de café molido según análisis de composición por cromatografía de gases utilizando las muestras de obtenidas por los métodos de transesterificación <i>in-situ</i> y por asistencia de ultrasonido: ...	63
<b>Cuadro 13:</b> Número de acidez y residuos de humedad promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por los métodos de transesterificación <i>in-situ</i> y por asistencia de	

ultrasonido. Los valores de humedad se encuentran dentro del rango establecido por el estándar ASTM, mientras que ambos valores de acidez se encuentran por encima del rango permitido por el estándar:.....	63
<b>Cuadro 14:</b> Cantidad de solventes, reactivos y catalizadores utilizados para la producción de biodiésel por los métodos de transesterificación <i>in-situ</i> y por asistencia de ultrasonido. Se expresa como gramos de reactivo por gramo de biodiésel producido.....	64
<b>Cuadro 15:</b> Cantidad energía utilizada para la producción de biodiésel por los métodos de transesterificación <i>in-situ</i> y por asistencia de ultrasonido. Se expresa como kJ por kilogramo de biodiésel .....	64
<b>Cuadro 16:</b> Datos obtenidos mediante el secado de una muestra de residuos de café molido de un comercio de bebidas de café .....	85
<b>Cuadro 17:</b> Datos obtenidos mediante termobalanza para el porcentaje de humedad de las muestras de café durante el proceso de secado y tiempo total de secado para obtener el porcentaje de humedad adecuado para la producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. ....	85
<b>Cuadro 18:</b> Datos obtenidos para el análisis granulométrico de una muestra de 102.6g de residuos de café molido obtenidos de un comercio de café y con porcentaje de humedad menor al 3%. ....	85
<b>Cuadro 19:</b> Peso en las entradas y salidas de cada paso del proceso de producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. Donde RCM secos hace referencia a residuos de café molido con un porcentaje de humedad en base húmeda menor al 3%. Los datos se obtuvieron utilizando una balanza electrónica OHAUS, modelo V31XH2. ....	86
<b>Cuadro 20:</b> Peso en las entradas y salidas de cada paso del proceso de producción de biodiésel por transesterificación <i>in-situ</i> . Donde RCM húmedos hace referencia a residuos de café molido con 60% de humedad en base húmeda. Los datos se obtuvieron utilizando una balanza electrónica OHAUS, modelo V31XH2. ....	89
<b>Cuadro 21:</b> Datos obtenidos por extracción Soxhlet para obtener el valor teórico de aceite contenido en las muestras de 15.0g de residuos de café molido. Los datos fueron medidos utilizando una balanza OHAUS, modelo V31XH2. ....	91
<b>Cuadro 22:</b> Cantidad de humedad inicial calculada promedio de las muestras de residuos de café molido utilizadas para la producción de biodiésel por ambos métodos. ....	101
<b>Cuadro 23:</b> Datos calculados sobre el porcentaje de muestra retenido y porcentaje de muestra que pasa por cada diámetro nominal utilizado para el análisis granulométrico. ..	101
<b>Cuadro 24:</b> Cantidad de aceite extraído y rendimiento relativo de extracción para muestras de 15g de RCM a partir de etanol y ultrasonido a 80 kHz. ....	101
<b>Cuadro 25:</b> Rendimiento de producción de biodiésel como % m/m de biodiésel generado en comparación al diésel teórico, para muestras de 15g de RCM en peso seco, para los métodos de asistencia de ultrasonido (método 1) y por transesterificación <i>in-situ</i> (método 2) .....	102
<b>Cuadro 26:</b> Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de transesterificación <i>in-situ</i> datos obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	102

**Cuadro 27:** Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de asistencia por ultrasonido, los datos fueron obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m..... 102

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Producción y consumo de café según continente en millones de sacos de 60kg, consumo de café arábica y robusta como millones de sacos de 60 kg .....	7
<b>Figura 2:</b> Producción de café en Guatemala desde el año 1990 al año 2020, representada como miles de sacos de café de 60 kg. ....	7
<b>Figura 3:</b> Cambio anual en la producción de café en Guatemala desde el año 1991 hasta el año 2020, representado como miles de sacos de café de 60 kg. ....	8
<b>Figura 4:</b> Representación del proceso de obtención de café pergamino mostrando las entradas y salidas en cada paso del proceso según el proceso húmedo de producción de café. ....	10
<b>Figura 5:</b> Representación del proceso de obtención de café oro a partir de café pergamino mostrando las entradas y salidas en cada paso del proceso según el proceso húmedo de producción de café. ....	11
<b>Figura 6:</b> Rutas propuestas para la integración de producción de diferentes compuestos con valor agregado a partir de residuos de café molido, donde PHA significa polihidroxialcanoatos. ....	15
<b>Figura 7:</b> Rutas para la integración de producción de diferentes biocombustibles a partir de residuos de café molido .....	16
<b>Figura 8:</b> Aparato Soxhlet para extracción. ....	27
<b>Figura 9:</b> Aparato Soxhlet con aplicación de microondas para extracción de aceites esenciales .....	28
<b>Figura 10:</b> Representación gráfica de análisis granulométrico realizado utilizando una muestra de 102.6g de residuos de café molido obtenido de un comercio de café. Se muestra en el eje de las ordenadas el porcentaje de la muestra que es menor a un diámetro nominal específico en mm que se especifica en el eje de las abscisas. Se identificó que más del 90% de la materia prima tiene un diámetro nominal menor a 0.85mm, tamaño adecuado para la producción de biodiésel por transesterificación <i>in-situ</i> y asistencia de ultrasonido. ....	61
<b>Figura 11:</b> Balance de masa y de energía para la producción de biodiésel a nivel laboratorio utilizando el método de transesterificación <i>in-situ</i> . La temperatura y presión ambientales fueron de 23°C y 1019 hPa. ....	65
<b>Figura 12:</b> Balance de masa y de energía para la producción de biodiésel a nivel laboratorio asistiendo la extracción y transesterificación por ondas de ultrasonido. La temperatura y presión ambientales fueron de 23°C y 1019 hPa. ....	66
<b>Figura 13:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	103

<b>Figura 14:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60 .....	104
<b>Figura 15:</b> Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60 .....	105
<b>Figura 16:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	106
<b>Figura 17:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	107
<b>Figura 18:</b> Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	108
<b>Figura 19:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	109
<b>Figura 20:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	110
<b>Figura 21:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	111
<b>Figura 22:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	112
<b>Figura 23:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	113
<b>Figura 24:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	114
<b>Figura 25:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	115
<b>Figura 26:</b> Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	116
<b>Figura 27:</b> Página 4 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	117

<b>Figura 28:</b> Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	118
<b>Figura 29:</b> Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	119
<b>Figura 30:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	120
<b>Figura 31:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	121
<b>Figura 32:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación <i>in-situ</i> . Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	122
<b>Figura 33:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	123
<b>Figura 34:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	124
<b>Figura 35:</b> Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m. ....	125

## RESUMEN

Este trabajo se realizó con el propósito de evaluar los métodos de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido, utilizando residuos de café molido como materia prima, comparando el rendimiento de biodiésel obtenido por cada método, las características de composición, acidez y contenido de humedad del producto obtenido, la utilización de reactivos y solventes y el requerimiento energético de cada método. Se obtuvo mayor rendimiento promedio de producción de biodiésel por gramo de aceite teórico contenido en las muestras mediante el proceso de transesterificación *in-situ*, donde el rendimiento fue de  $65.25 \pm 4.25\%$ , mientras que el rendimiento obtenido mediante el proceso de asistencia por ultrasonido fue de  $56.32 \pm 18.61\%$ , sin embargo, no hay suficiente evidencia para afirmar con 95% de confianza que hay una diferencia estadísticamente significativa entre estos promedios. Se identificó que la composición del biodiésel obtenido es principalmente éster metílico de ácido linoleico, seguido de ésteres metílicos de ácido palmítico, oleico y esteárico. También se identificó que el contenido de humedad fue de  $270 \pm 1.32$  y  $257 \pm 2.88$  ppm para los métodos de asistencia por ultrasonido y de transesterificación *in-situ* respectivamente, para ambos métodos la humedad quedó dentro del rango establecido según los estándares ASTM. En cuanto a nivel de acidez, la muestra producida por asistencia de ultrasonido tuvo mayor acidez, sin embargo, ambas son muy elevadas, pues están por encima del valor permitido por los estándares ASTM. Finalmente, se identificó que el método de transesterificación *in-situ* fue el que requirió menos energía por gramo de biodiésel producido, sin embargo, requirió una mayor cantidad de reactivos y solventes, requiriendo en total 207 g/g de biodiésel, en comparación a 149 g/g para el método de asistencia por ultrasonido.

# I. INTRODUCCIÓN

Debido al incremento en el desarrollo y el consumo, la producción de desechos ha ido incrementando, causando impactos negativos cada vez mayores en el medio ambiente. Sin embargo, políticas como la producción más limpia y modelos como la economía circular, nos indican que el desarrollo y la degradación del medio ambiente deben ser desacoplados. Una forma de lograr este objetivo es mediante la valorización de los residuos. Se considera que aproximadamente el 60% de los desechos sólidos municipales, aún pueden ser utilizados para producir energía, pasando de ser un gasto a una posibilidad de negocio (Barik, 2019). El café es uno de los cultivos que generan una cantidad considerable de desechos, que tienen una composición química con características importantes para la producción de biocombustibles y otros productos de valor. Se estima que el 56% del peso de la cereza de café se desecha en el proceso de obtención de los granos de café, estos residuos se conforman principalmente por el mucílago y la pulpa, en Guatemala, esto representa alrededor de 305,500 toneladas de residuos al año según la producción al año 2021. Además, de la preparación de la bebida de café por cada kilogramo de café se genera un estimado de 0.650 kg de residuos sólidos de café molido, por lo tanto, anualmente en Guatemala se generan alrededor de 0.141 millones de toneladas al año (Juárez, 2018; Karmee, 2018; Rajesh Banu et al., 2020).

En el presente documento se expone la comparación entre dos procesos diferentes para la producción de biodiésel a partir de los residuos de café molido (RCM), generados después de la extracción de la bebida de café. Se comparará la producción de biodiésel asistida por ultrasonido y la producción a partir de transesterificación *in-situ*. En este trabajo, los procesos se compararán a escala de laboratorio con residuos de café obtenidos de cafeterías.

## II. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, aproximadamente el 90% de la energía se genera por combustibles fósiles. Esta sigue siendo la opción predominante aun cuando liberan gases de efecto invernadero que desequilibran el balance gaseoso de la atmósfera, incidiendo en el calentamiento global y la degradación del medio ambiente (Rajesh Banu et al., 2020).

Con el aumento de la demanda de energía y la limitación de los combustibles fósiles, al ser fuentes no renovables y contaminantes, se hace necesaria la investigación de fuentes de energía alternativas como el biodiésel y el bioetanol. La producción de biodiésel se da a partir de biomasa, principalmente, cultivos o subproductos comestibles; aspecto que genera controversias éticas y motivo por el que su utilización para producción de biocombustibles no es completamente aceptada. Además del aspecto ético, su utilización debe ir acompañada de un intensivo análisis económico, debido a que su aplicación también afecta el precio de otros alimentos. Por lo tanto, la utilización de desechos no comestibles y desvalorizados para la producción de biocombustibles es atractiva. Otro factor para considerar es que, al utilizar aceites vegetales comestibles, la materia prima equivale entre el 70-95% del costo total de producción de biodiésel, utilizar otros residuos desvalorizados puede resultar en una reducción importante del costo de producción de biodiésel. El cultivo de café es una fuente importante de aceites al compararlo con otros cultivos, por ejemplo, genera 386 kg/ha comparado con 375 kg/ha de la planta de soya. El procesamiento del café desde su cosecha hasta su consumo genera diferentes tipos de desechos que pueden ser aprovechados para producción de productos de valor agregado, entre ellos biocombustibles como biodiésel y bioetanol. Por cada kilogramo de café se genera estimadamente 0.650 kg de residuos de café molido que contiene entre 10-15% de lípidos (Karmee, 2018; Rajesh Banu et al., 2020; Al-Hamamre et al., 2012).

Actualmente, existen negocios que producen combustible sólido en forma de pellets a partir de los residuos de café molido. Sin embargo, es posible generar biodiésel con el aceite contenido en estos residuos y utilizar el resto del residuo como combustible sólido. Para la producción de biodiésel, es necesaria la extracción de aceites de las fuentes no comestibles. El método convencional de extracción de aceites es el método Soxhlet, el cual requiere mucha energía y tiempo, además, los residuos de café molido son considerados como alimentación de

baja calidad, debido a que tienen un alto contenido de humedad, mayor al 50% del peso, por lo que se requiere una cantidad elevada de energía para la remoción del agua. El aceite extraído tiene un contenido elevado de ácidos grasos libres, entre 7 y 13mg KOH/g aceite, lo que evita que una transesterificación por catálisis alcalina sea la más productiva. Por esta razón, la transesterificación *in-situ*, propuesta que puede reducir la cantidad de energía y tiempo, además de utilizar solventes menos tóxicos, procurando obtener un rendimiento similar al procedimiento convencional, pero aplicando una menor cantidad de energía y químicos (Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019; Tuntiwiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017). Otro proceso estudiado previamente para la extracción de aceite de soya y de microalgas es la extracción por ultrasonido. La aplicación de esta técnica ha demostrado un incremento en la cantidad de aceite extraído en muestras con alto contenido de humedad a un costo bajo (Rocha et al., 2014).

Debido a lo descrito anteriormente, el presente trabajo busca evaluar los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido, como alternativas para la producción de biodiésel a partir de residuos de café molido, analizando el rendimiento, el consumo de solventes y de energía.

### III. OBJETIVOS

#### A. Objetivo general

Evaluar los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido, como alternativas para la producción de biodiésel a partir de residuos de café molido.

#### B. Objetivos específicos

1. Caracterizar los granos de café molido a utilizar como materia prima, mediante análisis granulométrico y determinación de humedad inicial, para identificar si el tamaño de partícula y el porcentaje de humedad son adecuados para la producción de biodiésel según los métodos propuestos.
2. Medir la cantidad de biodiésel producido a partir de residuos de café molido utilizando los dos métodos propuestos, para evaluar el rendimiento de cada uno.
3. Obtener el perfil de ésteres metílicos de ácidos grasos contenidos en el biodiésel resultante de cada método aplicado, utilizando cromatografía de gases, para definir su composición y poder estimar el peso molecular del aceite original utilizado.
4. Determinar el valor de acidez y humedad del biodiésel obtenido por cada método analizado, para poder analizar su calidad y compararlo con el biodiésel producido a partir de otras materias primas.
5. Determinar la cantidad de energía, reactivos y solventes utilizados, así como las pérdidas generadas por cada kilogramo de biodiésel producido, utilizando balances de masa y energía, para poder comparar el consumo energético y consumo de reactivos y solventes de cada método propuesto.

## IV. MARCO TEÓRICO

### A.Contexto ambiental

#### 1. Economía circular

Este es un modelo económico propuesto que busca eliminar la generación de residuos mediante la valorización, recirculación y reciclaje de subproductos generados durante los procesos productivos, evitando así la necesidad de recursos vírgenes. Es una alternativa propuesta a la cadena lineal de consumo que usualmente modela los procesos productivos actuales, en donde el beneficio económico y ambiental están desacoplados (Nautiyal & Goel, 2021).

#### 2. Producción más limpia

Se refiere a la aplicación de estrategias de prevención para reducir riesgos ambientales y para los seres humanos debido a procesos, productos y servicios, mientras se aumenta la eficiencia de estos últimos. El término fue introducido en 1989 por la Oficina de Industria y Medio Ambiente del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) (Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, 2010).

Para los procesos de producción, este concepto se orienta a la conservación de materias primas y energía, además de la eliminación de materiales tóxicos y la reducción de emisiones y desechos contaminantes. Su enfoque en los productos está orientado a la reducción de impactos negativos que pueda tener el ciclo de vida de este, desde las materias primas requeridas para su producción hasta su disposición final. La aplicación de estas estrategias tiene ventajas que justifican su aplicación, entre ellas se genera ahorro en los insumos, energía y agua requeridos reduciendo los costos de producción y elevando la competitividad del proceso, además, reduce los costos en la implementación de soluciones de mitigación y control de la contaminación (Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, 2010).

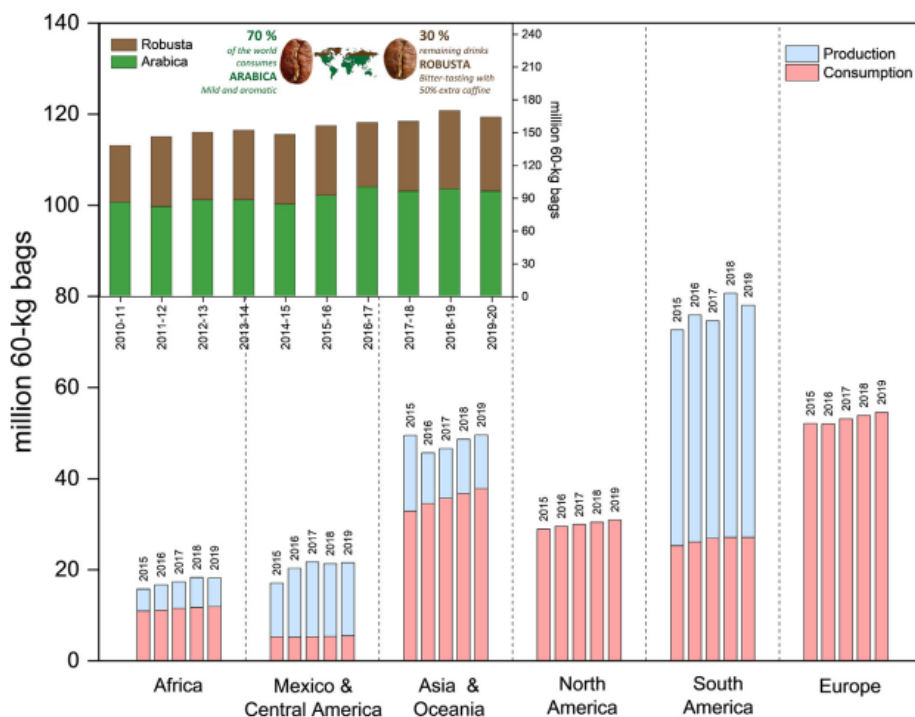
En Guatemala, estas estrategias son parte de las políticas públicas nacionales. Se estableció como Política Nacional de Producción Más Limpia por el Congreso de la República mediante el

Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales con el acuerdo gubernativo No. 258-2010 (Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, 2010).

## B. Producción de café

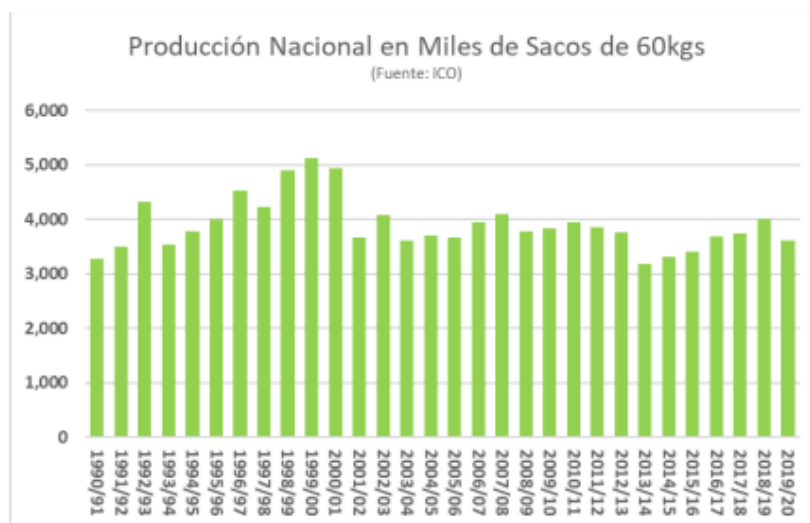
Para el año 2021 se produjeron mundialmente alrededor de 10.5 millones de toneladas de café al año o 175 millones de bolsas de café de 60kg, siendo más de 50 países en el mundo comerciantes de café (Ridder, 2022). En Guatemala, para el 2020 se produjeron 0.216 millones de toneladas de café o 3.606 millones de bolsas de café de 60kg, este dato muestra una caída de 0.4 millones de bolsas de café de 60 kg en la producción de café con relación al año anterior, se proporciona más información sobre el comportamiento histórico de la producción de café en Guatemala en las figura 2 y 3 de este documento (International Coffee Organization, 2022). Hay dos especies de café producidos comercialmente en el mundo, *Coffea arabica* y *Coffea canephora*, conocidos como arábica y robusta respectivamente. Como se muestra en la figura 1, para el 2019 el 70% de la población consumía café tipo arábica y el otro 30% café Robusta. Estas especies son procesadas utilizando dos métodos para transformar el fruto de café en un grano verde, método húmedo o seco. A continuación, se muestra una comparación en la producción y consumo de café en cada continente, donde el mayor productor es Sudamérica y el mayor consumidor es Europa (Rajesh Banu et al., 2020).

**Figura 1:** Producción y consumo de café según continente en millones de sacos de 60kg, consumo de café arábica y robusta como millones de sacos de 60 kg



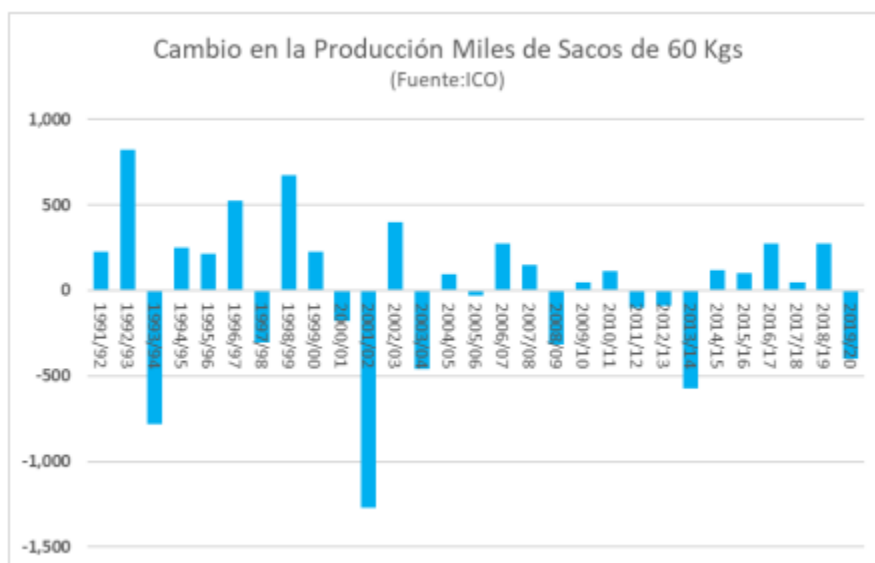
(Rajesh Banu et al., 2020)

**Figura 2:** Producción de café en Guatemala desde el año 1990 al año 2020, representada como miles de sacos de café de 60 kg.



(International Coffee Organization, 2022)

**Figura 3:** Cambio anual en la producción de café en Guatemala desde el año 1991 hasta el año 2020, representado como miles de sacos de café de 60 kg.



(International Coffee Organization, 2022)

Características del café tipo arábica: Se considera que este es el tipo de café superior debido a que desarrolla una mayor riqueza de sabor durante el proceso de tostado (Jenkins et al., 2014). El contenido de lípidos se ha reportado en un rango de 14-20%, se considera que el contenido de lípidos, tanto en el café arábica como en el robusta, se mantiene constante independientemente del tueste, excepto cuando se tiene un tueste muy intenso, en este último, parte de los lípidos son expulsados a la superficie. De estos lípidos se estima que la composición es principalmente triglicéridos (75%), luego diterpenos (20%) y esteroides (5%) (Cruz et al., 2012).

Características del café tipo robusta: Suele ser utilizado para elaboración de café instantáneo. Contiene el doble de cafeína que el café tipo arábica (Jenkins et al., 2014) Usualmente, se prefiere este tipo de café en la producción industrial debido a que tiene mayor cantidad de sólidos solubles totales y sus precios más bajos. Los sólidos solubles totales le aportan cuerpo, sabor y aroma a la bebida de café. Se ha reportado que el contenido de lípidos para este tipo de café se encuentra entre 11-16%, siendo menor al del café arábica (Cruz et al., 2012).

## 1. Proceso de producción de café

### *a. Proceso húmedo*

Este proceso está conformado principalmente por las siguientes etapas: recolección, clasificación, despulpado, remoción del mucílago, lavado y clasificación del café, secado y almacenamiento. A diferencia de la opción anterior, en este proceso se remueve la pulpa y el mucílago del fruto antes de secar el grano (Echeverría y Nuti, 2017).

**Despulpado:** Primero se remueve la pulpa de forma mecánica mediante máquinas despulpadoras. En algunos casos se aplica agua previamente al despulpado para suavizar la cáscara y el epicarpio, sin embargo, este proceso afecta la apariencia del café pergamino oscureciendo su color. Se tiene la opción de utilizar despulpadores de cilindro horizontal o vertical. Se considera que la pulpa representa entre 35-38% del peso del café cereza (Anacafé, 2016).

**Remoción de mucílago:** los granos son fermentados para eliminar los residuos de mucílago remanentes después del paso de despulpado. El mucílago tiende a formar entre el 15 y 16% en peso del café cereza. Para removerlo se utilizan pilas de fermentación en las que se depositan los granos entre 36 a 40 horas (Anacafé, 2016).

**Lavado:** se incorpora un paso de lavado con una lavadora mecánica de discos para eliminar restos de mucílago que está pegado al papel pergamino. Al finalizar este proceso, los granos son separados y clasificados (Anacafé, 2016).

**Secado:** posteriormente al lavado los granos son secados para llevar a un contenido de humedad entre el 10 y el 12%. El proceso de secado se realiza mecánicamente o mediante el sol en patios de secado. El secado por sol toma entre 5 y 7 días, según las condiciones climáticas y la región. El secado mecánico se realiza por secadoras estáticas mediante aire caliente o por secadoras tipo Guardiola. Esto permite conservar los granos y favorecer sus características organolépticas (Anacafé, 2016).

**Trillado y pulido:** finalmente, antes del almacenamiento de los granos se remueve el pergamino del grano mediante una máquina de descascarillado para obtener café oro, este café es clasificado para eliminar granos que no cumplan con las características deseadas y otras

impurezas, este café puede o no ser tostado en el mismo sitio (Anacafé, 2016; Echeverría y Nuti, 2017).

**Figura 4:** Representación del proceso de obtención de café pergamino mostrando las entradas y salidas en cada paso del proceso según el proceso húmedo de producción de café.



(Anacafé y Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, 2019)

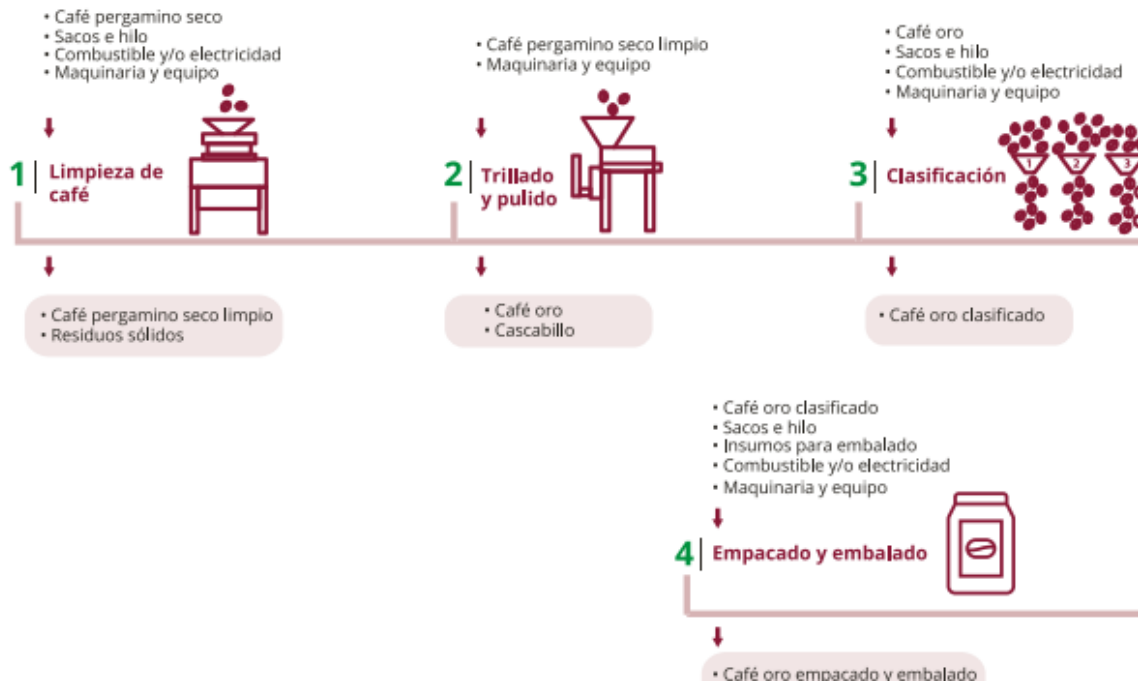
#### b. *Proceso seco - café Honey y café natural*

Para este procesamiento del café, no se usa agua para la remoción de la pulpa y mucílago. Para la producción de café tipo Honey se busca que la mayor cantidad posible de mucílago esté adherida a la semilla de café durante el secado (Soto, 2022). Para ello se sigue el siguiente proceso:

**Despulpado:** se remueve la pulpa del café seco evitando el uso de agua para minimizar las pérdidas de mucílago en este paso. Se puede hacer una clasificación previa utilizando agua, sin embargo, esto generará una remoción parcial del mucílago (Soto, 2022).

**Secado:** se expone directa o parcialmente el grano con mucílago al sol. Dependiendo del método de secado seleccionado varía la apariencia final de los granos de café. La exposición indirecta al sol se genera con una cobertura de tela sobre los granos de café durante el proceso de secado.

**Figura 5:** Representación del proceso de obtención de café oro a partir de café pergamino mostrando las entradas y salidas en cada paso del proceso según el proceso húmedo de producción de café.



(Anacafé y Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, 2019)

Es un proceso más lento debido a la presencia del mucílago, sin embargo, aumenta la concentración de azúcares en el grano. Se busca que los granos no superen una temperatura de 40°C y que la capa de café no tenga un espesor mayor a 5 centímetros. Al finalizar el secado, se espera que el grano llegue a un contenido de humedad entre los 10 y 12% (Soto, 2022).

Para la producción de café natural, a diferencia de los procesos anteriores se secan las cerezas completas de café, ya sea por procesos naturales o con equipos adicionales, hasta llevar el fruto a contenido de humedad entre 10 y 11%. Después del secado, se separa la semilla de la pulpa, el mucílago y el pergamino en una máquina de descascarillado (Echeverría y Nuti, 2017; Soto, 2022).

## 2. Residuos generados

Desde la cosecha hasta el consumo, el procesamiento del café genera una cantidad considerable de residuos sólidos. Se estima que el 80% del peso de la cereza inicial de café se convierte en desperdicio durante su procesamiento. Algunos de los residuos importantes son la pulpa de café, película plateada, mucílago y los residuos de café molido (RCM). El mucílago se separa de la semilla del café durante el procesamiento en seco, la película plateada se obtiene en el proceso de tostado, los RCM se obtienen del proceso de preparación de la bebida de café.

**Cuadro 1:** Composición química de los residuos generados durante el procesamiento y consumo del café

Residuo	Composición (% en base seca)
Pulpa	45-89% carbohidratos, 1-2% lípidos, 4-12% proteína
Película plateada	Fibra, proteínas y azúcares
Mucílago	24.5% celulosa, 29.7% hemicelulosa, 23.7% lignina y 6.2% cenizas.
Residuos de café molido	10-15% lípidos, 8.6-15.3% celulosa, 36.7% hemicelulosa, 6.7-13.7% proteína, 32.5-33.6% lignina y 1.43% cenizas.

(Echeverría y Nuti, 2017; Mata, Martins & Caetano, 2018; Rajesh Banu et al., 2020)

De todos los residuos de RCM, se conoce que aproximadamente el 50% se generan industrialmente y en tiendas de café, mientras que el otro 50% se atribuye al consumo doméstico (Rajesh Banu et al., 2020). Actualmente, la mayor parte de estos residuos son descartados en rellenos sanitarios, aun cuando contienen compuestos eco tóxicos como taninos, polifenoles y cafeína (Cruz et al., 2012). Anualmente para el año 2013 era de 6 millones de toneladas al año.

### C. Utilización actual de residuos de café

Actualmente la mayor parte de los residuos de café molido son desechados terminando en vertederos. Cuando los residuos no son descartados, se utilizan mayormente como fertilizante,

en compostaje y como alimento de ganado. Los residuos también pueden ser refinados para obtener productos de valor como combustibles, energía y productos de valor agregado.

### 1. Fertilizante y compostaje

Los residuos de café molido tienen niveles suficientemente elevados de nitrógeno para ser utilizados como fertilizantes, después de someterlos a un proceso de compostaje. Se estima que la razón carbono:nitrógeno de los RCM es de aproximadamente 22:1, sin embargo, no todo el nitrógeno presente se encuentra disponible, si solo se considera la celulosa y no la lignina, la razón es de 8:1, que sigue siendo un buen valor para utilizar la biomasa como fertilizante (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014; Cruz et al., 2012). En cuanto al pH de los RCM, este suele estar entre 5.23-5.89 por lo que se debe tener precaución al utilizarlo como fertilizante directamente, excepto si se utiliza en plantas a las que les favorezca este nivel de acidez. En cuanto al contenido de minerales, se ha determinado que el que está presente en mayor cantidad es potasio variando en un rango entre 312-2188 mg/100g de RCM y representando el 40% de los minerales, luego tiene aproximadamente 11% de magnesio (Cruz et al., 2012).

### 2. Alimento para ganado

Estos residuos pueden utilizarse como alimento de ganado, sin embargo, tiene limitaciones nutricionales debido principalmente a los bajos niveles de energía digerible, la cual está entre 0.5 y 4.3 MJ/kg de materia seca. Otros factores considerados como limitantes son la retención de nitrógeno, la capacidad de digerir la proteína y bajo contenido alimenticio, debido a la presencia de cafeína, taninos y otros polifenoles.

### 3. Refinación de residuos de café molido

La bio-refinación es el proceso por el que se busca obtener de forma sostenible compuestos con valor agregado, combustibles y otras formas de energía utilizable a partir de biomasa. La integración de procesos para generar diversos subproductos de valor a partir de los residuos ha sido estudiada recientemente para incrementar el valor neto generado. Esta integración busca compartir equipo y procesos para la producción de más de un producto de valor, aumentando así su importancia económica y ambiental, reduciendo la cantidad de residuos remanentes, la

secuencia e integración de procesos de refinación va a ser determinada por la mayor productividad, es decir, el proceso que tenga mayor beneficio económico (Rajesh Banu et al., 2020).

En promedio, se ha estimado previamente que la composición química promedio de los granos de café es de 2% nitrógeno, 14% proteína, 9 – 16% de lípidos y 60% de fibra, con razón carbono-nitrógeno de 17:1. También se identificó que los ácidos grasos encontrados en estos granos son mayormente ácido linoleico, palmítico y oleico, con concentración aproximada de 45%, 33% y 10% respectivamente (Cruz et al., 2012). Elementalmente, la composición estimada es de 53% carbono, 7% hidrógeno, 3.5% nitrógeno, 0.1% azufre y 38% oxígeno (Cerino-Córdova et al., 2020).

Muchos de los compuestos que se pueden derivar del procesamiento de RCM reemplazan productos obtenidos de la refinación del petróleo, por lo que su utilización a escala industrial puede contribuir positivamente al medio ambiente, sin embargo, es necesario un análisis de ciclo de vida para valorizar si su utilización es sostenible según las tecnologías aplicadas y los subproductos generados.

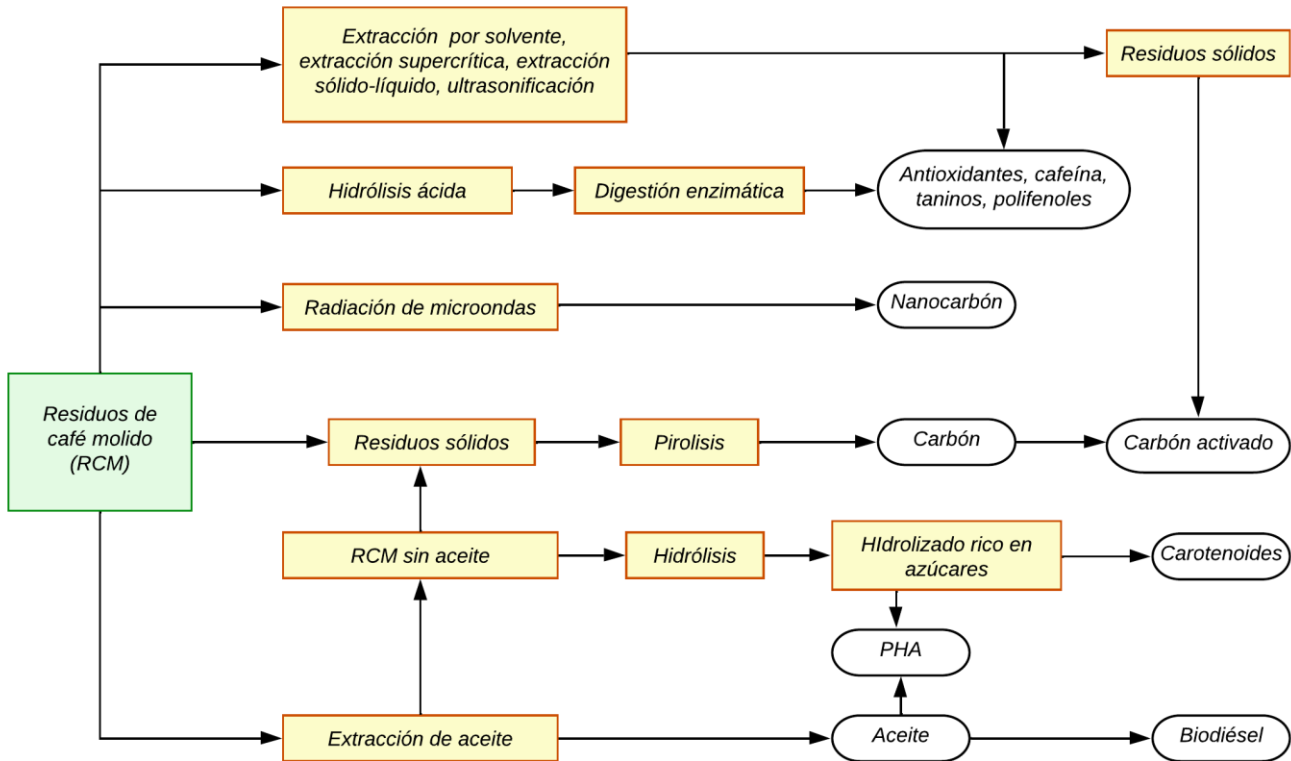
El mejor diseño para un proceso de biorrefinería integral dependerá de la disponibilidad y precio de la materia prima, además de la demanda y precio de los posibles productos en el mercado. La cantidad de materia producida es de más de 2 billones de toneladas al año, sin embargo, la disponibilidad de dicha materia prima depende de la forma en que esta se recolecte, pues un porcentaje elevado se genera en tiendas independientes y en hogares (Rajesh Banu et al., 2020). Estudios han demostrado que la bio-refinación para la producción simultánea de biodiésel, antioxidantes y carbón, donde la energía producida por el carbón sería suficiente para sostener el proceso completo (Tongcumpou *et al.*, 2019).

#### *a. Productos de valor:*

Los RCM pueden ser transformados y liberar diferentes compuestos con mayor valor, como antioxidantes, cafeína, adsorbentes, biocombustibles y precursores de bioplástico (Rajesh Banu et al., 2020). Por ejemplo, se utilizan soluciones alcohólicas con metanol, etanol e isopropanol en extracción sólido-líquido para extraer antioxidantes naturales. A continuación, se presenta un

esquema propuesto de la integración de procesos para producción de compuestos con valor agregado a partir de residuos de café molido:

**Figura 6:** Rutas propuestas para la integración de producción de diferentes compuestos con valor agregado a partir de residuos de café molido, donde PHA significa polihidroxialcanoatos.



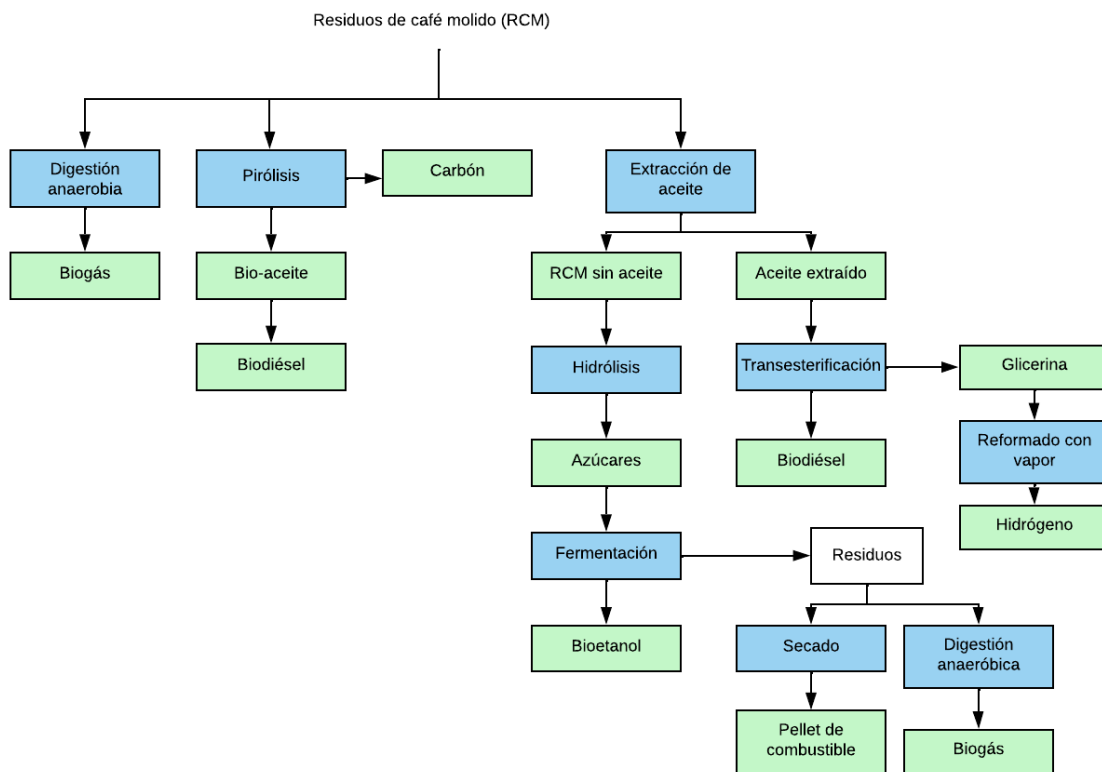
(Rajesh Banu et al., 2020)

### b. Biocombustibles

A partir de diferentes procesos se puede obtener biogás, bioetanol, biodiésel, aceites, bio-carbón, hidrógeno y gránulos de combustible (Rajesh Banu et al., 2020). Debido a que los RCM están compuestos principalmente de lípidos y lignocelulosa, fácilmente pueden ser utilizados como materia prima para la producción de etanol y biodiésel. Además, es importante mencionar

que estos residuos son una fuente importante de aceites, ya que, comparado con la planta de soya donde se producen 375 kg/ha, con una plantación de café se tiene más aceite por hectárea siendo esta de 386 kg/ha (Jenkins et al., 2014). A continuación, se presenta un esquema propuesto de la integración de procesos para producción de diversos biocombustibles a partir de residuos de café molido:

**Figura 7:** Rutas para la integración de producción de diferentes biocombustibles a partir de residuos de café molido



(Rajesh Banu et al., 2020)

1) Biodiésel

Es un conjunto de hidrocarburos obtenidos de forma renovable, convirtiendo los ácidos grasos de aceites animales o vegetales en ésteres alquílicos. Este se utiliza como alternativa o aditivo de

los combustibles fósiles, reduciendo su consumo y la dependencia de las actividades humanas en estos compuestos. Se produce como resultado de la transesterificación, donde un triglicérido se convierte en ésteres y glicerol, al reemplazar los enlaces de los triglicéridos por enlaces con alcoholes de cadena corta como el etanol o metanol. Generalmente, esta reacción se realiza por catálisis de compuestos alcalinos, sin embargo, es posible su producción mediante compuestos ácidos y enzimas (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014).

El biodiésel en comparación a los combustibles fósiles tiende a tener un mayor número de cetano y prácticamente no contiene azufre, tiene menor producción de gases de monóxido y dióxido de carbono, así como de materia particulada. Dentro de los aspectos negativos se incluye que tienen mayores emisiones de gases de nitrógeno. Estudios han demostrado que al utilizar una mezcla diésel con 20% de biodiésel las emisiones de gases de nitrógeno aumentan entre un 3-4%, si se utiliza una mezcla con 40% de biodiésel el aumento está entre el 4-6%, mientras que para 100% biodiésel el incremento es de entre 6-9% (Al-Hamamre et al., 2012). El nitrógeno en el biodiésel obtenido a partir de RCM es menor al que se tendría utilizando únicamente el café molido previo a la extracción de la bebida de café (Jenkins et al., 2014).

En cuanto a su calor de combustión, se ha determinado que se encuentra entre 36-39 MJ/kg, en comparación al calor de combustión de los RCM, cuyo valor es de entre 17.73 y 19.57 MJ/kg y de 20.79 MJ para café molido previo a la preparación de la bebida de café (Al-Hamamre et al., 2012). El biodiésel suele ser más denso y menos compresible que el diésel fósil, la de biodiésel de RCM está en un rango entre 844 a 927 kg/m<sup>3</sup> y en cuanto a viscosidad cinemática se espera que el biodiésel se encuentre entre 3.5 y 5 mm<sup>2</sup>/s a 40°C para cumplir con estándares europeos y estadounidenses, esto para tener una adecuada atomización y que pueda fluir apropiadamente en la máquina de combustión, estudios han demostrado que el biodiésel obtenido de RCM suele estar dentro del rango para el estándar europeo (Jenkins et al., 2014). En cuanto al punto de nube es mayor a 9.5°C lo que hace que no sea viable su utilización como biodiésel 100% puro en climas fríos, sin embargo, puede ser utilizado como mezcla con combustibles fósiles (Tuntiwiwattanapun et al., 2017).

Se ha determinado que cuando se utiliza aceite vegetal como la materia prima de la producción de biodiésel, esta tiende a equivaler entre el 70-95% del costo total de producción, cuando se utilizan RCS este equivale entre el 5 y 30% el costo de producción (Al-Hamamre et al.,

2012). Por esta razón, la reducción de los costos de materia prima es de interés para reducir significativamente los costos de producción, la utilización de aceite usado, grasa animal y otros residuos de biomasa son opciones interesantes para utilizarse como materia prima.

Los lípidos contenidos en los RCM pueden aprovecharse para su transformación en biodiésel. Este biodiésel tiene estabilidad elevada en comparación al obtenido por otras fuentes debido a su alto contenido de antioxidantes, sin embargo, estudios han identificado que la estabilidad oxidativa del biodiésel obtenido a partir de RCM está ligada al método de tueste aplicado a los granos de café en su procesamiento (Jenkins et al., 2014). Otra ventaja de la producción de biodiésel a partir de RCM es que debido a todos los procesos anteriores a los que ha sido expuesta este residuo, el contenido de compuestos derivados de nitrógeno se ha reducido en comparación a los granos de café antes de ser procesados, esto reduce la cantidad de compuestos nitrogenados en el biodiésel final y a su vez las emisiones de gases NO<sub>x</sub> en su combustión, por ejemplo, la remoción de cafeína (Al-Hamamre et al., 2012; Rocha et al., 2014).

En cuanto a la densidad del biodiésel obtenido, se ha determinado que en general este tiende a estar dentro del estándar ASTM, el cual requiere una densidad entre 860-900 kg/m<sup>3</sup>; en cuanto al método utilizado para la preparación de la bebida de café, se observa que la densidad final queda por debajo del estándar para biodiésel obtenido de RCM resultantes del proceso por filtro, mientras que para café espresso y aero-press la densidad se encuentra dentro del rango establecido. Para la viscosidad cinemática, previos estudios han demostrado que la mayoría de las muestras de biodiésel obtenido para RCM se encuentran dentro del estándar ASTM de 1.9 a 6.0 mm<sup>2</sup>/s a 40°C; en cuanto al proceso de preparación de la bebida de café, se ha encontrado que los procesos a presión como el de aero-press y el espresso remueven compuestos que afectan la densidad del biodiésel final, mientras que la preparación de máquinas por filtro no, obteniendo mayores viscosidades para este último proceso. Se estima que la producción potencial de biodiésel a partir de RCM es comparable a la producción por aceite usado de cocina (Jenkins et al., 2014). Los ésteres metílicos que conforman el biodiésel obtenido tienen un calor de combustión aproximadamente de 11,170 kJ/mol y es comparable al biodiésel obtenido por el aceite de soya (Rocha et al., 2014). Finalmente, debido al alto contenido de antioxidantes en los RCM, se suele obtener un biodiésel con resistencia a la oxidación durante el almacenamiento (Tuntiwattanapun et al., 2017).

## 2) Biogás

Para la producción de este combustible, estudios previos han demostrado que es posible digerir los RCM junto a otro tipo de biomasa, como lodos activados, desperdicios de comida y excremento vacuno y macroalgas (Kim, Kim y Lee, 2017). Aplicando la digestión con macroalgas se llega a obtener una producción entre 0.271-0.324 m<sup>3</sup>/kg de sustrato seco en condiciones mesofílicas según un estudio, mientras que aplicando digestión anaeróbica en condiciones mesofílicas con lodos activados se obtuvieron rendimientos de entre 0.24 a 0.28 m<sup>3</sup> de metano por cada kilogramo de sólidos volátiles iniciales (Karmee, 2018).

## 3) Pellets de combustible

Los residuos generados de la producción de biodiésel o la extracción de aceites pueden ser utilizado para la producción de combustible sólido en forma de pellets (Haile, 2014). Estudios han determinado que el calor de combustión de los RCM está entre 19.0 y 26.9 MJ/kg (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014). Incluso después de la extracción de aceites para la producción de biodiésel, el contenido energético de los RCM es considerable para la producción de pellets de combustible, con un calor de combustión de 20.21 MJ/kg de pellet según un estudio y de 20.3 MJ/kg por un estudio diferente (Kondamudi, Mohapatra & Misra, 2008). Los valores de calor de combustión son similares a los de otra biomasa como lo es la madera, fibra de coco, paja de trigo y la cáscara de arroz (Karmee, 2018). Además, se puede aumentar el calor de combustión mezclando este residuo con otros como el glicerol, viruta, entre otros (Cerino-Córdova et al., 2020). Actualmente, la empresa llamada Bio-bean, ha probado que es económicamente viable recolectar los residuos de café para generar pellets como combustible sólido (Bio-bean, 2022).

## 4) Carbón

La producción de carbón a partir de RCM se logra mediante pirólisis lenta. El proceso de pirólisis consiste en provocar una descomposición de biomasa lignocelulósica en una atmósfera inerte por la aplicación de energía térmica, esta atmósfera inerte se puede obtener por presencia de nitrógeno, argón, dióxido de carbono, entre otros. El alto contenido de carbono en la estructura lignocelulósica frente a otros elementos constituyentes hace que este residuo sea buen material para la producción de carbón (Cerino-Córdova et al., 2020).

Previos estudios realizados han demostrado que se puede generar carbón con contenido de carbono de 80% w/w y valor calorífico de 30.1 MJ/kg o mayor (Tsai *et al.*, 2012). El carbón de alta calidad para ser utilizado como combustible debe tener un bajo contenido de humedad y de materia volátil y un alto contenido de carbono fijado, según estudios realizados se determinó que la temperatura que permite obtener las mejores características de humedad y material volátil es 500°C, bajo estas condiciones se esperan rendimientos de carbón de hasta 66%. El calor de combustión es de aproximadamente 25.99 kJ/g. Se estima que para un kilogramo de RCM con 30% de humedad, se producen 0.42 kg de carbón, donde este carbón puede producir la energía necesaria para todo el proceso de producción de biodiésel (Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019). El carbón generado puede convertirse posteriormente en carbón activado que es usado ampliamente como material adsorbente para eliminar contaminantes del agua y del aire, estudios han demostrado que se puede activar químicamente mediante ácido sulfúrico, fosfórico, cloruro de zinc, entre otros (Cerino-Córdova *et al.*, 2020).

#### 5) Bio-aceite

Aceite puede ser obtenido a partir de RCM por dos métodos, extracción o pirólisis, incluso se puede usar una producción secuencial extrayendo aceite primero y luego sometiendo los residuos al proceso de pirólisis. El porcentaje de aceite contenido en los granos de café después de la preparación de la bebida de café está entre el 10 y el 15% del peso seco, mientras que para los granos antes de la preparación de la bebida de café está entre 11 a 20% del peso seco dependiendo del tipo de grano de café, es decir que los RCM en comparación al café molido antes de la extracción de la bebida de café tiene mayor contenido de aceite debido a que al preparar la bebida de café una fracción del contenido total de aceite del grano se solubiliza en el agua utilizada en la extracción (Al-Hamamre *et al.*, 2012). Sin embargo, se ha determinado que los lípidos extraídos en este proceso suelen ser en gran parte compuestos no saponificables como esteroides y terpenos, ya que el contenido de material no saponificable se reduce evidentemente; en este mismo estudio se determinó de igual forma que el porcentaje de material no saponificable contenido en los granos está relacionado con el origen geográfico de los granos de café (Jenkins *et al.*, 2014). Se conoce que los lípidos contenidos en los granos de café son 75% triglicéridos, 5% esteroides y 20% terpenos (Cruz *et al.*, 2012).

Mediante pirólisis se puede obtener rendimientos de hasta 61.8% de aceite y 18.6% de carbón realizando pirólisis a 500°C (Rajesh Banu et al., 2020). El aceite extraído suele ser altamente viscoso, por lo que no es adecuado para utilizarse directamente en máquinas de combustión, además, tiene un valor de acidez elevado, por lo que la conversión tradicional del aceite en biodiésel es complicada sin un tratamiento previo (Haile, 2014). El aceite obtenido es una mezcla de diversos compuestos orgánicos, entre ellos ésteres, cetonas, fenoles, aromáticos y ácidos carboxílicos (Karmee, 2018).

## 6) Bioetanol

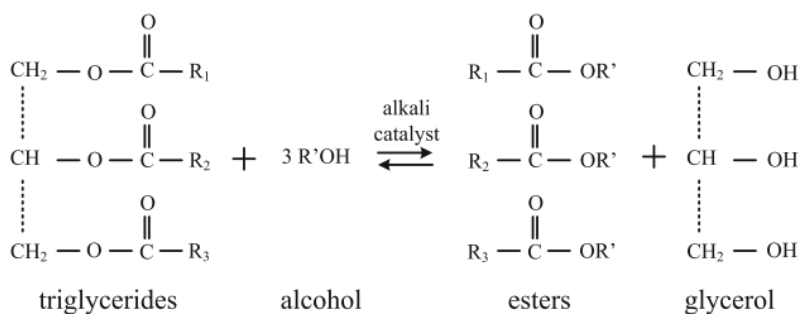
Los RCM contienen un elevado porcentaje de celulosa y hemicelulosa como se muestra en el cuadro 1, estas pueden ser aprovechadas para la producción de bioetanol (Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019). Para la producción de etanol es necesario someter los residuos a un pretratamiento, hidrólisis y posteriormente ser fermentado. El pretratamiento permite que el material sea más fácil de digerir por las enzimas en la hidrólisis (Rocha et al., 2014). La hidrólisis es necesaria para convertir el material lignocelulósico en azúcares, este proceso se puede realizar usando métodos ácidos, básicos o enzimáticos. La cepa comúnmente aplicada para la fermentación es *Saccharomyces cerevisiae*, aunque también se utilizan otras cepas como *Pichia stipitis* y *Kluyveromyces fragilis* (Karmee, 2018).

El rendimiento alcanzado en estudios previos fue de 0.46g de bioetanol por cada gramo de azúcar en el sustrato (Kwon, Yi y Jeon, 2013). Debido a la razón carbono-nitrógeno de los RCM, el tipo de polisacáridos y minerales, se considera que es materia prima de valor para ser fermentada. Aún más, el producto de los RCM sin lípidos es ideal para ser convertido en etanol o carbón debido a su alto contenido de carbohidratos y a la ausencia de lípidos. Estudios previos han comprobado que la remoción de lípidos mejora la hidrólisis de carbohidratos y favorece la fermentación, especialmente cuando se realiza una hidrólisis enzimática, se ha encontrado que la presencia de lípidos reduce la efectividad de la hidrólisis, donde se obtuvo 66 g/L de azúcares para RCM posterior a la remoción de lípidos, en comparación a 58.4 g/L cuando no se eliminaron los lípidos. Esto puede ser causado por inhibición por lípidos en la enzima, por esta razón la remoción de lípidos también es considerada como un pretratamiento para la producción de bioetanol (Kwon, Yi y Jeon, 2013; Tuntiwiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017). En este caso, el etanol es obtenido por fermentación de los azúcares derivados de los RCM. En este tipo de

residuo se ha determinado que se tienen 4 tipos de azúcar principalmente, manosa, galactosa, glucosa y arabinosa, de mayor a menor concentración respectivamente en porcentajes aproximados de 37, 32, 24 y 7 (Karmee, 2018).

#### D. Procesos de producción de biodiésel a partir de residuos de café

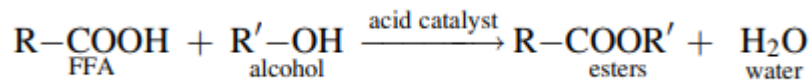
Como se mencionó anteriormente, la producción de biodiésel requiere de una transesterificación. La transesterificación se puede lograr siguiendo dos diferentes rutas, una transesterificación por catálisis alcalina o por catálisis ácida, siendo los catalizadores más comúnmente utilizados hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. La reacción de transesterificación es reversible, por lo tanto, suele ser necesario aplicar alcohol en exceso para favorecer la formación de esteres metílicos y glicerol (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014; Karmee, 2018). A continuación, se representa el proceso general de transesterificación por catálisis alcalina:



(Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014).

Este es el proceso más comúnmente utilizado, sin embargo, cuando se tienen muestras de aceite con un elevado nivel de acidez la transesterificación directa no es la mejor opción pues produce una gran cantidad de jabón y reduce la conversión a biodiésel. El nivel aceptable de acidez para aplicar la transesterificación directa con catalizador alcalino debe ser entre 0.5-1% de ácidos grasos libres, equivalente a un número de acidez de entre 1 a 2 mg de KOH/g de aceite (Al-Hamamre et al., 2012). En caso de superar este nivel de acidez, se tienen dos opciones adicionales, la producción por esterificación y posteriormente transesterificación o someterlo a una saponificación seguida de una hidrólisis ácida y luego esterificación (Caetano, Silva, Melo,

Martins & Mata, 2014; Rocha et al, 2014). Se ha demostrado mediante otras investigaciones que esta última propuesta se puede realizar rápida y eficientemente (Rocha et al., 2014). Estudios han determinado que el aceite extraído de RCM tiene un número elevado de acidez y por lo tanto de ácidos grasos libres, siendo este de aproximadamente 20% de ácidos grasos libres (Kwon, Yi y Jeon, 2013). Mediante el otro método mencionado, de primero es necesario hacer un pretratamiento de esterificación catalizada por un ácido, para reducir la cantidad de ácidos grasos libres, en esta reacción también se aplica el alcohol en exceso. La reacción se muestra a continuación (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014).



(Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014)

Seguido de dicha esterificación se procede con la reacción de transesterificación convencional, catalizada alcalina o ácidamente (Karmee, 2018).

Debido al contenido de aceites en los RCM, su extracción es atractiva para la generación de biodiésel. La extracción de aceites al inicio del proceso de refinación es importante, pues estudios indican que su eliminación aumenta la efectividad de la remoción de otros compuestos valiosos, entre ellos, la producción de bioetanol. La composición de ácidos grasos libres en la fase oleosa extraída es importante para la posterior conversión a biodiésel, pues una concentración elevada de ácidos grasos libres reduce la cantidad de biodiésel producido por la transesterificación (Jenkins et al., 2014).

En cuanto a la separación del aceite, el biodiésel y los subproductos, se requieren procesos de separación sólido-líquido y líquido-líquido. Algunas de los procesos de separación más utilizados son los siguientes:

**Cuadro 2:** Ejemplos de procesos comúnmente utilizados para la separación de fases sólido-líquido y líquido-líquido

Tipo de separación	Proceso de separación
Sólido-líquido	Prensado Secado Clarificación Hidrociclones Filtración Centrifugación Cristalización Evaporación
Líquido-líquido	Decantación Coalescencia Extracción Destilación Adsorción Intercambio iónico

(Sinnott y Towler, 2008)

La producción de biodiésel puede clasificarse en dos grupos, extracción de aceites seguida de una transesterificación o transesterificación *in-situ*. A continuación, se describen las características de cada grupo.

#### 1. Extracción de aceites

Al utilizar el método de extracción, el aceite obtenido suele tener niveles de acidez mayores al 1%, por lo que el proceso de transesterificación no puede ser producida por un solo paso por catalizador alcalino. Cuando se tiene un nivel de acidez de 5 – 30% en el aceite a utilizar, es necesario hacer un tratamiento de esterificación ácida para reducir la cantidad de ácidos grasos libres en la muestra, esto se logra con un catalizador ácido y un exceso de metanol 20:1 (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014). El proceso es el que se describió en la sección anterior de este documento. A continuación, se presentan diferentes métodos que pueden ser utilizados para la extracción del aceite de RCM.

### *a. Ultrasonido*

Este proceso ha sido estudiado previamente para la extracción de aceite de soya y de microalgas. La aplicación de esta técnica ha demostrado un incremento en la cantidad de aceite extraído en muestras con alto contenido de humedad a un costo bajo (Rocha et al., 2014).

Las ondas de ultrasonido son ondas de sonido de alta frecuencia sobre los 20kHz, ondas que no pueden captarse por el oído humano. Las ondas viajan por compresión y rarefacciones. Estas últimas causan presión negativa en el fluido, formando burbujas de vapor en el líquido, estas implosionan en un campo de ultrasonido generando cavitación. La implosión por cavitación genera turbulencia, colisiones entre partículas y perturbaciones en los microporos de la biomasa.

En la interfase del sólido y el solvente, la cavitación genera micro jets que generan erosión y rompimiento de las partículas. Estos efectos físicos ayudan a la cinética de la reacción, aumentando la extracción y mejorando la transferencia de masa por difusión interna. También genera rompimiento de la pared celular para facilitar la liberación de compuestos internos (Danlami et al., 2014; Rocha et al., 2014).

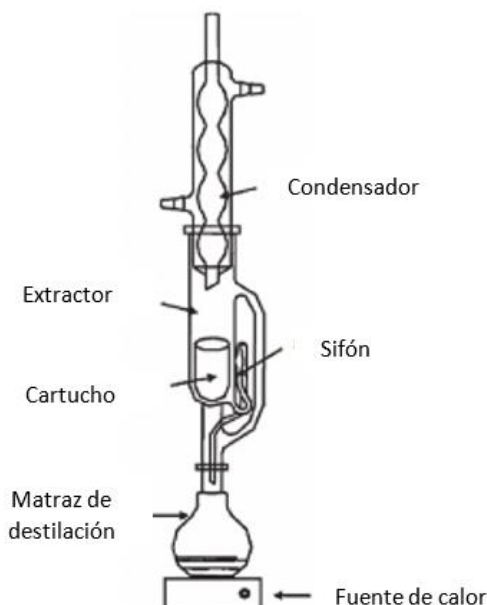
De los factores mencionados anteriormente, se considera que el rompimiento de la pared celular y la mejora en la transferencia de masa son los más importantes en el aumento del rendimiento de extracción asistida por ultrasonido. Este incremento por ultrasonido permite reducir la temperatura y presión de extracción. Algunas otras ventajas de la aplicación de esta tecnología es la reducción del tiempo de procesamiento sin desnaturalizar o afectar la composición de los aceites, también suele ser más barata que los procesos convencionales, baja inversión inicial, bajo consumo energético, puede utilizarse con una mayor variedad de solventes. Dentro de las desventajas están el alto consumo de solvente, el requerimiento de un paso adicional de filtración y que puede ser necesario repetir la extracción. Algunas de las limitantes actuales son la atenuación de las ondas en la fase líquida y la disminución en la amplitud de las ondas con la distancia. Para la aplicación de ondas de ultrasonido, existen dos tipos de equipo que pueden utilizarse, el baño de ultrasonido o una sonda de ultrasonido (Danlami et al., 2014).

## *b. Extracción Soxhlet*

Tipo de extracción sólido-líquido. Esta técnica se desarrolló en 1879 por Franz Ritter von Soxhlet. Este método actualmente es utilizado como un método estándar para comparar la eficiencia de otras técnicas de separación sólido-líquido (Zygler et al., 2012). Se considera que este método es el convencional y más antiguo para la extracción de aceites y grasas a partir de semillas, la capacidad de extracción va a depender de la elección de solventes y el calor. Se considera que permite separar del sólido los componentes que son solubles en el solvente utilizado (Danlami et al., 2014). Para realizar la extracción adecuadamente utilizando este método es necesario considerar los siguientes tres factores: transferencia de masa, solubilidad y efectos de matriz. Debido a lo anterior es importante evaluar el solvente a utilizar, las características de la matriz, la temperatura de operación, tiempo de extracción, presión y la razón entre el líquido y el solvente. El factor que tiende a ser más significativo es el solvente utilizado. Antes de la extracción se prepara la muestra sólida, usualmente se muele para tener una muestra de tamaño homogéneo; luego se debe secar la muestra pues el agua puede reducir la eficiencia de la extracción. En caso de que se tengan compuestos apolares ligados a carbohidratos, proteínas o mineares será necesario realizar una hidrólisis previa a la extracción para hacer que los compuestos apolares estén disponibles para su solubilización. El solvente seleccionado debe tener polaridad similar a la del compuesto a extraer pues esta es la que gobernará la eficiencia de la extracción (Zygler et al., 2012).

En la Figura 4 se muestra la disposición estándar de un sistema de extracción Soxhlet. La operación del aparato consiste en colocar las semillas en el cartucho o filtro y el solvente seleccionado en el matraz de destilación. El solvente se calienta y evapora, condensando en la parte superior del aparato y entrando en contacto con el sólido, en este punto se lleva a cabo la extracción de aceites. Al llegar al nivel de desbordamiento, la mezcla de solvente y aceite es aspirado por el sifón y regresa al matraz de destilación. En este matraz se separa el aceite del solvente mediante destilación y se repite el proceso hasta que la extracción sea completa (Danlami et al., 2014).

**Figura 8:** Aparato Soxhlet para extracción



(Danlami et al., 2014)

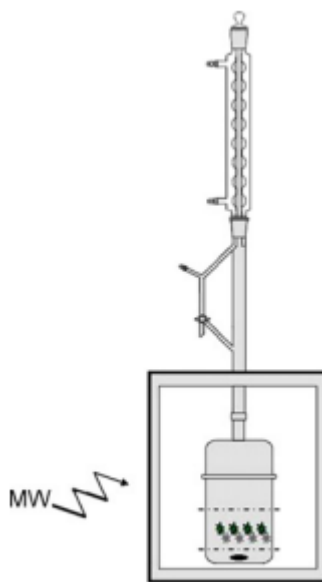
Una ventaja importante de la utilización de este aparato es que permite que las condiciones de extracción se mantengan lejos del equilibrio, pues el sólido siempre se pone en contacto con solvente puro, otra es que la temperatura de extracción siempre se mantiene elevada, además, no requiere un paso adicional de filtración. Dentro de sus mayores desventajas se encuentran las siguientes, la extracción es un proceso lento por lo que requiere largos periodos de tiempo, se consume un volumen elevado de solvente, no se puede aplicar agitación para promover el proceso de extracción y las variables que pueden ser manipuladas son limitadas (Danlami et al., 2014).

### c. *Extracción Soxhlet con microondas*

Ofrece un tiempo corto de extracción en comparación a los otros métodos expuestos, donde el tiempo total de extracción suele ser aproximadamente 30 minutos, además es de bajo costo y se generan pocos subproductos. Comparado con la extracción Soxhlet convencional, se reduce la cantidad de energía necesaria y se tiene la capacidad de reciclar hasta el 90% del solvente utilizado. Cuando se utiliza este aparato con solventes que tienen bajas constantes dieléctricas,

como el n-hexano o D-limoneno, se debe utilizar un agitador magnético capaz de difundir a su alrededor el calor generado por las microondas (Viro et al., 2008).

**Figura 9:** Aparato Soxhlet con aplicación de microondas para extracción de aceites esenciales



(Viro et al., 2008)

*d. Extracción con dióxido de carbono supercrítico*

Este proceso requiere un consumo elevado de energía para llegar a altas temperaturas y presiones. Además, se puede aplicar a muestras con muy bajos contenidos de humedad. Se utilizan temperaturas mayores a los 300°C y presión mayor a 100 bar. Además del elevado consumo de energía, se tiene una mayor utilización de solvente (Kwon, Yi y Jeon, 2013; Rocha et al., 2014).

### e. Solventes

El solvente seleccionado debe ser específico para el componente que se desea extraer. Diferentes solventes generan rendimientos y composiciones diferentes. En algunas ocasiones, tener una mezcla de solventes puede ayudar a incrementar el rendimiento de la extracción (Danlami et al., 2014). A continuación, se describen algunos solventes utilizados para la extracción:

#### 1) Hexano

Es el solvente más comúnmente utilizado debido a que la mayoría de los aceites son solubles en él y tiene un punto de ebullición bajo. En comparación a otros solventes como la acetona y el etanol, es un solvente más barato. Dentro de sus desventajas están que es un contaminante peligroso del aire y de toxicidad muy alta (Danlami et al., 2014).

#### 2) Metanol

Este solvente es comúnmente utilizado para una extracción de compuestos tanto lipofílicos como hidrofílicos, es decir, hacer una extracción total de compuestos a partir de un sólido de interés (Zygler et al., 2012). Para el proceso de transesterificación *in-situ* este solvente se utiliza para realizar la extracción de aceite al mismo tiempo que se utiliza para la reacción de transesterificación (Karmee, 2018; Tuntiwiwattanapun et al., 2017).

#### 3) Terpenos

Los terpenos son derivados de fuentes agrícolas. Algunos terpenos utilizados como solventes son D- limoneno,  $\alpha$ -pineno y p-cimeno. El compuesto D- limoneno es un terpeno que puede utilizarse como un solvente verde al no ser tóxico y tener bajo impacto ambiental (Virot et al., 2008). Es derivado de frutos cítricos y puede obtenerse como subproducto de la industria de frutos cítricos ya que es el componente principal del aceite esencial extraído de la cáscara de frutos cítricos (Kumar et al., 2017; Virot et al., 2008). Según diferentes estudios, este solvente puede llegar a generar mayores rendimientos que la extracción con hexano bajo las mismas condiciones de extracción (Danlami et al., 2014). Según las propiedades de Hansen, que se basan en la energía de dispersión, dipolar y de enlaces de hidrógeno, el

comportamiento de estos terpenos es similar a la de n-hexano (Kumar et al., 2017). La desventaja que se ha observado al utilizar D-limoneno como solvente es su recuperación posterior a la extracción de aceites esenciales requiere más energía que la recuperación de n-hexano, debido a que tiene un mayor punto de ebullición, siendo este de 175°C, comparado a 69°C para el n-hexano, sin embargo, se ha evidenciado un mayor rendimiento de extracción utilizando este solvente en comparación a n-hexano. Se considera que el mayor rendimiento de extracción puede ser resultado de una mayor difusión del soluto a mayores temperaturas, lo cual coincide con el mayor punto de ebullición de este solvente (Virot et al., 2008).

#### 4) Etanol

Una de las principales ventajas de este solvente es que puede obtenerse a partir de fermentación de biomasa, por lo que su producción puede ser renovable. Este solvente puede ser obtenido como un subproducto de la biorefinación de los residuos de café molido y este mismo solvente posteriormente utilizarse para la extracción del aceite contenido en este residuo (Kwon, Yi y Jeon, 2013; Tuntiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017).

#### 5) Isopropanol

Estudios previos han demostrado que este solvente puede extraer por el método Soxhlet hasta 11.43% de aceite a partir de RCM, esto aplicando 4.16 ml de solvente por cada gramo de RCM y operando por media hora (Karmee, 2018). Este solvente suele ser utilizado en combinación con otros solventes como n-hexano para obtener mayores rendimientos de extracción.

### 2. Transesterificación *in-situ*

Este es un método estudiado para la producción de biodiésel a partir de diferentes materias primas. Debido a que el proceso convencional para producción de biodiésel a partir de semilla con alto contenido de humedad requiere mucha energía y químicos altamente contaminantes. La transesterificación *in-situ* permite producir biodiésel en un solo paso y sin necesidad de remover el agua contenida en la materia prima, siendo considerado como una extracción reactiva. Sin embargo, para aplicar este método de producción de biodiésel, se recomienda que el nivel de

ácidos grasos se mantenga a menos de 1 mg KOH/g aceite. Para este propósito es necesario agregar un pretratamiento para desacidificar o reducir el número de acidez del aceite (Tongcumpou *et al.*, 2019; Tuntiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017). La solución reactiva está compuesta por metanol e hidróxido de potasio, esa solución realiza la extracción y transesterificación de forma simultánea. En este tipo de proceso de producción de biodiésel se tienen tres factores principales que pueden afectar el rendimiento, siendo estos la temperatura, el tiempo de reacción y la razón entre el metanol y el hidróxido de sodio (Al-Hamamre *et al.*, 2012). Previamente se ha comprobado que este proceso es exitoso para la producción de biodiésel a partir de aceite de canola, de soya, algas, algodón, palma, entre otros, al obtener rendimientos similares al proceso convencional de producción de biodiésel, así como calidad similar en el producto (Tuntiwattanapun *et al.*, 2017).

Utilizando este método con RCM se ha obtenido biodiésel con viscosidad y contenido de humedad dentro del rango establecido por estándares ASTM. La viscosidad cinemática encontrada es de 5.23 cSt a 40°C y contenido de humedad de 180 ppm. El nivel de acidez del biodiésel sin embargo excedió el límite permitido por este estándar, sobrepasando los 0.5 mg KOH/g de aceite (Tongcumpou *et al.*, 2019). El proceso permite además producir un biodiésel menos propenso a la oxidación durante su almacenamiento, debido a que se reduce la aplicación prolongada de elevada temperatura y se conserva la actividad de antioxidantes contenidos naturalmente en los RCM, aun cuando posee un alto contenido de ácido linoléico que suele ser fácil de oxidar (Tuntiwattanapun *et al.*, 2017).

### 3. Caracterización

#### *a. Materia prima*

Algunas de las características de los RCM utilizados como materia prima van a alterar el rendimiento, las variantes del proceso y las características del producto obtenido. Entre las características principales están el contenido de humedad, el tamaño de partícula y la cantidad de aceite total contenido en la muestra.

## ***b. Biodiésel***

El estándar ASTM D6751-07 es un estándar para la especificación de biodiésel a ser utilizado sin mezcla con otro combustible, en este estándar se numeran los diferentes estándares ASTM y otros documentos que se pueden aplicar para la evaluación de diferentes propiedades del biodiésel. Las características más importantes del biodiésel obtenido son la densidad, la viscosidad cinemática, la acidez, el contenido de agua y sedimentos, el poder calorífico y el índice de cetano a continuación, se presentan los estándares utilizados para evaluarlas.

**Cuadro 3:** Estándares ASTM para la caracterización de biodiésel

Propiedad	Estándar ASTM
Densidad	D1298
Viscosidad cinemática	D445
Poder calorífico	D240
Agua y sedimentos	D2709
Acidez	D664
Índice de cetano	D130

En el estándar para la especificación de biodiésel mencionado anteriormente contiene referencias a los estándares de otras características importantes como el punto de nube y el contenido de azufre. Además de las características mencionadas anteriormente, es importante analizar la composición de ácidos grasos. Para poder analizar la composición se utiliza cromatografía de gases. Existe también estándares para la determinación de esta composición, como el estándar ISO 12966-4, además se utiliza cromatografía para la determinación de glicerina total en el biodiésel obtenido según el estándar ASTM D6584 (ASTM International, 2016; Haile, 2014).

## E. Operaciones de separación

En cuanto a la separación del aceite, el biodiésel y los subproductos obtenidos, se requieren procesos de separación y de transferencia de masa sólido-líquido y líquido-líquido. Donde los principales procesos en los que se aplican estas operaciones son en la extracción de aceite y en la recuperación de aceite y de biodiésel.

### 1. Operaciones sólido-fluido

Dentro de estas operaciones entran tanto operaciones de separación como de transferencia de masa, dentro de las operaciones de transferencia de masa que entran en esta categoría están la de adsorción, desorción, secado y lixiviación, donde los últimos dos pueden considerarse como casos especiales de desorción.

#### *a. Operaciones de transferencia de masa sólido-fluido*

En estas operaciones se pone en contacto una fase insoluble que es el sólido con otra fase fluida, donde la diferente distribución de componentes entre ambas fases es lo que permite llevar a cabo la separación de compuestos. Estas separaciones se pueden operar por lotes de una sola etapa, continua de varias etapas o continuas a contracorriente. La operación aplicable en este trabajo es la de lixiviación y secado (Treybal, 1997).

**Lixiviación:** Es también conocida como extracción, colada o elución. Se refiere al proceso de disolver uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido. En la refinación de café este método se aplica en la separación de los aceites vegetales que se encuentran en las semillas mediante la aplicación de disolventes orgánicos. Factores que reducen la eficiencia de una etapa de lixiviación son que no haya suficiente tiempo de contacto para la disolución y que la separación mecánica no puede ser perfecta, donde una fracción del fluido queda retenida en el sólido. Los cálculos de transferencia de masa para estos sistemas se realizan con mayor facilidad en representaciones gráficas utilizando coordenadas triangulares o rectangulares (Treybal, 1997).

Para obtener una solución concentrada a partir de lixiviación se emplea un sistema a contracorriente para que el contacto sea del sólido fresco sea con la solución más saturada y el

sólido ya lixiviado entre en contacto con el solvente fresco. A continuación, se presentan los balances para un proceso de lixiviación de una etapa:

Balance de soluto:

$$Fy_F + R_0x_0 = E_1y_1 + R_1x_1$$

Balance de solución:

$$F + R_0 = E_1 + R_1$$

Donde F representa el contenido másico de soluto y disolvente presentes en el sólido a lixiviar,  $y_F$  es la fracción másica de soluto en F,  $R_0$  es el flujo másico de mezcla solvente y soluto utilizado para la lixiviación,  $x_0$  es la fracción másica de soluto en  $R_0$ ,  $E_1$  es el contenido másico de soluto y disolvente en el sólido lixiviado,  $y_1$  es la fracción másica de soluto en  $E_1$ ,  $R_1$  es la solución lixiviada y  $x_1$  es la fracción másica de soluto en  $R_1$ .

Para eliminar soluto adicional del material insoluble se pueden aplicar varias etapas a contracorriente, en este caso los cálculos de una etapa se repiten y adicionan (Treybal, 1997).

**Secado:** Operación para la eliminación de humedad de una sustancia por evaporación en una corriente gaseosa. Las operaciones de secado incluyen operaciones continuas o por lotes. En las operaciones por lotes el gas fluye continuamente y la sustancia que se va a secar permanece estacionaria, mientras que en las operaciones continuas tanto el gas como el sólido fluyen continuamente. Además del método de operación, se puede clasificar las operaciones de secado por el método de obtención de calor como directos o indirectos, donde en el primero el calor se obtiene por medio del gas caliente, mientras que en el indirecto el calor se obtiene por otro medio (Treybal, 1997).

El secado por lotes es una operación cara y que se aplica principalmente en operaciones a pequeña escala y de precio elevado en el mercado, donde el costo de secado no afecta su precio final (Treybal, 1997).

### ***b. Operaciones de separación mecánicas sólido-fluido***

Este tipo de separaciones son la más utilizadas en procesos industriales. Para lograr la separación se utilizan las diferencias de densidad, tamaño de partícula y forma, utilizando la fuerza gravitacional y la centrífuga. La técnica seleccionada va a depender de la concentración de partículas sólidas, el tamaño de la partícula y el elemento de interés. Suelen clasificarse como sedimentación, filtración y prensado (Towle et al., 2008).

**Filtración:** en este tipo de procesos los sólidos se separan del líquido al pasar la mezcla por un medio poroso filtrante. El medio filtrante más comúnmente encontrado en aplicaciones industriales es tela, sin embargo, hay muchos otros tipos de medios disponibles según la aplicación. Este proceso es esencialmente un proceso discontinuo, sin embargo, se han diseñado equipos como tambores rotatorios para tener una filtración continua, estos equipos requieren paradas periódicas para cambiar el medio filtrante. Los filtros industriales suelen aplicar vacío, presión o fuerza centrífuga como fuerza motriz de filtración del líquido a través de la torta de sólido depositada (Towle et al., 2008).

**Centrifugación:** estos equipos funcionan para la segregación de partículas mediante la fuerza centrífuga y la diferencia de tamaño o de densidad entre diferentes partículas.

Se pueden clasificar según el mecanismo utilizado para la separación de sólidos como centrífugas de sedimentación o de filtración. La elección de uno de estos mecanismos de operación dependerá de la naturaleza de la alimentación y los requerimientos del producto, pero como regla general, una centrífuga de sedimentación se utiliza cuando se requiere producir un líquido clarificado y una centrífuga de filtración se utiliza cuando se quiere obtener un producto sólido (Towle et al., 2008).

### ***c. Operaciones de transferencia de masa fluido-fluido***

En esta categoría se consideran las operaciones de separación líquido-líquido y gas-líquido, dentro de las que se incluyen la extracción líquida y la destilación, las cuales son pertinente para el presente trabajo.

**Extracción líquida:** operación líquido-líquido en la que se separan los componentes de una solución líquida al entrar en contacto con otro líquido insoluble, el líquido insoluble forma una segunda fase y los componentes de la solución original se distribuye de distinta manera en ambas fases. En comparación con las operaciones gas-líquido, se tiene menor tensión interfacial y mayor similitudes entre las fases en contacto. Esta operación en algunas ocasiones compite con procesos de separación directos como la destilación o evaporación, estas últimas producen sustancias puras a diferencia de la extracción que genera nuevas soluciones. Suele combinarse con la operación de destilación, pues la evaporación posterior del disolvente utilizado en la extracción suele ser más económica que la evaporación del disolvente en la mezcla original. Esta operación también se aplica para separar compuestos con presiones de vapor muy similares que no pueden ser separados fácilmente por otros métodos (Towle et al., 2008).

Los sistemas que se encuentran comúnmente son sistemas con tres líquidos, donde dos de los líquidos son solo parcialmente solubles entre sí. Este comportamiento varía con la variación de la temperatura de operación, a cierta temperatura la solubilidad entre los líquidos parcialmente solubles aumenta, hasta llegar a disolverse completamente en ciertas ocasiones, generalmente a mayores temperaturas. A diferencia de la temperatura, el efecto de la presión suele ser tan bajo que se desprecia, excepto cuando se trabaja a presiones muy elevadas (Towle et al., 2008).

Hay una gran variación de opciones para seleccionar el disolvente ideal para efectuar una extracción. Dentro las características que deben considerarse están las siguientes. La selectividad del disolvente para separar los componentes de la mezcla original, al tener una concentración más rica del compuesto a separar que de otros compuestos. La recuperabilidad, ya que siempre se necesita recuperar el solvente aplicado para reutilizarlo, no se debe formar un azeótropo entre el disolvente y el soluto extraído, además deben tener alta volatilidad relativa. La densidad, debido a que es necesario tener diferentes densidades entre las fases. Además, se debe evaluar que no genere una reacción química con otros componentes, tener baja viscosidad y punto de congelamiento, no ser tóxico, inflamable y ser de bajo costo (Towle et al., 2008).

Esta extracción se puede realizar en una sola etapa, operando por lotes o continuamente. A continuación, se muestra el balance de masa para esta operación:

Balance general:

$$F + S = E + R$$

Balance de soluto:

$$Fx_F + Sy_S = Ey_E + Rx_R$$

Donde F es el flujo de solución de alimentación, S es el flujo de disolvente, E es el flujo de extracto rico en soluto, R el flujo de refinado o residuo de la extracción,  $x_F$  y  $x_R$  son las fracciones de soluto en la alimentación y el refinado, mientras que  $y_S$  y  $y_E$  son las fracciones de soluto en el solvente y el extracto.

Se puede aplicar más de una etapa a corriente cruzada para utilizar una menor cantidad de solvente para una concentración final dada, mientras que se puede con una misma cantidad de solvente llegar a una mayor extracción de soluto (Towle et al., 2008).

### **Destilación:**

Esta operación unitaria depende de la distribución de diferentes sustancias en una fase líquida y una gaseosa, la fase gaseosa no se agrega, sino que se crea a partir de la fase líquida por evaporación de la solución original. En esta operación todos los compuestos de la mezcla son apreciablemente volátiles. Las ventajas de este método son que se puede obtener una separación de los compuestos buena obteniendo los compuestos más puros que con otros métodos (Towle et al., 2008).

Para la operación de destilación es importante comprender el concepto de volatilidad relativa, cuando mayor es la volatilidad relativa mayor es la diferencia en las composiciones del líquido y el vapor de destilación y es más fácil separar los compuestos por medio de esta operación. Cuando la volatilidad relativa es de 1 no es posible la separación por destilación ya que la composición en el vapor y el líquido son iguales (Towle et al., 2008).

La destilación diferencial o sencilla es la destilación que comúnmente se realiza a nivel laboratorio. Esto es equivalente a realizar un número infinito de evaporaciones

instantáneas sucesivas de un líquido, en donde solo se evapora una porción infinitesimal del líquido cada vez. Las primeras fracciones del destilado que se generen serán las más ricas en la sustancia más volátil, conforme avanza la destilación el producto será menos rico en este compuesto (Towle et al., 2008). A continuación, se muestra el balance de masa para esta operación:

Balance general:

$$F = D + W$$

Balance de soluto:

$$F x_F = D y_{D \text{ prom}} + W x_W$$

Donde F son los moles de alimentación a destilar cargada en el matraz cuya composición del compuesto de interés es de  $x_F$ , D es el destilado generado con composición promedio de  $y_{D \text{ prom}}$  y W es el líquido residual después de la destilación con composición de soluto restante de  $x_W$  (Towle et al., 2008).

Existe la posibilidad de realizar una rectificación continua que es una operación de destilación a contracorriente de varias etapas. Mediante esta operación se pueden separar soluciones en componentes y recuperar cada uno con una pureza deseada según las limitaciones de la mezcla. La pureza obtenida para los productos va a depender de las relaciones líquido/gas que se utilicen y la cantidad de platos ideales en la torre de destilación (Towle et al., 2008).

#### *d. Operaciones de separación fluido-fluido*

Este proceso se utiliza comúnmente para separar dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. El tipo más sencillo de separación de líquidos es mediante un decantador operado por gravedad.

**Decantación:** Se utilizan cuando los líquidos a separar tienen una diferencia significativa en cuanto a densidad, lo que permite que se asienten fácil y rápidamente. Se lleva a cabo dentro de un tanque, donde se permite el tiempo de residencia apropiado para que haya

coalescencia entre las partículas de cada fase, la fase de mayor densidad se posicionará en la sección inferior del tanque y la de menor densidad en la sección superior (Towle et al., 2008).

**Centrífugas:** Se utilizan para separar fases que no se separan fácilmente por fuerza gravitacional, son capaces de separar líquidos con diferencias de gravedad específica de 100 kg/m<sup>3</sup>. Otro beneficio de separar dos fases por este método es que, si se generan emulsiones en el proceso, estas se rompen fácilmente (Towle et al., 2008).

## F. Balances de materia y energía

Es posible escribir un balance de dos formas, como un balance diferencial o uno integral. El diferencial indica lo que ocurre en un sistema en un instante dado, por lo que cada término del balance se escribe como una velocidad. Este tipo de balance se suele aplicar a procesos continuos. Un balance integral describe lo que ocurre en un periodo de tiempo determinado o entre dos instantes, cada término es una porción de la cantidad total que se balancea y se utiliza para procesos intermitentes (Felder y Rousseau, 2012).

### 1. Balances de materia

La base de los balances de masa o de materia es la ley de conservación de la masa. Esta ley establece que la masa no se crea ni se destruye (Felder y Rousseau, 2012).

Ecuación general de balance de masa:

$$\begin{array}{cccccc}
 \textit{entrada} & + & \textit{generación} & - & \textit{salida} & - & \textit{consumo} & = & \textit{acumulación} \\
 (\textit{entra a} & & (\textit{se produce} & & (\textit{sale a} & & (\textit{se consume} & & (\textit{se acumula} \\
 \textit{través de las} & & \textit{dentro del} & & \textit{través de las} & & \textit{dentro del} & & \textit{dentro del} \\
 \textit{fronteras} & & \textit{sistema}) & & \textit{fronteras} & & \textit{sistema}) & & \textit{sistema}) \\
 \textit{del sistema}) & & & & \textit{del sistema}) & & & & 
 \end{array}$$

(Felder y Rousseau, 2012)

Hay tres reglas generales para el balanceo, la primera es que si la sustancia es una especie no reactiva, la generación y el consumo son igual a cero, la segunda es que si el sistema se encuentra en estado estacionario la acumulación es igual a cero, finalmente, la tercera es que cuando se hace

un balance de la masa total involucrada en el proceso, la generación y el consumo son igual a cero (Felder y Rousseau, 2012).

## 2. Balances de energía

Permite analizar la energía que entra y sale de cada unidad de proceso y determinar la cantidad de energía que es requerida en cada proceso (Felder y Rousseau, 2012).

La energía total que compone un sistema se encuentra de tres formas:

- Energía cinética: Debida al movimiento traslacional del sistema en relación con un determinado marco de referencia.
- Energía potencial: Se debe a la posición del sistema en un campo de potencia gravitacional o electromagnético.
- Energía interna: Energía que posee un sistema debido al movimiento de las moléculas, al movimiento rotacional y vibracional, al movimiento e interacciones de los constituyentes atómicos y subatómicos.

(Felder y Rousseau, 2012)

Considerando un sistema como cerrado, es decir que no tiene transferencia de masa en sus fronteras, la energía sí puede ser transmitida, esta puede transmitirse en forma de calor o de trabajo. La energía en forma de calor fluye como resultado de la diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores. El flujo de transferencia va del componente de mayor temperatura al de menor temperatura. El trabajo fluye en respuesta a una fuerza impulsora ajena a la temperatura (Felder y Rousseau, 2012).

Balance de energía en sistemas cerrados:

*Energía final del sistema – energía inicial del sistema = energía neta transferida*

$$(U_f - U_i) + (E_{kf} - E_{ki}) + (E_{pf} - E_{pi}) = Q - W$$

(Felder y Rousseau, 2012)

Donde U es la energía interna, Ek es la energía cinética y Ep es la energía potencial, Q es el calor transferido y W es el trabajo transferido (Felder y Rousseau, 2012).

Balance de energía para sistemas abiertos:

$$\sum_{Salida} \dot{m}_j \left( \hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j \right) - \sum_{Entrada} \dot{m}_j \left( \hat{H}_j + \frac{u_j^2}{2} + gz_j \right) = \dot{Q} - \dot{W}_s$$

(Felder y Rousseau, 2012)

Donde  $\dot{m}_j$  es el flujo másico del componente j,  $\hat{H}_j$  es la energía en forma de entalpía,  $\frac{u_j^2}{2}$  es la energía cinética del sistema donde u es la velocidad lineal a la que se mueve el flujo,  $gz_j$  es la energía potencial del sistema donde g es la aceleración de la gravedad y z es la altura de la masa sobre un plano de referencia,  $\dot{Q}$  es el flujo de calor transferido hacia o desde el sistema y  $\dot{W}_s$  es el flujo de trabajo hacia o desde el sistema.

## G. Estadística

### 1. Muestreo

La población se define como el grupo del cual se extrae una muestra para ser estudiada. La población puede ser finita o infinita, dependiendo de si se puede o no conocer a todos los miembros de la población. Cuando se tiene una población finita N, una muestra aleatoria simple n es aquella que es seleccionada cuando cada posible muestra de tamaño n tiene la misma probabilidad de ser seleccionada. En caso de tener una población infinita se debe seleccionar una muestra aleatoria, esta muestra aleatoria n es seleccionada de manera que cada elemento elegido proviene de la misma población y cada elemento es seleccionado de manera independiente (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

### 2. Parámetros de interés

La estimación de un parámetro poblacional, como la media poblacional se puede realizar a partir de datos muestrales. Esta estimación se puede hacer como un valor puntual o como un intervalo. Los parámetros muestrales de media y desviación estándar se definen a continuación:

**Media muestral:**

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Donde,  $\bar{x}$  es la media muestral,  $x_i$  es cada valor de la muestra y  $n$  es la cantidad total de valores presentes en la muestra (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

**Desviación estándar muestral:**

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Donde,  $s$  es la desviación estándar muestral,  $\bar{x}$  es la media muestral,  $x_i$  es cada valor de la muestra y  $n$  es la cantidad total de valores presentes en la muestra (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

Para poder asumir que un parámetro estadístico muestral puede estimarse como el parámetro poblacional es necesario que cumpla con las propiedades de insesgadez, eficiencia y consistencia. El valor muestral es insesgado cuando el valor esperado del estadístico muestral, o la media de todos los valores estadísticos muestrales, es igual al parámetro poblacional. Se dice que es eficiente cuando se tiene poco error estándar. Finalmente se dice que es consistente si su valor tiene a estar más cerca del parámetro poblacional conforme aumenta el tamaño de la muestra (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

**Media poblacional a partir de datos muestrales:**

$$\bar{x} \pm z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Donde  $s$  es la desviación estándar muestral,  $\alpha$  es la significancia,  $t_{\frac{\alpha}{2}}$  es el valor  $t$  que tiene un área de  $\frac{\alpha}{2}$  en la cola superior de la distribución  $t$  con  $n-1$  grados de libertad,  $n$  es la cantidad total de datos en la muestra (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

Este procedimiento es equivalente a realizar una prueba de hipótesis de dos colas con el mismo nivel de significancia.

### 3. Distribución de muestreo

**La población con distribución normal:** En muchas ocasiones se puede suponer que la población de la que se seleccionó la muestra tiene una distribución normal o casi normal, cuando esto sucede, la distribución de  $\bar{x}$  es normal (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

**La población no tiene distribución normal:** Cuando la población no tiene una distribución normal, el teorema de límite central establece que una muestra de tamaño  $n$  puede aproximarse como normal cuando el tamaño de la muestra es grande (Anderson, Sweeney y Williams, 2016)

**Distribución t:** Distribución creada por William Sealy Gosset, permite estimar la media poblacional a partir de la media y desviación estándar muestrales. Parte del supuesto que la población tiene una distribución normal, aunque se puede aplicar a poblaciones con distribuciones desviadas de la distribución normal. A medida que aumentan los grados de libertad, disminuyen las desviaciones entre la distribución  $t$  y la normal (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

### 4. Determinación del tamaño de la muestra

Para determinar el tamaño de muestra necesario para obtener una media poblacional a partir de datos muestrales se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$n = \frac{(z_{\alpha/2})^2 \sigma^2}{E^2}$$

Donde  $n$  es el tamaño de la muestra,  $z_{\frac{\alpha}{2}}$  es el valor  $z$  para el nivel de confianza requerido,  $E$  es el margen de error que el usuario está dispuesto a aceptar,  $\sigma$  es la desviación estándar poblacional (en caso de que no se tenga se puede usar la desviación estándar muestral o una desviación estimada) (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

Si se utiliza el método de prueba de hipótesis, el tamaño de muestra necesario puede calcularse de la siguiente forma:

$$n = \frac{(z_{\alpha} + z_{\beta})^2 \sigma^2}{(\mu_0 - \mu_a)^2}$$

Donde n es el tamaño de la muestra,  $z_{\alpha}$  es  $\frac{z_{\alpha}}{2}$  para una prueba de dos colas, siendo el valor z para el nivel de confianza requerido,  $z_{\beta}$  es el valor z que proporciona un área  $\beta$  en la cola superior de la distribución normal,  $\sigma$  es la desviación estándar poblacional (en caso de que no se tenga se puede usar la desviación estándar muestral o una desviación estimada).  $\mu_0$  es el valor de la media poblacional según la hipótesis nula y  $\mu_a$  es la media poblacional utilizada para el error tipo II (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

#### 5. Comparación de medias con varianzas desiguales:

Cuando se comparan las medias de dos poblaciones, se utiliza la distribución t y puede usarse la desviación estándar de la muestra. Si la población tiene un comportamiento normal, las pruebas de hipótesis tienen resultados exactos con cualquier tamaño de muestra. Si la población es aproximadamente normal muestras pequeñas menores a 15 pueden tener resultados aceptables (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

Para hacer pruebas de hipótesis cuando no se conocen las desviaciones estándar poblacionales se tiene el siguiente estadístico de prueba:

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - D_0}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

Donde t es el valor del estadístico de prueba, x es la media muestral,  $D_0$  es la diferencia hipotética entre las dos medias, S es la desviación estándar de la muestra y n son los grados de libertad (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

Algunos consejos para la aplicación de la prueba estadística presentada es utilizar muestras de tamaños iguales o muy similares. Cuando se tienen resultados muy buenos cuando las poblaciones no son normales si el tamaño de los dos grupos muestrales es de por lo menos 20 si estos grupos no tienen valores atípicos (Anderson, Sweeney y Williams, 2016).

## V. ANTECEDENTES

### A. Características de la materia prima

Para las características de la materia prima, en este caso RCM, se ha determinado que la humedad inicial para muestras obtenidas de máquinas de café espresso tiene valores entre 59.0 a 69.0%, para café obtenido por máquinas de filtro se reporta un rango entre 53.0 a 69.8% y para RCM generados industrialmente se reporta un rango más elevado, entre 75-85%. En cuanto a los sólidos solubles totales, sustancias solubles contenidas en el café molido, se han reportado valores entre 19.8-24.7% en peso seco para RCM obtenidos de máquinas de café espresso, este valor es elevado en comparación al valor esperado para residuos industriales que tienen aproximadamente 6.6%. Estos números concuerdan con la cantidad de sólidos solubles totales en los granos previos a la extracción de la bebida de café que varían entre 26-37% y a la eficiencia de extracción de las máquinas espresso la cual es de 24% (Cruz et al., 2012).

En cuanto al tamaño de partícula se ha determinado que un menor tamaño de partícula permite obtener un mayor rendimiento de producción de biodiésel, donde el mayor rendimiento reportado fue para partículas menores a 0.42mm con 85.8%. Se conoce que el grosor de las partículas que retienen los aceites tiene un rol importante en el rendimiento de extracción de los aceites. Sin embargo, se espera que la fracción cuyo diámetro sea menor a 0.42mm sea muy baja, siendo esta menor al 5% de los RCM. Para obtener rendimientos similares con partículas más grandes es necesario aumentar la temperatura de operación. Se determinó también que mientras más finas las partículas de RCM, menor es el efecto de la temperatura en el rendimiento de extracción (Tongcumpou *et al.*, 2019).

### B. Transesterificación *in-situ*

Aplicando transesterificación *in-situ*, se puede utilizar los RCM con alto contenido de humedad y obtener hasta 0.1311g de biodiésel por gramo de RCM, esto aplicando una concentración de catalizador de 3.5% m/v. Se ha determinado que el rendimiento de producción de biodiésel es significativamente sensible a la concentración de catalizador. Si se reduce o

aumenta la concentración de catalizador de 3.5% m/v el rendimiento disminuye, además, al aumentar la concentración a 4.0% m/v, se reduce la cantidad de aceites disponibles, sin aumentar el rendimiento de biodiésel obtenido, esto sucede como resultado de la formación de jabón por parte de los aceites en la muestra. Otro factor importante es que hacer un lavado con metanol a la materia prima previo a la extracción disminuye su contenido de ácidos grasos libres sin generar pérdidas de aceites, además de reducir su humedad debido a la elevada afinidad entre el agua y el metanol, donde 120mL por cada 60g de RCM pueden reducir el número de acidez a 0.58 mg KOH/g de aceite para materia prima con 52% de humedad inicial, donde el nivel de acidez del aceite contenido en los RCM antes del lavado suele estar entre 7-13 mg de KOH/g debido a la elevada humedad, al proceso de tueste y al proceso de preparación de la bebida de café. A su vez, con este proceso de lavado se extrae el agua contenida en la materia prima; sin embargo, se pierden alrededor de 3% de aceites en el proceso (Tongcumpou *et al.*, 2019). Estudios previos a este muestran como máximo rendimiento la producción de 0.1021g de biodiésel por cada gramo de RCM, se considera que la diferencia en rendimiento se debe a la cantidad de catalizador aplicado. Este estudio demostró además que el tamaño de partícula y la temperatura de la transesterificación tienen un efecto en el rendimiento de producción de biodiésel, donde el mayor rendimiento se da a 60°C para partículas menores a 0.42 mm, sin embargo, se pueden obtener rendimientos mayores a 80% para partículas menores a 1mm a 50°C. La diferencia de rendimiento entre 50°C y 60°C no justifica el incremento de temperatura, por lo que se recomienda operar a 50°C (Tuntiwiwattanapun *et al.*, 2017).

Se ha propuesto un modelo cinético para el rendimiento de producción de biodiésel con el tiempo de reacción operando a 50°C, una solución 0.9% p/v de hidróxido de sodio en metanol y una razón de 105mL de solución por cada 30 gramos de RCM desacidificados (Tuntiwiwattanapun *et al.*, 2017). El modelo se presenta a continuación:

$$Y_t = Y_w(1 - e^{-K_w t}) + Y_D(1 - e^{-K_D t})$$

Donde  $Y_t$  es el rendimiento de biodiésel en %,  $Y_w$  es el rendimiento de biodiésel por lavado de 28.2%,  $Y_D$  es el rendimiento de biodiésel por difusión con valor de 51.9%,  $K_w$  y  $K_D$  son las constantes de lavado y difusión respectivamente, con valores de 51.6 y 0.92, y  $t$  es el tiempo en horas. Este modelo asume que la cantidad de metanol y catalizador son suficientes para que la transesterificación sea controlada mayormente por fenómenos de transferencia de masa, donde el

paso de la difusión lenta desde el interior de la matriz de los RCM domina la cinética de reacción. Se determinó mediante experimentos de cinética que cuando se tienen concentraciones de hidróxido de sodio mayores a 0.08M, la velocidad de reacción es controlada por el fenómeno de extracción, haciendo posible aplicar el modelo cinético propuesto (Tuntiwattanapun et al., 2017).

### C.Extracción de aceite

Para la producción por asistencia de ultrasonido, ya que el proceso consiste en extraer aceite de los residuos de café y luego transformarlo en biodiésel. Se analizó algunos estudios de extracción de aceite por diversos métodos. Estudios han determinado que el rendimiento de extracción de aceite varía dependiendo de la variedad de café utilizado, condiciones de cultivo y el tipo de solvente utilizado, el contenido se encuentra entre 10% y 20% m/m con relación al peso de café seco. Para RCM con concentración de café tipo arábica de 100, 95 y 80%, el contenido de aceite obtenido por Jenkins et al en 2014 fue de 10, 12 y 14% m/m con relación a la masa seca de café molido aplicando heptano como solvente y agitación, sin embargo, al comparar café 100% arábica con café 100% robusta, se identificó una menor cantidad de lípidos en el segundo. Este estudio además demostró que el método de extracción de la bebida de café del que se obtiene el residuo de café influye en el contenido de aceite de los RCM, donde el proceso de preparación por filtración es el que resulta en granos con mayor contenido de aceites, seguido del proceso de cafetera French Press, espresso y finalmente el proceso de aero-press es el que resulta en la menor cantidad de aceite en los granos, con porcentajes de lípidos de 14, 12.5, 12 y 11% respectivamente; esta información evidencia que la aplicación de alta presión reduce la cantidad de lípidos retenidos en los residuos de café (Jenkins et al., 2014).

En 2014, Haile Mebrahtu reportó que aplicando extracción con el aparato Soxhlet se puede obtener rendimientos de 15.6%, utilizando hexano, de dichos lípidos extraídos, se tiene un porcentaje de aproximadamente 26% de materia insaponificable. Al-Hamamre et al. en 2012 reportaron que, utilizando etanol como solvente, la mayor extracción de aceite se obtiene a los 40 minutos de extracción, se determinó que utilizando hexano como solvente el mayor rendimiento de extracción por el método Soxhlet fue a los 30 minutos, teniendo un rendimiento de 15% m/m.

Este mismo estudio demostró que por extracción con etanol, se puede esperar un número de acidez de 7.7 mg de KOH/ g de aceite, es decir, 3.85% de ácidos grasos libres, lo cual aumenta la susceptibilidad a oxidación y reduce su estabilidad (Jenkins et al., 2014). Otros estudios han determinado que para que la producción convencional por extracción de aceite con n-hexano y transesterificación sea una propuesta económicamente atractiva se requiere trabajar a escala de procesamiento de 2400 toneladas de RCM al día o más (Tuntiwiwattanapun et al., 2017). Finalmente, es importante mencionar, que para la extracción convencional se ha determinado que la presencia de humedad en los RCM reduce significativamente el rendimiento de extracción de aceites (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014).

#### D.Extracción de aceite y producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido

Luego, se analizó estudios con extracción de aceite por asistencia de ultrasonido. Un estudio demostró que tanto la temperatura como la cantidad de solvente aplicado influyen en el rendimiento de extracción de aceite por ultrasonido, sin embargo, solo la cantidad de solvente tuvo significancia al 95% de confianza. Se evidenció que conforme aumenta la temperatura de extracción, el incremento causado por el efecto de ultrasonido disminuye, por este motivo, la temperatura tuvo menor influencia en el aumento del rendimiento de extracción por ultrasonido, en comparación a la cantidad del solvente aplicado. En dicho estudio, utilizando hexano como solvente y un baño de ultrasonido de 160W por 45 minutos, se obtuvo el mayor rendimiento de extracción a 60°C y una relación solvente/RCM de 4mL/g. Comparando los resultados con la extracción por otros métodos se determinó que se obtuvo un rendimiento comparable a condiciones menos severas y en menor tiempo. Además, se demostró que al aplicar una relación molar de 9:1 de metanol con respecto a los ácidos grasos y una razón de 3.5% m/m de ácido sulfúrico con respecto a los ácidos grasos, se puede llegar a obtener una conversión de aceite en biodiésel del 97%. Otro aspecto para considerar es que debido al nivel elevado de acidez del aceite extraído no es recomendable realizar una transesterificación directa, pues se generarán grandes cantidades de jabón y no se tendría buena conversión a biodiésel (Rocha et al., 2014).

Jenkins et al, en 2014, demostró que el contenido de lípidos en los RCM depende del proceso de producción de bebida de café aplicado previamente. Se identificó que para

producción de café por máquinas tradicionales de filtro se obtiene mayor contenido de lípidos, aproximadamente 14% m/m, en comparación al contenido en RCM resultantes de producción tipo espresso y aero-press, donde se tiene un contenido aproximado de 12 y 11% m/m respectivamente. El contenido de lípidos fue de 15.4 y 28.7% mayor para el proceso de producción de café con filtro, en comparación a la producción de café tipo espresso y aero-press.

## E. Características del producto

Para el proceso de transesterificación *in-situ* se espera obtener nivel de humedad de alrededor de 180ppm (Tongcumpou *et al.*, 2019). En cuanto al perfil de ácidos grasos Jenkins et al, en 2014, identificó que la concentración es de aproximadamente 40-46%, 32-51%, 0-9%, 7-8%, de ácidos linoleico, palmítico, oleico y esteárico respectivamente, otros autores reportan la siguiente composición, 44.2, 32.8, 10.3 y 7.1% de ácidos linoleico, palmítico, oleico y esteárico (Cruz et al., 2012) y consecuentemente, que el peso molecular del conjunto de ácidos grasos de la muestra esté alrededor de 287 g/mol.

El biodiésel final obtenido por transesterificación *in-situ* tiene un valor de 0.69 mg de KOH por gramo de biodiésel según un estudio, mientras que por otros estudios se ha obtenido valores entre 1.4 a 5.1 mg de KOH por gramo de muestra (Tongcumpou *et al.*, 2019; Tuntiwattanapun *et al.*, 2017). Para la producción por asistencia de ultrasonido, se ha determinado que el nivel de acidez del aceite extraído está aproximadamente a 16.59 mg de KOH por gramo de aceite, otros estudios reportan un nivel de ácidos grasos libres del 20% en el aceite. Por otra parte, el biodiésel obtenido por este proceso tiene una cantidad de ácidos grasos libres entre 2 y 5% (Kwon, Yi y Jeon, 2013; Rocha et al., 2014; Tuntiwattanapun *et al.*, 2017). El elevado nivel de acidez se debe a que el aceite contenido en estos residuos tiene un alto contenido de ácidos grasos, el nivel de acidez se incrementa cuando se tiene un alto contenido de humedad, estudios previos han demostrado que aplicar lavados con metanol reduce el nivel de acidez sin generar pérdidas significativas de aceite, llevando el nivel de acidez a menos de 1 mg de KOH por gramo de aceite, además reduce el nivel de humedad debido a que el agua es muy soluble en metanol. El metanol también es utilizado para la remoción de antioxidantes, por lo que este paso puede ser utilizado como pretratamiento para la producción de biodiésel a la vez que remueve

antioxidantes como compuestos de valor. La cantidad de metanol a utilizar es de al menos 120mL de metanol por 60g de RCM húmedos, además de remover la humedad, con esta cantidad se puede recuperar más del 90% de los compuestos antioxidantes y fenólicos (Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019). Adicionalmente, otro estudio demuestra que la recuperación de solventes y su reutilización puede influir en el número de acidez aumentando su valor (Caetano, Silva, Melo, Martins & Mata, 2014).

## F. Consumo energético

En cuanto a consumo energético, con el método de transesterificación *in-situ* se esperaría reducir la cantidad de energía y tiempo requeridos para la producción de biodiésel (Tongcumpou *et al.*, 2019). Se ha estudiado que el proceso de producción por transesterificación *in-situ*, el consumo energético es drásticamente más grande que para el método convencional de extracción por hexano, se ha determinado que solo por la combustión de los RCM después de la extracción de lípidos genera un valor de 20.3 MJ/kg, esta cantidad es suficiente para aportar energía a la producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*. Se ha encontrado que para este proceso el paso que consume mayor energía es la recuperación de metanol, siendo responsable del 73.1% del consumo de energía, después de este paso los que consumen mayor energía es el de secado, luego la reacción de esterificación (Tuntiwiwattanapun *et al.*, 2017). Rocha *et al.* en 2014, para la producción mediante asistencia de ultrasonido, se ha determinado que se utiliza aproximadamente 1025 kJ/mol para el ultrasonido y el calentamiento, obteniendo 0.3 kJ de energía ganada por cada kJ de energía invertida en el proceso según la siguiente ecuación:

$$EG = \frac{\text{Energía generada}}{\text{Energía consumida}}$$

$$EG = \frac{\Delta H(\text{productos}) - \Delta H(\text{reactivos})}{\text{Energía térmica} + \text{Energía mecánica} + \text{Energía ultrasonido}}$$

(Rocha *et al.*, 2014)

Donde  $EG$  es la energía generada con el proceso y  $\Delta H$  es el cambio de entalpía. La energía necesaria para la extracción de aceites es elevada y genera una caída de 1.8 en la energía generada por el proceso (Rocha et al., 2014).

## VI. METODOLOGÍA

### A. Preparación de las muestras

1. Se recolectó la muestra de RCM de un comercio local de bebidas de café y se almacenó en un cuarto frío, a temperatura de alrededor de 4°C para la preservación de las muestras que no iban a ser utilizadas inmediatamente. Las muestras que se utilizaron de inmediato pasaron al paso de secado.
2. Se tomó una muestra inicial de los RCM y se determinó su cantidad de humedad mediante una balanza de humedad OHAUS.
3. Se calentó un horno eléctrico a 105°C, una vez alcanza la temperatura, se colocaron 1500g de RCM en una bandeja. El proceso de secado continuó hasta obtener contenido de agua entre 1 y 3%. Durante el secado se llevó el control de humedad de la muestra mediante una balanza de humedad.
4. Al llegar al porcentaje de humedad indicado, se tomó 100g de los RCM y se hizo un análisis granulométrico de la muestra en tamizadores agitados para determinar si el tamaño de las partículas era menor a 1mm. En el presente caso la materia prima cumplió con la especificación de tamaño buscada, de ser necesario reducir el tamaño, los granos se hubieran sometido a reducción de tamaño mediante un molino.
5. La porción de la muestra resultante del proceso de secado que no se utilizó inmediatamente, fue almacenada en recipientes de vidrio sellado herméticamente y a temperatura ambiente.
6. Al momento de preparar la muestra a utilizar con el método de transesterificación *in-situ*, se llevó los granos a 60% de humedad en peso húmedo antes de comenzar el proceso. En el caso del método por asistencia de ultrasonido las muestras se utilizaron secas (Rocha et al., 2014; Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019; Tuntiwiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017).

## B. Producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido

1. Dentro de un recipiente tipo Erlenmeyer se colocaron 15g secos de muestra de RCM, se agregó etanol como solvente a razón de 10mL/g de muestra. Luego, se selló el recipiente con un tapón o papel Parafilm dependiendo del recipiente.
2. Se introdujo el recipiente en un baño de ultrasonido, asegurando que la muestra se encontrara completamente sumergida en el agua. Se sonicó la muestra en etanol a 40 kHz y 150W por 30 minutos. La temperatura del baño de ultrasonido se encontró entre 32 y 40°C.
3. Luego se separó la mezcla por filtración al vacío utilizando papel Whatman #5. Se conservó la fracción líquida y la fracción sólida se descartó.
4. Para separar el solvente del aceite extraído se procedió a utilizar un kit de destilación simple. Se detuvo la destilación hasta obtener aceite concentrado.
5. Después del proceso de destilación, se trasladó la muestra a un vaso de precipitados y se terminó de eliminar por completo el solvente mediante secado en una estufa eléctrica a 105°C. Se detuvo el proceso de secado hasta obtener un peso constante de muestra.
6. Para la producción de biodiésel, se procedió a realizar una saponificación alcohólica del aceite obtenido. Se colocó el aceite extraído en un recipiente con tapón y se agregó 3 mL de una solución de hidróxido de sodio en metanol preparada a concentración 52g/L. Luego se procedió a mezclar por ultrasonido para saponificar el aceite. Se sonicó la mezcla durante 40 minutos a 40kHz y temperatura entre 32°C y 35°C.
7. Posteriormente, se acidificó la solución utilizando una solución de ácido sulfúrico a concentración 17% v/v. Se aplicó la cantidad de solución necesaria para llevar la mezcla a un pH de 4. Se fue controlando el pH mediante papel indicador.
8. Al alcanzar el nivel de acidez adecuado se realizó dos lavados con agua mediante decantación, se aplicó 12mL de en cada lavado y se permitió que las fases se separen por 20 minutos. Se separó la fase acuosa y conservó el sobrenadante.
9. Posteriormente, se procedió a esterificar la muestra. Se agregó metanol a razón de 9mol/mol por cada mol de ácidos grasos generados previamente. Se agregó también ácido sulfúrico como catalizador a concentración de 3.5g de catalizador por cada 100 g de ácidos grasos generados. Luego se procedió a sonicar la mezcla reactiva a 40 kHz y 150W durante 80 minutos. La temperatura de la reacción estuvo entre 36°C y 42°C.

10. Posteriormente, se procedió a purificar los ésteres metílicos obtenidos mediante decantación. El producto resultante se lavó 1 vez con 2g de hexano para eliminar el glicerol, residuos de catalizador y solvente. Se permitió que las fases se separaran por 20 minutos.

11. Posteriormente, se procedió a lavar 1 vez el producto obtenido con 9 gramos de agua destilada a temperatura ambiente para eliminar cualquier impureza resultante, se permitió que las fases se separaran por 40 minutos.

12. Finalmente, se procedió a eliminar el hexano del producto final por evaporación. Se calentó la mezcla a 110°C en una estufa eléctrica durante una hora o hasta que la muestra tuviera un peso constante.

13. Con el producto obtenido se realizaron pruebas para determinar el nivel de acidez del aceite obtenido según el método AOCS CA 5a – 40.

14. Después de la determinación del nivel de acidez se realizó también una prueba para determinar el porcentaje de humedad mediante una balanza de humedad OHAUS 3000 Xtreme.

15. Finalmente, la muestra final obtenida fue caracterizada utilizando cromatografía de gases con una columna apolar DB-wax de 60m, para analizar la conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos y determinar la composición final del producto obtenido (Rocha et al., 2014).

**Cuadro 4:** Equipo y sustrato utilizados para la preparación de las muestras a utilizar en el proceso de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido.

Clasificación	Elemento	Cantidad	Descripción
Sustrato	Residuos de café molido	1.5 kg	Residuos de café molido tipo arábica después de elaboración de bebida de café tipo espresso
Equipo	Cuarto frío	1	Refrigeración a 4°C o menos
	Horno	1	Horno eléctrico de bandejas
	Bandejas para horno	3	Bandejas de aluminio de 13x9 cm.
	Balanza de humedad	1	OHAUS MB 120
	Balanza electrónica	1	OHAUS 3000 Xtreme
	Tamizadora para análisis granulométrico	1	Mesh ASTM 20, 30, 45, 60, 80 y 100
	Recipiente hermético	1	Recipiente de vidrio con sello hermético

**Cuadro 5:** Materiales utilizados para la producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido.

Clasificación	Elemento	Capacidad (mL)	Cantidad por corrida	Unidades
Reactivos	Residuos de café molido	-	15	G
	Etanol	-	150	mL
	Alcohol isopropílico o tolueno	-	10	mL
	Hidróxido de sodio 0.1N	-	25	mL
	Metóxido de sodio	-	3	mL
	Solución de ácido sulfúrico (17% v/v)	-	1.5	mL
	Metanol	-	4.4	mL
	Fenoltaleína	-	3	Gotas
	Ácido sulfúrico	-	0.1	mL
	Hexano	-	2	mL
Agua destilada	-	50	mL	
Equipo	Baño de ultrasonido	-	1	-
	Estufa eléctrica con agitación	-	1	-
	Cromatógrafo de gases	-	1	-
	Vacío	-	1	-
	Balanza electrónica	-	1	-
Cristalería	Erlenmeyer con tapón	250	1	-
	Erlenmeyer	125	1	-
	Kitasato	500	1	-
	Kit de destilación	-	1	-
	Vaso de precipitados	250	2	-
	Vaso de precipitados	100	1	-
	Vaso de precipitados	50	1	-
	Bureta	25	1	-
	Balón aforado	50	1	-
	Balón aforado	25	2	-
	Probeta	100	1	-
	Probeta	10	1	-
	Pipeta	1	1	-
	Pipeta	3	1	-
Ampolla de decantación	125	1	-	
Materiales	Embudo Buchner	-	1	-
	Filtro con retención de partículas de 8µm	-	1	-
	Soporte universal con pinza	-	2	-
	Espátula analítica	-	1	-
	Tiras indicadoras de pH	-	2	-
	Parafilm	-	2	-
	Pipeteador	10	1	-

### C. Producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*

1. Para inicial con el método se tomó 37.5g de RCM húmedos al 60% y como pretratamiento se lavó la muestra con 120mL de metanol para desacidificarla. Este paso del proceso se realizó a 45°C en una estufa eléctrica con agitación constante de 350 rpm, en un recipiente sellado y durante 45 minutos.
2. Al finalizar la desacidificación, la mezcla obtenida se filtró al vacío utilizando papel Whatman #5. Se descartó la fase líquida que contiene metanol y compuestos extraídos, se conservó la fase sólida para continuar con el proceso.
3. Se procedió a realizar el proceso de transesterificación *in-stiu*. Para ello, al residuo sólido obtenido previamente se agregó una solución de metóxido de sodio a concentración de 2.25g/250mL. Se suspendieron aproximadamente 30g de RCM desacidificados en 105 ml de solución dentro de un Erlenmeyer y se selló con papel Parafilm para reducir las pérdidas del solvente. La solución se mantuvo en agitación de 350 rpm, durante 3 h a 50°C en una estufa eléctrica.
4. Al finalizar la transesterificación, se neutralizó la solución agregando 0.98g o 0.54mL de ácido sulfúrico.
5. Después de la neutralización se filtró al vacío la mezcla utilizando papel Whatman #4 para eliminar los residuos sólidos y se lavó con metanol 10 mL de metanol.
6. Posteriormente, se procedió a purificar el biodiésel del medio líquido obtenido. Primero, se eliminó casi por completo el metanol por evaporación a 50°C en un baño caliente.
7. Luego se realizó un lavado por decantación agregando 30mL de hexano para remover las impurezas restantes y el residuo de solvente. Se eliminó la parte más densa que contenía el glicerol y los residuos de metanol.
8. Posteriormente, se realizaron 2 lavados con agua por decantación, agregando 25mL de agua destilada en la ampolla de decantación para cada lavado, permitiendo que las fases se separaran por 20 minutos, al finalizar se removió la fase acuosa.
9. Para finalizar, se procedió a eliminar el hexano de la muestra de biodiésel por destilación mediante un kit de destilación simple.
10. Se secó el biodiésel resultando en una estufa eléctrica a 105°C por una hora para eliminar residuos de humedad y de hexano.

11. Con el producto obtenido se realizaron pruebas para determinar el nivel de acidez del aceite obtenido según el método AOCS CA 5a – 40.

12. Después de la determinación del nivel de acidez se realizó también una prueba para determinar el porcentaje de humedad mediante una balanza de humedad OHAUS 3000 Xtreme.

13. Finalmente, se caracterizó el biodiésel obtenido utilizando cromatografía de gases de la misma forma que para la muestra obtenida por asistencia de ultrasonido (Tongcumpou, Usapein & Tuntiwiwattanapun, 2019; Tuntiwiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou, 2017).

#### D.Determinación del valor teórico de aceite y biodiésel

1. Se colocaron 15g de RCM secos dentro de un filtro en forma de saco.
2. Se introdujo el saco con la muestra dentro de un aparato de extracción Soxhlet previamente lavado y se agregó 100mL de hexano. Se puso a operar el equipo por 90 minutos utilizando un manto térmico como fuente de calor.
3. Al finalizar el proceso de extracción, se procedió a realizar una destilación simple de la fracción líquida para separar el hexano del aceite extraído.
4. El aceite final se secó a 105°C por una hora en una estufa eléctrica para remover los residuos de solvente.
5. Se realizó el procedimiento anterior en triplicado
6. Se consideró que el valor promedio del aceite extraído por este método como el total de aceite contenido en las muestras.

**Cuadro 6:** Materiales utilizados para la producción de biodiésel el método de transesterificación *in-situ*.

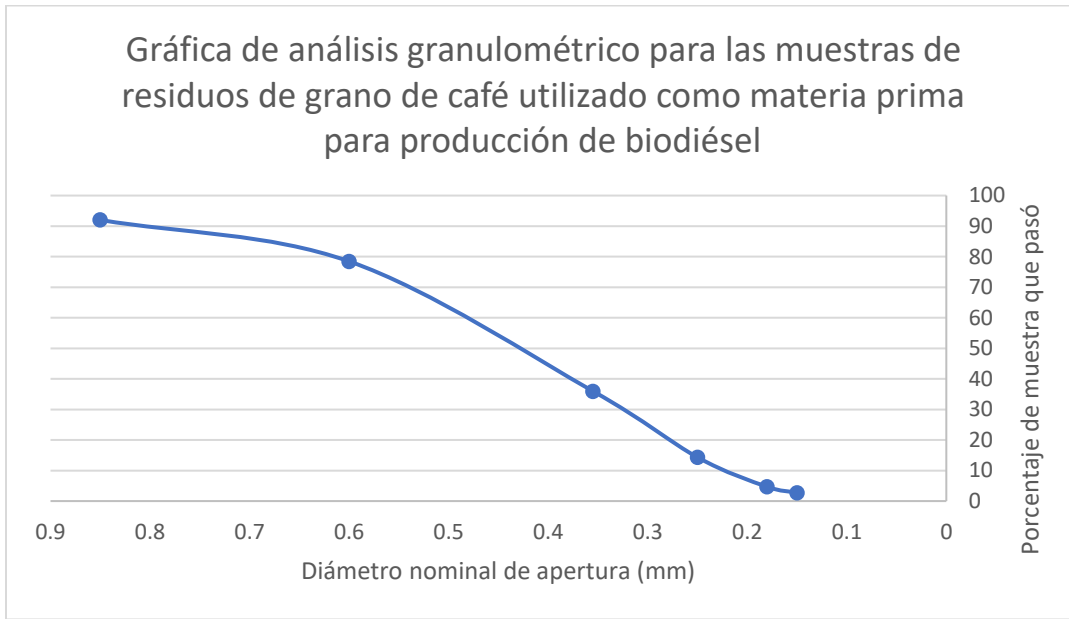
Clasificación	Elemento	Capacidad (mL)	Cantidad por corrida	Unidades
Reactivos	Residuos de café molido húmedos al 50% en peso	-	37.5	G
	Metanol	-	120	mL
	Metóxido de sodio	-	105	
	Ácido sulfúrico	-	0.54	
	Hexano	-	30	
	Agua destilada	-	50	
	Alcohol isopropílico o tolueno	-	10	
	Hidróxido de sodio 0.1N	-	25	
	Fenolftaleína	-	3	Gotas
Equipo	Estufa eléctrica con agitación	-	1	-
	Balanza analítica	-	1	-
	Vacío	-	1	-
	Cromatógrafo de gases	-	1	-
Cristalería	Erlenmeyer	250	2	-
	Kitasato	500	1	-
	Vaso de precipitados	200	2	-
		100	1	-
	Pipeta	2	1	-
	Ampolla de decantación	125	1	-
	Kit de destilación	-	1	-
	Bureta	25	1	-
Probeta	100	1	-	
Materiales	Filtro con retención de partículas de 8µm	-	2	-
	Soporte universal con pinza	-	2	-
	Papel filtro con retención de partículas de 8µm	-	1	-
	Embudo Buchner	-	1	-
	Termómetro	-	1	-
	Espátula analítica	-	1	-
	Pipeteador	10	1	-

**Cuadro 7:** Materiales utilizados para la obtención del valor teórico de aceite contenido en los residuos de café molido.

Clasificación	Elemento	Capacidad (mL)	Cantidad por corrida	Unidades
Reactivos	Hexano	-	100	mL
	Residuos de café molido	-	15	G
Cristalería	Aparato Soxhlet	100	1	-
	Kit de destilación	-	-	-
	Probeta	100	1	-
Equipo	Estufa eléctrica	-	1	-
	Balanza analítica	-	1	-

## VII. RESULTADOS

**Figura 10:** Representación gráfica de análisis granulométrico realizado utilizando una muestra de 102.6g de residuos de café molido obtenido de un comercio de café. Se muestra en el eje de las ordenadas el porcentaje de la muestra que es menor a un diámetro nominal específico en mm que se especifica en el eje de las abscisas. Se identificó que más del 90% de la materia prima tiene un diámetro nominal menor a 0.85mm, tamaño adecuado para la producción de biodiésel por transesterificación *in-situ* y asistencia de ultrasonido.



**Cuadro 8:** Humedad inicial promedio para las muestras de residuos de café molido utilizadas para la producción de biodiésel. Se identificó que el valor se encuentra dentro del rango esperado para residuos obtenidos de máquina espresso.

Sustancia	Humedad inicial (% base húmeda)	Desviación estándar
Residuos de café molido	60.9	2.0

**Cuadro 9:** Rendimiento de producción de biodiésel como % m/m de biodiésel generado en base al aceite teórico disponible, para muestras de 15g de RCM en peso seco, para los métodos de asistencia de ultrasonido y por transesterificación *in-situ*. También se presenta el porcentaje de pureza como porcentaje de ésteres metílicos obtenidos, para más información de la composición, acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 13 a 35. Se muestra además el resultado obtenido para la prueba de diferencia de medias suponiendo varianzas desiguales. El porcentaje teórico de aceite contenido en las muestras fue de 12% del peso seco.

Método	Rendimiento (% m/m)	Desviación estándar	Pureza (%)	Valor P de dos colas para diferencia de medias
Asistencia de ultrasonido	56.32 ± 0.65	18.61	64.60 ± 13.07	0.3544
Transesterificación <i>in-situ</i>	65.25 ± 2.53	4.25	95.46 ± 2.34	

**Cuadro 10:** Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de transesterificación *in-situ* datos obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Para ver la composición detallada acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 13 a 21.

Componente	Porcentaje de componente en la muestra (%)
Éster metílico de ácido linoleico	35.61 ± 1.84
Éster metílico de ácido palmítico	34.74 ± 0.78
Éster metílico de ácido oleico	12.23 ± 1.11
Éster metílico de ácido esteárico	10.48 ± 0.95
Otros ésteres metílicos	2.39 ± 1.68

**Cuadro 11:** Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de asistencia por ultrasonido, los datos fueron obtenidos a partir de cromatografía de gases.

Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Para ver la composición detallada acudir a la sección de informes de cromatografía de gases en anexos, en las figuras 21 a 35.

Componente	Porcentaje de componente en la muestra (%)
Éster metílico de ácido linoleico	35.31 ± 6.09
Éster metílico de ácido pentadecanoico	30.05 ± 5.32
Éster metílico de ácido esteárico	8.75 ± 1.44
Éster metílico de ácido oleico	9.83 ± 1.86
Otros ésteres metílicos	16.04 ± 14.35

**Cuadro 12:** Peso molecular promedio del aceite contenido en los residuos de café molido según análisis de composición por cromatografía de gases utilizando las muestras de obtenidas por los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido:

Método	Asistencia de ultrasonido	Transesterificación <i>in-situ</i>
Peso molecular (g/mol)	267.49	272.19

**Cuadro 13:** Número de acidez y residuos de humedad promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido. Los valores de humedad se encuentran dentro del rango establecido por el estándar ASTM, mientras que ambos valores de acidez se encuentran por encima del rango permitido por el estándar:

Característica	Asistencia de ultrasonido	Transesterificación <i>in-situ</i>
Contenido de humedad (ppm)	270 ± 1.32	257 ± 2.88
Número de acidez (mg KOH/g de biodiésel)	7.92 ± 0.31	1.51 ± 0.1

**Cuadro 14:** Cantidad de solventes, reactivos y catalizadores utilizados para la producción de biodiésel por los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido.

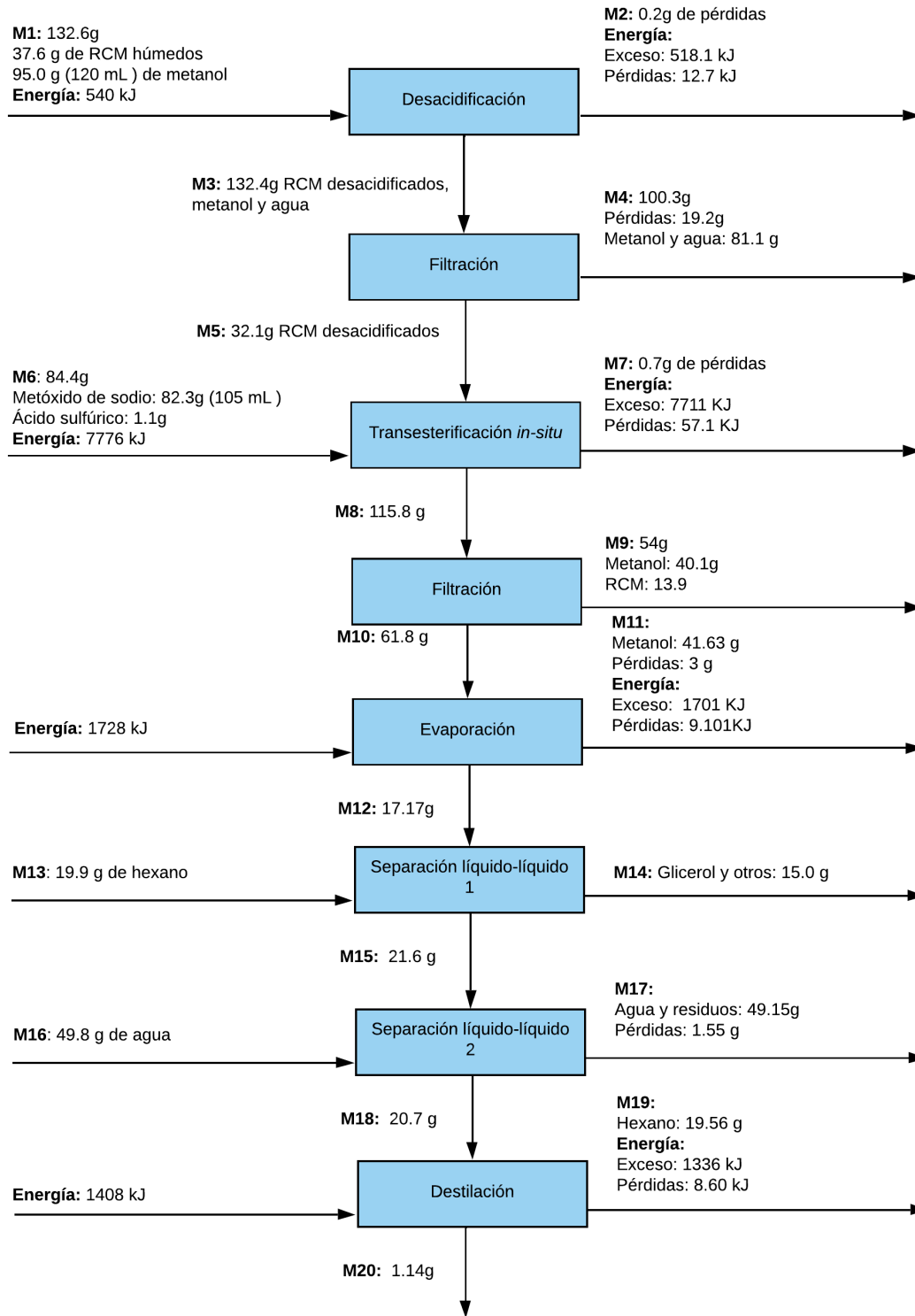
Se expresa como gramos de reactivo por gramo de biodiésel producido

<b>Compuesto</b>	<b>Asistencia de ultrasonido</b>	<b>Transesterificación <i>in-situ</i></b>
Ácido sulfúrico	1.48	0.919
Agua destilada	24.7	41.6
Etanol	114	NA
Hexano	3.00	16.6
Hidróxido de sodio	0.145	0.773
Metanol	5.26	147
Total	149	207

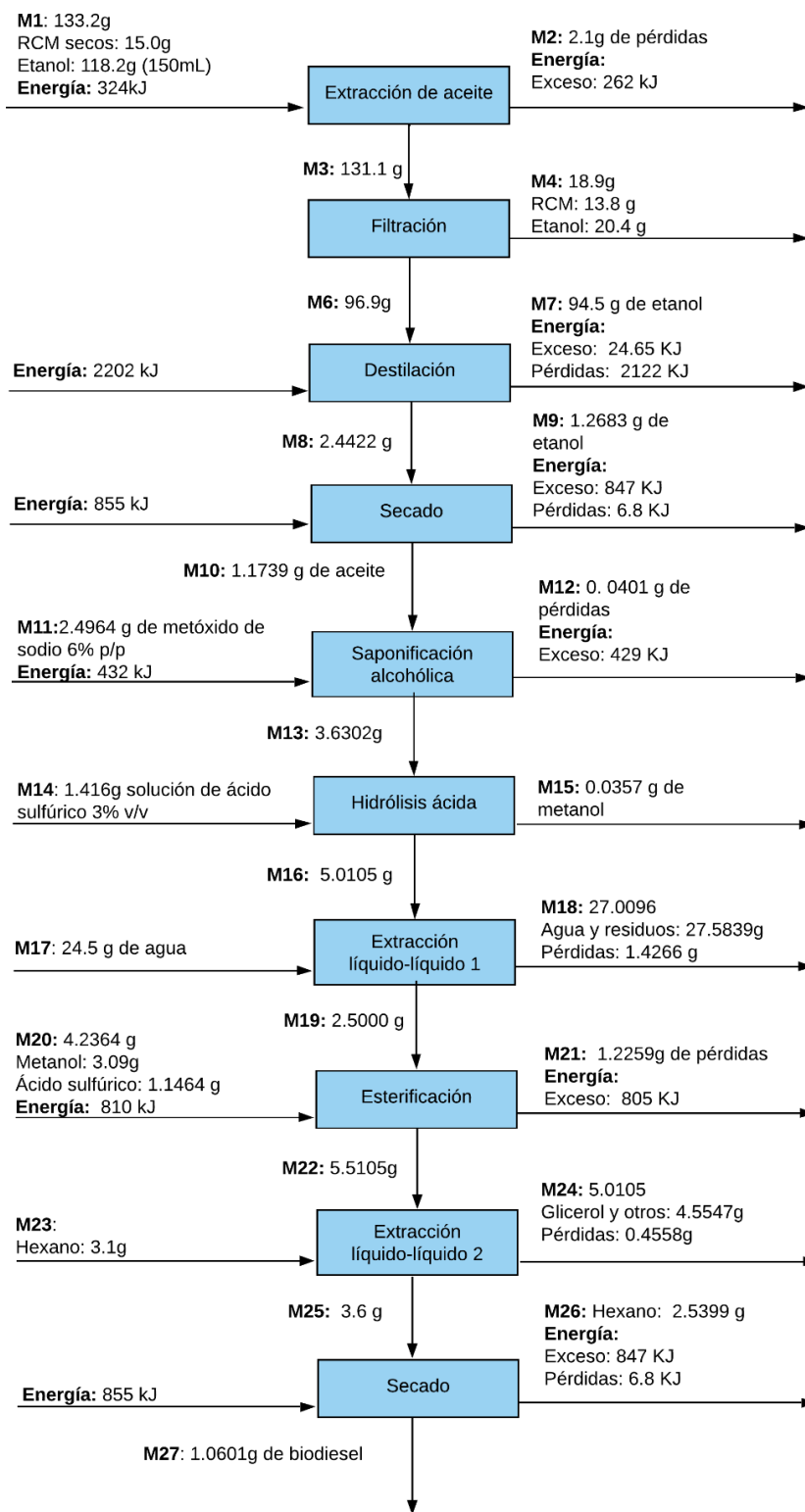
**Cuadro 15:** Cantidad energía utilizada para la producción de biodiésel por los métodos de transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido. Se expresa como kJ por kilogramo de biodiésel

<b>Método</b>	<b>Consumo</b>	<b>Requerida</b>	<b>Pérdidas</b>	<b>Exceso</b>
Asistencia de ultrasonido	5478	150.1	38.27	5290
Transesterificación <i>in-situ</i>	9573	82.17	73.13	9417

**Figura 11:** Balance de masa y de energía para la producción de biodiésel a nivel laboratorio utilizando el método de transesterificación *in-situ*. La temperatura y presión ambientales fueron de 23°C y 1019 hPa.



**Figura 12:** Balance de masa y de energía para la producción de biodiésel a nivel laboratorio asistiendo la extracción y transesterificación por ondas de ultrasonido. La temperatura y presión ambientales fueron de 23°C y 1019 hPa.



## VIII. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El presente trabajo se hizo con el propósito de evaluar los métodos de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ* y por asistencia de ultrasonido, comparando el rendimiento de cada método, la utilización de reactivos y solventes, el requerimiento energético y las características de composición, acidez y contenido de humedad del producto obtenido. Como materia prima, ambos métodos se aplicaron para aprovechar el aceite contenido en residuos de granos molidos de café (RCM) como materia prima, las muestras utilizadas habían sido previamente utilizadas para preparar bebidas de café tipo espresso. Debido a las condiciones de la materia prima utilizada, se evaluaron las características de humedad y de tamaño de partícula, ya que se ha demostrado por estudios anteriores que estas características impactan el rendimiento obtenido en la producción de biodiésel, la humedad debido a que genera la reacción de saponificación que reduce el rendimiento de la reacción de esterificación y el tamaño de partícula debido a que partículas de menor tamaño facilitan la extracción de los lípidos contenidos dentro de las estructuras de carbohidratos de las semillas de café. Para el método de asistencia por ultrasonido, se espera además que se genere un rompimiento adicional de la estructura sólida de los granos y que esto facilite la difusividad del aceite, sin necesidad de agregar un pretratamiento de molienda de la materia prima.

Primero, en cuanto a la caracterización de la materia prima utilizada, se determinó, utilizando una balanza de humedad, que el porcentaje de humedad de los granos tuvo un promedio de  $60.9 \pm 2.0$  % en base húmeda. Este porcentaje de humedad es mayor al porcentaje esperado teóricamente en residuos de café molido, siendo este de 50%, sin embargo, está dentro del rango esperado para residuos generados por máquinas tipo espresso. La cantidad de humedad puede variar según el proceso utilizado en la extracción previa de la bebida de café, ya que cada proceso utiliza diferentes condiciones de presión, temperatura y tiempo de exposición al agua caliente. Se recomienda monitorear y controlar el porcentaje de humedad de la materia prima utilizada, para que no supere el porcentaje de humedad utilizado en este estudio, ya que los estudios previos realizados para analizar el efecto de la cantidad de metanol utilizado en este paso se han realizado con muestras con 60% de humedad o menores porcentajes. El porcentaje de humedad puede aumentar hasta

un 70% para residuos generados industrialmente. En caso de que se tenga muestras con mayores contenidos de humedad será necesario incrementar la relación metanol/RCM para completar el proceso de desacidificación adecuadamente en el método de transesterificación *in-situ*, mientras que la energía requerida para la remoción de agua en el método de asistencia por ultrasonido variará. En caso de no remover eficientemente el agua contenido en el residuo y de tener un alto nivel de ácidos grasos libres, la reacción de saponificación se realizará y reducirá así el rendimiento de la reacción de esterificación, además de esto, el nivel de acidez del producto obtenido puede ser mayor al reportado por este estudio. A partir de la desviación estándar del contenido de humedad inicial, la cual fue de 2.0, se identificó poca variación y dispersión en el contenido de humedad para las muestras analizadas, lo cual nos indica que se puede esperar que la mayoría de las muestras analizadas tengan un valor muy cercano al 60.9%.

Segundo, mediante análisis granulométrico, se analizó la distribución del tamaño de partícula para la molienda de café utilizada en este estudio, de la figura 5 se puede observar que el 78.46% de la muestra de residuos de café molido tiene un diámetro nominal menor a 0.6mm y más del 90% tiene un diámetro nominal menor al 0.850mm. Se sabe que mientras menor es el tamaño de la molienda de café es mayor la extracción, al permitir que actúen las fuerzas de Van Der Waals, al mejorar el contacto entre el solvente y el aceite. Se decidió que era innecesario reducir más el tamaño de partícula de la muestra, debido a que según lo expuesto por Tuntiwiwattanapun, Monono, Wiesenborn & Tongcumpou en 2017, este tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño para tener una extracción de 0.194 g de aceite por cada gramo de muestra, donde el mayor rendimiento teórico reportado es de 0.20 g de aceite por gramo de muestra. Este estudio además demostró que se puede alcanzar rendimiento de producción de biodiésel de hasta 0.82 g de biodiésel por cada gramo de aceite extraído del grano de café al trabajar a 60°C, de 0.80 g al trabajar a 50°C y de 0.73 g al trabajar a 40°C. Reducir el tamaño de partícula permitiría aumentar el rendimiento hasta 0.88 g o 0.84 g dependiendo de la temperatura de operación, sin embargo, se requeriría agregar un paso de molienda que es energéticamente intensivo.

Para el alcance propuesto para el presente estudio, se consideró que estas características eran las más importantes a analizar con respecto a la materia prima previo a

la extracción de aceite, debido a que el alcance del trabajo es evaluar la producción de biodiésel. En caso de que se optara por analizar la capacidad de utilizar esta materia prima para la producción de otros subproductos como producción de bioetanol por fermentación o de carbón por pirólisis sería importante realizar análisis sobre la composición elemental de la materia prima y sus propiedades físicas, específicamente contenido de carbohidratos hidrolizables, contenido de nitrógeno, cenizas y capacidad calorífica, por mencionar algunos ejemplos.

Luego de determinar las características anteriores, se procedió a determinar el valor de aceite total contenido en las muestras analizadas, este valor se determinó mediante la extracción convencional por reflujo en un aparato Soxhlet y con hexano como solvente, ya que este método ha sido por mucho tiempo el método con mayor rendimiento de extracción de aceite en estudios realizados a nivel laboratorio. El valor total de aceite contenido en las muestras analizadas fue en promedio de  $1.83 \pm 0.13$  g por cada 15 gramos secos de RCM, este valor representa un 12% en peso seco de las muestras de RCM utilizadas. El valor de aceite total se tomó como el valor del aceite teórico presente en las muestras de café analizadas en este estudio. Este valor teórico determinado se encuentra en el rango esperado para los lípidos contenidos en este tipo de residuo. Cuando se hace una comparación con el valor total de lípidos contenidos en los granos tostados de café arábica, previo a la preparación de la bebida de café, el contenido determinado en la muestra es inferior al valor total de aceite esperado en el grano, donde el valor total debe estar entre 15-17% del peso del grano. Se considera que esta diferencia se debe principalmente a que en el proceso de extracción de la bebida de café parte de estos lípidos se pierden, especialmente en el proceso de producción de café tipo espresso, el cual requiere tanto temperaturas como presiones elevadas en comparación con otros métodos de preparación de bebidas de café.

Posteriormente, se procedió a la producción de biodiésel por ambos métodos propuestos en este estudio. El primer método evaluado fue el de producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. Para este método es necesario realizar una extracción de aceite al inicio del proceso, utilizando un baño de ultrasonido de 40 kHz y 120W se obtuvo un rendimiento de extracción de  $70.21 \pm 2.54\%$  en peso de aceite comparado con el valor total de aceite teórico en las muestras, donde este valor teórico fue el previamente evaluado

con asistencia del aparato Soxhlet. Este rendimiento es mayor al obtenido por Tatiane Toda y compañeros en 2022 al utilizar una potencia de ultrasonido de 200W. Se observa que se obtuvo un mayor rendimiento de extracción, aun cuando la potencia de ultrasonido fue menor, se considera que esto fue impactado principalmente porque se incrementó la razón másica RCM:etanol de 1:4 a 1:7.7, ya que esto se ha evidenciado en otros estudios, como en la investigación de Rocha et al, en 2014, donde se demostró con 95% de confianza que el rendimiento de extracción de aceite es sensible a la variación en la concentración de solvente utilizado. Esto concuerda con lo que se espera teóricamente pues una mayor concentración de solvente incrementa el diferencial de concentración del aceite en los RCM y el aceite en el solvente conforme avanza la extracción, aumentando así la fuerza motriz de transferencia de masa.

Luego, prosiguiendo con el método de asistencia por ultrasonido, al producir biodiésel a partir del aceite extraído se obtuvo un rendimiento de  $56.32 \pm 0.65\%$  gramos de biodiésel por cada gramo de aceite teórico presente en la muestra, siendo la conversión de esterificación en la muestra final obtenida de  $64.60 \pm 13.07\%$ . Este valor de pureza se determinó de acuerdo con el procedimiento establecido en el estándar ISO 12966-4, el cual corresponde a la sumatoria de porcentajes del área bajo la curva de ésteres metílicos de ácidos grasos determinados a partir de los informes de cromatografía del producto obtenido. Se comparó el espectro obtenido del producto de interés contra estándares de ésteres metílicos de ácidos grasos registrados en la biblioteca del equipo, utilizando los resultados con el mayor porcentaje de coincidencia. El rendimiento de la conversión es menor al esperado según Rocha *et al* en 2014 y Santos *et al* 2009. Esta reducción en el rendimiento pudo ser debido a la reducción o variación en la temperatura de operación, debido al tipo de baño de ultrasonido disponible para este estudio, equipo que no contaba con la opción de ajustar la temperatura de operación. Debido a lo anterior, la reacción se realizó a temperaturas entre 25 y 35°C y no a 60°C como es recomendable por estudios anteriores para obtener el mayor rendimiento. Estos estudios han demostrado que el rendimiento varía con la temperatura de operación, esto debido a que la temperatura afecta la velocidad de reacción y donde la reacción de transesterificación es favorecida por un incremento en la temperatura al ser ligeramente endotérmica.

En comparación al método anterior, el rendimiento de la producción de biodiésel por el método de transesterificación *in-situ* fue de  $65.25 \pm 2.53\%$  gramos de biodiésel por gramo de aceite teórico contenido, sin embargo, la conversión de esterificación en la muestra final obtenida fue de  $95.46 \pm 2.34\%$ . El valor de pureza se obtuvo de la misma forma que se describió para el producto de asistencia por ultrasonido. De lo anterior se puede observar que mediante la transesterificación la muestra extraída de los RCM fue convertida casi por completo en ésteres metílicos y la conversión fue evidentemente mayor a la obtenida por el método de asistencia de ultrasonido. Sin embargo, se identificó que para este método el rendimiento de biodiésel en base a los gramos de aceite teóricos fue menor al reportado por otros autores. Se considera que el rendimiento se pudo ser afectado por la temperatura de operación. Previos estudios han determinado que operando a temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , se esperaría un valor máximo de rendimiento de producción de biodiésel de  $79.5\%$  para tamaños de partícula menores a un diámetro nominal de  $1\text{mm}$  y 3 horas de operación. Se considera que debido a que la temperatura varió entre  $40$  y  $50^{\circ}\text{C}$  durante la operación de transesterificación *in-situ*, debido a los ciclos automáticos de encendido y apagado de la estufa utilizada, subiendo y bajando la temperatura para que esta se mantenga en promedio alrededor de un valor específico el rendimiento resultó afectado por esta variación. Estudios previos han demostrado que una reducción de temperatura a  $40$  o  $30^{\circ}\text{C}$  representa una disminución en el rendimiento, donde el rendimiento máximo posible es de  $59.9\%$ . La extracción es favorecida a mayores temperaturas por diferentes factores, entre ellos la variación de la viscosidad del solvente y del aceite, mejorando el acceso del solvente a la matriz sólida de los granos de café y aumentando el contacto con el aceite, además de facilitar la extracción y solubilidad del aceite en el solvente. También debido a que la reacción es ligeramente endotérmica.

Debido a los valores de desviación estándar observados en los resultados de rendimiento presentados anteriormente, para concluir que existe una diferencia estadística entre los grupos muestrales de rendimiento de biodiésel obtenido para ambos métodos, se realizó una prueba de diferencia de medias para grupos muestrales con varianzas diferentes. Se determinó que, para los grupos muestrales comparados, no se tiene suficiente evidencia para concluir que haya diferencia estadística entre las medias comparadas con  $95\%$  de confianza. Este resultado se evidencia en los resultados del Cuadro 9 para el valor P

obtenido con el análisis de diferencia de medias, el cual es del 0.3544, mayor al valor de  $\alpha$ , el cual es de 0.05. Sería necesario lograr menor desviación en los resultados de cada método, principalmente en el método de asistencia por ultrasonido.

Comparando el rendimiento de ambos métodos, se puede observar mayor rendimiento para método de transesterificación *in-situ* y mayor pureza en la muestra final, además de tener menor dispersión en los datos obtenidos. Se observa mayor dispersión en los resultados del método de asistencia por ultrasonido, evidente en la desviación estándar del resultado obtenido, donde la desviación estándar para el método de asistencia de ultrasonido fue de 18.61% y la desviación para el método de transesterificación *in-situ* fue de 4.25%. Se considera que esto se debió principalmente a dos factores, primero a las pérdidas generadas por el paso de saponificación, al tener en la muestra un contenido elevado de agua y de ácidos grasos libres se propicia esta reacción en lugar de la reacción de transesterificación, por esta razón se podría estudiar sustituir la catálisis básica por una catálisis ácida que reduzca las pérdidas y facilite la manipulación de los componentes, al evitar la reacción de saponificación. El segundo factor fue la incertidumbre de los instrumentos utilizados a la escala de trabajo seleccionado, principalmente en la medición del catalizador utilizado ya que la cantidad a agregar era menos de 0.1 mL de catalizador y el instrumento con la menor incertidumbre tenía incertidumbre de 0.05mL. Previos estudios han demostrado que ligeras variaciones en el volumen de catalizador agregado representaron una variación importante en la razón másica catalizador/ácidos grasos, y el rendimiento de biodiésel generado es altamente sensible a dicha razón según lo expuesto por Santos y compañeros en 2009, esto debido a que el catalizador es el que hace que acelera la velocidad de reacción. Para evitar este problema puede aumentarse la escala de trabajo o utilizar instrumentos con mayor precisión y así evitar que haya variaciones en la cantidad de catalizador agregado.

Posteriormente, después de obtener el biodiésel, se analizó la composición de ésteres metílicos de ácidos grasos contenidos en las muestras obtenidas por ambos métodos, se analizó esto debido a que esta composición permite tener una idea de la composición de ácidos grasos en el aceite de la muestra de café molido. Se analizó las muestras mediante cromatografía de gases comparando con la base de datos de espectros de masas de ésteres

metílicos. Para ambos métodos se determinó que el componente principal es ácido linoleico con  $35.61 \pm 1.84$  y  $35.74 \pm 6.09\%$  para los métodos de transesterificación *in situ* y por asistencia de ultrasonido respectivamente. La composición total obtenida por el método de transesterificación *in-situ* coincide con lo expuesto por Cruz y compañeros en 2012, donde se tiene mayormente ácido linoleico y palmítico, seguido en menores porcentajes por ácido oleico y esteárico. Se identificó una diferencia con respecto a lo anterior en la composición de las muestras obtenidas por asistencia de ultrasonido. Como se muestra en el Cuadro 11, el segundo compuesto más abundante fue ácido pentadecanoico en lugar de ácido palmítico, esta variación se observó para todos los resultados de cromatografía del producto obtenido por el método de asistencia de ultrasonido. Se considera que esta variación pudo deberse al proceso de hidrólisis ácida que se utilizó en este método, ya que en este paso se pudo reducir la cadena de carbonos del ácido palmítico generando ácido pentadecanoico, también pudo ser un resultado de oxidación de los ácidos grasos. Se considera que esto fue resultado del proceso aplicado ya que solo se observó en los resultados de este método y a que este ácido graso no se encuentra comúnmente en la naturaleza, excepto en productos lácteos. A partir de la composición discutida anteriormente, se estimó el peso molecular promedio del aceite contenido en los residuos de café molido, el resultado fue similar para ambos métodos, obteniendo en promedio un peso molecular de 267.49 y de 272.19 g/mol según el método de asistencia de ultrasonido y transesterificación *in-situ* respectivamente.

Luego, para terminar de analizar las características de las muestras de biodiésel, se procedió a analizar el contenido de humedad y el nivel de acidez del biodiésel obtenido por ambos métodos. Se decidió analizar las características de contenido de humedad y acidez del producto debido a que estas características son las que suelen quedar fuera del rango establecido por los estándar ASTM, las demás características como el índice de cetano, la densidad y viscosidad cinemática suelen estar dentro del rango como se mencionó previamente en este trabajo. El contenido de humedad fue de  $270 \pm 1.32$  y  $257 \pm 2.88$  ppm para los métodos de asistencia por ultrasonido y de transesterificación *in-situ* respectivamente. Aun cuando la humedad fue mayor para el primer método, ambos valores se encuentran por debajo del valor máximo permitido por los estándares ASTM de 500 ppm. Este nivel de contenido de humedad indica que el producto puede mantener su calidad durante el almacenamiento.

Para el nivel de acidez, se obtuvo mayor acidez para la muestra obtenida por asistencia de ultrasonido, siendo esta de  $7.92 \pm 0.31$  mg de KOH/g de biodiésel, mientras que para transesterificación *in-situ* se obtuvo un valor de  $1.51 \pm 0.1$  mg de KOH/g de biodiésel. Se considera que la diferencia se debió al paso de desacidificación incluido como parte del método de transesterificación *in-situ*, donde se logró reducir la cantidad de ácidos grasos libres, sin embargo, ambos valores están por encima del límite máximo permitido por el estándar ASTM de 0.5 mg de KOH/g de biodiésel. Esto puede ser resultado de diferentes factores, de primero se debe considerar que los ácidos grasos contenidos en los granos de café tienen un nivel elevado de ácidos grasos libres como resultado de tres factores principales que son, el proceso de tostado, el método de preparación de la bebida de café y el elevado contenido de humedad de las muestras, si estos ácidos grasos libres no son esterificados aumentan el nivel de acidez del producto. Este fue el caso del producto de asistencia de ultrasonido, evidente en los resultados de pureza del producto y la presencia de ácidos grasos libres encontrados en el informe de cromatografía. En cuanto al producto de transesterificación *in-situ*, estudios realizados por Vardon *et al* en 2013 y Kondamudi *et al* en 2018, obtuvieron niveles de acidez dentro del rango establecido por el estándar ASTM, por lo que se considera que el nivel de acidez pudo ser incrementado por un exceso de ácido sulfúrico agregado para finalizar la transesterificación, debido a que parte del catalizador se pudo consumir por contaminantes en la reacción, entre los que se encuentra el material saponificable residual que reaccionó con el catalizador. Es importante controlar el nivel de acidez del producto, pues tener un nivel elevado de acidez puede repercutir en corrosión de maquinaria y sedimentación del combustible si se desea aplicarlo en el futuro. Este estándar aplica al biodiésel utilizado para mezclas incluso de 6-20% de volumen de biodiésel.

Finalmente, mediante los balances de masa y de energía, se procedió al analizar el consumo de energía, de solventes, reactivos y catalizador para cada método. Como se muestra en el Cuadro 15 y en las Figuras 11 y 12, se identificó que, aun cuando el método de transesterificación *in-situ* consumió más energía, la mayor cantidad de energía fue un exceso innecesario para el sistema y se tuvo mayores pérdidas que en el método de ultrasonido; por lo tanto, analizando la energía realmente consumida para el proceso, el método de transesterificación *in-situ* es el que requiere menor cantidad de energía. Además,

es importante recalcar, que en el análisis energético se analizó el proceso de producción de biodiésel como tal y no el pretratamiento de la materia prima, en este pretratamiento para el proceso de producción por ultrasonido es necesario remover el contenido de agua de las muestras de RCM, este es un proceso que aumentará aún más la energía requerida para dicho método de producción de biodiésel.

Para finalizar, se analizó el consumo de otros componentes en cada método, entre ellos de reactivos, solventes y catalizadores, se determinó que hubo un consumo total mayor por el método de transesterificación *in-situ*, siendo en este caso el menos eficiente. La mayor diferencia se generó por el consumo adicional de metanol utilizado para la desacidificación de las muestras el cual no puede ser reducido, sin embargo, en los pasos de purificación también se dio un consumo mayor tanto de agua como de hexano, considerando que el hexano es un compuesto tóxico y derivado de la refinación de petróleo se podría reducir la cantidad aplicada o cambiar de compuesto para reducir el impacto ambiental del método propuesto. Considerando lo expuesto anteriormente, se esperaría que el método de transesterificación *in-situ*, de utilizar equipo más eficiente y especializado podría requerir menor cantidad de energía por cada gramo de biodiésel generado, estimando 82.17 kJ/g en comparación a 150.1 kJ/g para el método de asistencia por ultrasonido, siendo más eficiente en la utilización de energía que el método de asistencia por ultrasonido. Sin embargo, la reducción en el consumo energético se sustituye por un mayor consumo de solventes, por lo que, en este sentido el método de asistencia por ultrasonido es más eficiente, requiriendo 149g de reactivos y solventes por cada gramo de biodiésel, en comparación a 207 g de reactivos y solventes por gramo de biodiésel para el otro método.

Debido al contraste de consumo energético y de solventes presentado anteriormente, un análisis económico y de impacto ambiental sería recomendable para tener un análisis más profundo de las desventajas y ventajas de las eficiencias energéticas frente a las eficiencias de utilización de reactivos y solventes. Es importante considerar la implicación económica del escalamiento de la tecnología de ultrasonido, para así determinar si sería económicamente viable realizar este procedimiento a escala industrial, pues la utilización de esta tecnología a esta escala suele aplicarse en productos de mayor valor comercial como

lo son aceites esenciales, justificando así el costo de la tecnología. Además, el precio final del producto es de mucha importancia pues debe competir con el precio de otros combustibles. Como se mencionó anteriormente, una de las ventajas económicas del proceso es que no únicamente se obtiene el biodiésel como subproducto, que será aproximadamente el 9% en peso del residuo, sino que además se puede comerciar el residuo sólido resultante como combustible sólido, aplicando el concepto de biorefinación, permitiendo darle completo uso al residuo de café molido y aumentando la sostenibilidad del proceso.

## IX. CONCLUSIONES

- Se determinó que el porcentaje de humedad de los granos tuvo un promedio de  $60.9 \pm 2.0$  % en base húmeda, donde el porcentaje de humedad es mayor al porcentaje promedio esperado de 50%, haciendo que el proceso de desacidificación o secado de la muestra sea necesario para la producción eficiente de biodiésel.
- Se identificó mediante análisis granulométrico que el 78.46% de la muestra de residuos de café molido tuvo un diámetro nominal menor a 0.6mm y más del 90% tiene un diámetro nominal menor al 0.850mm, siendo este tamaño adecuado para alcanzar rendimiento de producción de biodiésel de hasta 0.82 g de biodiésel por cada gramo de aceite.
- Se obtuvo en promedio mayor rendimiento de producción de biodiésel por gramo de aceite teórico contenido en las muestras mediante el proceso de transesterificación *in-situ*, donde el rendimiento fue de  $65.25 \pm 4.25$ %, mientras que el rendimiento obtenido mediante el proceso de asistencia por ultrasonido fue de  $56.32 \pm 18.61$ %; sin embargo, debido a la desviación estándar de los resultados no se tiene suficiente evidencia para afirmar con 95% de confianza que haya una diferencia estadísticamente significativa entre dichos promedios.
- Se determinó que la pureza final del producto fue mayor para el proceso de transesterificación *in-situ*, obteniendo un porcentaje de ésteres metílicos de  $95.46 \pm 2.34$ %, mientras que por el método de ultrasonido se obtuvo pureza de  $64.60 \pm 13.07$ %, observando que parte del producto producido por este último método se hidrolizó en el proceso, afectando el rendimiento de este método.
- Se determinó mediante cromatografía de gases que la composición del biodiésel obtenido por el método de transesterificación *in-situ* fue de  $35.61 \pm 1.84$ ,  $34.74 \pm 0.78$ ,  $12.23 \pm 1.11$  y  $10.48 \pm 0.95$  %, de ácidos linoleico, palmítico, oleico y esteárico respectivamente. Estimando su peso molecular como 272.19 g/mol. Mientras que utilizando el método de asistencia por ultrasonido fue de  $35.31 \pm 6.09$ ,  $30.05 \pm 5.32$ ,  $9.83 \pm 1.86$  y  $8.75 \pm 1.44$ % de ácidos linoleico, pentadecanoico, oleico y esteárico respectivamente. Estimando su peso molecular como 267.49 g/mol, concluyendo que la diferencia en la composición se generó por la hidrólisis ácida aplicada en el método de ultrasonido.
- Se identificó que el contenido de humedad fue de  $270 \pm 1.32$  y  $257 \pm 2.88$  ppm para los métodos de asistencia por ultrasonido y de transesterificación *in-situ* respectivamente,

analizando que para ambos métodos la humedad quedó dentro del rango establecido según los estándares ASTM, por lo que se espera que mantenga su calidad durante su posterior almacenamiento.

- Se obtuvo mayor acidez para la muestra obtenida por asistencia de ultrasonido, siendo esta de  $7.92 \pm 0.31$  mg de KOH/g de biodiésel, mientras que para transesterificación *in-situ* se obtuvo un valor de  $1.51 \pm 0.1$  mg de KOH/g de biodiésel, sin embargo, ambos valores sobrepasan el nivel de acidez máximo permitido por los estándares ASTM, indicando que el nivel de acidez podría causar problemas de corrosión o sedimentación dentro de máquinas de combustión por lo que es necesario analizar alternativas para reducir aún más el nivel de acidez.
- Se identificó que el método de transesterificación *in-situ* fue más eficiente en el requerimiento de energía, requiriendo 82.17 kJ/g de biodiésel, mientras que el otro método requirió 150.1 kJ/g, sin embargo, requirió una mayor cantidad de compuestos, requiriendo en total 207 g/g de biodiésel, en comparación a 149 g/g para el método de asistencia por ultrasonido.

## X. RECOMENDACIONES

- Analizar el rendimiento de extracción de aceites mediante otros solventes de baja toxicidad y que no sean derivados de combustibles fósiles como d-limoneno y  $\alpha$ -pineno, los cuales han demostrado tener mayor capacidad que el hexano en la extracción de aceite en otras semillas.
- Ampliar este estudio mediante un análisis de sensibilidad del efecto de la razón RCM:etanol en el rendimiento de extracción de aceite por asistencia de ultrasonido.
- Determinar una expresión cinética de la reacción de producción de biodiésel que considere las concentraciones de solvente y los fenómenos de transporte de transferencia de masa y de calor.
- Se recomienda realizar un análisis económico de cada método como una herramienta para seguir comparando los métodos y poder identificar posibles ventajas competitivas.
- Evaluar la integración de la producción de biodiésel con la producción de otros subproductos y biocombustibles que se pueden obtener a partir de los residuos de café molido, como bioetanol por fermentación de los residuos sólidos de la producción de biodiésel o la utilización de estos residuos como combustible sólido, para aumentar la recuperación energética y el aprovechamiento del residuo.
- Evaluar alternativas para reducir el nivel de acidez del biodiésel obtenido, controlando la cantidad de ácido aplicado para la neutralización de la reacción y la purificación del producto final obtenido.
- Realizar una evaluación de ambos métodos de producción de biodiésel para residuos generados industrialmente, ya que las condiciones a las que se exponen los residuos de café son distintas, donde usualmente la extracción de la bebida de café es más eficiente, reduciendo las sustancias contaminantes presentes en los residuos de café molido, proceso que podría generar ventajas en los residuos frente a los residuos generados por máquinas de café espresso en cuanto a las características finales del biodiésel obtenido. Los residuos industriales son una opción más fácil de obtener logísticamente y genera la mitad de los residuos de café molido.

- A partir de los balances de masa y energía obtenidos y los otros resultados de la investigación, escalar los métodos para poder validar su aplicación a nivel industrial.
- Hacer un análisis de la cantidad necesaria de metanol para el proceso de desacidificación para muestras con mayor contenido de humedad, considerando humedad de hasta 75% m/m ya que en residuos industriales la humedad aumenta hasta aproximadamente esta cantidad.
- Hacer una comparación económica entre el proceso de desacidificación con metano y por secado para evaluar si hay una ventaja económica en la utilización de alguno de los dos métodos.
- Evaluar la opción de realizar la extracción en más de una etapa para poder obtener un mayor rendimiento de extracción.
- Realizar un estudio de cinética de transesterificación por asistencia de ultrasonido mediante catálisis ácida para evitar la reacción de saponificación y agilizar el proceso.

## XI. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., y Kaltschmitt, M. (2012). Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel*, 96, 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.023>
- Anacafé. (2016). *Manual técnico para la producción de café Robusta* [Ebook] (pp. 63-72). Retrieved 29 September 2022, from <https://www.anacafe.org/uploads/file/283f6fd107ef4ce38af855880c47c49d/Manual-Cafe-Robusta.pdf>.
- Anacafé y Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales. (2019). *Guía ambiental para el sector de café de Guatemala: Acuerdo Ministerial Número 314-2018* (p. 18). Guatemala.
- Anderson, D. R., Sweeney, D., Williams, T., & Rosales, P. L. (2012). *Estadística para Negocios Y Economía*. CENGAGE Learning.
- ASTM International. (2016). Standard specification for biodiésel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.03). story, ASTM International.
- Bio Bean. (2022). About bio-bean - innovating through coffee waste. Retrieved 17 January 2022, from <https://www.bio-bean.com/about/>
- Caetano, N., Silva, V., Melo, A., Martins, A., y Mata, T. (2014). Spent coffee grounds for biodiésel production and other applications. *Clean Technologies And Environmental Policy*, 16(7), 1423-1430. doi: 10.1007/s10098-014-0773-0
- Caetano, N. Mata, T., Martins, A., & (2018). Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, 247, 1077-1084. doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.106
- Cerino-Córdova, F. J., Dávila-Guzmán, N. E., García León, A. M., Salazar-Rabago, J. J., & Soto-Regalado, E. (2020). Revalorization of coffee waste. *Coffee - Production and Research*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92303>
- Cruz, R., Cardoso, M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., y Baptista, P. et al. (2012). Espresso Coffee Residues: A Valuable Source of Unextracted Compounds. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 60(32), 7777-7784. doi: 10.1021/jf3018854
- Danlami, J., Arsad, A., Ahmad Zaini, M., & Sulaiman, H. (2014). A comparative study of various oil extraction techniques from plants. *Reviews In Chemical Engineering*, 30(6), 605-626. Extraído de <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0038>

- Echeverria, M., y Nuti, M. (2017). Valorisation of the Residues of Coffee Agro-industry: Perspectives and Limitations. Consultado el 10 de agosto de 2022
- Felder, R., & Rousseau, R. (2012). *Principios elementales de los procesos químicos*. México: Limusa Wiley.
- Haile, M. (2014). Integrated volarization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel Research Journal*, 65-69. doi: 10.18331/brj2015.1.2.6
- International Coffee Organization. (2022). *Historical Data on the Global Coffee Trade*. Ico.org. Extraído el 10 de septiembre 2022, de [https://www.ico.org/new\\_historical.asp?section=Statistics](https://www.ico.org/new_historical.asp?section=Statistics).
- Jenkins, R., Stageman, N., Fortune, C., y Chuck, C. (2014). Effect of the Type of Bean, Processing, and Geographical Location on the Biodiésel Produced from Waste Coffee Grounds. *Energy & Fuels*, 28(2), 1166-1174. <https://doi.org/10.1021/ef4022976>
- Juárez, F. (2018). *El café guatemalteco: un enfoque en el mercado mundial y su productividad*. Guatemala: Asociación de Investigación y Estudios Sociales. Extraído de <https://camcig.org/userfiles/2019/01/2018.-DICE-El-caf%C3%A9-guatemalteco-un-enfonque-en-el-mercado-mundial-y-su-productividad-1.pdf>
- Karmee, S. (2018). A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*, 72, 240-254. doi: 10.1016/j.wasman.2017.10.042
- Kim, J., Kim, H., & Lee, C. (2017). Ulva biomass as a co-substrate for stable anaerobic digestion of spent coffee grounds in continuous mode. *Bioresource Technology*, 241, 1182-1190. doi: 10.1016/j.biortech.2017.06.012
- Kondamudi, N., Mohapatra, S., & Misra, M. (2008). Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, 56(24), 11757-11760. doi: 10.1021/jf802487s
- Kumar, S., Prasad, S., Banerjee, R., Agarwal, D., Kulkarni, K., & Ramesh, K. (2017). Green solvents and technologies for oil extraction from oilseeds. *Chemistry Central Journal*, 11(1). Extraído de <https://doi.org/10.1186/s13065-017-0238-8>
- Kwon, E., Yi, H., & Jeon, Y. (2013). Sequential co-production of biodiésel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, 136, 475-480. doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.052
- Malani, R., Shinde, V., Ayachit, S., Goyal, A., y Moholkar, V. (2019). Ultrasound-assisted biodiésel production using heterogeneous base catalyst and mixed non-edible oils. *Ultrasonics Sonochemistry*, 52, 232-243. doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.11.021

- Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales. (2010). *Política Nacional de Producción Más Limpia: Acuerdo Gubernativo No. 258-2010*. Guatemala.
- Nautiyal, H., y Goel, V. (2021). Sustainability assessment: Metrics and methods. *Methods In Sustainability Science*, 27-46. doi: 10.1016/b978-0-12-823987-2.00017-9
- Rajesh Banu, J., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Dinesh Kumar, M., Preethi, Atabani, A., y Kumar, G. (2020). Biorefinery of spent coffee grounds waste: Viable pathway towards circular bioeconomy. *Bioresource Technology*, 302, 122821. doi: 10.1016/j.biortech.2020.122821
- Ridder, M. (2022). Topic: Coffee market worldwide. Retrieved 9 August 2022, from <https://www.statista.com/topics/5945/coffee-market-worldwide/#dossierKeyfigures>
- Rocha, M., de Matos, L., Lima, L., Figueiredo, P., Lucena, I., Fernandes, F., y Gonçalves, L. (2014). Ultrasound-assisted production of biodiésel and ethanol from spent coffee grounds. Retrieved 26 January 2022, from <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.032>
- Soto Fuentes, L. (2022). *Guía de buenas prácticas para la producción de café semi lavado - Honey y natural* [Ebook]. Retrieved 30 September 2022, from [https://www.anacafe.org/uploads/file/5bf712a0d74542f4a4ae5d6c1f60701d/Guia\\_d\\_e\\_honeys-ES.pdf](https://www.anacafe.org/uploads/file/5bf712a0d74542f4a4ae5d6c1f60701d/Guia_d_e_honeys-ES.pdf).
- Toda, T. A., Santana, A. J., Ferreira, J. A., Pallone, E. M., Aguiar, C. L., & Rodrigues, C. E. (2022). Evaluation of techniques for intensifying the process of the alcoholic extraction of coffee ground oil using ultrasound and a pressurized solvent. *Foods*, 11(4), 584. <https://doi.org/10.3390/foods11040584>
- Tongcumpou, C., Usapein, P., y Tuntiwiwattanapun, N. (2019). Complete utilization of wet spent coffee grounds waste as a novel feedstock for antioxidant, biodiésel, and bio-char production. *Industrial Crops And Products*, 138, 111484. doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111484
- Towle, W., & Sinnott, R. K. (2008). Equipment selection, specification and design. In *Chemical Engineering Design: Principles, practice and economics of plant and Process Design*. essay, Elseviser Inc.
- Treybal, R. E. (1997). Destilación. En *Operaciones de Transferencia de Masa* (2da ed., pp. 723–785). McGraw-Hill.
- Treybal, R. E. (1997). Extracción líquida. En *Operaciones de Transferencia de Masa* (2da ed., pp. 723–785). McGraw-Hill.

- Treybal, R.E. (1997) Lixiviación. En *Operaciones de Transferencia de Masa*. (2da ed, pp. 792-841). México: McGraw-Hill.
- Treybal, R. E. (1997). Secado. En *Operaciones de Transferencia de Masa* (2da ed., pp. 723–785). McGraw-Hill.
- Tsai, W., Liu, S., & Hsieh, C. (2012). Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 93, 63-67. doi: 10.1016/j.jaap.2011.09.010
- Tuntiwiwattanapun, N., Usapein, P., & Tongcumpou, C. (2017). *The energy usage and environmental impact assessment of spent coffee grounds biodiésel production by an in-situ transesterification process*.
- Tuntiwiwattanapun, N., Monono, E., Wiesenborn, D., y Tongcumpou, C. (2017). *In-situ transesterification process for biodiésel production using spent coffee grounds from the instant coffee industry*.
- Virost, M., Tomao, V., Ginies, C., Visinoni, F., y Chemat, F. (2008). Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination. *Journal of Chromatography A*, 1196-1197, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.04.035>
- Zygler, A., Słomińska, M., y Namieśnik, J. (2012). Soxhlet extraction and new developments such as Soxtec. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, 65–82. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-381373-2.00037-5>

## XII. ANEXOS

### A. Datos originales

**Cuadro 16:** Datos obtenidos mediante el secado de una muestra de residuos de café molido de un comercio de bebidas de café

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)
1	239.5	99.6
2	202.6	76.4
3	182.6	68.2

**Cuadro 17:** Datos obtenidos mediante termobalanza para el porcentaje de humedad de las muestras de café durante el proceso de secado y tiempo total de secado para obtener el porcentaje de humedad adecuado para la producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido.

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Corrida 1	61.90	54.85	50.03	45.96	33.11	25.97	22.98	5.13	2.01
Corrida 2	58.24	54.79	49.09	44.24	34.39	27.75	21.61	6.40	2.78

**Cuadro 18:** Datos obtenidos para el análisis granulométrico de una muestra de 102.6g de residuos de café molido obtenidos de un comercio de café y con porcentaje de humedad menor al 3%.

Mesh ASTM	Diámetro nominal (mm)	Peso inicial (g)	Peso final (g)
20	0.850	382.0	390.2
30	0.600	369.0	382.9
45	0.355	330.5	374.1
60	0.250	329.7	351.9
80	0.180	338.0	347.9
100	0.150	323.0	325.0
Base	-	463.6	466.4

**Cuadro 19:** Peso en las entradas y salidas de cada paso del proceso de producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. Donde RCM secos hace referencia a residuos de café molido con un porcentaje de humedad en base húmeda menor al 3%. Los datos se obtuvieron utilizando una balanza electrónica OHAUS, modelo V31XH2.

Paso	Entradas			Salidas			
	Sustancia	Corrida	Peso ( $\pm 0.05g$ )	Sustancia	Corrida	Peso ( $\pm 0.05g$ )	
Extracción de aceite	RCM secos	1	15.0	Mezcla RCM, etanol y aceite extraído	1	127.4	
		2	15.0		2	131.1	
		3	15.0		3	131.1	
		4	15.0		4	132.7	
		5	15.0		5	130.7	
		6	15.0		6	130.9	
	Etanol	1	114.8		1	20.6	
		2	118.2		2	18.9	
		3	106.6		3	20.7	
		4	117.6		4	19.1	
		5	115.8		5	19.0	
		6	117.6		6	24.5	
Filtración	Mezcla RCM, etanol y aceite extraído	1	127.4	Residuos sólidos de café con etanol	1	100.0	
		2	131.1		2	96.9	
		3	131.1		3	98.5	
		4	132.7		4	89.2	
		5	130.7		5	95.7	
		6	130.9		6	96.4	
	Destilación	Etanol con aceite extraído	1	100.0	Etanol	1	69.8
			2	96.9		2	85.9
			3	98.5		3	59.6
			4	89.2		4	79.0
			5	95.7		5	85.3
			6	96.4		6	76.1
Aceite con restos de etanol		1	6.0004	Aceite con restos de etanol	1	6.0004	
		2	2.4422		2	2.4422	
		3	2.2649		3	2.2649	
		4	5.3335		4	5.3335	
		5	6.1836		5	6.1836	
		6	4.5549		6	4.5549	
Secado	Aceite con	1	6.0004	Aceite	1	1.4832	

	restos de etanol	2	2.4422	recuperado	2	1.1965
		3	2.2649		3	1.5449
		4	5.3335		4	1.5355
		5	6.1836		5	1.2171
		6	4.5549		6	0.7464
Saponificación	Aceite	1	1.4832	Ácidos grasos libres	1	4.4041
		2	1.1965		2	3.6302
		3	1.5449		3	4.0378
		4	1.5355		4	4.9684
		5	1.2171		5	4.1514
		6	0.7464		6	3.4624
	Metóxido de sodio	1	2.9209		1	8.0631
		2	2.4568		2	6.9001
		3	2.4968		3	5.0176
		4	2.2799		4	6.5682
		5	2.6244		5	5.6357
		6	2.7160		6	4.1003
Hidrólisis ácida	FFA	1	4.4041	Mezcla	1	8.0631
		2	3.6302		2	6.9001
		3	4.0378		3	5.0176
		4	4.9684		4	6.5682
		5	4.1514		5	5.6357
		6	3.4624		6	4.1003
	Solución de ácido sulfúrico	1	3.6590		1	4.2
		2	1.4444		2	2.6
		3	1.7332		3	3.6
		4	1.5998		4	3.4
		5	1.4843		5	3.0
		6	0.6379		6	2.8
Primera separación líquido-líquido	Mezcla	1	8.0631	FFA	1	4.2
		2	5.0105		2	2.6
		3	5.0176		3	3.6
		4	6.5682		4	3.4
		5	5.6357		5	3.0
		6	4.1003		6	2.8
	Agua	1	15.2	Fase acuosa	1	18.5000
		2	12.3		2	14.3730
		3	10.9		3	14.3160
		4	10.7		4	13.6682
		5	11.8		5	14.3357
		6	15.3		6	16.6003
Esterificación	FFA	1	4.2	Mezcla	1	9.2
		2	2.6			
		3	3.6			
		4	3.4		2	5.5105

	Metanol	5	3.0		3	6.2677		
		6	2.8					
		1	3.4848					
		2	3.0888					
		3	3.4848					
		4	3.4852					
	5	3.3999	4		6.0682			
	6	3.5010						
	Ácido sulfúrico	1				0.1830	5	4.5830
		2				0.1464		
		3				0.1830		
		4				0.1830		
5		0.1830						
6		0.1830	6	5.4450				
Separación líquido-líquido	Hexano	1			3.5	Fase acuosa	1	15.0070
		2			3.1		2	6.9190
		3			3.2		3	11.9835
		4			3.2		4	6.9988
		5			3.3		5	7.2361
		6	3.3	6	7.8808			
	Agua	1	10.5	Hexano con biodiésel	1	3.2431		
		2	5.6		2	2.7360		
		3	8.9		3	1.5992		
		4	5.5		4	3.0950		
		5	5.9		5	1.7786		
		6	5.4		6	1.7225		
	FAME	1	9.2	Glicerol y otros residuos	1	4.9500		
		2	5.5105		2	4.5547		
		3	6.2677		3	4.7833		
		4	6.0682		4	4.5735		
		5	4.5830		5	4.7573		
		6	5.4450		6	4.5367		
Secado final	Hexano con biodiésel	1	3.2431	Biodiésel	1	1.1000		
		2	2.7360		2	1.1558		
		3	1.5992		3	1.5244		
		4	3.0950		4	1.3475		
		5	1.7786		5	1.1754		
		6	1.7225		6	0.5623		

**Cuadro 20:** Peso en las entradas y salidas de cada paso del proceso de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*. Donde RCM húmedos hace referencia a residuos de café molido con 60% de humedad en base húmeda. Los datos se obtuvieron utilizando una balanza electrónica OHAUS, modelo V31XH2.

Paso	Entradas			Salidas		
	Sustancia	Corrida	Peso ( $\pm 0.05g$ )	Sustancia	Corrida	Peso ( $\pm 0.05g$ )
Desacidificación	RCM húmedos	1	37.4	Mezcla RCM desacidificados, metanol y agua	1	87.5
		2	38.1		2	99.4
		3	37.6		3	134.2
		4	36.7		4	130.5
		5	37.5		5	129.4
		6	36.0		6	129.0
	Metanol	1	92.4		1	29.1
		2	93.1		2	31.1
		3	93.8		3	32.1
		4	93.2		4	32.1
		5	91.9		5	29.8
		6	93.0		6	36.9
Filtración	Mezcla RCM desacidificados, metanol y agua	1	87.5	RCM desacidificados	1	29.1
		2	99.4		2	31.1
		3	134.2		3	32.1
		4	130.5		4	32.1
		5	129.4		5	29.8
		6	129.0		6	36.9
	Metanol y agua	1	57.2	Metanol y agua	1	57.2
		2	46.4		2	46.4
		3	81.7		3	81.7
		4	81.1		4	81.1
		5	77.0		5	77.0
		6	82.1		6	82.1
Transesterificación <i>in-situ</i>	Metóxido de sodio	1	76.9	Residuos sólidos	1	29.3
		2	82.3		2	30.3
		3	82.5		3	31.6
		4	82.3		4	26.3
		5	81.9		5	28.0
		6	81.2		6	29.0
	Ácido sulfúrico	1	1.6470	Fracción líquida con biodiésel	1	37.7
		2	1.6470		2	59.7
		3	0.9882		3	67.3
		4	1.0614		4	61.8
		5	1.0797		5	62.8
		6	1.1000		6	63.3
	RCM	1	29.1	-	-	-

	desacidificados	2	31.1	-	-	-	
		3	32.1	-	-	-	
		4	32.1	-	-	-	
		5	29.8	-	-	-	
		6	30.0	-	-	-	
Evaporación de metanol	Fracción líquida con biodiésel	1	37.7	Metanol con biodiésel y otros	1	24.7	
		2	58.0		2	33.5	
		3	64.8		3	25.6	
		4	60.9		4	17.2	
		5	61.3		5	26.1	
		6	63.3		6	25.4	
Separación líquido-líquido 1	Hexano	1	19.6	Fase de glicerol	1	21.6	
		2	19.4		2	30.8	
		3	20.7		3	22.3	
		4	19.9		4	15.0	
		5	20.1		5	23.5	
		6	32.8		6	12.0	
	Metanol con biodiésel y otros	1	24.7	Biodiésel con hexano y otros	1	15.2	
		2	33.5		2	19.1	
		3	25.6		3	20.1	
		4	17.2		4	21.6	
		5	26.1		5	20.5	
		6	25.4		6	46.2	
Separación líquido-líquido 2	Agua	1	24.5	Fase acuosa	1	24.2	
		2	25.3		2	25.3	
		3	25.1		3	24.6	
		4	24.5		4	24.2	
		5	24.5		5	24.8	
		6	24.5		6	24.5	
	Biodiésel con hexano y otros	1	15.2	Biodiésel con hexano	1	15.3	
		2	19.1		2	18.6	
		3	20.1		3	19.1	
		4	21.6		4	20.6	
		5	20.5		5	19.6	
		6	46.2		6	45.5	
Destilación	Biodiésel con hexano	1	15.3	Biodiésel con residuos de hexano	1	1.4	
		2	18.3		2	1.6	
		3	19.1		3	1.4	
		4	20.6		4	2.0	
		5	19.3		5	1.8	
		6			6	1.1	
					Hexano	1	11.1
						2	14.2
						3	14.7
					4	16.8	

		6	45.5		5	16.2
					6	41.7
Evaporación	Biodiésel con residuos de hexano	1	1.4	Biodiésel	1	1.1089
		2	1.6		2	1.3090
		3	1.4		3	1.1970
		4	1.5		4	1.1409
		5	1.8		5	1.2258
		6	1.1		6	0.8001

**Cuadro 21:** Datos obtenidos por extracción Soxhlet para obtener el valor teórico de aceite contenido en las muestras de 15.0g de residuos de café molido. Los datos fueron medidos utilizando una balanza OHAUS, modelo V31XH2.

Corrida	Aceite extraído ( $\pm 0.05$ g)
1	2.1
2	1.9
3	1.9

B. Cálculos de muestra:

**Cálculo 1:** Determinación del nivel inicial de humedad mediante cambio de peso para las muestras de residuos de café molido

$$CH\% = \frac{(P_o - P_f)(100)}{P_o}$$

$$CH\% = \frac{(239.5 \pm 0.05g - 99.6 \pm 0.05g)(100)}{239.5 \pm 0.05g} = \frac{(139.9 \pm 0.07g)(100)}{239.5 \pm 0.05g} = 58.4\%$$

Donde CH% es el porcentaje de humedad en base húmeda de la muestra,  $P_o$  es el peso inicial de la muestra y  $P_f$  es el peso de la muestra después del proceso de secado. Se utilizó este cálculo para seis corridas para obtener el valor promedio de humedad inicial de las muestras de café. Los datos se tomaron del Cuadro 16.

**Cálculo 2:** Porcentaje de muestra que pasó cada Mesh específico en el análisis granulométrico

$$M\% = 100 - \frac{(P_f - P_o)(100)}{T}$$

$$M\% = 100 - \frac{(390.2 \pm 0.05g - 382.0 \pm 0.05g)(100)}{102.6 \pm 0.2g} = 92.01 \pm 0.07\%$$

Donde  $M\%$  es el porcentaje de la muestra total  $T$  utilizada en el análisis granulométrico que atravesó el Mesh a analizar,  $P_f$  es el peso final del Mesh a analizar al finalizar el tiempo de tamizaje y  $P_o$  es el peso del plato vacío antes del tamizado. Este cálculo se repitió para cada Mesh utilizado en el análisis granulométrico, los datos se tomaron del Cuadro 18.

**Cálculo 3:** Rendimiento de extracción de aceite por asistencia de ultrasonido

$$R_{ea} = \frac{(A_U)(100)}{A_T}$$

$$R_{ea} = \frac{(1.4832 \pm 0.0005g)(100)}{1.8 \pm 0.2g} = 80.90 \pm 7.01\%$$

Donde  $R_{ea}$  es el rendimiento de extracción de aceite por asistencia de ultrasonido,  $A_U$  es la masa de aceite extraído por asistencia de ultrasonido en etanol y  $A_T$  es la masa promedio de aceite extraído de muestras similares mediante aparato Soxhlet y hexano. Este cálculo se utilizó para determinar el rendimiento de extracción de aceite para todas las corridas de producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido. Los datos utilizados se encuentran en el cuadro y los resultados se muestran en.

**Cálculo 4:** Balance de masa general para cada paso del proceso de producción de biodiésel

$$P + S = E$$

$$P + 113.2 \pm 0.05g = 132.4 \pm 0.05g$$

$$P = 132.4 \pm 0.05g - 113.2 \pm 0.05g = 19.2 \pm 0.1g$$

Donde  $P$  es la masa perdida,  $S$  es la salida y  $E$  es la entrada. Se muestra el cálculo para la filtración de la salida del paso de desacidificación, sin embargo, este cálculo se aplicó para cada paso del proceso de producción de biodiésel por los dos métodos analizados en el presente trabajo. Los datos utilizados se encuentran en el Cuadro 19.

**Cálculo 5:** Balance para cada sustancia en cada paso del proceso de producción de biodiésel

$$P(X_{iP}) + A(X_{iA}) + S(X_{iS}) + C(X_{iC}) = E(X_{iE}) + G(X_{iG})$$

$$0.2 \pm 0.05g + 0g + S = 15.04 \pm 0.05g + 0g$$

$$S = 15.04 \pm 0.05g - 0.2 \pm 0.05g = 14.84 \pm 0.07g$$

Donde P es la masa perdida, A es la masa acumulada, S es la masa en la salida, C es la masa consumida, E es la masa en la entrada, G es la masa generada y Xi es la fracción del componente i en cada sección del balance de masa. Se tomó el balance realizado para la cantidad de residuos de café molido en el paso de desacidificación para el proceso de producción en biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, el cálculo se utilizó para cada paso del proceso de producción de biodiésel, los datos se obtuvieron del Cuadro 19.

**Cálculo 6:** Rendimiento de producción de biodiésel

$$R_U = \frac{(B)(100)}{A_T}$$

$$R_U = \frac{(1.1089 \pm 0.0005g)(100)}{1.8 \pm 0.2g} = 60.49 \pm 5.24\%$$

Donde  $R_U$  es el rendimiento relativo de producción de biodiésel tanto para el método de transesterificación *in-situ* como el de asistencia por ultrasonido, B es la masa de biodiésel producido y  $A_T$  es la masa promedio de aceite extraído de muestras similares mediante aparato Soxhlet y hexano. Los datos utilizados se encuentran en el cuadro 19.

**Cálculo 7:** Determinación del calor necesario para el calentamiento o enfriamiento de sustancias a presión constante, con ausencia de trabajo, sin cambio en energía potencial y cinética

$$Q = \Delta H = \frac{m}{(PM)(1000)} \left( \int_{T_1}^{T_2} (C_1 + C_2T + C_3T^2 + C_4T^3 + C_5T^4) dT \right)$$

$$Q = \Delta H = \frac{22.6 \pm 0.07g}{(18.01528g/mol)(1000)^2} \left( \int_{298.15K}^{323.15K} 276370 + (-2090.1)(T) + 8.125(T^2) + (-0.014116)(T^3) + (9.3701 \times 10^{-6})(T^4) dT \right) = 2.45 \text{ kJ}$$

Donde Q es la cantidad de calor teórico requerido para elevar o reducir la temperatura de una sustancia específica en kJ,  $\Delta H$  es el cambio de entalpía de una sustancia cambiando de T1 a T2 expresado en kJ, T1 es la temperatura inicial de la sustancia, T2 es la temperatura final de la sustancia en K,  $C_1, C_2, C_3, C_4$  y  $C_5$  son constantes específicas para cada sustancia. Se utilizó este

cálculo como parte de los cálculos de la cantidad teórica requerida para diferentes procesos de calentamiento en el balance de energía de ambos métodos analizados.

**Cálculo 8:** Determinación del número de Grashof para convección natural

$$Gr_L = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu^2}$$

$$Gr_L = \frac{\left(9.8 \frac{m}{s^2}\right) \left(\frac{1}{310.65K}\right) (323.15K - 286.15K)(0.1389m)^3}{\left(\frac{0.00001664m^2}{s}\right)^2} = 8250399.28$$

Donde  $g$  es la aceleración gravitacional,  $\beta$  es el coeficiente de expansión volumétrica ( $\beta=1/T$  para gases ideales),  $T_s$  es la temperatura de la superficie,  $T_\infty$  es la temperatura del fluido suficientemente lejos de la superficie,  $L_c$  es la longitud característica de la geometría en contacto con el fluido y  $\nu$  es la viscosidad cinemática del fluido. Se presenta el cálculo para el paso de desacidificación del proceso de transesterificación *in-situ*, sin embargo, se usó este cálculo para determinar cuanta energía se perdió durante pasos de calentamiento.

**Cálculo 9:** Determinación del número de Rayleigh

$$Ra_L = Gr_L Pr$$

$$Ra_L = (8250399.28)(0.7241) = 5974114.119$$

Donde  $Ra_L$  es el número de Rayleigh,  $Gr_L$  es el número de Grashof y  $Pr$  es el número de Prandtl. Se utilizó este cálculo para luego poder determinar el número de Nusselt en los cálculos de pérdidas de calor por convección.

**Cálculo 10:** Correlación empírica para el número de Nusselt para convección natural sobre una superficie cilíndrica vertical.

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387Ra_L^{1/6}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2$$

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 \left( 5974114.119^{\frac{1}{6}} \right)}{[1 + (0.492/0.9)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 = 27.78$$

Donde Nu es el número de Nusselt,  $R_{aL}$  es el número de Rayleigh y Pr es el número de Prandtl. Se muestra el cálculo para las pérdidas de calor por convección en el paso de desadificación para la producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, se utilizó este cálculo para cada paso con pérdidas de calor por convección natural en vasos de precipitados.

**Cálculo 11:** Correlación empírica para el número de Nusselt para convección natural sobre una superficie esférica.

$$Nu = 2 + \frac{0.589R_D^{1/4}}{[1 + (0.469/Pr)^{9/16}]^{4/9}}$$

$$Nu = 2 + \frac{0.589(4362234.675)^{1/4}}{[1 + (0.469/0.73)^{9/16}]^{4/9}} = 22.83$$

Donde Nu es el número de Nusselt,  $R_D^{1/4}$  es el número de Rayleigh y Pr es el número de Prandtl. Se muestra el cálculo para las pérdidas de calor por convección en el paso de destilación para la producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, se utilizó este cálculo para cada paso con pérdidas de calor por convección natural en balones de destilación.

**Cálculo 12:** Determinación del coeficiente promedio de transferencia de calor por convección natural sobre una superficie

$$h = \frac{kNu}{L_c}$$

$$h = \frac{\left( \frac{0.02699W}{m^{\circ}C} \right) (27.78)}{0.138938 m} = 5.396 \frac{W}{m^2^{\circ}C}$$

Donde h es el coeficiente promedio de transferencia de calor sobre la superficie, k es la conductividad térmica del fluido, Nu es el número de Nusselt y  $L_c$  es la longitud característica de la superficie en contacto con el fluido. Se muestra el cálculo para las pérdidas de calor por convección en el paso de desadificación para la producción de biodiésel por transesterificación

*in-situ*, sin embargo, se utilizó este cálculo para cada paso con pérdidas de calor por convección natural.

**Cálculo 13:** Determinación del calor perdido por convección natural sobre superficies calientes

$$Q = \frac{(A)(h)(T_s - T_\infty)(t)}{\left(\frac{1000J}{kJ}\right)}$$

$$Q = \frac{(0.0349m^2) \left(\frac{5.396W}{m^2^\circ C}\right) (50^\circ C - 23^\circ C)(2700s)}{\left(\frac{1000J}{kJ}\right)} = 13.74kJ$$

Donde Q es el calor perdido por convección natural, A es el área de la superficie expuesta a el fluido, h es el coeficiente promedio de transferencia de calor sobre la superficie,  $T_s$  es la temperatura de la superficie,  $T_\infty$  es la temperatura del fluido suficientemente lejos de la superficie, t es el tiempo total de pérdida de calor. Se muestra el cálculo para las pérdidas de calor por convección en el paso de desadificación para la producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, se utilizó este cálculo para cada paso con pérdidas de calor por convección natural.

**Cálculo 14:** Calor de evaporación

$$Q = \frac{m}{PM(1000)^2} C_1(1 - T_r)^{C_2+C_3Tr+C_4Tr^2}$$

$$Q = \left(\frac{23.8g}{32.04\frac{g}{mol}(1000)^2}\right) (52390000)(1 - 0.6343)^{0.3682+(0.9379)(0.6343)} = 14.77 kJ$$

Donde Q es el calor requerido para la evaporación de la sustancia,  $C_1, C_2, C_3$  y  $C_4$  son constantes específicas para cada sustancia, Tr es la temperatura reducida que es la relación entre la temperatura de evaporación y la temperatura crítica, m es la masa evaporada y PM es el peso molecular de la sustancia. Se muestra el cálculo de calor requerido para la evaporación de metanol en el proceso de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, este cálculo se utilizó para cada paso con remoción de sustancias por evaporación.

**Cálculo 15:** Energía real aplicada

$$\text{Energía} = \frac{(v)(i)(t)}{\frac{1000J}{kJ}}$$

$$\text{Energía} = \frac{(240v)(3i)(2700s)}{\frac{1000J}{kJ}} = 1944kJ$$

Donde v es el voltaje aplicado, i es la corriente utilizada y t es la cantidad total de tiempo de aplicación de energía. Se presenta el cálculo utilizado para el consumo energético de la estufa utilizada para el calentamiento durante el paso de desacidificación del proceso de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, se aplicó para calcular el consumo energético de cada aparato electrónico utilizado.

**Cálculo 16:** Balance de energía para cada paso del proceso

$$E + G = S + P + X + C$$

$$540kJ + 0 = 9.20kJ + 13.74kJ + X + 0$$

$$X = 540kJ - 9.20kJ - 13.74kJ = 517kJ$$

Donde E es la entrada de energía, G es la energía generada en el sistema, S es la energía que sale del sistema, P es la energía perdida, X es la energía aplicada en exceso y C es la energía consumida en el sistema. Se muestra el cálculo para el paso de desacidificación en el proceso de producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, sin embargo, se aplicó este cálculo para cada paso de ambos procesos analizados.

**Cálculo 17:** Determinación del número de acidez de las muestras de biodiésel

$$\text{Número de acidez} = \frac{(vf - vo - vb)(M)(PM)}{m \left( \frac{1000mL}{L} \right) \left( \frac{1g}{1000mg} \right)}$$

$$\text{Número de acidez} = \frac{(8.003mL) \left( \frac{0.01mol}{L} \right) \left( \frac{56.1056g}{mol} \right)}{0.4595 \left( \frac{1000mL}{L} \right) \left( \frac{1g}{1000mg} \right)} = 9.77 \frac{mg \text{ de KOH}}{g}$$

Donde  $v_f$  es el volumen de solución de KOH en la pipeta después de la titulación de la muestra,  $v_o$  es el volumen de solución de KOH en la pipeta antes de la titulación,  $v_b$  es el volumen utilizado para la titulación del blanco,  $M$  es la molaridad de la solución de KOH utilizada,  $PM$  es el peso molecular de hidróxido de potasio y  $m$  es la masa de la muestra de aceite analizada.

**Cálculo 18:** Composición promedio de las muestras de biodiésel

$$F = \frac{EM\%}{\sum_i^n EM\%_i}$$

$$F = \frac{34.74\%}{34.74\% + 12.24\% + 35.61\% + 10.48\%} = 0.373$$

Donde  $F$  es la fracción del componente en la muestra,  $EM\%$  es el porcentaje del éster metílico en el informe de cromatografía de gases,  $i$  es cada éster metílico presente en el informe de cromatografía de gases. Se muestra el cálculo para el éster metílico de ácido palmítico en el informe para la muestra de transesterificación *in-situ*, se repite este cálculo para cada éster metílico presente en las muestras de ambos métodos analizados.

**Cálculo 19:** Estimación del peso molecular de los ácidos grasos contenidos en los residuos de café molido

$$PM = \sum_{i=1}^n x_i PM_i$$

$$PM = (0.373) \left( \frac{256.4g}{mol} \right) + (0.131) \left( \frac{282.47g}{mol} \right) + (0.383) \left( \frac{280.45g}{mol} \right) + (0.112) \left( \frac{284.48g}{mol} \right)$$

$$= \frac{272.19g}{mol}$$

Donde  $PM$  es el peso molecular del conjunto de ácidos grasos en las muestras de café molido,  $x_i$  es la fracción de cada ácido graso según la composición promedio obtenida por cromatografía de gases,  $PM_i$  es el peso molecular de cada ácido graso en los resultados de la cromatografía de gases. Se muestra el cálculo del peso molecular para la muestra utilizada para producción de biodiésel por transesterificación *in-situ*, se utilizó este cálculo para las muestras obtenidas por ambos métodos.

**Cálculo 20:** Cantidad de solventes, reactivos y catalizadores utilizados por gramo de biodiésel

$$\text{Compuesto utilizado} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{x}$$

$$\text{Compuesto utilizado} = \frac{1.1464g + 0.38207g}{1.03256 g} = \frac{1.48g}{g}$$

Donde m representa la masa del compuesto utilizada, i representa cada paso del proceso de producción de biodiésel en donde se utiliza dicho compuesto y x es la masa de biodiésel producida por el método analizado. Se presenta el cálculo para la cantidad de ácido sulfúrico necesario para la producción de biodiésel por asistencia de ultrasonido, sin embargo, se repite este cálculo para cada compuesto utilizado en ambos métodos.

C. Análisis de error:

**Cálculo 1:** Media muestral

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

$$\bar{x} = \frac{58.41 \pm 0.03 + 62.29 \pm 0.04 + 62.65 \pm 0.04 + 61.63 \pm 0.08 + 58.24 \pm 0.08 + 61.90 \pm 0.02}{6}$$

$$\bar{x} = 60.85 \pm 0.02\%$$

Donde,  $\bar{x}$  es la media muestral,  $x_i$  es cada valor de la muestra y n es la cantidad total de valores presentes en la muestra. Se muestra el cálculo utilizado para determinar el valor promedio de humedad, sin embargo, se utilizó este cálculo para obtener los promedios valores con más de una corrida.

**Cálculo 2:** Propagación de error en sumas y restas

$$\delta_y = \sqrt{\delta_a^2 + \delta_b^2 + \delta_c^2}$$

$$\delta_y = \sqrt{0.03^2 + 0.04^2 + 0.04^2 + 0.08^2 + 0.08^2 + 0.02^2} = 0.127$$

Donde  $\delta_y$  es el error de la suma o resta,  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  y  $\delta_c$  son los errores de los valores sumados o restados. Se presenta el cálculo para la propagación de error durante la determinación del valor

promedio de humedad de los residuos de café molido, sin embargo, se utilizó este cálculo para obtener el error de todas las sumas y restas de valores inciertos.

**Cálculo 3:** Propagación de error en multiplicaciones y divisiones

$$\delta_y = y \left( \sqrt{\left(\frac{\delta_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\delta_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\delta_c}{c}\right)^2} \right)$$

$$\delta_y = 60.85 \left( \sqrt{\left(\frac{0.127}{365.12}\right)^2 + \left(\frac{0}{5}\right)^2} \right) = 0.02$$

Donde  $\delta_y$  es el error de la multiplicación o división,  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  y  $\delta_c$  son los errores de los valores multiplicados o divididos, y es el valor resultante de la multiplicación o división, a, b y c son los valores multiplicados o divididos. Se presenta el cálculo para la propagación de error durante la determinación del valor promedio de humedad de los residuos de café molido, sin embargo, se utilizó este cálculo para obtener el error de todas las sumas y restas de valores inciertos.

**Cálculo 4:** Desviación estándar muestral

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{(93.31\% - 95.46\%)^2 + (95.1\% - 95.46\%)^2 + (97.96\% - 95.46\%)^2}{3 - 1}} = 2.35\%$$

Donde s es la desviación estándar de la muestra,  $\bar{x}$  es la media muestral,  $x_i$  es cada valor de la muestra y n es la cantidad total de valores presentes en la muestra. Se presenta el cálculo para el porcentaje de conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos en las muestras obtenidas por transesterificación *in-situ*, este cálculo se utilizó para los diferentes rendimientos de producción de biodiésel, de extracción de aceite y para la conversión a ésteres metílicos mediante el proceso de asistencia de ultrasonido.

#### D.Datos calculados

**Cuadro 22:** Cantidad de humedad inicial calculada promedio de las muestras de residuos de café molido utilizadas para la producción de biodiésel por ambos métodos.

Medición	Humedad inicial en base húmeda (%)
1	58.4 ± 0.03
2	62.3 ± 0.04
3	62.7 ± 0.04
4	61.63 ± 0.076
5	58.24 ± 0.075
6	61.9 ± 0.019
Promedio	60.9 ± 0.02

**Cuadro 23:** Datos calculados sobre el porcentaje de muestra retenido y porcentaje de muestra que pasa por cada diámetro nominal utilizado para el análisis granulométrico.

Mesh	Diámetro nominal (mm)	Muestra retenida (± 0.07g)	% de muestra retenido	% de muestra que pasó
20	0.850	8.2	7.99 ± 0.07	92.01 ± 0.07
30	0.600	13.9	13.55 ± 0.07	78.46 ± 0.07
45	0.355	43.6	42.49 ± 0.10	35.97 ± 0.10
60	0.250	22.2	21.64 ± 0.08	14.33 ± 0.08
80	0.180	9.9	9.65 ± 0.07	4.68 ± 0.07
100	0.150	2	1.95 ± 0.07	2.73 ± 0.07
Base	-	2.8	2.73 ± 0.07	-

**Cuadro 24:** Cantidad de aceite extraído y rendimiento relativo de extracción para muestras de 15g de RCM a partir de etanol y ultrasonido a 80 kHz.

Corrida	Aceite extraído (± 0.0001g)	Rendimiento relativo (%)
1	1.4832	75 ± 1.9
2	1.1739	60 ± 1.5
3	1.5408	78 ± 2.0
4	1.6885	86 ± 2.1
5	1.4716	75 ± 1.9
6	0.7464	38 ± 1.0

**Cuadro 25:** Rendimiento de producción de biodiésel como % m/m de biodiésel generado en comparación al diésel teórico, para muestras de 15g de RCM en peso seco, para los métodos de asistencia de ultrasonido (método 1) y por transesterificación *in-situ* (método 2)

Corrida	Método 1 (%)	Método 2 (%)
1	34.97 ± 0.89	56.38 ± 1.43
2	58.77 ± 1.49	66.56 ± 1.69
3	77.51 ± 1.97	60.86 ± 1.55
4	68.52 ± 1.74	58.01 ± 1.47
5	59.77 ± 1.52	62.33 ± 1.58
6	28.59 ± 0.73	40.68 ± 1.03

**Cuadro 26:** Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de transesterificación *in-situ* datos obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

Componente	Porcentaje de componente en la muestra (%)
Éster metílico de ácido linoleico	34.02
Éster metílico de ácido palmítico	33.17
Éster metílico de ácido oleico	11.66
Éster metílico de ácido esteárico	9.99

**Cuadro 27:** Composición promedio de las muestras de biodiésel obtenidas por el método de asistencia por ultrasonido, los datos fueron obtenidos a partir de cromatografía de gases. Se muestran los 4 compuestos con mayor porcentaje. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

Componente	Porcentaje de componente en la muestra (%)
Éster metílico de ácido linoleico	35.31
Éster metílico de ácido pentadecanoico	19.36
Éster metílico de ácido eicosanoico	16.76
Éster metílico de ácido oleico	9.83

## E. Informes de cromatografía de gases

**Figura 13:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0003.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 9:40  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (1)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0  
 Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	29.812	0.16	C:\Database\NIST05a.L			
			Methyl tetradecanoate	86750	000124-10-7	97
			Methyl tetradecanoate	86752	000124-10-7	96
2	33.992	32.15	C:\Database\NIST05a.L			
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105639	000112-39-0	97
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105644	000112-39-0	97
3	35.748	0.31	C:\Database\NIST05a.L			
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114854	001731-92-6	95
			Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	114864	002490-49-5	93
4	37.431	0.21	C:\Database\NIST05a.L			
			Heneicosane	122436	000629-94-7	86
			Heptadecane	85525	000629-78-7	83
5	37.849	9.66	C:\Database\NIST05a.L			
			Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	98
6	38.122	10.67	C:\Database\NIST05a.L			
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
7	38.231	0.42	C:\Database\NIST05a.L			
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	99
8	39.032	31.56	C:\Database\NIST05a.L			
			10,13-Octadecadienoic acid, methyl ester	121100	056554-62-2	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
9	39.892	1.99	C:\Database\NIST05a.L			
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	93
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	91
10	41.111	3.93	C:\Database\NIST05a.L			
			11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	137080	055682-88-7	87

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:07:50 2022

**Figura 14:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0003.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 9:40  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (1)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	95
11	41.447	0.62	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	93
			12-Octadecenoic acid, methyl ester	122311	056554-46-2	90
			Cyclopropaneoctanoic acid, 2-hexyl-, methyl ester	113415	010152-61-1	90
12	42.211	0.71	C:\Database\NIST05a.L Phthalic acid, 2-ethylhexyl hexyl ester	158094	1000309-02-5	64
			1,2-Benzenedicarboxylic acid, dicyclohexyl ester	142441	000084-61-7	59
			1,2-Benzenedicarboxylic acid, isodecyl octyl ester	175200	001330-96-7	58
13	42.325	0.44	C:\Database\NIST05a.L 1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	110586	004376-20-9	55
			Phthalic acid, heptyl 2-(2-methoxyethyl)hexyl ester	172745	1000314-93-1	47
			4-Methoxyanthranilic acid	34368	004294-95-5	43
14	42.935	0.26	C:\Database\NIST05a.L Heneicosanoic acid, methyl ester	147951	006064-90-0	97
			Heneicosanoic acid, methyl ester	147946	006064-90-0	51
			Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	43
15	45.150	1.13	C:\Database\NIST05a.L Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	99
			Docosanoic acid, methyl ester	154652	000929-77-1	99
			Docosanoic acid, methyl ester	154650	000929-77-1	99
16	46.160	2.50	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	95
17	50.922	0.31	C:\Database\NIST05a.L Tetracosanoic acid, methyl ester	165889	002442-49-1	95
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165887	002442-49-1	91
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165888	002442-49-1	74
18	52.646	0.30	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid	114822	000057-11-4	93
			Octadecanoic acid	114820	000057-11-4	91
			Octadecanoic acid	114821	000057-11-4	70
19	53.810	0.27	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	52
			Heptaethylene glycol	139825	005617-32-3	47
			Diisopropyl ether	4329	000108-20-3	43
20	53.851	0.29	C:\Database\NIST05a.L			

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:07:50 2022

**Figura 15:** Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0003.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 9:40  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (1)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Oleic Acid	113353	000112-80-1	91
			Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	58
			Heptaethylene glycol	139825	005617-32-3	47
21	56.144	2.04	C:\Database\NIST05a.L			
			7-Hexadecyne	73055	074685-28-2	90
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111992	000060-33-3	86
			3-Hexadecyne	73054	061886-62-2	78
22	56.444	0.07	C:\Database\NIST05a.L			
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	70
			Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	55
			Hexaethylene glycol monododecyl ether	179948	003055-96-7	47

**Figura 16:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0004.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 10:46  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (2)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0  
 Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	29.812	0.18	C:\Database\NIST05a.L Methyl tetradecanoate	86750	000124-10-7	97
			Methyl tetradecanoate	86751	000124-10-7	96
			Methyl tetradecanoate	86753	000124-10-7	96
2	31.868	0.07	C:\Database\NIST05a.L Pentadecanoic acid, methyl ester	96270	007132-64-1	98
			Pentadecanoic acid, methyl ester	96271	007132-64-1	96
			Pentadecanoic acid, methyl ester	96272	007132-64-1	95
3	33.992	32.47	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, methyl ester	105639	000112-39-0	98
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105644	000112-39-0	96
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105662	005129-60-2	95
4	35.762	0.38	C:\Database\NIST05a.L Heptadecanoic acid, methyl ester	114854	001731-92-6	98
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114853	001731-92-6	97
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114852	001731-92-6	95
5	37.504	0.18	C:\Database\NIST05a.L Tetracosane	146923	000646-31-1	93
			Eicosane	113492	000112-95-8	87
			Tricosane, 2-methyl-	146930	001928-30-9	87
6	37.913	10.92	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	98
			Octadecanoic acid, methyl ester	123700	000112-61-8	98
7	38.068	6.38	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
			7-Octadecenoic acid, methyl ester	122298	057396-98-2	99
8	38.195	4.78	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	99
9	38.281	0.51	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			7-Octadecenoic acid, methyl ester	122298	057396-98-2	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	99
10	39.091	31.54	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
			11,14-Octadecadienoic acid, methyl ester	121099	056554-61-1	99
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-,	121107	000112-63-0	99

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:09:44 2022

**Figura 17:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report						
Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\ Data File : 220818-0004.D Title : Acq On : 19 Aug 2022 10:46 Operator : AdeM Sample : TDG0092 (2) Misc : DB WAX ALS Vial : 4 Sample Multiplier: 1						
Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0						
Unknown Spectrum: Apex Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e						
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
methyl ester						
11	39.924	2.23	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	93
			11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	137080	055682-88-7	93
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	91
12	41.129	4.01	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	97
13	41.461	0.58	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	93
			11-Eicosenoic acid, methyl ester	139171	003946-08-5	90
			10-Octadecenoic acid, methyl ester	122312	013481-95-3	90
14	42.325	0.05	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	50
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	38
			15-Crown-5	70736	033100-27-5	38
15	42.935	0.20	C:\Database\NIST05a.L Heneicosanoic acid, methyl ester	147951	006064-90-0	97
			Heneicosanoic acid, methyl ester	147946	006064-90-0	60
			Heptadecanoic acid, 16-methyl-, methyl ester	123729	005129-61-3	50
16	45.145	1.08	C:\Database\NIST05a.L Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	99
			Docosanoic acid, methyl ester	154650	000929-77-1	99
			Docosanoic acid, methyl ester	154652	000929-77-1	98
17	46.151	1.35	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	95
18	47.734	0.15	C:\Database\NIST05a.L Tricosanoic acid, methyl ester	160643	002433-97-8	50
			Tricosanoic acid, methyl ester	160636	002433-97-8	47
			Octaethylene glycol monododecyl ether	186450	003055-98-9	45
19	50.931	0.70	C:\Database\NIST05a.L Tetracosanoic acid, methyl ester	165889	002442-49-1	96
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165888	002442-49-1	93
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165887	002442-49-1	91
20	52.637	0.29	C:\Database\NIST05a.L 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100939	017455-13-9	64

**Figura 18:** Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA      Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0004.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 10:46  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (2)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 4    Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L      Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Octaethylene glycol monododecyl ether	186450	003055-98-9	58
			Hexaethylene glycol monododecyl ether	179948	003055-96-7	58
21	53.824	0.38	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	62
			Triethylene glycol monododecyl ether	135738	003055-94-5	59
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	53
22	56.167	1.45	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-7-Hexadecyne	111992	000060-33-3	90
			3-Hexadecyne	73055	074685-28-2	89
				73054	061886-62-2	70
23	56.344	0.10	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	60
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100939	017455-13-9	58
			Hexaethylene glycol monododecyl ether	179948	003055-96-7	49
						58

**Figura 19:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0005.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 11:52  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (3)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	33.992	34.89	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, methyl ester	105639	000112-39-0	98
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105644	000112-39-0	96
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105662	005129-60-2	95
2	35.743	0.20	C:\Database\NIST05a.L Heptadecanoic acid, methyl ester	114854	001731-92-6	98
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114851	001731-92-6	97
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114853	001731-92-6	97
3	37.322	0.32	C:\Database\NIST05a.L Tetracosane	146921	000646-31-1	91
			Tetracosane	146923	000646-31-1	91
			Tricosane, 2-methyl-	146930	001928-30-9	60
4	37.704	9.40	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123700	000112-61-8	98
5	38.018	10.00	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
6	38.118	0.73	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester	122299	002462-84-2	99
7	38.886	34.61	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	121093	002462-85-3	99
			11,14-Octadecadienoic acid, methyl ester	121099	056554-61-1	99
8	39.842	2.13	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	91
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	89
			11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	137080	055682-88-7	87
9	41.065	3.70	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	98
10	41.425	0.57	C:\Database\NIST05a.L			

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:21:04 2022

**Figura 20:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0005.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 11:52  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (3)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	33.992	34.89	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, methyl ester Hexadecanoic acid, methyl ester Pentadecanoic acid, 14-methyl-, me thyl ester	105639 105644 105662	000112-39-0 000112-39-0 005129-60-2	98 96 95
2	35.743	0.20	C:\Database\NIST05a.L Heptadecanoic acid, methyl ester Heptadecanoic acid, methyl ester Heptadecanoic acid, methyl ester	114854 114851 114853	001731-92-6 001731-92-6 001731-92-6	98 97 97
3	37.322	0.32	C:\Database\NIST05a.L Tetracosane Tetracosane Tricosane, 2-methyl-	146921 146923 146930	000646-31-1 000646-31-1 001928-30-9	91 91 60
4	37.704	9.40	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester Octadecanoic acid, methyl ester	123709 123708 123700	000112-61-8 000112-61-8 000112-61-8	99 99 98
5	38.018	10.00	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e ster 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e ster 9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122323 122321 122326	000112-62-9 000112-62-9 001937-62-8	99 99 99
6	38.118	0.73	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e ster 8-Octadecenoic acid, methyl ester 9-Octadecenoic acid, methyl ester	122321 122297 122299	000112-62-9 002345-29-1 002462-84-2	99 99 99
7	38.886	34.61	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)- 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester 11,14-Octadecadienoic acid, methyl ester	121112 121093 121099	002566-97-4 002462-85-3 056554-61-1	99 99 99
8	39.842	2.13	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrienoic acid, met hyl ester, (Z,Z,Z)- 9,12,15-Octadecatrienoic acid, met hyl ester, (Z,Z,Z)- 11,14,17-Eicosatrienoic acid, meth yl ester	119876 119875 137080	000301-00-8 000301-00-8 055682-88-7	91 89 87
9	41.065	3.70	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester Eicosanoic acid, methyl ester Eicosanoic acid, methyl ester	140313 140314 140312	001120-28-1 001120-28-1 001120-28-1	99 99 98
10	41.425	0.57	C:\Database\NIST05a.L			

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:21:04 2022

**Figura 21:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0005.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 11:52  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (3)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			10-Octadecenoic acid, methyl ester	122312	013481-95-3	46
			11-Octadecenoic acid, methyl ester	122331	001937-63-9	46
			, (Z)-			
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	46
11	45.132	0.98	C:\Database\NIST05a.L			
			Docosanoic acid, methyl ester	154652	000929-77-1	97
			Nonadecanoic acid, methyl ester	132330	001731-94-8	95
			Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	95
12	46.128	1.73	C:\Database\NIST05a.L			
			n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	97
			Pentadecanoic acid	86746	001002-84-2	49
13	56.126	0.75	C:\Database\NIST05a.L			
			11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	138089	002463-02-7	90
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111993	000060-33-3	83
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111992	000060-33-3	78

**Figura 22:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0006.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 12:59  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (4)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 6 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	33.992	19.20	C:\Database\NIST05a.L Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105662	005129-60-2	51
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105661	005129-60-2	50
			Undecanoic acid, methyl ester	57096	001731-86-8	46
2	34.551	0.38	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, ethyl ester	114844	000628-97-7	97
			Hexadecanoic acid, ethyl ester	114848	000628-97-7	95
			Pentadecanoic acid, ethyl ester	105647	041114-00-5	83
3	37.622	5.14	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	98
			Octadecanoic acid, methyl ester	123700	000112-61-8	98
4	37.963	5.32	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
5	38.077	0.45	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	98
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	97
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	97
6	38.827	21.13	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	121107	000112-63-0	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	121093	002462-85-3	99
7	38.986	0.41	C:\Database\NIST05a.L Heptacosane	165300	000593-49-7	49
			Tetratetracontane	188836	007098-22-8	46
			Hexatriacontane	184952	000630-06-8	46
8	39.300	0.53	C:\Database\NIST05a.L Linoleic acid ethyl ester	129811	000544-35-4	98
			9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	129833	007619-08-1	95
			Linoleic acid ethyl ester	129812	000544-35-4	95
9	39.814	1.06	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	91
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	86
			11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	137080	055682-88-7	81

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 07:22:46 2022

**Figura 23:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0006.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 12:59  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (4)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 6 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			yl ester			
10	41.047	2.64	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	98
11	41.411	0.55	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	53
			Cyclohexyl-15-crown-5	107986	017454-48-7	50
			Hexagol	112859	002615-15-8	47
12	42.439	0.45	C:\Database\NIST05a.L Methoxyacetic acid, 3-tridecyl ester	106881	1000282-04-6	53
			Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	49
			Methoxyacetic acid, 4-tetradecyl ester	116042	1000282-05-0	49
13	45.150	0.72	C:\Database\NIST05a.L Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	96
			Docosanoic acid, methyl ester	154652	000929-77-1	94
			Docosanoic acid, methyl ester	154649	000929-77-1	87
14	46.191	13.26	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	98
			n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	98
			Pentadecanoic acid	86746	001002-84-2	83
15	46.478	0.78	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	95
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	93
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	81
16	52.682	2.16	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid	114822	000057-11-4	98
			Pentadecanoic acid	86743	001002-84-2	70
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	64
17	53.883	3.06	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid, (E)-	113363	000112-79-8	97
			Octadec-9-enoic acid	113356	1000190-13-7	97
			9-Octadecenoic acid, (E)-	113360	000112-79-8	95
18	54.056	0.36	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	62
			Heptaethylene glycol	139825	005617-32-3	50
			Pentaethylene glycol	83339	004792-15-8	50
19	56.549	22.38	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111993	000060-33-3	87
			11-Octadecynoic acid, methyl ester	121081	026543-37-3	83
			5-Decen-1-ol, (Z)-	27059	051652-47-2	81

**Figura 24:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0007.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 14:05  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (5)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	29.812	0.08	C:\Database\NIST05a.L Methyl tetradecanoate	86751	000124-10-7	97
			Methyl tetradecanoate	86750	000124-10-7	97
			Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	86778	005129-58-8	94
2	31.868	0.09	C:\Database\NIST05a.L Pentadecanoic acid, methyl ester	96270	007132-64-1	90
			Pentadecanoic acid, methyl ester	96272	007132-64-1	86
			Pentadecanoic acid, methyl ester	96271	007132-64-1	49
3	33.992	18.46	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, methyl ester	105644	000112-39-0	96
			Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105662	005129-60-2	95
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105645	000112-39-0	93
4	34.574	0.30	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, ethyl ester	114844	000628-97-7	97
			Hexadecanoic acid, ethyl ester	114848	000628-97-7	96
			Hexadecanoic acid, ethyl ester	114846	000628-97-7	90
5	35.666	0.34	C:\Database\NIST05a.L Heneicosane	122436	000629-94-7	91
			Heptadecane	85525	000629-78-7	91
			Eicosane	113492	000112-95-8	90
6	35.748	0.12	C:\Database\NIST05a.L Heptadecanoic acid, methyl ester	114854	001731-92-6	98
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114852	001731-92-6	98
			Heptadecanoic acid, methyl ester	114853	001731-92-6	98
7	37.376	0.59	C:\Database\NIST05a.L Octacosane	169721	000630-02-4	91
			Tetracosane	146922	000646-31-1	90
			Dodecane, 2-methyl-6-propyl-	76116	055045-08-4	87
8	37.758	5.76	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	99
			Octadecanoic acid, methyl ester	123700	000112-61-8	98
9	38.058	6.24	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
10	38.163	0.37	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester	122297	002345-29-1	99
			8-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122325	026528-50-7	99

**Figura 25:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0007.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 14:05  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (5)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
11	38.818	19.90	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	121107	000112-63-0	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	121093	002462-85-3	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
12	39.046	0.48	C:\Database\NIST05a.L Eicosane	113490	000112-95-8	91
			Eicosane	113492	000112-95-8	91
			Heneicosane	122436	000629-94-7	91
13	39.341	0.37	C:\Database\NIST05a.L Linoleic acid ethyl ester	129811	000544-35-4	99
			Linoleic acid ethyl ester	129812	000544-35-4	99
			9,12-Octadecadienoic acid, ethyl e ster	129833	007619-08-1	99
14	39.864	1.21	C:\Database\NIST05a.L 11,14,17-Eicosatrienoic acid, meth yl ester	137080	055682-88-7	93
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, met hyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	91
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, met hyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	89
15	40.738	0.53	C:\Database\NIST05a.L Octacosane	169721	000630-02-4	58
			Dodecane, 1-iodo-	121770	004292-19-7	53
			Tetradecane	55972	000629-59-4	53
16	41.092	2.51	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	98
17	41.443	0.40	C:\Database\NIST05a.L 9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	104156	001120-25-8	87
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl e ster	122321	000112-62-9	87
			9-Octadecenoic acid, methyl ester	122299	002462-84-2	87
18	42.562	0.54	C:\Database\NIST05a.L Hexadecane	76089	000544-76-3	89
			Heptacosane	165301	000593-49-7	86
			Octacosane	169721	000630-02-4	74
19	44.549	0.46	C:\Database\NIST05a.L Methoxyacetic acid, 2-tridecyl est er	106883	1000282-04-5	58
			Eicosane	113492	000112-95-8	58
			Heptadecane	85525	000629-78-7	58
20	45.245	0.70	C:\Database\NIST05a.L Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	99

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Mon Aug 22 09:41:03 2022

**Figura 26:** Página 3 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0007.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 14:05  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (5)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Docosanoic acid, methyl ester	154650	000929-77-1	99
			Docosanoic acid, methyl ester	154652	000929-77-1	98
21	46.269	9.32	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	97
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	97
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	93
22	46.715	0.28	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	95
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	95
			Butanamide, 3,N-dihydroxy-	8770	090567-52-5	43
23	46.887	0.73	C:\Database\NIST05a.L Methoxyacetic acid, 3-tridecyl ester	106881	1000282-04-6	58
			Heptacosane, 1-chloro-	174384	062016-79-9	45
			10-Methylnonadecane	113493	056862-62-5	43
24	49.744	0.25	C:\Database\NIST05a.L 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	70
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100941	017455-13-9	55
			Methoxyacetic acid, 2-tetradecyl ester	116043	1000282-04-8	53
25	51.049	0.32	C:\Database\NIST05a.L Tetracosanoic acid, methyl ester	165889	002442-49-1	93
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165888	002442-49-1	89
			Tetracosanoic acid, methyl ester	165890	002442-49-1	86
26	52.769	1.61	C:\Database\NIST05a.L Pentadecanoic acid	86743	001002-84-2	83
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	83
			Octadecanoic acid	114821	000057-11-4	60
27	53.010	0.21	C:\Database\NIST05a.L Hexaethylene glycol monododecyl ether	179948	003055-96-7	58
			Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	52
			Pentaethylene glycol	83340	004792-15-8	47
28	53.992	3.37	C:\Database\NIST05a.L 6-Octadecenoic acid, (Z)-	113359	000593-39-5	99
			9-Octadecenoic acid, (E)-	113363	000112-79-8	98
			Oleic Acid	113354	000112-80-1	95
29	54.174	0.46	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid, (E)-	113363	000112-79-8	97
			Octadec-9-enoic acid	113356	1000190-13-7	97
			Oleic Acid	113353	000112-80-1	90
30	56.753	23.58	C:\Database\NIST05a.L 7-Hexadecyne	73055	074685-28-2	93
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111993	000060-33-3	91
			3-Hexadecyne	73054	061886-62-2	90

**Figura 27:** Página 4 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0007.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 14:05  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (5)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
31	59.560	0.31	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrien-1-ol, (Z,Z,Z)- )- Octaethylene glycol	101506	000506-44-5	55
				161142	1000289-34-2	41
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100941	017455-13-9	38
32	59.678	0.12	C:\Database\NIST05a.L 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100939	017455-13-9	53
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	49
			Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	49

**Figura 28:** Página 1 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0008.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 15:11  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (6)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	33.992	19.11	C:\Database\NIST05a.L Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	105662	005129-60-2	93
			Hexadecanoic acid, methyl ester	105644	000112-39-0	70
			Tridecanoic acid, methyl ester	77301	001731-88-0	64
2	34.552	0.24	C:\Database\NIST05a.L Hexadecanoic acid, ethyl ester	114844	000628-97-7	97
			Hexadecanoic acid, ethyl ester	114846	000628-97-7	90
			Hexadecanoic acid, ethyl ester	114848	000628-97-7	89
3	37.076	0.49	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid	132303	000506-30-9	86
			Eicosanoic acid	132301	000506-30-9	50
			Triethylene glycol monododecyl ether	135738	003055-94-5	43
4	37.640	5.71	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid, methyl ester	123709	000112-61-8	98
			Octadecanoic acid, methyl ester	123708	000112-61-8	98
			Octadecanoic acid, methyl ester	123700	000112-61-8	98
5	37.972	5.73	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	99
			9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122326	001937-62-8	99
6	38.086	0.50	C:\Database\NIST05a.L 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122321	000112-62-9	98
			9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	122323	000112-62-9	97
			8-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	122325	026528-50-7	97
7	38.818	22.44	C:\Database\NIST05a.L 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	121107	000112-63-0	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester	121093	002462-85-3	99
			9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester, (E,E)-	121112	002566-97-4	99
8	39.300	0.25	C:\Database\NIST05a.L Linoleic acid ethyl ester	129811	000544-35-4	97
			9,12-Octadecadienoic acid, ethyl ester	129833	007619-08-1	93
			Linoleic acid ethyl ester	129812	000544-35-4	93
9	39.819	1.23	C:\Database\NIST05a.L 9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119875	000301-00-8	93
			9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-	119876	000301-00-8	93

**Figura 29:** Página 2 del informe para la cromatografía de gases de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

LIQA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\  
 Data File : 220818-0008.D  
 Title :  
 Acq On : 19 Aug 2022 15:11  
 Operator : AdeM  
 Sample : TDG0092 (6)  
 Misc : DB WAX  
 ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

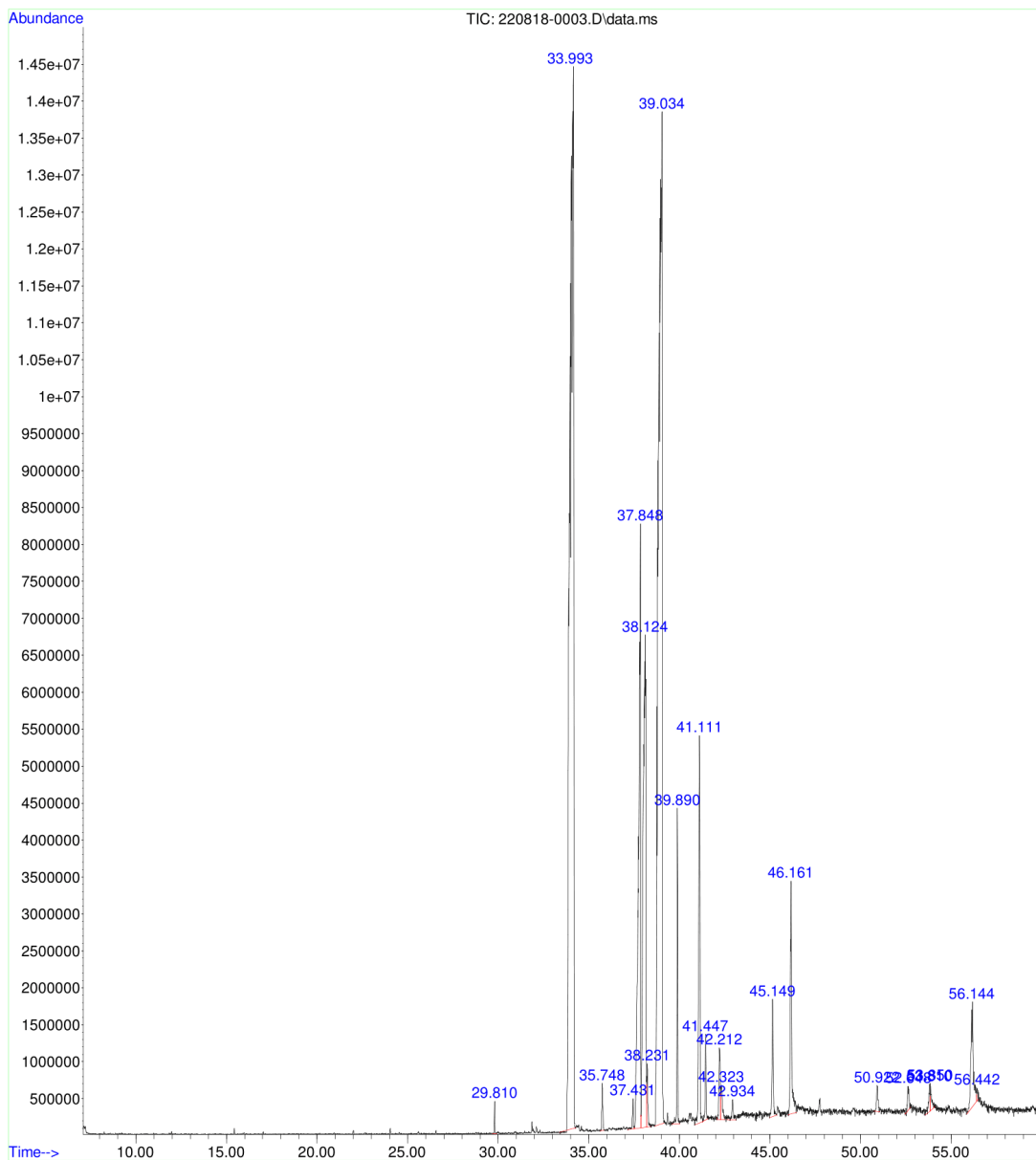
Search Libraries: C:\Database\NIST05a.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex  
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			11,14,17-Eicosatrienoic acid, methyl ester	137080	055682-88-7	87
10	41.052	2.50	C:\Database\NIST05a.L Eicosanoic acid, methyl ester	140313	001120-28-1	99
			Eicosanoic acid, methyl ester	140314	001120-28-1	98
			Eicosanoic acid, methyl ester	140312	001120-28-1	98
11	41.415	0.68	C:\Database\NIST05a.L Octaethylene glycol	161142	1000289-34-2	49
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100940	017455-13-9	46
			3,6,9,12,15-Pentaoxonadecan-1-ol	120685	001786-94-3	43
12	45.159	0.74	C:\Database\NIST05a.L Docosanoic acid, methyl ester	154653	000929-77-1	96
			Docosanoic acid, methyl ester	154649	000929-77-1	91
			Nonadecanoic acid, methyl ester	132330	001731-94-8	78
13	46.210	13.52	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	97
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	96
			Pentadecanoic acid	86746	001002-84-2	68
14	46.510	0.58	C:\Database\NIST05a.L n-Hexadecanoic acid	96234	000057-10-3	95
			n-Hexadecanoic acid	96235	000057-10-3	95
			n-Hexadecanoic acid	96233	000057-10-3	78
15	52.682	1.92	C:\Database\NIST05a.L Octadecanoic acid	114822	000057-11-4	98
			Octadecanoic acid	114818	000057-11-4	90
			Pentadecanoic acid	86743	001002-84-2	70
16	53.879	3.61	C:\Database\NIST05a.L 6-Octadecenoic acid, (Z)-	113359	000593-39-5	97
			9-Octadecenoic acid, (E)-	113363	000112-79-8	97
			Oleic Acid	113353	000112-80-1	97
17	56.753	20.74	C:\Database\NIST05a.L 11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	138089	002463-02-7	90
			9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	111993	000060-33-3	64
			Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-	10368	000766-53-0	53

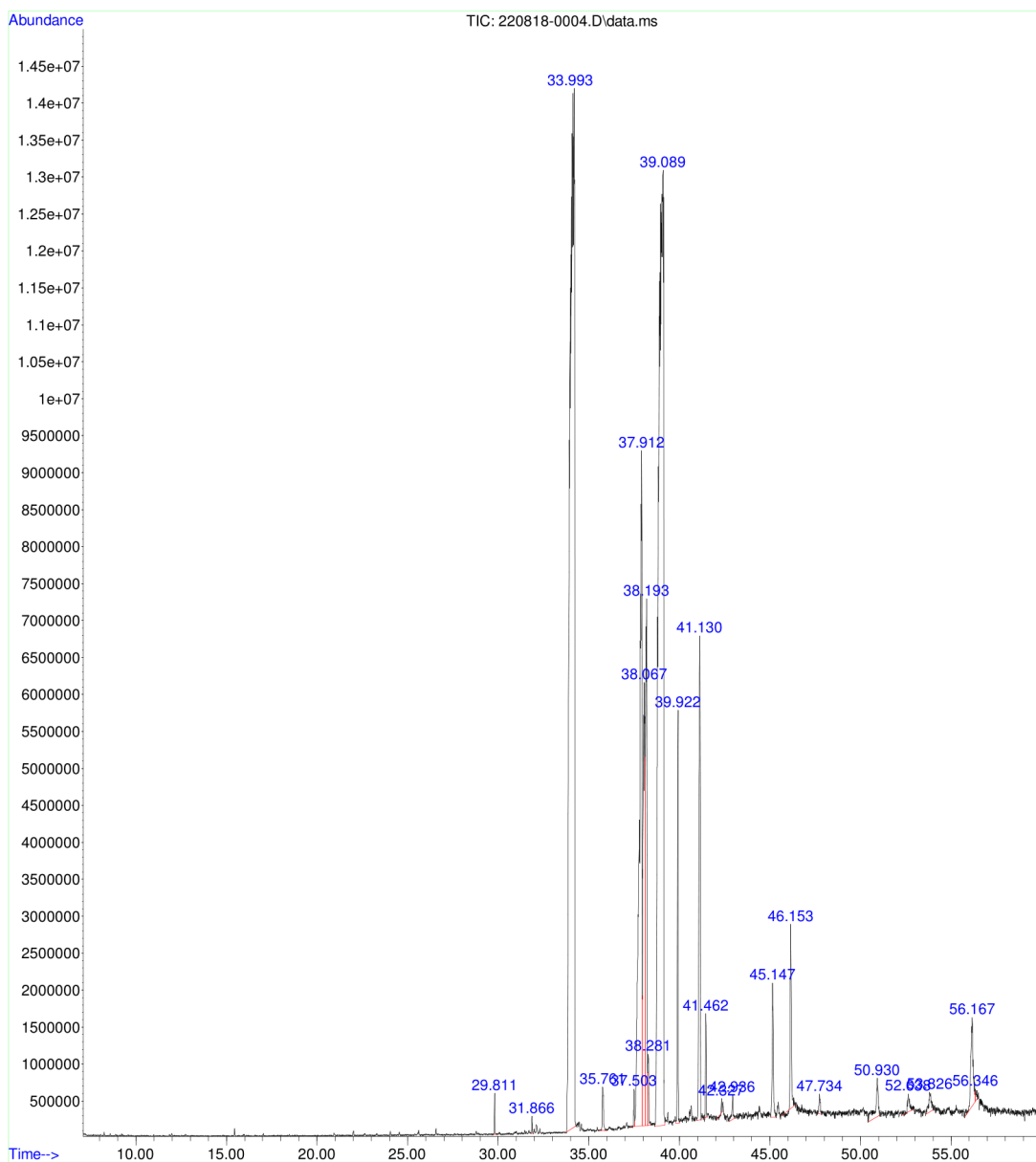
**Figura 30:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\220818-0003.D  
Operator : AdeM  
Acquired : 19 Aug 2022 9:40 using AcqMethod ACIDOS GRASOS DBWAX SCAN BIO.M  
Instrument : GC-MSD  
Sample Name: TDG0092 (1)  
Misc Info : DB WAX  
Vial Number: 3



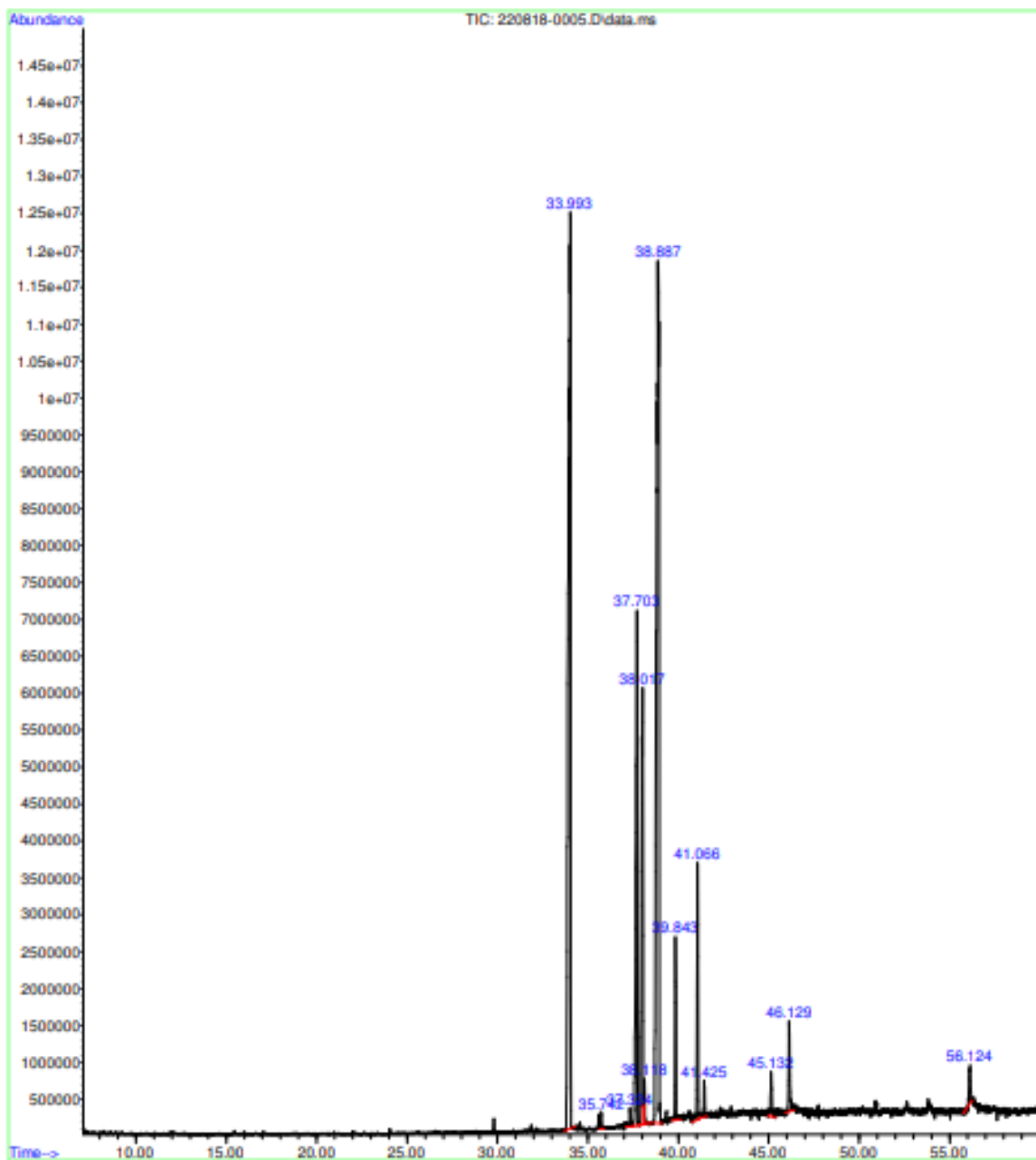
**Figura 31:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\220818-0004.D  
Operator : AdeM  
Acquired : 19 Aug 2022 10:46 using AcqMethod ACIDOS GRASOS DBWAX SCAN BIO.M  
Instrument : GC-MSD  
Sample Name: TDG0092 (2)  
Misc Info : DB WAX  
Vial Number: 4

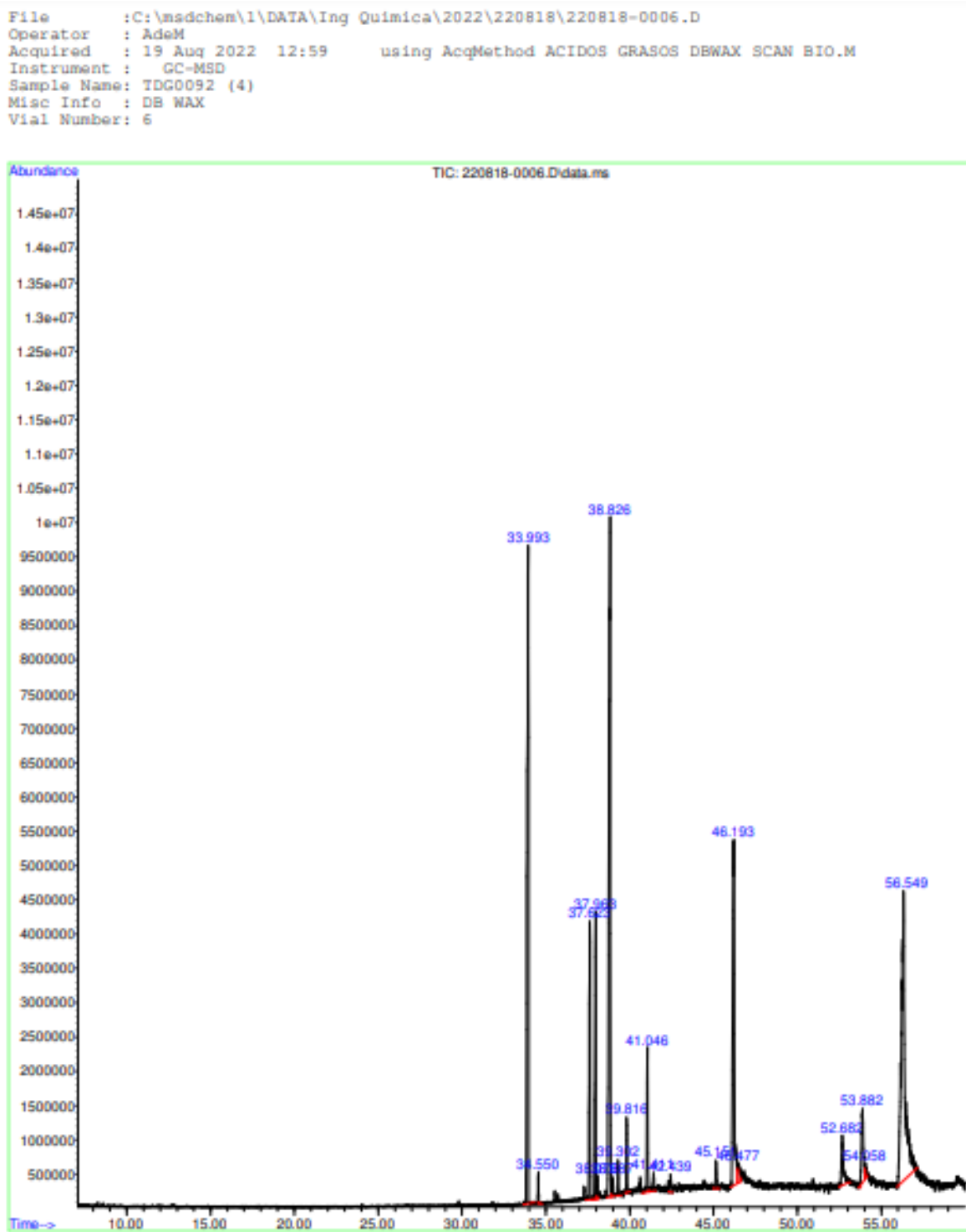


**Figura 32:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 4 de producción por transesterificación *in-situ*. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

```
File       : C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\220818-0005.D
Operator   : AdaM
Acquired   : 19 Aug 2022  11:52      using AcqMethod ACIDOS GRASOS DBWAX SCAN BIO.M
Instrument  : GC-MSD
Sample Name: TDG0092 (3)
Misc Info  : DB WAX
Vial Number: 5
```

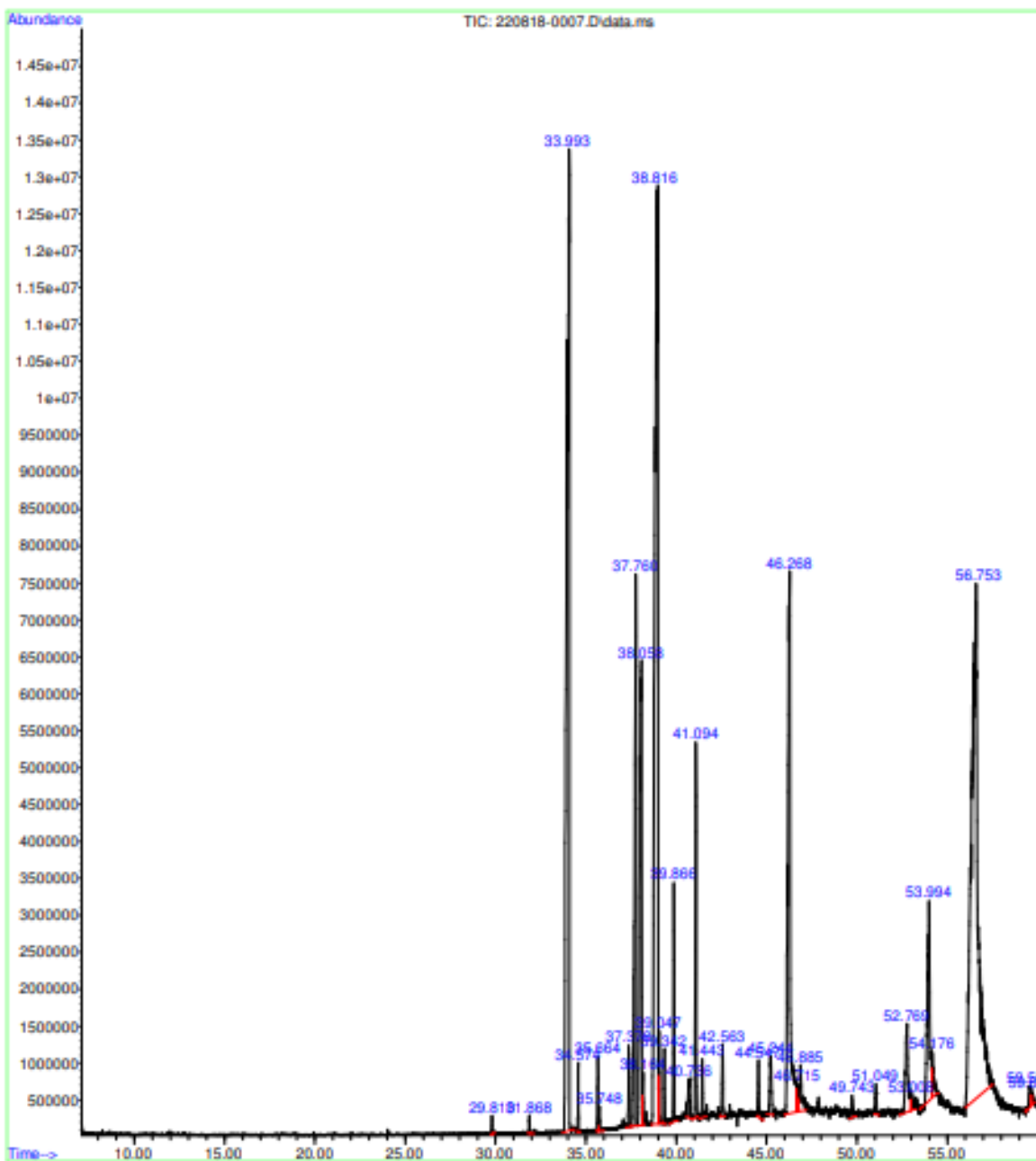


**Figura 33:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 1 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.



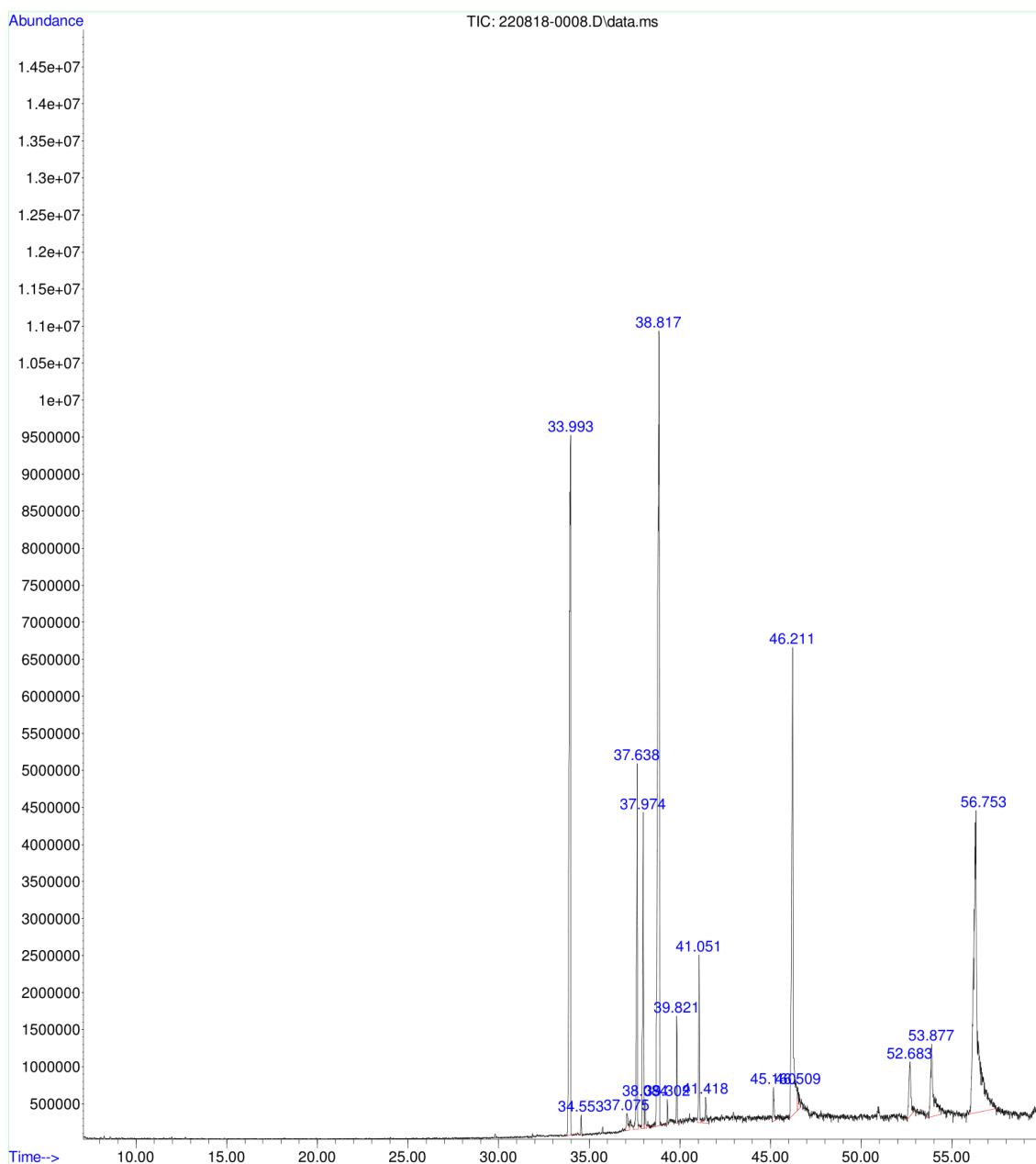
**Figura 34:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 2 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\220818-0007.D  
Operator : AdeM  
Acquired : 19 Aug 2022 14:05 using AcqMethod ACIDOS GRASOS DBWAX SCAN BIO.M  
Instrument : GC-MSD  
Sample Name: TDG0092 (5)  
Misc Info : DB WAX  
Vial Number: 7



**Figura 35:** Cromatograma de la muestra de biodiésel obtenido en la corrida 3 de producción por asistencia de ultrasonido. Se utilizó el cromatógrafo Aligent technologies 6850 y una columna DB-wax polar de 60m.

File :C:\msdchem\1\DATA\Ing Quimica\2022\220818\220818-0008.D  
Operator : AdeM  
Acquired : 19 Aug 2022 15:11 using AcqMethod ACIDOS GRASOS DBWAX SCAN BIO.M  
Instrument : GC-MSD  
Sample Name: TDG0092 (6)  
Misc Info : DB WAX  
Vial Number: 8



### XIII. GLOSARIO

1. RCM: Residuo de café molido resultante del proceso de preparación de la bebida de café, en el presente trabajo es residuo de preparación de café tipo espresso.
2. Biodiésel: Combustible compuesto por un conjunto de hidrocarburos obtenidos de forma renovable, convirtiendo los ácidos grasos de aceites animales o vegetales en ésteres alquílicos, este se utiliza como alternativa o aditivo de los combustibles fósiles. Se produce como resultado de la esterificación o transesterificación, donde un triglicérido o ácidos grasos se convierten en ésteres y glicerol.
3. Ésteres metílicos de ácidos grasos: Ester generado por la combinación de un ácido carboxílico proveniente de un ácido graso combinado con metanol como alcohol, usualmente generado por el proceso de transesterificación o esterificación.
4. Ácidos grasos libres: Ácidos grasos derivados de un triglicérido por la ruptura de los enlaces estéricos por elevadas temperaturas o humedad.
5. Transesterificación *in-situ*: Método estudiado para la producción de biodiésel a partir de diferentes materias primas que permite producir biodiésel en un solo paso, realizando la extracción y transesterificación del aceite de forma simultánea y sin necesidad de remover el agua contenida en materias primas con elevado contenido de humedad. Se aplica para una muestra con número de acidez menor a 1 mg KOH/g aceite.
6. Ondas de ultrasonido: Ondas de alta frecuencia sobre los 20kHz que no pueden captarse por el oído humano y que viajan por compresión y rarefacciones, estas últimas causan presión negativa en el fluido, formando burbujas de vapor en el líquido, estas implosionan en un campo de ultrasonido generando cavitación. La implosión por cavitación genera turbulencia, colisiones entre partículas y perturbaciones en los microporos de la biomasa.
7. Desacidificación: Pretratamiento aplicado a la materia prima, residuos de café molido, para reducir el número de acidez.
8. Número de acidez: Cantidad necesaria de un compuesto básico específico para titular hasta detectar un punto de viraje en una muestra de aceite o biodiésel contenida en un solvente específico, usualmente expresada como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra.

9. Humedad en base húmeda: Contenido de humedad de un sólido que se describe porcentualmente en función del peso total del sólido húmedo, se expresa como unidades másicas de humedad por cada unidad másica de sólido húmedo.
10. Humedad en base seca: Contenido de humedad de un sólido que se describe porcentualmente en función del peso total del sólido seco, se expresa como unidades másicas de humedad por cada unidad másica de sólido seco.
11. Humedad no ligada: Humedad contenida en una sustancia que genera una presión de vapor en el equilibrio menor a la del líquido puro a una temperatura dada.