



Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café: esterificación con H₂SO₄ y transesterificación con KOH

Cateryna Aiello-Mazzarri^a ■ Yenmilet Salazar^b ■ Aidin Urribarrí^c
■ Elsy Arenas-Dávila^d ■ John Sánchez-Fuentes^e ■ Fredy Ysambertt^f

Resumen: La búsqueda de materias primas no alimenticias es uno de los principales retos en la producción de biocombustibles. Para biodiésel, las investigaciones se orientan hacia el uso de cultivos no convencionales, así como hacia residuos o desechos con alto contenido de grasas y aceites. La borra de café contiene una buena proporción de grasas y es un residuo comercial y doméstico. En este trabajo, se evaluó la producción de biodiésel utilizando las grasas extraídas de la borra del café mediante un proceso en dos etapas. Las grasas extraídas de la borra de café con ebullición a reflujo con hexano como solvente presentaron una elevada acidez, $32,07 \pm 0,01\%$ ($70,24 \pm 0,03$ mg KOH/g grasa), lo que indica un alto contenido de ácidos grasos libres (AGL). Primero, las grasas se esterificaron a 60°C y 100 rpm, variando las condiciones de reacción. A las mejores condiciones, concentración de H₂SO₄ al 0,7%, RMG:MeOH de 1:6 durante 120 min, la acidez disminuyó por debajo del 1%, con el 94,92% de conversión AGL a ésteres metílicos. Se sometieron a un proceso de transesterificación con KOH (1,5% m/v) en presencia de metanol (RMG:MeOH de 1:15) a 60°C y 100 rpm durante 30 min. El biodiésel se separó por decantación y se purificó mediante lavados sucesivos con agua acidulada, que resultó ser una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos linoleico (48,40%), palmítico (36,21%), esteárico (8,69%) y oleico (6,69%), cuyas propiedades se ajustan a los requerimientos de las normas ASTM D 6751 y EN 14214.

Palabras clave: borra de café; biodiésel; esterificación; transesterificación.

Fecha de recepción: 11 de junio de 2017 **Fecha de aprobación:** 29 de junio de 2018

Cómo citar: C. Aiello-Mazzarri, Y. Salazar, A. Urribarrí, E. Arenas-Dávila, J. Sánchez-Fuentes y F. Ysambertt, "Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café: esterificación con H₂SO₄ y transesterificación con KOH", *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, vol. 29(1), pp. 53-66. <https://doi.org/10.18359/rcin.2899>

-
- a Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: caiello@fng.luz.edu.ve.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3061-1115>.
 - b Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: yenmilet17@hotmail.com.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9544-3864>.
 - c Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: aidinum03@gmail.com.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2053-4256>.
 - d Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: earenas@fng.luz.edu.ve.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3647-8711>.
 - e Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: jpsanchez@fng.luz.edu.ve.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8540-6303>.
 - f Universidad del Zulia, Venezuela. e-mail: fysambertt@inzuquimica.com.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3649-4204>.

Generating Biodiesel Using Fats Extracted from Coffee Grounds: Esterification using H_2SO_4 and Transesterification using KOH

Abstract: Finding adequate non-food sources is one of the main challenges while producing biofuels. Particularly for biodiesel, research is focused on using unconventional crops, residues, and waste with high fat and oil contents. Furthermore, spent coffee grounds contain a proper fat ratio and are commercial and domestic waste materials. Therefore, this study assesses biodiesel production using fats extracted from coffee grounds through a two-stage process. The fats extracted from coffee grounds by boiling at reflux using hexane as a solvent presented high acidity at $32.07 \pm 0.01\%$ (70.24 ± 0.03 mg KOH/g fat), thereby indicating a high content of free fatty acids (FFA). First, the fats were esterified at 60°C and 100 rpm using different reaction conditions. The best reported conditions were a 0.7% H_2SO_4 concentration and RMG:MeOH at 1:6 for 120 min, wherein acidity decreased below 1%, converting 94.92% of the FFA to methyl esters. Moreover, they underwent a transesterification process using KOH (1.5% m/v) in the presence of methanol (RMG:MeOH = 1:15) at 60°C and 100 rpm for 30 min. The biodiesel was separated by decantation and purified by successive washing with acidified water, resulting in a mixture of methyl esters with linoleic (48.40%), palmitic (36.21%), stearic (8.69%), and oleic (6.69%) acids, whose properties comply with the requirements from the ASTM D 6751 and EN 14214 standards.

Keywords: Coffee Grounds; Biodiesel; Esterification; Transesterification.

Produção de Biodiesel a partir de gorduras extraídas da borra de café: Esterificação com H_2SO_4 e transesterificação com KOH

Resumo: A busca por matérias-primas não alimentícias é um dos principais desafios na produção de biocombustíveis. Para o biodiesel, as pesquisas estão focadas no uso de cultivos não convencionais, assim como resíduos e dejetos com elevado conteúdo de gorduras e óleos. A borra de café contém uma boa proporção de gorduras e é um resíduo comercial e doméstico. Neste trabalho foi avaliada a produção de biodiesel utilizando as gorduras extraídas da borra de café, mediante um processo em duas etapas. As gorduras extraídas da borra de café, mediante ebulição com refluxo utilizando hexano como solvente, apresentaram elevada acidez, $32,07 \pm 0,01\%$ ($70,24 \pm 0,03$ mg KOH/g gordura), que indica a presença de alto teor de ácidos graxos livres (AGL). Primeiramente, as gorduras foram esterificadas a 60°C e 100 rpm, variando-se as condições de reação. Nas melhores condições, a concentração de H_2SO_4 a 0,7%, RMG:MeOH de 1:6 durante 120 min, a acidez reduziu para abaixo de 1%, com 94,92% de conversão AGL a ésteres metílicos. Em seguida, foram submetidos a um processo de transesterificação usando KOH (1,5% m/v) na presença de metanol (RMG:MeOH = 1:15) a 60°C e 100 rpm por 30 min. O biodiesel foi separado por decantação e purificado através de lavagens sucessivas com água acidificada, resultando na mistura de ésteres metílicos de ácidos linoleico (48,40%), palmítico (36,21%), esteárico (8,69%) e oleico (6,69%), cujas propriedades estão de acordo com os requisitos das normas ASTM D 6751 e EN 14214.

Palavras chave: Borra de café; biodiesel; esterificação; transesterificação.

Introducción

La alta demanda de energía mundial, así como la no uniforme distribución de reservas de petróleo del mundo, provoca que muchas regiones dependan de otras para satisfacer sus necesidades de combustible. Esto, aunado a los problemas de contaminación causados por el uso generalizado de combustibles fósiles y su efecto sobre el clima y el medio ambiente, hace necesario el desarrollo de fuentes de energía limpias y renovables [1-4].

El biodiésel es un combustible renovable cuyo uso se ha incrementado en los últimos años, o bien como alternativo, o bien mezclado al diésel fósil. Este consiste en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga (FAME, por sus siglas en inglés) derivados de fuentes renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales [5-7]. La transesterificación es la clave de todo el proceso que busca producir un biodiésel más limpio y ambientalmente seguro a partir de aceites vegetales [1].

La transesterificación o alcoholisis es una reacción de tres pasos sucesivos entre una grasa y aceite y un alcohol, cuya reacción global se muestra en la ecuación (1), que genera los ésteres metílicos de los ácidos grasos que componen el biodiésel y la glicerina como subproducto. Dado que la reacción es reversible, se requiere la adición de un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos, que asegura la conversión de los triglicéridos [8].

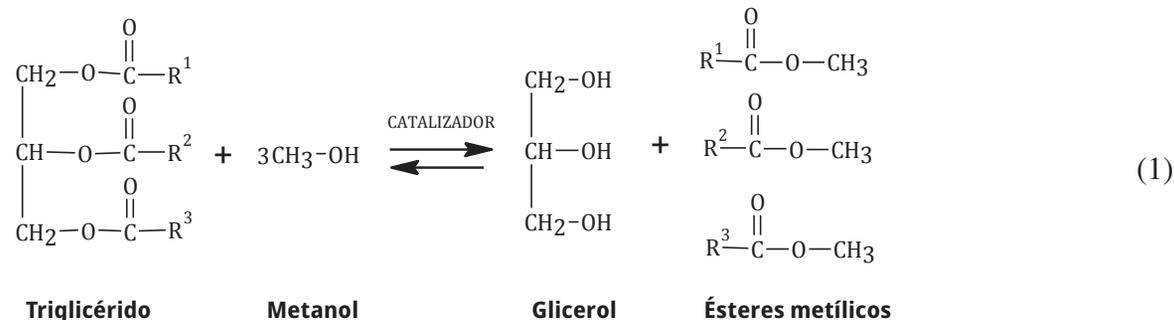
En general, se usa metanol dado su bajo costo y sus propiedades fisicoquímicas [9-10] que disuelve el catalizador más rápidamente que otros alcoholes. Otra alternativa sería el etanol por su solubilidad en grasas y la baja toxicidad comparado con el

metanol [11]. Los catalizadores pueden ser homogéneos, como el hidróxido de potasio (KOH), el hidróxido de sodio (NaOH) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄), o catalizadores heterogéneos, como óxidos metálicos o carbonatos. Las bases catalizan la reacción mediante la eliminación de un protón del alcohol, mientras que los ácidos lo hacen mediante la donación de un protón al grupo carbonilo [9-10].

La acidez de las grasas o aceites afectan la reacción de transesterificación, provocan la formación de jabón y agua, y dificultan la separación del producto del glicerol [1]. Si la acidez es superior al 5%, es necesario realizar una etapa previa de esterificación ácida para reducir los niveles de ácidos grasos libres (AGL) [9]. La reacción de esterificación, en la ecuación (2), requiere un exceso de metanol para asegurar la conversión de los AGL.



Para la producción de biodiésel de primera generación se han utilizado aceites comestibles, tales como el de soja, maíz, palma, girasol, colza, coco y maní, como materia prima [11-13]. Sin embargo, se ha generado gran polémica por la utilización de estas materias primas destinadas a la alimentación humana y animal. Esto ha incentivado la investigación hacia la producción de biodiésel de segunda generación, que utiliza como materia prima aceites no comestibles provenientes de semillas y plantas, grasas animales, así como de residuos o desechos como la borra de café [11-12, 14]. Sin embargo, las grasas provenientes de este tipo de materia prima por lo general contienen alto contenido de impurezas, como ácidos grasos libres (FFA), agua, gomas, entre otros, que hacen necesaria la inclusión de pasos adicionales previos al proceso catalítico [11, 13, 15].



La borra de café es una alternativa económica y atractiva, fácil de obtener y común en muchos países, ya que el café es una de las bebidas más consumidas en el mundo [16-17]. Es uno de los cultivos más importantes en el mundo y es el segundo rubro en importancia, después del petróleo, en cuanto a valor y actividad comercial [18-21]. Anualmente, en el mundo, se producen más de 140 millones de sacos de café, lo que equivale a más de 7 millones de toneladas de café tostado [22-24]. En Venezuela, la producción de café ha disminuido casi un 50% desde 2009, situándose para 2014 en unas 33 000 t de café tostado anuales [22]; sin embargo, el consumo de café molido se ha mantenido en 60 000 t anuales [25].

La borra de café es el principal residuo obtenido de la producción de café soluble o de la elaboración del de café como bebida. Se ha reportado que se generan alrededor de 0,91 kg por cada kilogramo de café elaborado [26], por lo que en Venezuela, de acuerdo con su consumo anual, se estima una generación de 54 600 t. La borra de café no tiene valor comercial, de modo que es comúnmente dispuesta junto con los desechos sólidos municipales o también incinerada [27]. Debido a su alto contenido de materia orgánica, su alta demanda bioquímica de oxígeno (DOB), la presencia de compuestos, tales como cafeína, taninos y polifenoles, puede causar un efecto negativo en el ambiente, asimismo la incineración puede resultar en la liberación de gases invernadero [28]. En algunos casos, se ha utilizado como fertilizante en la producción de hortalizas, como suplemento en la alimentación animal y como agente biolimpiador en lagunas de oxidación [29].

La borra de café tiene un contenido de grasas que varía entre el 11 y el 16% [17, 30-32] y un contenido de antioxidantes naturales entre 17 y 24 mg GAE/g BC [33-34], que le confieren una gran estabilidad a las grasas extraídas. Los estudios previos han demostrado el potencial de las grasas extraídas para la producción de biodiésel [21, 25, 33, 35-38]. En este trabajo, las grasas extraídas de la borra del café se sometieron a un proceso de esterificación con H_3PO_4 como catalizador en presencia de metanol, y se estudió el efecto de las condiciones de operación sobre la acidez de grasas

y la conversión de los ácidos grasos libres en ésteres metílicos. Luego, las grasas esterificadas se sometieron a un proceso de transesterificación alcalina para obtener el biodiésel.

Materiales y métodos

Borra de café

Se utilizó la borra del café resultante del procesamiento para obtener el café como bebida, que se obtuvo de varias cafeterías en la ciudad de Maracaibo, estado Zulia, Venezuela. Una vez recolectada, se secó en una estufa a $60 \pm 2^\circ C$ durante 12 h, para eliminar la humedad y evitar el crecimiento microbiano. Luego, se almacenó en envases plásticos de cierre hermético, hasta el momento de su uso.

Extracción y caracterización de las grasas

La extracción de las grasas se realizó por ebullición a reflujo, en baño maría con temperatura constante de $80^\circ C$ durante 3 h, y se utilizó hexano como solvente extractor. La borra de café se colocó en un filtro de tela de algodón, asegurando que no pasara a la fase extraída durante el proceso, dentro de tubos de vidrio con hexano [32]. Para separar las grasas, la mezcla se calentó a $70^\circ C$ durante 3 h en un baño maría, en el que se recuperó y evaporó el hexano. Las grasas extraídas se caracterizaron siguiendo los procedimientos establecidos en las normas ASTM D-445 para viscosidad cinemática y dinámica [39], ASTM D1298 para densidad y gravedad específica [40], ASTM D664 para índice de acidez [41], ASTM D1796 para humedad [42] y ASTM D482 para cenizas [43].

Esterificación ácida de las grasas extraídas

Las grasas extraídas de la borra de café se sometieron a un proceso de esterificación para reducir el contenido de ácidos grasos libres y favorecer la reacción de transesterificación [44]. La reacción de esterificación se realizó a $60^\circ C$ con agitación de 100 rpm, se utilizó H_2SO_4 (Merck) como catalizador

en presencia de metanol (Fisher, 98% pureza) y se varió la relación molar alcohol/aceite (1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 y 1:8), la concentración de catalizador (0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1% v/v_{grasas}) y el tiempo de reacción (0, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min). La selección de las mejores condiciones se realizó en función de la menor de acidez [32] y la mayor conversión de los ácidos grasos libres a ésteres metílicos. La conversión se calculó mediante la ecuación 3, donde, A_{GE} es la acidez del producto esterificado y A_G la inicial de las grasas extraídas.

$$\text{Conversión (\%)} = \left(1 - \frac{A_{GE}}{A_G} \times 100 \right) \quad (3)$$

Finalizada la reacción, se dejó en reposo durante 12 h a 40°C y se separaron las fases formadas por decantación. La fase inferior formada (ésteres metílicos y grasas sin reaccionar) se pasó al proceso de transesterificación, mientras que la fase superior (agua obtenida en el proceso de esterificación, catalizador regenerado y exceso de metanol) se calentó a 65°C en un evaporador rotatorio para recuperar el metanol.

Transesterificación de las grasas esterificadas

La transesterificación de las grasas previamente se realizó utilizando hidróxido de potasio (2 mg de KOH/g grasa) como catalizador en presencia de metanol, con una relación molar grasas/metanol (RMG:MeOH) de 1:6. La reacción se llevó a cabo en fioles de 250 mL, durante 1 h en una incubadora orbital (New Brunswick Scientific) a 60°C y agitación de 100 rpm. La mezcla obtenida se dejó en reposo por 24 h a 40°C y se separaron las dos fases formadas por decantación. El biodiésel crudo (fase superior) se lavó con agua destilada ligeramente acidificada (10% v/v) a 70°C para eliminar las trazas de catalizador presentes [45], y se repitió las veces necesarias para que el biodiésel presentara un pH similar al del agua destilada [46]. Luego, se colocó en una estufa a $110 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 4 h y se almacenó en envases de vidrio color ámbar hasta el momento de su caracterización. La fase inferior con las impurezas y la glicerina formada como

subproducto de la reacción se separaron y almacenaron para su posterior estudio.

Caracterización del biodiésel

La composición de ésteres metílicos se determinó por cromatografía de gases, y se empleó un equipo Agilent 6890N, provisto de sistema de inyección de muestras automático y detector de ionización a la llama (FID) y una columna capilar HP-5 (30 m × 0,320 mm × 0,25 μm). Se utilizó helio como gas de arrastre y una mezcla de 37 ésteres metílicos (FAME-37 MIX SUPELCO) como patrón estándar. La temperatura inicial del horno fue de 150°C que aumentó hasta 260°C a una velocidad de 4 °C min⁻¹. Las temperaturas del inyector y del detector se fijaron en 220 y 250°C, respectivamente. Los espectros de infrarrojo se recolectaron con 10 scans desde 400 a 4000 cm⁻¹, se empleó un espectrómetro FTIR (Shimadzu Prestige-21) como ventanas de KCl impregnadas con el líquido y se analizó la información mediante el software IR solution, versión 2.0. La viscosidad cinemática, la densidad, el índice ácido y el punto de inflamación del biodiésel se determinaron por las normas ASTM D-445 [39], D-1298 [40], D-664 [41] y D-93 [47], respectivamente.

Análisis estadístico

Para el análisis estadístico de los datos, se realizaron análisis de varianza y pruebas de media HDS de Tukey, con un nivel de significancia $\alpha = 0,05$, y se utilizó el programa SPSS Statistics17.0.

Resultados y discusión

Caracterización de las grasas extraídas

Las grasas en el momento de la extracción son líquidas, pero al alcanzar la temperatura ambiente se vuelven sólidas, con color marrón en ambos estados físicos. Se utilizó el hexano como agente extractor, debido a que al ser un solvente volátil produce menos pérdidas por volatilización, lo que se traduce en un buen porcentaje de recuperación [30, 32, 36]. Además, por ser no polar, el solvente extractor no interactúa con componentes polares

presentes en la borra por lo que evita que tengan lugar fenómenos de solubilización de compuestos no deseados [48].

En la tabla 1, se presentan los resultados de la caracterización de las grasas extraídas de la borra de café. Se observa que presentan un bajo contenido de cenizas, lo que indica que no hay impurezas o contaminantes que puedan afectar el biodiésel producido. Las grasas presentan un alto valor de acidez, del $32,07 \pm 0,01\%$ ($70,24 \pm 0,03$ mg KOH/g grasa), similar al obtenido por [49] del 32,0% y [32] del 31,02%. Sin embargo, es mucho mayor al valor reportado por [44] del 10,04% para grasas extraídas de granos de café defectuosos y [30] del 3,65%.

Tabla 1. Características fisicoquímicas de las grasas extraídas de la borra de café

Parámetro	Valor
Cenizas (%)	$0,06 \pm 0,01^*$
Acidez (%)	$32,07 \pm 0,01^*$
Valor ácido (mg KOH/g grasa)	$70,24 \pm 0,03^*$
Punto de fusión (°C)	$29,2 \pm 0,5^*$
Densidad 40°C (kg/m ³)	896,00
Viscosidad dinámica 40°C (kg/m.s)	0,028
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	31,50

*Valores promedio de los resultados obtenidos de los análisis realizados por triplicado ± 1 desviación estándar.

Fuente: Elaboración propia.

La acidez de las grasas es directamente proporcional al contenido de ácidos grasos libres. Los valores de acidez por encima del 1% (2 mg KOH/g grasa) tienen un efecto negativo sobre la producción de ésteres metílicos (FAME) durante el proceso de transesterificación, ya que la presencia de ácidos grasos libres produce pérdidas de catalizador durante la reacción de neutralización, lo que conduce a un aumento en los niveles de triglicéridos en la fase esterificada y resulta en un menor contenido de FAME en el biodiésel y, por ende, en un menor rendimiento [50]. Esto podría solventarse agregando una mayor cantidad de catalizador; sin embargo, tanto el exceso como la cantidad insuficiente de catalizador pueden provocar la formación de jabón y evitar que se complete

la reacción de transesterificación [51]. Debido a esto, es necesario una etapa de esterificación previa para reducir los niveles de acidez. Los valores de punto de fusión (29,2°C), densidad (896 kg/m³), viscosidad cinemática (31,50 mm²/s) y viscosidad dinámica (0,028 kg/m.s) son similares a los valores reportados por [49] y [32] de 29,0°C, 896,0 kg/m³, 31,25 mm²/s y 0,028 kg/m.s, pero menores a los reportados por [30] de 919,2 kg/m³, 55,473 mm²/s y 0,051 kg/m.s, respectivamente.

Esterificación de las grasas extraídas

Las grasas extraídas de la borra de café se sometieron a un proceso de esterificación ácida en el que se usó H₂SO₄ como catalizador en presencia de metanol, con el fin de disminuir el valor de acidez, convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos y evaluar el efecto de las condiciones de reacción. En la tabla 2, se muestra el efecto de la concentración de catalizador (0,6, 0,7, 0,8, 0,9 y 1% v/v_{grasas}) sobre la acidez de las grasas y la conversión durante la esterificación a 60°C, con relación molar RMG:MeOH de 1:5 durante 2 h a 100 rpm.

La acidez inicial de las grasas (32%) disminuyó drásticamente en todos los ensayos, que obtuvo el menor valor de acidez, $2,678 \pm 0,066\%$ ($5,532 \pm 0,068$ mg KOH/g grasa, cuando se utilizó la concentración de 0,7%; no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) entre este valor y los alcanzados a las demás concentraciones de catalizador ensayadas. Este valor representa una conversión de ácidos grasos libres a ésteres metílicos del 83,38%. El valor de acidez obtenido es menor del reportado por [38] del 3,76% en la esterificación de grasas extraídas de la borra de café, que empleó una concentración de catalizador H₃PO₄ del 2,5% v/v_{grasas}, con una conversión máxima del 87,77%.

En la tabla 3, se muestra el efecto de la relación molar grasas alcohol (RMG:MeOH) sobre la acidez y la conversión durante la esterificación de las grasas extraídas de la borra de café a 60°C, que usó la concentración de catalizador seleccionada en la experiencia anterior de 0,7 v/v H₂SO₄ durante 2 h a 100 rpm. En general, la acidez de las grasas disminuye producto de la reacción de esterificación ácida

Tabla 2. Efecto de la concentración de catalizador sobre la acidez y la conversión de ácidos grasos libres durante la esterificación de las grasas extraídas de la borra de café

Concentración de catalizador (v/v _{grasas})	Acidez (%)	Índice ácido (mg KOH/g grasa)	Conversión (%)
Control	32,073 ± 0,015 ^a	70,241 ± 0,033 ^a	—
0,6	2,781 ± 0,034 ^b	5,532 ± 0,068 ^b	82,752 ± 0,212 ^b
0,7	2,678 ± 0,066 ^b	5,328 ± 0,131 ^b	83,388 ± 0,407 ^b
0,8	2,768 ± 0,015 ^b	5,507 ± 0,029 ^b	82,831 ± 0,091 ^b
0,9	2,754 ± 0,041 ^b	5,478 ± 0,080 ^b	82,921 ± 0,254 ^b
1	2,747 ± 0,092 ^b	5,464 ± 0,182 ^b	82,962 ± 0,568 ^b

Nota: Reacción de esterificación a 60°C, RMG:MeOH de 1:5, a 100 rpm durante 2 h. Las letras diferentes en una misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$).

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3. Efecto de la relación molar grasas alcohol (RMG:MeOH) sobre la acidez y la conversión durante la esterificación de las grasas extraídas de la borra de café

Relación molar grasas/alcohol (G:A _{OH})	Acidez (%)	Valor ácido (mg KOH/g grasa)	Conversión (%)
control	32,073 ± 0,015 ^a	70,241 ± 0,033 ^a	—
1:3	1,218 ± 0,034 ^b	2,423 ± 0,082 ^b	92,445 ± 0,256 ^b
1:4	0,890 ± 0,069 ^c	1,771 ± 0,137 ^c	94,477 ± 0,427 ^c
1:5	0,533 ± 0,020 ^d	1,060 ± 0,039 ^d	96,695 ± 0,121 ^d
1:6	0,722 ± 0,033 ^e	1,287 ± 0,047 ^e	95,989 ± 0,145 ^e
1:8	0,778 ± 0,030 ^f	1,547 ± 0,060 ^f	95,176 ± 0,187 ^f

Nota: Reacción de esterificación a 60°C, concentración de H₂SO₄ del 0,7%, 100 rpm durante 2 h. Las letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas ($p > 0,05$).

Fuente: Elaboración propia.

y alcanza valores por debajo del 1% al aumentar la RMG:MeOH por encima de 1:4.

El menor valor de acidez fue del 0,533 ± 0,020% (1,060 ± 0,039 mg KOH/g grasa) obtenido para la RMG:MeOH de 1:5, que representa una conversión del 96,69%, en el que se hallan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en relación con los valores encontrados para las demás relaciones molares estudiadas.

A la RMG:MeOH de 1:6, la acidez obtenida también se encuentra por debajo del 1%, que permite, además, mantener un exceso de metanol en la reacción. A esta relación molar se alcanzó una conversión del 95,01% superior a los valores reportados por [49] en la esterificación de grasas extraídas de la borra de café del 91,1 y del 55,87% que

utilizó HCl y H₃PO₄ como catalizador, respectivamente, a la misma RMG:MeOH. Se ha reportado que, para garantizar la formación de ésteres metílicos, es necesario utilizar un exceso de metanol para que ocurra la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres. Si la cantidad de alcohol no es suficiente, el producto contendrá monoglicéridos y diglicéridos como productos intermedios de la transesterificación, que cristalizan muy fácilmente en el biodiésel y pueden causar taponamientos de los filtros y otros problemas en el motor [52].

En la figura 1, se muestra la variación de la acidez en función del tiempo de reacción durante la esterificación de las grasas de la borra de café a 60°C con agitación de 100 rpm, que utilizó la concentración del catalizador (H₂SO₄) del 0,7% v/v y

las RMG:MeOH de 1:5 y 1:6. En general, se observa que la acidez de las grasas extraídas (32,073%) disminuye a medida que transcurre la reacción de esterificación, tras lo cual a los 120 min se alcanzan valores mínimos del 0,539 y del 0,727% para la RMG:MeOH de 1:5 y 1:6, respectivamente, que se mantiene prácticamente constante hasta los 180 min ($p > 0,05$). En ambos casos, se alcanzó una alta conversión durante la primera media hora de reacción, el 88,51 y el 86,95% para RMG:MeOH de 1:5 y 1:6, que disminuyó progresivamente hasta alcanzar valores máximos a los 120 min del 96,66% para 1:5 y del 95,49% para 1:6. Este comportamiento es similar al reportado por [52] del 85%, al transcurrir el mismo tiempo de reacción y emplear H_2SO_4 como catalizador en la esterificación de aceites vegetales usados, lo que indica, además, que, a pesar de la disminución de la velocidad de reacción entre los 30 y 120 min, el porcentaje de conversión aumentó por encima del 95%.

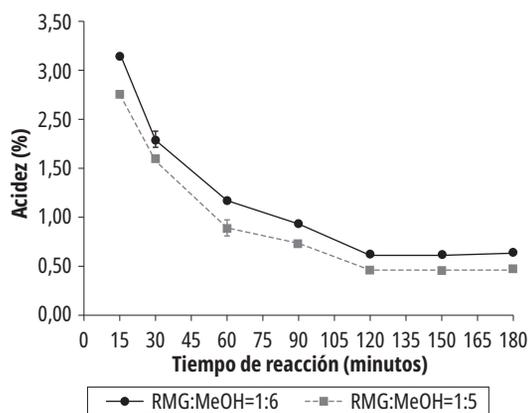


Figura 1. Efecto del tiempo de reacción sobre la acidez durante la esterificación de las grasas extraídas de la borra de café a 60°C con agitación de 100 rpm y concentración de catalizador (H_2SO_4) del 0,7%. Fuente: Elaboración propia.

Transesterificación de las grasas esterificadas

Las grasas esterificadas a las condiciones previamente seleccionadas se sometieron al proceso de transesterificación alcalina a 60°C que usó una concentración de catalizador de 2 mg KOH/g grasa, RMG:MeOH de 1:15 y agitación de 100 rpm durante 1 h [49]. El producto obtenido, una

mezcla de biodiésel crudo, agua, glicerol, metanol y catalizador sin reaccionar, se dejó en reposo para separar por decantación las dos fases formadas. El biodiésel obtenido, fase superior, se sometió a un proceso de purificación por lavados sucesivos a fin de eliminar las trazas de catalizador presentes para luego ser caracterizado.

Las muestras de biodiésel se analizaron por cromatografía de gases, en las que se identificaron los picos por comparación con el cromatograma obtenido para el patrón estándar, y se encontró que es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico, cuya composición porcentual se muestra en la figura 2. Similar composición ha sido reportada por otros investigadores [32, 36, 38, 49, 53], lo que indica que el biodiésel obtenido a partir de las grasas de la borra de café está compuesto por ésteres metílicos saturados e insaturados, en los que más del 97% corresponde a ésteres metílicos de los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico.

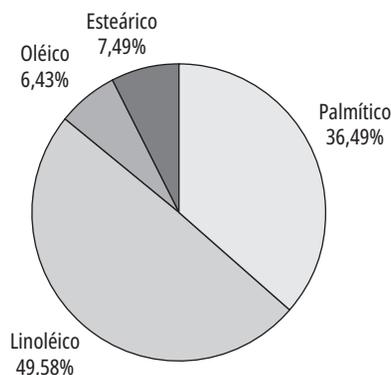


Figura 2. Composición porcentual de ésteres metílicos del biodiésel producido. Fuente: Elaboración propia.

La concentración total de ésteres metílicos se calculó como la sumatoria de las concentraciones individuales de los ésteres metílicos de los ácidos grasos, en los que se encontró en promedio un valor de $145,91 \pm 4,43$ g/L. Este valor es superior al obtenido por [38] de $112,924 \pm 7,768$ g/L para el biodiésel obtenido por transesterificación a las mismas condiciones de las grasas extraídas de borra de café previamente esterificadas con H_3PO_4 al 2,5% como catalizador, con una acidez del 1,99%.

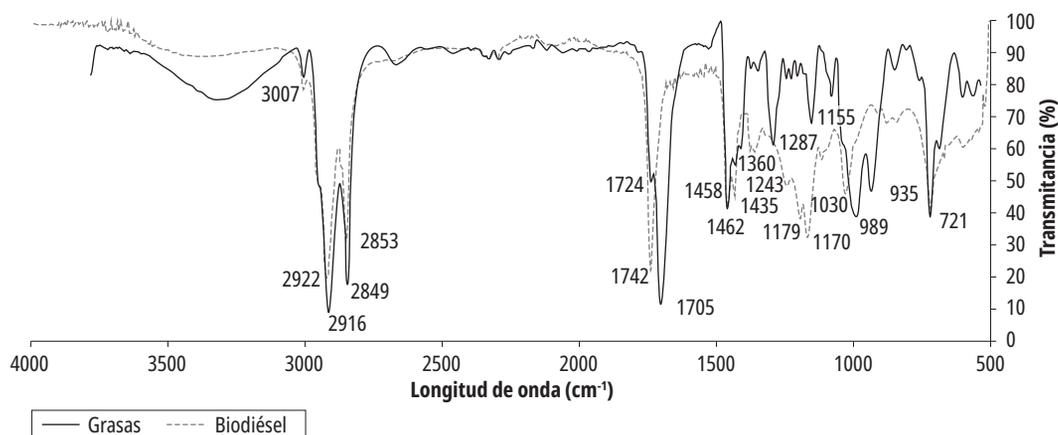


Figura 3. Espectro FTIR de las grasas extraídas de la borra de café y del biodiésel producido. Fuente: Elaboración propia.

En la figura 3, se presentan los espectros FTIR utilizados para identificar los grupos funcionales y las bandas correspondientes a diversas vibraciones de estiramiento y flexión en las muestras de grasas y biodiésel. La banda entre 3150 y 3600 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo O-H. En el espectro de las grasas, se atribuye a la presencia de ácidos grasos libres (ácidos carboxílicos) y de mono- y diglicéridos en la muestra. En el espectro del biodiésel, esta banda disminuye pero no desaparece, lo que indica bajo contenido de residuos de metanol o humedad [54]. En los dos espectros, las bandas entre 2800 y 3000 cm^{-1} señalan la presencia de enlaces simétricos y asimétricos C-H. Los picos a 2916 cm^{-1} en las grasas y a 2922 cm^{-1} en el biodiésel corresponden a vibraciones de estiramiento de los grupos metilo, mientras que el pico a 3007 cm^{-1} se atribuye al estiramiento $-\text{HC}=\text{CH}-$ del éster metílico, característico de los compuestos insaturados [55-59]. Los picos entre 1462 y 1400 cm^{-1} en el espectro de las grasas y a 1458 y 1435 cm^{-1} en el del biodiésel se atribuyen al estiramiento asimétrico del enlace $-\text{C}-\text{H}$ y a las flexiones asimétricas del grupo funcional. Los dos espectros presentan un pico a 721 cm^{-1} que indica la presencia de grupos $-\text{CH}_2$, debido a que las grasas contienen ácidos grasos superiores de cadena larga; mientras que en el biodiésel, los ésteres metílicos correspondientes a [55-56].

En el espectro de las grasas, los picos en 1705 y 1724 cm^{-1} corresponden al estiramiento del

grupo $\text{C}=\text{O}$ en ácidos carboxílicos, debido a la presencia de ácidos grasos libres y de triglicéridos. En el espectro del biodiésel, el pico a 1724 cm^{-1} (ácidos carboxílicos) presente en las grasas desaparece, tras lo cual se observa la aparición de un pico de 1742 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) que identifica a los ésteres [55, 59-61]. En el espectro de las grasas, las señales entre 1300 y 930 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones asimétricas acopladas, $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ y $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, del grupo éster presente en la molécula de los triglicéridos, mientras que las fuertes señales de absorción a 1242 y 1179 cm^{-1} en el espectro del biodiésel corresponden a la deformación axial de $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ atribuidas a enlaces éster y el pico a 1170 cm^{-1} a la deformación asimétrica de enlaces $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. Estas tres bandas son características de los ésteres metílicos de cadena larga [57], que, junto con la desaparición del pico a 1724 cm^{-1} , indican la conversión de las grasas en biodiésel.

Propiedades del biodiésel

En la tabla 4, se presentan las propiedades fisicoquímicas del biodiésel producido a partir de las grasas extraídas de la borra de café. Se observa que la densidad del biodiésel obtenido (863 kg/m^3) se encuentra muy cercano al límite mínimo del rango establecido tanto por la norma ASTM D6751 como por la norma europea EN 14214 de $860\text{-}900 \text{ kg/m}^3$. Este valor es cercano al reportado

Tabla 4. Propiedades del biodiésel obtenido a partir de las grasas extraídas de la borra de café

Propiedad	Biodiésel			Petrodiésel ASTM D975
	Borra de café	ASTM D6751	EN 14214	
Densidad a 25°C (kg/m ³)	863	860-900	860-900	850
Punto de inflamación (°C)	177	>130	>120	68
Índice ácido (mg KOH/g biodiésel)*	0,41 ± 0,16	<0,8	<0,5	0,35
Viscosidad cinemática a 40°C (mm ² /s)*	5,35 ± 0,06	1,9-6,5	3,5-5,0	2,6

*Valores promedio de tres repeticiones ± 1 desviación estándar.

Fuente: Elaboración propia.

por [49] de 870 kg/m³ en biodiésel de grasas de borra de café obtenido por transesterificación con HCl como catalizador. El punto de inflamación del biodiésel obtenido de 177°C cumple lo requerido por las normas ASTM D-6751 y EN 14214, que establecen valores mínimos de 130 y 120°C, respectivamente. Este parámetro está relacionado con la pureza del biodiésel producido y es indicativo de la eficiencia en la remoción del metanol [62]. El índice de acidez fue de 0,41 mg KOH/g, que se encuentra dentro límite establecido tanto por la norma ASTM D6751 (<0,80 mg KOH/g) como por la norma EN 14214 (<0,50 mg KOH/g), y es superior al valor de 0,35 mg KOH/g del diésel de petróleo. Los valores de acidez en el biodiésel por encima de 0,80 mg KOH/g pueden causar corrosión en los motores [60].

La viscosidad cinemática del biodiésel fue de 5,35 mm²/s, valor que se encuentra dentro del rango exigido por la norma ASTM D6751 (1,9-6,5 mm²/s), pero ligeramente superior al límite máximo establecido por la norma EN 14214 (3,5-5,0 mm²/s). Además, es 2,1 veces mayor que la viscosidad del diésel mineral (2,6 mm²/s). La viscosidad influye sobre el buen funcionamiento del motor que emplea este combustible, por lo que las viscosidades elevadas conducen a una pobre atomización del combustible y afectan el comportamiento de la inyección, que se acentúa a bajas temperaturas o en el arranque en frío [62-64]. La viscosidad del biodiésel, por lo general, es mayor que la del diésel de petróleo, y alcanza a duplicar su valor en muchos casos [61]. En general, las propiedades determinadas en el biodiésel producido cumplen con los estándares establecidos por las

normas internacionales. Sin embargo, es recomendable realizar un estudio más amplio de sus propiedades fisicoquímicas.

Conclusiones

Las grasas extraídas de la borra de café presentan un valor de acidez mayor del 1%, por lo que contienen una alta cantidad de ácidos grasos libres. La esterificación de las grasas extraídas de la borra de café a 60°C con agitación de 100 rpm fueron concentración de catalizador (H₂SO₄) del 0,7%, RMG:MeOH de 1:5 y tiempo de reacción de 2 h, que redujo la acidez inicial (32,073%) por debajo del 1% (0,539%) con una conversión de ácidos grasos libres en ésteres metílicos del 96,66%.

Los espectros FTIR confirmaron la conversión de los ácidos grasos a éteres metílicos. El biodiésel obtenido por transesterificación alcalina de las grasas previamente esterificadas es una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos palmítico (36,46%), linoleico (49,58%), oleico (6,43%) y esteárico (7,49%).

Las propiedades determinadas al biodiésel producido se ajustan a los requerimientos establecidos por la norma ASTM D-675, así como con los de la norma EN 14214, con excepción de la viscosidad cinemática, cuyo valor es ligeramente superior al límite establecido.

Referencias

- [1] L. C. Meher, D. V. Sagar y S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 10, no. 3, pp. 248-268, ju., 2006. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>

- [2] S. Sinha, A. K. Agarwal y S. Garg, "Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization", *Energy Conversion and Management*, vol. 49 no. 5, pp. 1248-1257, my., 2008.
- [3] A. Limayem y S. C. Ricke, "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects", *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 38, no. 4, pp. 449-467, ag., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.002>
- [4] Y. Albornas-Carvajal, G. Corsano, M. Morales-Zamora, M. González-Cortés, R. Santos-Herrero y E. González-Suárez, "Optimal design for an ethanol plant combining first and second-generation technologies", *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, vol. 5, pp. 97-120, jul.-dic., 2014. <https://doi.org/10.29047/01225383.35>
- [5] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz y M. F. Almeida, "Production of biodiesel from acid waste lard", *Biore-source Technology*, vol. 100, no. 24, pp. 6355-6361, dic., 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.025>
- [6] A. A. Apostolakou, I. K. Kookos, C. Marazioti y K. C. Angelopoulos, "Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils", *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 7, pp. 1023-1031, jul.-ag., 2009.
- [7] A. Zięba, A. Drelinkiewicz, P. Chmielarz, L. Matachowski y J. Stejskal, "Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: a role of catalyst properties", *Applied Catalysis A: General*, vol. 387, no. 1, pp. 13-25, oct., 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.060>
- [8] N. S. Caetano, V. F. Silva, A. C. Melo, A. A. Martins y T. M. Mata, "Spent coffee grounds for biodiesel production and other applications", *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, no. 7, pp. 1423-1430, oct., 2014. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0773-0>
- [9] A. Demirbas, "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats", *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 1, pp. 125-130, en., 2008. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.05.002>
- [10] A. Demirbas, "New biorenewable fuels from vegetable oils", *Energy sources, Part A: recovery, utilization, and environmental effects*, vol. 32, no. 7, pp. 628-636, jul., 2010. <https://doi.org/10.1080/15567030903058832>
- [11] A. W. Go, S. Sutanto, L. K. Ong, P. L. Tran-Nguyen, S. Ismadji y Y. H. Ju, "Developments in in-situ (trans) esterification for biodiesel production: A critical review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 284-305, jul., 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.070>
- [12] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I., Mahlia, H. H. Masjuki y S. Mekhilef, "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, no. 4, pp. 2070-2093, my., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
- [13] A. Demirbas, A. Bafail, W. Ahmad y M. Sheikh, "Biodiesel production from non-edible plant oils", *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 34, no. 2, pp. 290-318, febr., 2016. <https://doi.org/10.1177/01445987166630166>
- [14] N. Tuntiwattanapun, E. Monono, D. Wiesenborn y C. Tongcumpou, "In-situ transesterification process for biodiesel production using spent coffee grounds from the instant coffee industry", *Industrial Crops and Products*, vol. 102, pp. 23-31, ag., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.019>
- [15] N. Tuntiwattanapun y C. Tongcumpou, "Sequential extraction and reactive extraction processing of spent coffee grounds: an alternative approach for pretreatment of biodiesel feedstocks and biodiesel production", *Industrial Crops and Products*, vol. 117, pp. 359-365, jul., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.025>
- [16] T. M. Mata, A. A. Martins y N. S. Caetano, "Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization", *Biore-source Technology*, vol. 247, pp. 1077-1084, en., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>
- [17] S. K. Karmee, "A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites", *Waste Management*, vol. 72, pp. 240-254, febr., 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.042>
- [18] A. Zuorro y R. Lavecchia, "Polyphenols and energy recovery from spent coffee grounds", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 25, pp. 285-290, 2011.
- [19] R. N. Páscoa, L. M. Magalhães y J. A. Lopes, "FT-NIR spectroscopy as a tool for valorization of spent coffee grounds: application to assessment of antioxidant properties", *Food Research International*, vol. 51, no. 2, pp. 579-586, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.035>
- [20] F. Giroto, A. Pivato, R. Cossu, G. E. Nkeng y M. C. Lavagnolo, "The broad spectrum of possibilities for spent coffee grounds valorisation", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 20, no. 1, pp. 695-701, en., 2018. <https://doi.org/10.1007/s10163-017-0621-5>
- [21] N. S. Caetano, D. Caldeira, A. A. Martins y T. M. Mata, "Valorisation of spent coffee grounds: production of biodiesel via enzymatic catalysis with ethanol and a co-solvent", *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8,

- no. 6, 1981-1994, sept., 2017. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9790-z>
- [22] International Coffee Organization. *Historical Data on the Global Coffee Trade* [En línea]. Disponible en: http://www.ico.org/new_historical.asp?section=Statistics
- [23] B. Y. Pérez-Sariñana y S. Saldaña-Trinidad, “Chemistry and Biotransformation of Coffee By-Products to Biofuels”, en *The Question of Caffeine*. InTech Open Science, 2017, pp. 143-161. DOI: 10.5772/intechopen.68598
- [24] Y. Liu, Q. Tu, G. Knothe y M. Lu, “Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production”, *Fuel*, vol. 199, pp. 157-161, jul., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.094>
- [25] Instituto Nacional de Estadística. (2014). *Encuesta de seguimiento al consumo de alimentos* [En línea]. Disponible en: http://www.ine.gov.ve/index.php?option=com_content&id=740&Itemid=38;tmpl=component
- [26] B. Soares, N. Gama, C. S. Freire, A. Barros-Timmons, I. Brandão, R. Silva, C. P. Neto y A. Ferreira, “Spent coffee grounds as a renewable source for copolyols production”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 90, no. 8, pp. 1480-1488, jun., 2015. <https://doi.org/10.1002/jctb.4457>
- [27] S. I. Mussatto, L. F. Ballesteros, S. Martins y J. A. Teixeira, “Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds”, *Separation and Purification Technology*, vol. 83, pp. 173-179, nov., 2011. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.036>
- [28] A. Panusa, A. Zuurro, R. Lavecchia, G. Marrosu y R. Petrucci, “Recovery of natural antioxidants from spent coffee grounds”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 61, no. 17, pp. 4162-4168, 2013. DOI: 10.1021/jf4005719
- [29] F. J. Gomez-de la Cruz, F. Cruz-Peragon, P. J. Casanova-Pelaez y J. M. Palomar-Carnicero, “A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: The drying kinetics”, *Fuel Processing Technology*, vol. 130, pp. 188-196, febr., 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.012>
- [30] Z. Al-Hamamre, S. Foerster, F. Hartmann, M. Kröger y M. Kaltschmitt, “Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing”, *Fuel*, 96, pp. 70-76, jun., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.023>
- [31] R. W. Jenkins, N. E. Stageman, C. M. Fortune y C. J. Chuck, Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 2, pp. 1166-1174, 2014. DOI: 10.1021/ef4022976
- [32] A. Urribarrí, A. Zabala, J. Sánchez, E. Arenas, C. Chandler, M. Rincón, E. González y C. Aiello Mazzarri, “Evaluación del potencial de la borra de café como materia prima para la producción de biodiésel”, *Multi-ciencias*, vol. 14, no. 2, pp. 129-139, abr.-jun., 2015.
- [33] A. Zuurro y R. Lavecchia, “Spent coffee grounds as a valuable source phenolic compounds and bioenergy”, *Journal and Cleaner Production*, vol. 34, pp. 49-56, oct. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.003>
- [34] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M. À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa y H. Pereira, “The chemical composition of exhausted coffee waste”, *Industrial Crops and Products*, vol. 50, pp. 423-429, oct. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>
- [35] A. Zuurro, “Optimization of polyphenol recovery from espresso coffee residues using factorial design and response surface methodology”, *Separation and Purification Technology*, vol. 152, pp. 64-69, sept. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.08.016>
- [36] N. Kondamudi, S. K. Mohapatra y M. Misra, “Spent coffee grounds as a versatile source of green energy”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 56, no. 24, pp. 11757-11760, 2008. DOI: 10.1021/jf802487s
- [37] R. Cruz, M. M. Cardoso, L. Fernandes, M. Oliveira, E. Mendes, P. Baptista y S. Casal, “Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 60, no. 32, pp. 7777-7784, jul., 2012. DOI: 10.1021/jf3018854
- [38] A. Camejo Malavé, E. Arenas, J. Sánchez, Z. Mármol, C. Chandler y C. Aiello Mazzarri, “Producción de biodiésel a partir de las grasas extraídas de la borra de café mediante un proceso en dos etapas: esterificación con H₃PO₄ y transesterificación con KOH”, *Revista Tecnocientífica URU*, no. 13, pp. 15-27, 2018.
- [39] ASTM D445-04, *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)*, *Annual Book of ASTM Standards, Section 5- Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*. Filadelfia: American Society for Testing and Materials, 2004.
- [40] ASTM D1298-99, *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*, *Annual Book of ASTM Standards, Section 5- Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*. Filadelfia: American Society for Testing and Materials, 1999.
- [41] ASTM D664-04, *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*, *Annual Book of ASTM Standards, Section 5- Petroleum*

- Products, Lubricants, and Fossil Fuels*. Filadelfia: American Society for Testing and Materials, 2004.
- [42] ASTM D1796-97, *Standard Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*, *Annual Book of ASTM Standards, Section 5- Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*. Filadelfia: American Society for Testing and Materials, 1997.
- [43] ASTM D482-03, *Standard Test Method for Ash from Petroleum Products*, *Annual Book of ASTM Standards, Section 5- Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels*, Filadelfia: American Society for Testing and Materials, 2003.
- [44] L. S. Oliveira, A. S. Franca, R. R. Camargos y V. P. Ferraz, “Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production”, *Bioresource Technology*, vol. 99, no. 8, pp. 3244-3250, my., 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.074>
- [45] P. D. Patil y S. Deng, “Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils”, *Fuel*, vol. 88, no. 7, pp. 1302-1306, jul., 2009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.016>
- [46] S. P. Singh y D. Singh, “Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 1, pp. 200-216, en., 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>
- [47] ASTM International, *Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester*. West Conshohocken: ASTM International, 2016.
- [48] E. M. López-Fontal y J. J. Castaño-Castrillón, “Características del aceite esencial obtenido de subproductos de la trilla de café pergamino”, *Cenicafé*, vol. 50, no. 2, pp. 119-125, 1999.
- [49] A. Zabala, “Producción de biodiésel de residuos de café utilizando diferentes catalizadores”, tesis de grado, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 2012.
- [50] L. F. Bautista, G. Vicente, R. Rodríguez y M. Pacheco, “Optimization of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use”, *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 5, pp. 862-872, my., 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.01.009>
- [51] F. Ma y M. A. Hanna, “Biodiesel production: a review”, *Bioresource Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-15, oct., 1999. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- [52] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue y S. Tang, “Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 252, no. 1, pp. 107-112, jun., 2006. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.02.047>
- [53] M. H. Berthe, A. Asfaw y N. Asfaw, “Investigation of waste coffee ground as a potential raw material for biodiesel production”, *International Journal of Renewable Energy Research (IJRER)*, vol. 3, no. 4, pp. 854-860, 2013.
- [54] F. Anguebes, M. Rangel, M. Castelan, A. Guerrero, J. M. Cervantes, M. Aguilar y W. A. Herrera, “Evaluación de la transesterificación del aceite de canola”, *Biocombustibles*, vol. 498, pp. 238-242, 2011.
- [55] O. M. Martínez Ávila, F. J. Sánchez Castellanos y O. Y. Suárez Palacios, “Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD”, *Ingeniería e Investigación*, vol. 27, no. 2, pp. 34-43, ag., 2007. <https://doi.org/10.15446/ing.investig>
- [56] D. I. Yordanov, Z. B. Tsonev, T. V. Palichev y Z. A. Mustafa, “A new approach for production of coffee oil from waste coffee residue as a feedstock for biodiesel”, *Petroleum & Coal*, vol. 55, no. 2, pp. 74-81, 2013.
- [57] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle y D. L. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons, 2014.
- [58] R. Meena Devi, R. Subadevi, S. Paul Raj y M. Sivakumar, “Comparative studies on biodiesel from rubber seed oil using homogeneous and heterogeneous catalysts”, *International Journal of Green Energy*, vol. 12, no. 12, pp. 1215-1221, 2015. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.893879>
- [59] J. J. Lafont, M. S. Páez y Y. C. Torres, “Análisis químico de mezclas biodiésel de aceite de cocina usado y diésel por espectroscopia infrarroja”, *Información Tecnológica*, vol. 22, no. 4, pp. 35-42, 2011. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642011000400005>
- [60] M. Tariq, S. Ali, F. Ahmad, M. Ahmad, M. Zafar, N. Khalid y M. A. Khan, “Identification, FT-IR, NMR (1 H and 13 C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil”, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, no. 3, pp. 336-341, mzo., 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.025>
- [61] M. del C. Ortiz Tapia, P. García Alamilla, L. M. Lagunes Gálvez, M. I. Arregoitia Quezada, R. García Alamilla y M. A. León Chávez, “Obtención de biodiésel a partir de aceite crudo de palma (*Elaeis guineensis* Jacq.): aplicación del método de ruta ascendente”, *Acta Universitaria*, vol. 26, no. 5, pp. 3-10, sep.-oct., 2016. <http://dx.doi.org/10.15174/au.2016.910>
- [62] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerós y M. Natarajan, “Review of biodiesel composition, properties, and specifications”, *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews*, vol. 16, no. 1, pp. 143-169, en., 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
- [63] K. Teixeira da Silva de La Sallesa, S. M. P. Meneghetti, W. Ferreira de La Salles, M. R. Meneghetti, I. C. F. dos Santos, J. P. V. da Silva, S. H. V. de Carvalho y J. I. Solettic, “Characterization of *Syagrus coronata* (Mart.) Becc. oil and properties of methyl esters for use as biodiesel”, *Industrial Crops and Products*, vol. 32, no. 3, pp. 518-521, nov., 2010. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.06.026>
- [64] O. Souza Valentea, V. M. Duarte Pasab, C. Rodrigues Pereira Belchiorc y J. R. Sodréa, “Physical: chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends”, *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1700-1702, abr., 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.045>