



Caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla: Un potencial residuo agroindustrial como plataforma base para procesos industriales y biorrefinería.

Vinueza Amagua, David Yaanin

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Sayavedra Delgado, Jonathan Javier M.Sc

25 de agosto del 2023

Latacunga

Reporte de verificación de contenido



Copyleaks
Plagiarism report

DVinueza_Tesis1.pdf

Scan details

Scan time:
August 25th, 2023 at 21:51 UTC

Total Pages:
114

Total Words:
28470



Escaneado exclusivamente por:
**JONATHAN JAVIER
SAYAVEDRA DELGADO**

Plagiarism Detection

2.3%

Types of plagiarism		Words
Identical	0.2%	46
Minor Changes	0.1%	38
Paraphrased	1.6%	462
Omitted Words	17.6%	5018

AI Content Detection

N/A

Text coverage
AI text
Human text

🔍 Plagiarism Results: (14)

- 🌐 QA: ¿Qué Significa Dsc?**

https://es.csceramic.com/qa-what-does-dsc-mean_n21

...

0.6%
- 🌐 TEXTO consolidado: 31991R2568 — ES — 20.10.2019**

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/txt/html/?uri=cele...>

01991R2568 — ES — 20.10.2019 — 032.001 Este texto es exclusivamente un instrumento de documentación y no surte efect...

0.4%
- 🌐 CL1991R2568ES0310050.0001.3bi_cp 1..2**

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/es/txt/pdf/?uri=celex...>

Publications Office

01991R2568 — ES — 04.12.2016 — 031.005 — 1 Este texto es exclusivamente un instrumento de documentación y no surte efecto jurídico. Las l...

0.4%

Certified by



About this report

help.copyleaks.com

copyleaks.com





Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Certificación

Certifico que el trabajo de Unidad Integración Curricular, **“Caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla: un potencial residuo agroindustrial como plataforma base para procesos industriales y biorrefinería.”** fue realizado por el señor **Vinueza Amagua, David Yaanin**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 25 de agosto del 2023



Firmado digitalmente por:
**JONATHAN JAVIER
SAYAVEDRA DELGADO**

Msc. Sayavedra Delgado, Jonathan Javier

C.C.: 0502865850



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Responsabilidad de autoría

Yo, **Vinueza Amagua, David Yaanin** con cédula de ciudadanía N. 1724976848, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **"Caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla: Un potencial residuo agroindustrial como plataforma base para procesos industriales y biorrefinería."** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 25 de agosto del 2023



Vinueza Amagua, David Yaanin

C.C.: 1724976848



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de publicación

Yo, **Vinueza Amagua, David Yaanin** con cédula de ciudadanía N. 1724976848, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: **"Caracterización fisicoquímica del aceite de semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla: Un potencial residuo agroindustrial como plataforma base para procesos industriales y biorrefinería."**, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 25 de agosto del 2023



Vinueza Amagua, David Yaanin

C.C.: 172497684

Dedicatoria

A mis padres, Yaanin y Yolanda, por creer en mi incluso cuando ni yo lo hacía, estar conmigo y confiarme una segunda oportunidad, esta es la culminación de un trabajo que iniciamos juntos.

A papito Alfredo, mamita Teresa, Rosita y José Gabriel por ser mis ángeles, que desde donde sea que estén, sé que siempre me han cuidado y han estado junto a mi guiando cada paso que doy.

Para Anita, Ricardo, Marilyn, Mauro, Erika, Ricky, Miguel, Gabi, Alexandra, Andrés, Ángelo, Marisol, mis tíos y tías que en esta tesis me dieron todo su apoyo desde el primer momento cuando todo estaba en frutas y semilla.

A mamita Juana por cada semana estar al pendiente y darme palabras de ánimo para que la tesis vaya por buen camino.

Puedo decir ahora que lo logramos, fue un camino difícil, pero lo logramos. Para y por ustedes.

Agradecimiento

Agradecimiento

A Kevin y Juan, mis dos primeros amigos al iniciar la carrera, que, aunque ahora no estén cerca, fueron como mi familia, como mis hermanos y son ellos la esencia de quien soy hoy.

A Luis, por ser mi compañero y amigo de carrera a quien conozco desde que la inicie y con quien tengo el gusto de terminarla en el mismo proyecto de titulación y mis amigos David, Darwin y Lucho por demostrarme el valor de la amistad y apoyo en este último semestre de tesis.

A Verónica, la mujer que más me apoyo en esta tesis siendo mi amiga y compañera, dándome ánimos incluso en mis momentos más bajos, confiando siempre en mí y a pesar de mis errores siempre estar con una sonrisa que lo cambia todo.

Al Ingeniero David Luna y al doctor Roman Rodríguez, por sus grandes enseñanzas a lo largo de la carrera, son docentes con métodos de enseñanza muy similares, pero a su manera han sabido transmitir su conocimiento tanto en lo académico como en lo personal que apreciaré mucho.

A los ingenieros Jeanpier Yagos, Carlos Navas, Mauricio Bedón, Jessica Peñaherrera y Jessenia López, por su apoyo en las distintas etapas de este proyecto, su aporte fue esencial para que el día de hoy esté concluido.

Al ingeniero Javier Sayavedra por habernos acogido en este trabajo de integración curricular como nuestro tutor, que tanto dentro como fuera del ámbito académico ha sido un excelente docente y ser humano, le agradezco mucho por todas las enseñanzas que me deja y que espero poner en práctica como profesional.

¡Gracias Totales!

INDICE DE CONTENIDO

Caratula	1
Reporte de verificación de contenido.....	2
Certificación	3
Responsabilidad de autoría	4
Autorización de publicación	5
Dedicatoria	6
Agradecimiento.....	7
Indice de contenido	8
Índice de figuras	13
Indice de tablas	15
Indice de ecuaciones	16
Indice de abreviaturas	17
Resumen.....	18
Abstract	19
Capítulo I: Generalidades.....	20
Introducción.....	20
Justificación e importancia	21
Planteamiento del problema.....	22
Alcance	23
Objetivo General.....	23
Objetivos Específicos	23
Hipótesis	24
Señalamiento de variables.....	24

<i>Variable dependiente</i>	24
<i>Variable independiente</i>	24
Capítulo II: Marco Teórico	25
Agroindustria.....	25
Residuos	25
Química verde.....	26
Frutas	28
<i>Taxo</i>	28
<i>Achotillo</i>	29
<i>Tomate de árbol</i>	30
<i>Aguacate</i>	32
<i>Naranjilla</i>	33
Aceites y grasas	34
Tipos de aceites vegetales	34
Métodos de extracción de aceites vegetales.....	36
<i>Prensado en Frío</i>	36
<i>Otros métodos de extracción de aceites</i>	36
Aceite de semilla	37
Caracterización fisicoquímica de aceite de semilla	37
<i>Insaturación</i>	38
<i>Material saponificable e insaponificable</i>	39
<i>Estado de oxidación</i>	39
Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES).....	40
Análisis químico para caracterización.....	40
<i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	40

<i>Cromatografía de Gases</i>	43
Perfil de ácidos grasos	45
Nanocompuestos	46
<i>Síntesis por coprecipitación</i>	46
<i>Polisulfuro</i>	48
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	50
Espectroscopia ultravioleta - visible (UV-VIS) DRS	52
Capítulo III: Metodología.....	54
Introducción.....	54
Equipos, materiales y reactivos	54
<i>Materia prima</i>	56
Protocolo de conservación y preservación de semillas de frutas	56
Extracción de aceite de semilla por método de prensado al frío	57
Obtención de éteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) por transesterificación.....	57
<i>Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los ésteres metílicos de ácidos grados</i>	57
Caracterización fisicoquímica del aceite de semilla de cada fruta	58
<i>Determinación de densidad relativa (NTE INEN 0035:2012)</i>	58
<i>Determinación de humedad y materias volátiles (NTE INEN 662:2013)</i>	59
<i>Determinación de Índice de refracción (NTE INEN 6320:2013)</i>	59
<i>Determinación del Índice de yodo (NTE INEN-ISO 3961:2013)</i>	60
<i>Determinación de Índice de saponificación (NTE INEN-ISO 3657:2013)</i>	61
<i>Determinación de materia insaponificable – Método de extracción con éter etílico (NTE INEN 3596:2013)</i>	61
<i>Determinación de índice de acidez y de la acidez (NTE INEN 660:2013)</i>	63
<i>Determinación de Índice de peróxido (NTE INEN-ISO 3960:2013)</i>	63

<i>Determinación de la rancidez (NTE INEN 0045:1973)</i>	65
Análisis por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	65
Aplicación	65
<i>Síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación</i>	65
<i>Síntesis del polisulfuro magnético</i>	66
<i>Ensayos de absorción de derivados de hidrocarburos con nanopartículas en el polisulfuro.</i>	67
<i>Análisis por Espectrometría UV-Visible acoplada con DRS</i>	68
<i>Análisis Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	68
Capítulo IV: Resultados y Discusión	69
Introducción.....	69
Protocolo de conservación y preservación de semillas de frutas	69
Recolección y preservación de semillas	69
<i>Taxo</i>	69
<i>Achotillo</i>	70
<i>Tomate de árbol</i>	71
<i>Aguacate</i>	71
<i>Naranja</i>	72
Rendimientos de semilla por cantidad de fruta.....	73
Transporte y conservación de semillas de frutas	74
Extracción de aceite de semilla por método de prensado al frío	74
Obtención de éteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) por transesterificación.....	75
Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los esteres metílicos de ácidos grasos	76
Caracterización fisicoquímica del aceite de semilla de cada fruta	81
<i>Determinación de densidad relativa (NTE INEN 0035:2012)</i>	81

<i>Determinación de humedad y materias volátiles (NTE INEN 662:2013)</i>	82
<i>Determinación de Índice de refracción (NTE INEN 6320:2013)</i>	84
<i>Determinación del Índice de yodo (NTE INEN-ISO 3961:2013)</i>	86
<i>Determinación de Índice de saponificación (NTE INEN 3657:2013)</i>	87
<i>Determinación de Materia insaponificable – Método de extracción con eter etílico (NTE INEN 3596:2013)</i>	89
<i>Determinación de índice de acidez y de la acidez (NTE INEN-ISO 660:2013)</i>	90
<i>Determinación de Índice de peróxido (NTE INEN-ISO 3960:2013)</i>	91
<i>Determinación de la rancidez (NTE INEN 0045:1973)</i>	92
Análisis por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	93
<i>Comparativa de análisis de caracterización fisicoquímica sobre aceites de semilla</i> .	96
Aplicación	97
<i>Síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación</i>	97
<i>Síntesis de polisulfuro magnético</i>	99
<i>Ensayos de absorción de derivados de hidrocarburos con nanopartículas en el polisulfuro.</i>	100
<i>Análisis por Espectrometría UV – VIS DRS de magnetita</i>	104
<i>Análisis Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	104
<i>Propuesta adicional</i>	107
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones	108
Conclusiones	108
Recomendaciones	110
Bibliografía	111
Anexos	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 <i>Palabras clave de los 12 principios de la química verde</i>	27
Figura 2 <i>Taxo variedad Castilla</i>	28
Figura 3 <i>Achotillo variedad Binjai en Ecuador</i>	29
Figura 4 <i>Variedades por color de tomate de árbol en Ecuador</i>	31
Figura 5 <i>Aguacates comercializados mayoritariamente en Ecuador</i>	32
Figura 6 <i>Algunas variedades de naranjilla producidas en Ecuador</i>	34
Figura 7 <i>Espectro electromagnético</i>	41
Figura 8 <i>Diagrama de un espectrómetro IR con transformada de Fourier</i>	42
Figura 9 <i>Esquema de un cromatógrafo de gases</i>	44
Figura 10 <i>Cromatogramas de diferentes mezclas</i>	45
Figura 11 <i>Síntesis de NPs de magnetita por el proceso de coprecipitación</i>	48
Figura 12 <i>Esquema de reacción de vulcanización inversa del azufre</i>	49
Figura 13 <i>Señal típica de DSC</i>	50
Figura 14 <i>Esquema de un analizador de calorimetría diferencia de barrido DSC</i>	51
Figura 15 <i>Principio de funcionamiento de UV VIS DRS</i>	53
Figura 16 <i>Disposición del equipo para síntesis de NPs de magnetita</i>	66
Figura 17 <i>Disposición del equipo para síntesis de nanocompuesto magnético</i>	67
Figura 18 <i>Muestra de semillas de taxo seca</i>	70
Figura 19 <i>Muestra de semillas de achotillo seca</i>	70
Figura 20 <i>Muestra de semillas de tomate de árbol seca</i>	71
Figura 21 <i>Muestra de semillas de aguacate seca</i>	72
Figura 22 <i>Muestra de semillas de naranjilla seca</i>	72
Figura 23 <i>FAMEs preparados por transesterificación de los aceites de semilla</i>	75
Figura 24 <i>Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de aguacate</i>	76

Figura 25 <i>Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de achotillo</i>	76
Figura 26 <i>Cromatograma de ácidos grasos de aceite de semilla de tomate de árbol</i>	77
Figura 27 <i>Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de naranjilla</i>	77
Figura 28 <i>Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de taxo</i>	78
Figura 29 <i>Aceites de semilla después del análisis de densidad relativa</i>	81
Figura 30 <i>Aceites de semilla reposando en desecador</i>	83
Figura 31 <i>Vista ocular del refractómetro</i>	85
Figura 32 <i>Índice de saponificación determinado por datos de cromatografía de gases</i>	88
Figura 33 <i>Ensayo de materia insaponificable</i>	89
Figura 34 <i>Soluciones resultantes de ensayo de índice de peróxido</i>	91
Figura 35 <i>Espectros IR de los aceites de semilla de frutas</i>	93
Figura 36 <i>Espectros IR individuales de semillas de fruta</i>	94
Figura 37 <i>Nanopartículas de magnetita en precipitación</i>	97
Figura 38 <i>Secado de nanopartículas de magnetita</i>	98
Figura 39 <i>Nanopartículas de magnetita obtenidas de diferentes repeticiones</i>	98
Figura 40 <i>Comparación de consistencia de polisulfuro magnético</i>	99
Figura 41 <i>Ensayos resultantes de sorción de Hidrocarburos derivados</i>	101
Figura 42 <i>Comparativa de rendimientos de sorción</i>	103
Figura 43 <i>Espectro UV- VIS DRS de magnetita</i>	104
Figura 44 <i>Resultados comparativos de DSC</i>	105
Figura 45 <i>Análisis individual de la muestra 1 de nanocompuesto</i>	105
Figura 46 <i>Análisis individual de la muestra 2 de nanocompuesto</i>	106
Figura 47 <i>Viales posteriores al análisis DSC</i>	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Descripción de los principios de la química verde</i>	26
Tabla 2 <i>Comparativa de aceites esenciales y grasos</i>	35
Tabla 3 <i>Ventajas y desventajas de los métodos de extracción de aceites</i>	36
Tabla 4 <i>Principales normas de caracterización de aceites y grasas</i>	38
Tabla 5 <i>Aplicaciones prácticas de análisis DSC</i>	52
Tabla 6 <i>Equipos, materiales y reactivos de extracción de aceite y obtención de FAMES</i>	54
Tabla 7 <i>Equipos, materiales y reactivos de ensayos de caracterización de aceites</i>	55
Tabla 8 <i>Parámetros ingresados en el Cromatógrafo de gases</i>	58
Tabla 9 <i>Rendimientos en obtención de semilla seca</i>	73
Tabla 10 <i>Rendimiento de aceite de semilla obtenido por prensado en frío</i>	75
Tabla 11 <i>Perfil de ácidos grasos en aceites de semillas</i>	80
Tabla 12 <i>Análisis de densidad relativa de los aceites de semilla</i>	82
Tabla 13 <i>Comparativa de porcentajes de humedad obtenidos</i>	83
Tabla 14 <i>Índice de refracción de los aceites de semilla de frutas</i>	85
Tabla 15 <i>Índice de yodo de los aceites de semilla de frutas</i>	86
Tabla 16 <i>Ensayos de acidez e índice de acidez</i>	90
Tabla 17 <i>Ensayo de índice de peróxido</i>	92
Tabla 18 <i>Picos característicos de FTIR para aceites de semilla</i>	95
Tabla 19 <i>Comparativa de resultados de aceites de semilla</i>	96
Tabla 20 <i>Cantidad obtenida de polisulfuro magnético</i>	100

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ec. 1 <i>Densidad relativa</i>	59
Ec. 2 <i>Porcentaje de humedad</i>	59
Ec. 3 <i>Índice de yodo</i>	60
Ec. 4 <i>Masa molecular relativa de metil ésteres</i>	61
Ec. 5 <i>Masa molecular relativa de triacilglicerol</i>	61
Ec. 6 <i>Promedio de la masa molecular relativa</i>	61
Ec. 7 <i>Índice de saponificación</i>	61
Ec. 8 <i>Materia insaponificable</i>	62
Ec. 9 <i>Índice de acidez</i>	63
Ec. 10 <i>Acidez</i>	63
Ec. 11 <i>Factor de corrección</i>	64
Ec. 12 <i>Índice de peróxido</i>	64

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DSC Calorimetría diferencial de Barrido

emu/g. Unidades electromagnéticas por gramo

FAMEs. Metil esteres de ácidos grasos

FFT. Transformada rápida de Fourier

FTIR. Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

GC-MS Cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas

ISO. International Organization for Standardization

m.n.s.n.- Metros sobre el nivel del mar

meq. miliequivalente gramo

NPs. Nanopartículas

NTE- INEN. Norma Técnica Ecuatoria – Servicio Ecuatoriano de Normalización

pH. Potencial de hidrógeno

rpm. Revoluciones por minuto

t/ha Toneladas por hectárea

UV-Vis DRS. Espectroscopia Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa

Resumen

El presente estudio trata sobre la extracción por el método de prensado en frío de aceite de la semilla de frutas cultivadas en Ecuador, tales como taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla para establecer sus características fisicoquímicas utilizando las Normas Técnicas Ecuatorianas INEN ISO correspondientes. Las normas permitieron determinar la humedad, densidad relativa, índice de refracción, índice de yodo, índice de saponificación, material insaponificable, índice de acidez, acidez, índice de peróxido y rancidez de aceites y grasas de origen vegetal. Además, se analizó por medio de la técnica de cromatografía de gases, la composición de ácidos grasos presentes en cada uno de los aceites y la caracterización de estos por espectroscopia FTIR. Finalmente, se seleccionó el aceite de semilla de taxo por presentar mejores características frente a la oxidación, baja humedad, clasificación como aceite refinado según el ensayo de acidez y con composición predominante de ácidos grasos insaturados como oleico y linoleico, que lo hacen apto para un uso aplicativo. La aplicación se basa en un estudio del efecto de adición de nanopartículas de magnetita sintetizadas por el método de coprecipitación en la formación de un nanocompuesto a base de aceite de semilla de taxo y azufre por vulcanización inversa para probar su influencia en la sorción de hidrocarburos derivados como diésel, gasolina, aceites de motor y aceite mineral obteniendo resultados prometedores además de mejorar las características de dispersión y movilidad en medios acuosos.

Palabras clave: agroindustrias, aceite de semilla, caracterización fisicoquímica, prensado en frío

Abstract

The present study deals with the extraction by the cold pressing method of seed oil from fruits grown in Ecuador, such as taxo, achotillo, tree tomato, avocado and naranjilla to establish their physicochemical characteristics using the corresponding Ecuadorian Technical Standards INEN ISO. The standards were used to determine the humidity, relative density, refractive index, iodine index, saponification index, unsaponifiable material, acidity index, acidity, peroxide index and rancidity of vegetable oils and fats. In addition, the composition of fatty acids present in each of the oils and their characterization by FTIR spectroscopy were analyzed by means of gas chromatography. Finally, taxo seed oil was selected because it presented better characteristics against oxidation, low humidity, classification as refined oil according to the acidity test and with a predominant composition of unsaturated fatty acids such as oleic and linoleic, which make it suitable for an applicative use. The application is based on a study of the effect of addition of magnetite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method in the formation of a nanocomposite based on taxo seed oil and sulfur by reverse vulcanization to test its influence on the sorption of hydrocarbon derivatives such as diesel, gasoline, motor oils and mineral oil obtaining promising results in addition to improving the characteristics of dispersion and mobility in aqueous media.

Keywords: agro-industries, seed oil, physicochemical characterization, cold pressing

Capítulo I

Generalidades

Introducción

La explotación del petróleo permitió el desarrollo de la química orgánica a través de métodos de refinado para producir combustibles fósiles, solventando la demanda energética y dio paso desarrollo de la petroquímica como fuente de procesamiento de derivados del petróleo para sintetizar productos intermedio o finales de mayor valor comercial. (Speight, 2014)

La producción sostenible de energía, combustibles, productos químicos orgánicos y polímeros a partir de biomasa en una biorrefinería integrada es importante para reducir la dependencia de los combustibles fósiles limitados (Maity, 2015). Las crecientes normativas medioambientales y la cambiante demanda del mercado son un desafío para la industria del refino, que debe cambiar de enfoque al crudo y reconfigurar los procesos de producción para reducir las emisiones ((Jing et al., 2020). Aunque se considera que los mercados de alimentos y combustibles compiten por los recursos comunes de tierra y biomasa, en una biorrefinería bien diseñada, la producción de alimentos y combustibles podría ser sinérgica (Shim et al., 2017).

Las frutas en general poseen un alto potencial como material biomásico para el aislamiento de compuestos valiosos con aplicaciones alimentarias, funcionales y bioenergéticas de los compuestos bioactivos extraídos de subproductos de fruta tales como la semilla (Cádiz et al., 2020). Las semillas de frutas son una fuente rica en antioxidantes y aceites beneficiosos para la salud, aunque a menudo son tratadas como residuos debido a su falta de popularidad y de aplicaciones comerciales en comparación con las semillas oleaginosas (Soong & Barlow, 2004). Sin embargo, además de ácidos grasos, contienen compuestos bioactivos como

tocóferoles, carotenoides, flavonoides, ácidos fenólicos, ésteres etílicos, metílicos y fitoesteroides que les confieren propiedades antioxidantes (Kaseke et al., 2020).

Justificación e importancia

El reemplazo del petróleo por biomasa, como materia prima para la producción de combustibles y productos químicos intermedios o finales, resulta indispensable si se considera que el petróleo es un recurso no renovable, mientras que la biomasa resulta incluso autosustentable, además de reducir considerablemente las emisiones de gases de efecto invernadero durante los procesos de producción químicos.

Los aceites de semillas de frutas endémicas del Ecuador, tales como taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla carecen de estudios que establezcan sus propiedades fisicoquímicas y sus posibles aplicaciones, esto debido a que se espera obtener mayor cantidad de aceites clarificados de semillas oleaginosas, por lo cual, en los procesos de despulpado de las mismas, estas terminan como residuos junto con el bagazo de la fruta. Dependiendo de las propiedades obtenidas, estas pueden servir de materia prima o base en la producción de ciertos polímeros, reemplazando los precursores de origen mineral.

Los polímeros obtenidos a través del petróleo al compararlos con los obtenidos de biomasa muchas veces presentan propiedades físicas, químicas y mecánicas diferentes, aunque se trate del mismo compuesto, esto debido al tipo de material de procedencia, por esta razón los estudios de la producción de biopolímeros son extensos ya que la caracterización de estos permite optimizar y mejorar sus procesos de síntesis. Por ello, actualmente no se puede reemplazar en su totalidad a los polímeros obtenidos del petróleo, pero si se puede combinar los biopolímeros con estos evitando de dependencia total del material fósil para la elaboración de productos finales.

Por eso, el trabajo de Unidad de Integración Curricular se enfoca en obtener y caracterizar mediante las Normas Técnicas INEN y el uso de los distintos instrumentos de análisis químico, el aceite de semillas de frutas, nativos del Ecuador y que no se han estudiado previamente, para determinar las propiedades únicas de cada tipo de aceite, y proponer aplicaciones industriales o de biorrefinería al combinarlo con biopolímeros.

Planteamiento del problema

Los residuos agroindustriales son una fuente de biomasa amplia para ser tratados por procesos de refinado, dando una alternativa a los mismos para generar productos con valor o dar un valor agregado a los ya existentes. Las semillas de frutas tienen un potencial de componentes de gran valor que al extraerlos o aislarlos pueden ser base para nuevos productos ya que actualmente no tienen un uso propio más que como compostaje. En el caso de los aceites de semilla producidos de frutas tales como taxo, tomate de árbol, aguacate o achotillo, carecen de datos de caracterización fisicoquímica, aún más por un proceso específico como el prensado en frío que se enfoca en la producción a nivel industrial del mismo. Estos datos de caracterización permiten establecer los potenciales usos de estos aceites, con mayor afinidad con la producción de productos de cuidado personal tales como cremas, jabones o pomadas con base en su capacidad antioxidante proveer de un cuidado personal a la salud, o si son viables para la generación de productos poliméricos

Uno de los principales problemas de las refinerías en Ecuador, es la falta de alternativas al tratamiento del azufre proveniente de los procesos de hidrodesulfuración del crudo. Existe un auge en la síntesis de polisulfuros a base de aceites como componente de su matriz polimérica debido a su amplia ventana de aplicaciones, sea como absorbedor de hidrocarburos, metales pesados, fertilizantes o base para baterías, las modificaciones o integraciones que se le puedan dar si bien pueden ser beneficiosas, pueden reducir o mermar el rendimiento del

polisulfuro, tal es el caso de las nanopartículas magnéticas que se integran ya que si bien mejoran su movilidad y dispersión sobre medios, debe plantearse un límite de integración.

Alcance

La caracterización fisicoquímica de las semillas de frutas por las normas INEN-ISO ecuatorianas, permite determinar en base a sus características las posibles aplicaciones que pueden tener estos, siendo el índice de yodo uno de los más importantes ya que determinará la cantidad de insaturaciones presentes, por lo tanto, sería apto para reaccionar y convertirse en productos de mayor valor agregado.

Objetivo General

Determinar las características fisicoquímicas del aceite de las semillas de Taxo, Achotillo, Tomate de árbol, Aguacate y Naranja para establecer un proceso de biorrefinación adecuado para generar un producto de mayor valor agregado.

Objetivos Específicos

Obtener aceite de las semillas de Taxo, Achotillo, Tomate de árbol, Aguacate y Naranja por el método de prensado en frío.

Determinar las características fisicoquímicas de los aceites de las semillas de Taxo, Achotillo, Tomate de árbol, Aguacate y Naranja utilizando las Normas Técnicas INEN correspondientes.

Determinar el perfil de ácidos grasos de los aceites de las semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranja mediante el uso de la técnica de cromatografía de gases.

Caracterizar los aceites de semilla mediante espectroscopia FTIR para establecer un análisis comparativo de los grupos funcionales predominantes en cada aceite.

Desarrollar una aplicación de biorrefinación con el aceite de semilla que presente mejores características fisicoquímicas.

Hipótesis

Los aceites de semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, aguacate y naranjilla que son caracterizados mediante normas INEN ISO pueden tener un alto potencial de biorrefinación en la obtención productos finales.

Señalamiento de variables

Variable dependiente

Composición de aceites de semilla

Características fisicoquímicas

Grado de oxidación del aceite de semilla

Variable independiente

Almacenamiento del aceite de semilla

Tipo de fruta tratada

Prensado en frio

Capítulo II

Marco Teórico

Agroindustria

La agroindustria es el resultado de la integración de la industria en la agricultura. Esta unión se ve fortalecida por la incorporación de la tecnología en cada una de las etapas de cultivo, lo que provoca la ampliación de zonas de producción agropecuaria. El crecimiento no se enfoca solo en el aumento de la diversidad de productos agrícolas, sino también conlleva el incremento de actividades relacionadas con el procesamiento, envasado y distribución de alimentos (Lopez, 2012; Quevedo, 2013).

En el desarrollo económico el sector industrial tiene un papel crucial ya que permite capitalizar la producción primaria existente. Esto se vuelve evidente en la economía ecuatoriana donde cada producto agrícola y pecuario se somete a procesos de transformación, derivando en la creación de productos con un mayor valor agregado, brindando mayores beneficios comerciales. (Jácome et al., 2010).

Residuos

Los residuos de agroindustria suelen ser subproductos generados por diversas industrias alimentarias y agrícolas. A pesar de pasar desapercibidos en los procesos de producción, en los últimos años su impacto ambiental ha despertado un creciente interés en su aprovechamiento sostenible. Estos residuos, abarcan desde hojas y tallos hasta semillas y otros subproductos.

Actualmente los residuos son una fuente potencial para la economía circular. Los residuos son dos tipos distintos, como los residuos de campo (hojas, tallos, vainas y semillas) y

los de procesos (melaza, cáscaras, bagazos, vástagos, pulpas y raíces) que surgen tras transformar los cultivos en productos destinados al consumo final. (Y. Vargas & Pérez, 2018)

Química verde

La sustentabilidad depende de la forma en cómo se suministran las fuentes de energía, alimentos y productos químicos a la población sin comprometer al planeta a largo plazo. La química verde es una ciencia que surge de la necesidad de productos químicos cuya creación está basada en el desarrollo sustentable. Su enfoque interdisciplinario hace que compatibilice la economía, el medio ambiente y el beneficio de la sociedad para que sea posible y clave el éxito de esta ciencia (Anastas & Warner, 1998; Doria, 2009)

Al estar orientada en dos aspectos esenciales que son: la minimización de la contaminación y la generación de métodos innovadores que tengan un impacto reducido se convierte en una forma sustentable de acercarse a la química, la cual se sostiene en 12 principios para el diseño de productos y procesos medioambientales benignos (Tabla 1) (Pino, 2020).

Tabla 1

Descripción de los principios de la química verde

Principio	Descripción
1	Es establece la importancia de prevenir la generación de residuos antes que tratar los ya creados
2	Los métodos de síntesis deben estar diseñados para la maximización de incorporación de materiales usados durante el proceso al producto final
3	Los productos químicos diseñados y generados deben ser eficaces, seguros y no tóxicos
4	Los métodos de síntesis deben estar diseñados para reducir la generación de sustancias que tengan baja o nula toxicidad para el ser humano y medioambiente
5	Reducir el uso de sustancias que sean imprescindibles
6	El consumo energético del proceso debe ser examinados considerando el impacto ambiental y económico con la finalidad de minimizarlos
7	La materia prima por utilizarse debe ser de preferencia renovable considerando su viabilidad técnico-económica

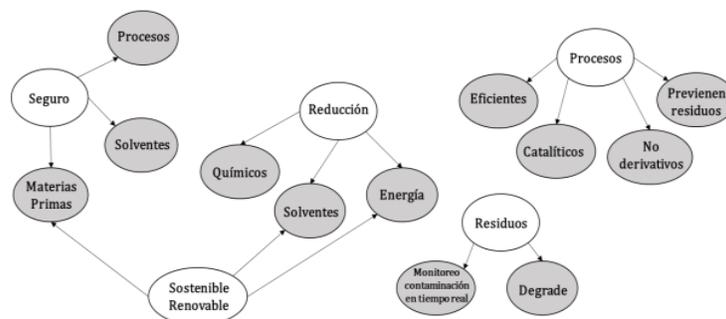
Principio	Descripción
8	Se debe evitar la derivatización es decir, el uso de agentes de modificación temporal de procesos químicos en secciones de proceso
9	Potenciación de catalizadores selectivos y reutilizable en lugar de reactivos estequiométricos que generen excesos
10	Los productos generados deben ser biodegradables de manera que al cumplir su función no persistan en el medio ambiente
11	Se deben desarrollar metodologías que permitan monitorizar y desarrollar en tiempo real la formación de sustancias peligrosas
12	Se deben minimizar el potencial de accidentes químicos al elegir sustancias que presenten bajo riesgo

Nota. Tomado de Química verde - Enfoque Sistémico por Pino, 2020.

Los 12 principios están interconectados, pero también son interdependientes entre sí, por lo que se puede reducir estos a sus palabras clave para clasificarlos por secciones. (Bolívar, 2018).

Figura 1

Palabras clave de los 12 principios de la química verde



Nota. Los principios de la química se correlacionan en base a sus palabras clave. Tomado de Ingeniería de MNPs para remoción de metales pesados en aguas por Bolívar, 2018.

Los 12 principios de la química verde derivan en otros 12 principios enfocados en la ingeniería verde con el enfoque de alcanzar la sustentabilidad partiendo de la ciencia y la tecnología es decir aplicando la química verde con una visión a la industria al diseño de procesos productivos, modificando prácticas tradicionales a otras más sustentables considerando el ciclo de vida del producto en un enfoque sistémico (Pino, 2020).

Frutas

Las frutas son la parte comestible de las plantas que además de tener aromas intensos y colores llamativos sus sabores pueden ser o muy dulces o muy acidas. Las frutas tienen un alto contenido en azúcares, calorías y vitaminas fácilmente digeribles. Se diferencian de las verduras ya que la parte comestible de estas con las hojas, tallos, raíces o flores además de no ser tan dulces como las frutas (Kobayashi et al., 2023).

Taxo

La curuba, como se conoce en ciertas regiones de Sudamérica, pertenece a la familia Passifloraceae (*Passiflora tripartita* var. *mollissima*), originaria de Colombia tiene un amplio cultivo en los páramos del Ecuador. Es un bejuco trepador caracterizado por sus raíces fibrosas y ramificadas con tallo cilíndrico semileñoso del cual brotan tanto las hojas como los zarcillos además de tener flores colgantes hermafroditas. La fruta con tonalidad amarilla avellana y cáscara delgada, pero fuerte mide entre 9 a 15 cm con pulpa amarilla pálida de consistencia blanda (A. García et al., 2017; Kobayashi et al., 2023).

Figura 2

Taxo variedad Castilla



Nota. Taxo de la variedad Castilla comercializado en Ecuador con cortes transversal y longitudinal. Tomado de Banana passion fruit (*Passiflora mollissima* (Kunth) L.H. Bailey): Microencapsulation, phytochemical composition and antioxidant capacity por García et al., 2017.

El cultivo se lo realiza mediante semillas desarrollándose en etapas de vivero para posteriormente ser plantadas en sitios definitivos especialmente paramos con alturas de entre 1800 a 3200 m.s.n.m especialmente en bosques tropicales con temperaturas de entre 13 a 16°C. La cosecha inicia a los 12 meses después de la siembra, cuando el fruto presenta un color verde y este produce por alrededor de 10 años (Kobayashi et al., 2023). En Ecuador la variedad que se comercializa es la castilla con cultivo en los valles bajos de las provincias de Imbabura, Chimborazo, Pichincha, Azuay y Tungurahua (Sistema integrado de consulta de clasificación y nomenclatura (SIN), 2012)

Achotillo

El rambután, como se lo conoce a nivel mundial, pertenece a la familia Sapindacear (*Nephelium Lappaceum*) originario del sudeste asiático, se cultiva en varias zonas tropicales (Kobayashi et al., 2023). En Ecuador, la planta fue introducida por Douglas Dreher quien en la década de los 70s trajo especies de la variedad “Binjai” desde indonesia a Santo Domingo de los Tsáchilas, siendo un lugar propicio para el cultivo debido a que el clima es muy similar. La cosecha en Quevedo, Buena Fe y Santo Domingo de los Tsáchilas se da entre febrero y agosto, mientras que, en la Concordia, se produce de abril a octubre (Maridueña et al., 2010).

Figura 3

Achotillo variedad Binjai en Ecuador



Nota. Variedad Binjai de achotillo, se desconoce si actualmente si se comercializa genotipos de este. Tomado de Estudio para la conservación de arilos de Rambután (*Nephelium lappaceum*) aplicando recubrimientos comestibles a base de quitosano y aloe vera por Castro, 2014.

El cultivo se lo realiza por injertos debido a que los frutos pueden ser muy ácidos si se siembran sus semillas, los climas en los cuales se cultiva no deben presentar condiciones inferiores a los 10°C, siendo lo óptimo de 15 a 28°C a 600 m.s.n.m. en las zonas con precipitación de entre 1000 a 2000 mm con humedades de 90 a 95%. Los frutos tienen una apariencia de erizos rojos carnosos conteniendo una pulpa traslúcida y jugosa, con longitudes de entre 3 a 6 cm de largo y de 3 a 4 cm de ancho. Con el árbol de hoja perenne mide aproximadamente de 3 a 5 m de altura y necesita aproximadamente 100 días para llegar a su madurez (Kobayashi et al., 2023; A. Vargas, 2003).

La semilla es de color café brillante, contenida dentro de la capsula blanca o pulpa, la cual es venenosa si aun la fruta no ha madurado por lo cual no debe ser ingerida ya que contiene alcaloides y en su cubierta, tanto saponinas como taninos dándole un sabor amargo y que puede provocar efectos narcóticos (Chai et al., 2018).

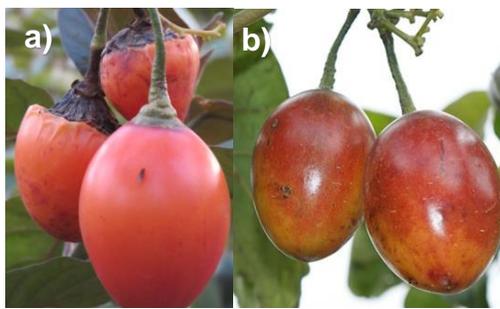
Tomate de árbol

Es una fruta originaria de la cordillera de los Andes en América del Sur, también conocido como tomatillo en ciertas regiones, pertenece a la familia Solanaceae (*Cyphandra betacea*). Es un árbol pequeño, pero con gran crecimiento, con hojas de color almizcle, perennes y alternas. Dependiendo de la región, tales como en Nueva Zelanda, la cepa predilecta es de color rojo oscuro (Negra) o amarilla si se espera conservar mejor el sabor (Kobayashi et al., 2023). En Ecuador existen hasta 5 cultivares de tomate árbol, esto quiere decir que no se cultivan puros por lo que son el resultado del entrecruzamiento, siendo comercialmente muy difícil de distinguir entre ellos. El anaranjado redondo es un ecotipo precoz, produciéndose en tiempos cortos en comparación a los otros cultivares, con una producción de 51,3 t/ha, pero con un fruto más pequeño, siendo similar en coloración con el anaranjado puntón, el cual era uno de los más cultivados a nivel nacional, con producciones de 22 t/ha, aunque con un fruto más grande y con mejores características en torno a color, forma y

sabor. Ambos los reemplazó paulatinamente el anaranjado gigante, que, aunque es el genotipo tardío, alcanza producción de 32 t/h, pero con frutas muy grandes, siendo que alcanza mayores precios de comercialización por kilo de fruta. Existen otros dos genotipos menos comunes como el morado neozelandés, con producción de 46 t/ha y el morado gigante, con cultivos de 47 t/ha, presentando coloraciones rojizas oscuras en ambos, lo cual dificulta establecer su estado de maduración. (León et al., 2004)

Figura 4

Variedades por color de tomate de árbol en Ecuador



Nota. Las variedades más comunes de tomate de árbol en Ecuador a) Anaranjada b) Morada. Tomado de Tomate de árbol – Condiciones Agroecológicas [Fotografía] por el Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), 2014b

Su cultivo se lo realiza sembrando plántulas de entre 5 a 7 cm de altura, podando anualmente un aproximado de un metro para que la ramificación aumente eliminando lo que ya ha fructificado. Los frutos son lizos, con forma ovalada y de colores que varían entre el rojo a púrpura oscuro, naciendo en racimos de 3 a 12 frutas por rama (Kobayashi et al., 2023). Se cultivan a altitudes de entre 1000 a 3000 m.s.n.m. con precipitaciones óptimas de 1500 mm en temperaturas de 14 a 20 °C a pH 6-7 en suelos profundos y drenados. Las zonas de producción en el país son en las provincias de Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi, Tungurahua, Azuay y Napo en la región amazónica (Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), 2014b)

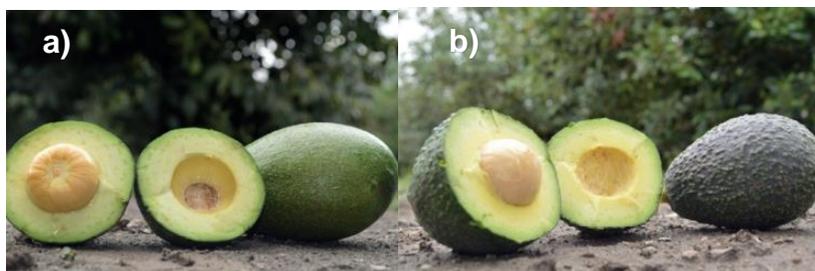
La semilla tiene tamaños de entre 2 a 4 mm de largo con forma aplanada lenticular siendo blanca si se trata de una semilla tierna o con pigmentos anaranjados, rojizos o morados internos según el tipo cuando ya está madura, encontrándose de entre 200 a 300 unidades inmersas en un mucílago gelatinoso propio de la pulpa de la fruta (León et al., 2004).

Aguacate

Proveniente de regiones de Centroamérica y México, pertenece a la familia Lauraceae (*Persea americana*), su árbol crece hasta 30 m debido al alto contenido de grasas buenas se le conoce como mantequilla de bosque. Es una fruta de colores verde a morada dependiendo el tipo el cual contiene una gran cantidad de pulpa recubriendo su semilla (Kobayashi et al., 2023). En Ecuador se comercializan principalmente el tipo “Fuerte” que tiene origen mexicano con épocas de cosecha entre noviembre y febrero, siendo este característico por su fruto periforme de color verde (Liso) producido en árboles de entre 5 a 20 m de alto; y el tipo “Hass” de origen guatemalteco con épocas de cosecha entre enero a junio, de forma ovalada y color de fruto verde oscuro a negro con textura rugosa teniendo mayor cantidad de aceite en la pulpa 32% en comparación al 24% del “Fuerte” (Sotomayor et al., 2019).

Figura 5

Aguacates comercializados mayoritariamente en Ecuador



Nota. Los dos tipos más comunes de aguacate producidos en Ecuador son a) Fuerte b) Hass.

Tomado de Manual Técnico para la producción de plantas injertadas de aguacate (*Persea americana* Mill.) por Sotomayor et al., 2019

Se lo cultiva a partir de la semilla, aunque el tiempo que tarda en fructificar es relativamente lento, siendo que además la planta hija da frutos de menor calidad que de su proveniencia. Los injertos son mucho más prácticos ya que se clona la planta originaria dando tiempo de producción de frutos de entre 10 a 15 meses (Kobayashi et al., 2023).

Naranjilla

Conocido en varios países de Latinoamérica como lulo, pertenece a la familia Solanaceae (*Solanum Quitoense*) siendo muy comercializado en Colombia, Panamá y Costa Rica (Kobayashi et al., 2023).

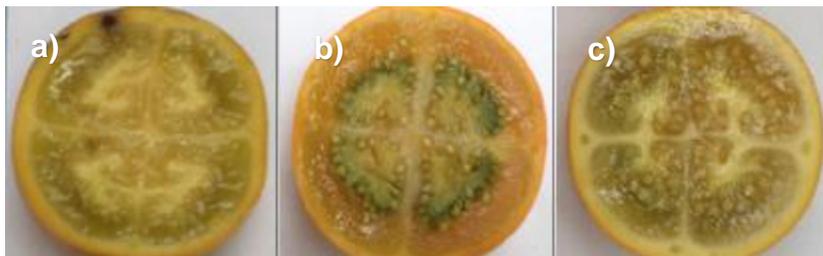
En Ecuador existen 3 variedades comunes, tales como “Agria”, Baeza “Dulce” y “Espinosa”, aunque estos ya no se comercializan porque han dado paso a la formación de nuevas especies, tales como la variante denominada INIAP-Quitoense-2009 que se formó como una nueva variedad común desde 2009 debido a un programa de floricultura entre 2005 y 2007 en Ecuador con purificación de ensayos en 2008, consiguiendo una fruta con buen tamaño, de pulpa verde y con bajos niveles de oxidación con características altas de calidad y producción en jugos siendo desde ahí conocida como naranjilla de jugo; por otro lado, existen los híbridos que combinaron las variedades iniciales mejorando sus características de resistencia a plagas aunque con la dificultad de cosecharse por injertos, como Híbrido Puyo, INIAP Palora y Mera, siendo entre estas 3 que ocupan el 95% del área de cultivo, conocidas también como naranjillas de colada (Ochoa et al., 2010; Revelo et al., 2010).

El fruto es una baya de entre 2 a 6 cm de diámetro dependiendo del tipo, aunque el color predominante es entre amarillo a naranja en la madurez de la misma, siendo esta cuando la pulpa es de color verde acidulada con gran cantidad de semilla (Kobayashi et al., 2023). Los cultivos se realizan entre los 850 a 1500 m.s.n.m., con humedades relativas de entre 78 a 92% en temperaturas de 17 a 29°C en zonas con precipitaciones de 2500mm/año en suelos con pH

próximo a 6 que se encuentren inclinados (<40%) para evitar que se inunden en altas precipitación. (Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP), 2014a)

Figura 6

Algunas variedades de naranjilla producidas en Ecuador



Nota. Las variedades principales de naranjilla (*Solanum tomentosum*) en Ecuador son a) Agría b) Baeza y c) INIAP – Quitoense – 2009. Tomado de Efecto del estado de madurez sobre la calidad de tres variedades de naranjilla por Andrade et al., 2016.

Aceites y grasas

Los aceites o grasas son mezclas de lípidos de ésteres de glicerina con ácidos grasos (mayor al 95 %), de ahí que se deriven de triglicéridos, que pueden ser de origen vegetal o animal. Pueden ir acompañados de ácidos grasos libres, esteroides libres, ésteres de esteroides, totales, hidrocarburos, vitaminas liposolubles o alcoholes triterpénicos (Gunstone, 2004). Aunque la composición es relativamente similar, si son sólidos se denominan grasas o si están en estado líquido a las mismas condiciones se los consideran aceites. (Bailey, 2020)

Tipos de aceites vegetales

Los aceites esenciales y los aceites grasos son los dos principales aceites que se extraen de los vegetales (Tabla 2) Los aceites grasos tienen en su composición mayoritariamente triacilglicéridos y según la presencia de dobles enlaces, pueden ser ácidos grasos saturados, insaturados o polinsaturados, en los cuales tanto la longitud de la cadena

como el grado de insaturación influye directamente en las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los compuestos (Guidoni et al., 2019); los aceites esenciales por el contrario son mezclas complejas que consisten en compuesto orgánicos volátiles tales como alcoholes, éteres, aldehídos, cetonas, esterres, aminas, amidas, fenoles y principalmente terpenos, siendo estos lo que le dan las notas aromáticas y frutales, siendo que a presión atmosférica y temperatura ambiente pueden ser parcialmente en estado de valor (Dhifi et al., 2016; Hüsni et al., 2007)

Tabla 2

Comparativa de aceites esenciales y grasos

Aceites esenciales	Aceites grasos
Destilado de partes de plantas.	Prensado a partir de semillas
No está involucrado con la germinación de semillas y el crecimiento temprano	Alimento necesario para que las semillas germinen y broten
Esencial para los procesos ligeros de la planta	No es esencial para los procesos de vida de la planta
Moléculas diminutas	Moléculas grandes
Moléculas construidas a partir de anillos y cadenas cortas	Moléculas construidas a partir de cadenas largas (tamaño molecular más grande)
Aromático y volátil	No aromático y no volátil
No grasiento al tacto	Grasa al tacto
No se estropee ni se vuelva rancio	Puede estropearse y volverse rancio
Antibacteriano, antiviral, antifúngico, antiparasitario, antiséptico	No antibacteriano, antiviral, antifúngico, antiparasitario, antiséptico

Nota. Tomado de The Chemistry of Essential Oils Made Simple: God's Love Manifest in Molecules por Stewart, 2005.

Si se extraen por primera vez se los conoce como aceites crudos; mientras que se consideran refinados si se eliminan total o parcialmente varios componentes menores, (Gunstone, 2004).

Métodos de extracción de aceites vegetales

Prensado en Frío

El método de extracción de aceite por prensado en frío se basa en la obtención de la semilla mediante la compresión mecánica de la semilla con un tornillo (método continuo) en el cual el aceite obtenido conserva mejor los componentes antioxidantes como quercetina y mericetina pero con bajos rendimientos para la mayoría de semilla. Es un método a escala industrial que se caracteriza por conservar un equilibrio entre ácidos grasos, antioxidantes del aceite y características fisicoquímicas aceptables, ya que no supera los 50 °C en su extracción (Hurtado, 2013; Lafont et al., 2011)

Otros métodos de extracción de aceites

Dependiendo del método de extracción habrá un rendimiento variado de aceite obtenido así como los contenidos de ácidos grasos, fibras dietéticas totales y contenido de antioxidantes por lo que las características fisicoquímicas de los aceites obtenidos varían dependiendo del método utilizado (Gutiérrez et al., 2017). Una comparativa de los métodos se referencia en la Tabla 3.

Tabla 3

Ventajas y desventajas de los métodos de extracción de aceites

Métodos	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Extracción con disolventes	<ul style="list-style-type: none"> Se pueden realizar varias extracciones en paralelo. Se requiere poco entrenamiento Puede extraer más masa de muestra que otros métodos 	<ul style="list-style-type: none"> Gran cantidad de residuos extractantes y difícil de automatizar Calentamiento por gradiente de temperatura. Disolvente orgánico líquido peligroso e inflamable con posibles emisiones tóxicas durante la extracción con alta pureza Se necesita un paso de limpieza. 	<ul style="list-style-type: none"> Análisis Remedio ambiental, antioxidante Compuestos fenólicos Antioxidante

Métodos	Ventajas	Desventajas	Aplicaciones
Extracción asistida por microondas	<ul style="list-style-type: none"> Inversión moderada La pérdida de compuestos volátiles es evitable. Se evita la contaminación transmitida por el aire. No suministro de humos peligrosos 	<ul style="list-style-type: none"> La energía puede resultar en la oxidación de lípidos. Sin alta temperatura de solución Un solo paso excluye la adición de disolvente. El recipiente debe enfriarse para anular la pérdida de componentes volátiles. 	<ul style="list-style-type: none"> Carotenoides Gosipol Compuestos activos biológicos Compuestos antioxidantes Extracción de fenol
Extracción asistida por Ultrasonido	<ul style="list-style-type: none"> Consumo de una pequeña cantidad de energía fósil Bajo costo de inversión 	<ul style="list-style-type: none"> Efecto nocivo de la energía del ultrasonido sobre los componentes activos Gran volumen de disolvente Paso de filtración requerido. Es posible que se requieran extracciones repetidas. 	<ul style="list-style-type: none"> Desespumante Extrusión Fermentación Transferencia de calor Inactivación microbiana
Extracción de líquidos a presión	<ul style="list-style-type: none"> Fácil de usar Extracción segura y rápida Funciona bajo alta temperatura y presión para aumentar la eficiencia 	<ul style="list-style-type: none"> Alto costo de inversión Solo para uso analítico 	<ul style="list-style-type: none"> Extracción de contaminantes orgánicos Extracción de cocaína Productos naturales esteroides
Extracción de fluidos supercríticos	<ul style="list-style-type: none"> Extracción rápida No se requiere filtración. Sistema automatizado Sin residuos peligrosos Capacidades de fraccionamiento 	<ul style="list-style-type: none"> Muchos parámetros para optimizar Mayor complejidad técnica Interés teórico/práctico inadecuado Riesgo de pérdidas de analitos volátiles Riesgo de obstrucción del sistema 	<ul style="list-style-type: none"> Enfoque analítico Desintoxicación de residuos Aromas Colorantes

Nota. La elección del método de extracción se relaciona con la disponibilidad de equipos y aplicaciones. Tomado de A comparative study of various oil extraction techniques from plants por Danlami et al., 2014.

Aceite de semilla

Las semillas vegetales al ser más secas pueden almacenarse y transportarse con niveles de humedad de entre 7 al 13% antes de la extracción. Con una humedad del 10% las semillas pueden almacenarse hasta 4 años con seguridad (Gunstone, 2004)

Caracterización fisicoquímica de aceite de semilla

La caracterización fisicoquímica de aceites se lo hace mediante normas que permiten estandarizar procesos haciéndolos reproducibles. Desde 1995 el Ecuador es miembro pleno de

la Organización Internacional de Normalización (ISO), permitiendo al INEN adaptar las normas ISO y ejecutarlas en el país. (Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN), 2021). Las normas más relevantes para caracterizar aceites y grasas animales o vegetales en Ecuador se presentan en la Tabla 4

Tabla 4

Principales normas de caracterización de aceites y grasas

Ensayo	Principio	Norma
Densidad relativa	Relación entre la masa de un volumen dado de sustancia a 25 °C y la masa de un volumen idéntico de agua a 25 °C (NTE INEN, 2012).	INEN 35
Humedad y material volátil	Calentamiento de una muestra a 103 °C ± 2 °C hasta la eliminación completa de la humedad y de las sustancias volátiles, determinando la pérdida de masa (ISO, 2016)	ISO 662
Índice de refracción	Utilizando un refractómetro se mide el índice de refracción de una muestra líquida a una temperatura determinada (ISO, 2017a).	ISO 6320
Índice de Yodo	Masa de halógeno, expresada en yodo, absorbida por la porción de prueba según el procedimiento especificado, dividida por la masa de la porción de prueba (ISO, 2018)	ISO 3961
Índice de acidez y acidez	El índice de acidez refiere a los mg de hidróxido potásico necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en 1 g de grasa; la acidez es el de ácidos grasos libres en la muestra (ISO, 2020a)	ISO 660
Índice de Peróxidos	Es una medida de la cantidad de oxígeno ligado químicamente a un aceite o grasa como peróxidos que oxida el yoduro de potasio, siendo un parámetro dinámico que depende de la historia de la muestra (ISO, 2017b)	ISO 3960
Índice de saponificación	Es una medida tanto de ácidos libres como de los esterificados que se encuentran en grasas y ácidos grasos. Se puede calcular también a partir de los datos de ácidos grasos obtenidos por análisis de cromatografía de gases (ISO, 2020b).	ISO 3657
Materia insaponificable	Son todas las sustancias presentes en la muestra que, tras la saponificación por hidróxido potásico y extracción con un disolvente determinado, no sean volátiles en las condiciones específicas.	ISO 3596
Rancidez	Deterioro que ocurre en grasas y aceites por efecto de transformaciones químicas de carácter oxidativo	INEN 45

Nota. Ensayos de caracterización fisicoquímica de aceites y grasas según la normativa ecuatoriana INEN ISO.

Insaturación

Los aceites y las grasas contienen ácidos saturados e insaturados y sus propiedades dependen de la proporción de estos, siendo que mientras más insaturaciones tengan son más propensos a reacciones.

La insaturación media se mide como el valor de yodo basado en la reacción con monoclóruo de yodo (reactivo de Wijs) u otro halógeno mixto en condiciones controladas. Actualmente, el grado de insaturación se calcula a partir de la composición de ácidos grasos determinada por cromatografía de gases, en la cual se utilizan los valores teóricos de yodo de los componentes individuales, aunque puede tener ciertos errores de concordancia debido a que no se considera el material insaponificable que puede presentar compuestos olefínicos y, además, que la traza GC podría tener picos menores que se ignoran (Gunstone, 2004).

Material saponificable e insaponificable

El índice de saponificación o cantidad de álcali necesaria para hidrolizar una grasa se mide por valoración con hidróxido de sodio en solución estandarizada, lo cual es un indicador de la longitud media de la cadena de ácido que también puede estar afectado por material insaponificable presente en el aceite al hidrolizar una grasa o aceite natural, se obtienen ácidos grasos (solubles en álcali acuoso), glicerol (soluble en agua) y otros materiales tales como esteroides, tocoferoles, hidrocarburos, alcoholes de cadena larga, etc. (insolubles en álcali acuoso) pueden extraerse con un disolvente orgánico específico y se los clasifica como materia insaponificable, el cual comúnmente es menor al 2% del aceite total (Gunstone, 2004).

Estado de oxidación

Los aceites y grasas reaccionan con oxígeno por lo cual es importante la determinación de la oxidación actual de la muestra y cuánto tiempo ésta durará antes que se considere inaceptable por la oxidación que puede presentar (predictiva). Para evaluar el estado oxidativo de la muestra, el método más común es medir hidroperóxidos, por reacción de moléculas con yoduro de potación acidificado, que libera yodo volumétricamente con tiosulfato. El valor se expresa en mmol de oxígeno por 2 kg de grasa por lo cual se considera que, en un aceite con un índice de peróxido de 2, se han oxidado aproximadamente el 0,1% de las moléculas

olefínicas. Mientras más refinado el índice de peróxidos tenderá a ser inferior a 1 debido a que en el proceso se destruyen hidroperóxidos mediante transformación a aldehídos, aunque no regeneran el aceite a su forma original; considerándose un aceite rancio si el índice de peróxidos es próximo a 10 (Gunstone, 2004).

Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES)

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) son un grupo de compuestos orgánicos que pueden sintetizarse mediante el proceso de esterificación de ácidos grasos con metanol. Los compuestos simples de FAME biorefinados son de baja solubilidad acuosa, volátiles y biodegradables (Thomas et al., 2017)

El análisis de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) permite caracterizar grasas y aceites para determinar el contenido total de grasa en los alimentos, los cuales pueden extraerse de una matriz con la ayuda de un solvente no polar para mediante saponificación producir sales de ácidos grasos libres que pueden derivar en ésteres metílicos (Transesterificación) para sus análisis en cromatografía de gases (GS) debido a la volatilidad y estabilidad térmica de los FAMES (Restek, 2018).

Análisis químico para caracterización

La aplicación de técnicas de análisis químico permite obtener datos tanto cualitativos como cuantitativos de los analitos mediante el uso de instrumentación, permitiendo su caracterización en base a su composición, estructura molecular y propiedades fisicoquímicas. (Harris, 2012).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

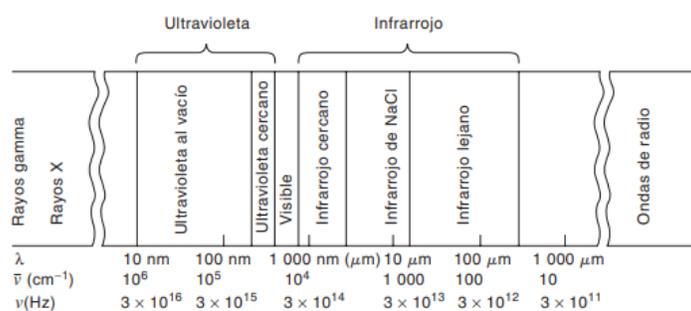
Un espectrómetro es un instrumento que descompone la radiación policromática en distintas longitudes de onda. La luz policromática que contiene todo el espectro atraviesa un

objeto y el objeto absorberá ciertas longitudes de onda y transmitirá las que no. Esto se logra al elevar la energía interna de la molécula el cual será proporcional a la radiación absorbida (Christian, 2009).

La espectroscopia IR es una técnica analítica de absorción posible, debido a que los modos de vibración molecular absorben frecuencias específicas del espectro electromagnético con intensidades variables. (Faruk & Mohini, 2015). La longitud de onda de la región infrarroja va de 0.78 a 300 μm , (Figura 7). aunque los análisis se dan entre 2.5 a 15 μm que es donde se presenta el infrarrojo medio con números de onda de 4000 a 667 cm^{-1} (Christian, 2009).

Figura 7

Espectro electromagnético



Nota. Principales rangos de bandas y longitud de onda en el espectro electromagnético.

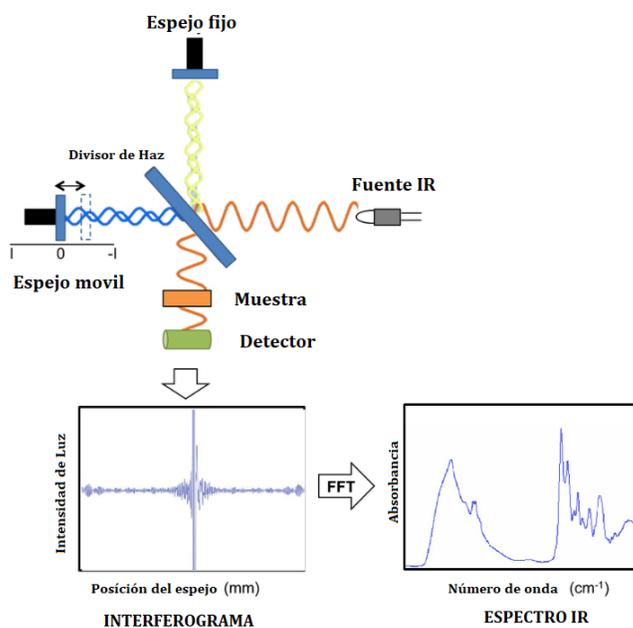
Tomado de Química Analítica de Christian, 2009.

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) el instrumento principal es el interferómetro, el cual reemplaza al monocromador en los instrumentos típicos dispersivos. En el interferómetro el haz de luz se desdobra y la trayectoria va hacia un espejo fijo y otro móvil que recorren en diferentes distancias, pero se vuelven a combinar para producir un patrón de interferencia con todas las longitudes de onda que además varía con el tiempo al moverse continuamente el espejo a una velocidad lineal, antes de atravesar la muestra. El resultado es un interferograma, el cual es un espectro en el dominio del tiempo y mediante el

análisis de transformada de Fourier, se descompone la curva en una suma de términos de senos y cosenos permitiendo obtener las intensidades de las longitudes de onda que lo conforman para reconstruirse en un espectro en dominio de la frecuencia (Figura 8). Todo esto siendo posible con la llegada de los microprocesadores que permiten realizar este proceso en tiempos relativamente cortos (Christian, 2009; Harris, 2012).

Figura 8

Diagrama de un espectrómetro IR con transformada de Fourier



Nota. Se representa el funcionamiento de un espectrómetro IR en donde el detecto genera un interferograma que por FFT se convierte en un espectro IR. Tomado de Introduction to vibrational spectroscopies por Campanella et al., 2021.

Las ventajas sobre los instrumentos espectrómetros dispersivos es que incluyen mayor velocidad mejorando la sensibilidad, con una mejor potencia de concentración de luz, calibración más exacta de longitud de onda y además de eliminar cualquier contribución de luz errante y emisión infrarroja (Skoog et al., 2015). Otra ventaja es que en pocos segundos se

puede registrar y almacenar todo el interferograma por lo cual se puede mejorar la relación señal/ruido tomando grandes cantidades de estos y promediándolos (Harris, 2012).

En la caracterización con FTIR la presencia tanto de CO_2 como de humedad pueden provocar absorción de radiación electromagnética por lo cual algunos instrumentos purgan el espectrómetro con gas inerte o secan aire libre de, CO_2 aunque suele ser necesario obtener un espectro de fondo y restarlo del espectro proveniente de la muestra para eliminar rastros (Skoog et al., 2015; Trache et al., 2020).

La absorción de la luz IR (registrada en función del número de onda) causada por la excitación desde el nivel de energía vibracional basal a uno superior proporciona información valiosa sobre la estructura, las interacciones, los ensamblajes moleculares, así como la identificación de propiedades físicas y químicas de la muestra (Siesler et al., 2002; Taib et al., 2022; Tasumi & Sakamoto, 2015).

La penetración de haz IR que se da en la muestra es muy pequeño por lo que es un método potente para determinar grupos funcionales presentes solo en la superficie de la muestra (Faruk & Mohini, 2015).

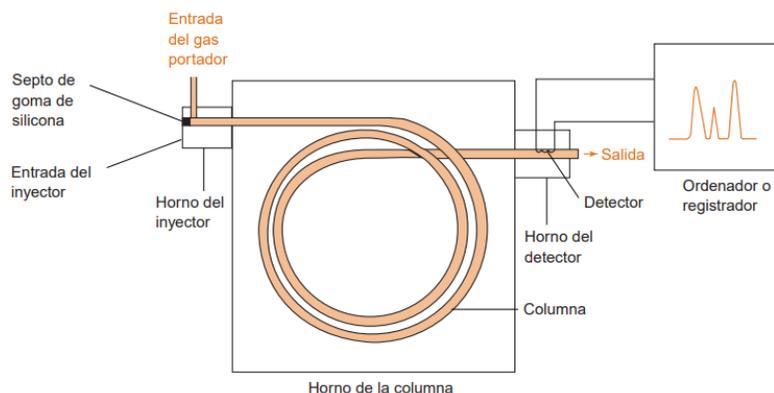
Cromatografía de Gases

La cromatografía es un método físico de separación de componentes al distribuirse sobre dos fases, una estacionaria y otra que se mueve en dirección definida con la cual se permite analizar mezclas complejas (Christian, 2009).

En una cromatografía de gases un analito que puede ser gas o líquido altamente volátil pasa por medio de una columna arrastrado por un gas portador que comúnmente es N_2 , H_2 o He conocido como fase móvil (Figura 9) el cual se elige dependiendo de la eficacia, el detector o rapidez de separación deseadas (Harris, 2012)

Figura 9

Esquema de un cromatógrafo de gases



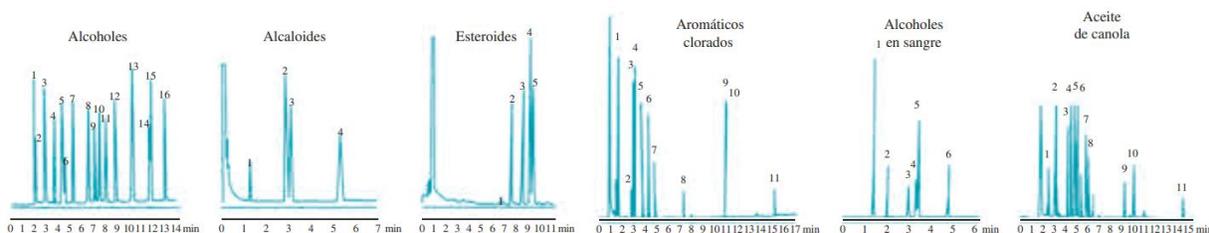
Nota. La muestra de analito se inyecta a través del septo en un inyector caliente que se evapora instantáneamente y es ahí donde el vapor es arrastrado por la columna hasta el detector, el cual enviara la respuesta a un ordenador. Tomado de Análisis químico Cuantitativo por Harris, 2012.

La cromatografía de gases puede separar todos los gases, compuestos volátiles y estables a temperaturas de 50 a 300°C, gran parte de moléculas orgánicas, líquidas, sólidas o no ionizadas con hasta 25 carbonos, y algunos compuestos organometálicos, preparando derivados volátiles de iones metálicos, proceso que se extiende a compuestos que no sean volátiles (

Figura 10). En el caso de macromoléculas o sales se puede optar por HPLC (Christian, 2009).

Figura 10

Cromatogramas de diferentes mezclas



Nota. Ejemplos de cromatogramas separando distintos componentes en mezclas a diferentes columnas. Tomado de Fundamentos de Química Analítica por Skoog et al., 2015.

A factibilidad de un análisis por cromatografía recae en la simplicidad, el bajo costo relativo y en la amplia aplicabilidad, pero además de ello, el éxito del método se basa en la capacidad de proporcionar información cuantitativa de las especies que se separa al comparar la altura o área de un pico del analito con estándares. El área resulta incluso más fácil de analizar que la altura de pico (Skoog et al., 2015)

Perfil de ácidos grasos

Los ácidos grasos son la “huella digital” de los aceites y pueden aparecer en un cromatograma en función tanto de las condiciones cromatográficas y de la columna empleada, los cuales pueden ser identificados por estándares internos como externos comerciales. Estos perfiles se expresan como porcentajes de ácidos grasos individuales respecto a total de extraídos calculados por el porcentaje del área de los picos, respecto a la suma del área de todos los picos del cromatograma las cuales están normalizada por los factores de respuesta de ácidos grasos por el detector. El porcentaje de composición también se calcula por el estándar respecto al total de ácidos grasos de la muestra. Estos perfiles permiten identificar la cantidad de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados (Mañas et al., 2017).

Nanocompuestos

Los compuestos de matriz polimérica se presentan aptos para una amplia variedad de aplicaciones por sus propiedades como bajo peso, costo, anticorrosivos, de fácil procesamiento. Los rellenos son integraciones que se añaden a las matrices poliméricas para mejorar sus propiedades fisicoquímicas, así como sus características mecánicas, y van desde fibras, materia orgánica, partículas inorgánicas hasta láminas de silicatos. Las nanopartículas inorgánicas, por la gran cantidad de átomos que lo conforman pueden interactuar fácilmente con la matriz en la cual están dispersas ya que aumentan la relación superficie/volumen incrementando el área de contacto entre el refuerzo y la matriz debido a las dimensiones menores a 100 nm. Los materiales nanocompuestos dependen de la compatibilidad entre la fase orgánica e inorgánica, así como el método de mezclado y dispersión en su preparación. Los métodos de incorporación son ex situ si las nanopartículas orgánicas se incorporan en una matriz ya formada; mientras que in situ se refiere a que mientras el compuesto se va formando, se integran las nanopartículas al mismo mediante fundido o dispersión en solución (M. García, 2012).

Nanopartículas de magnetita

Las partículas magnéticas de tamaño nanométrico como los óxidos de hierro por sí solas tienen aplicaciones prometedoras en catálisis, dispositivos electrónicos, almacenamiento de información, sensores, biomedicina, dispositivos de almacenamiento magnético y remediación ambiental.

Síntesis por coprecipitación

Es el método más simple y eficiente para obtener partículas magnéticas ya que en el caso de la magnetita se prepara por una mezcla estequiométrica 2:1 de sales férrica y ferrosa

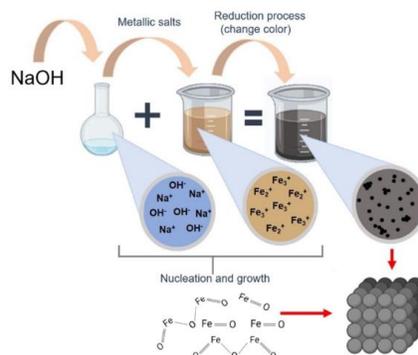
en medio acuoso en donde se pueden formar Fe_3O_4 , $\gamma - Fe_2O_3$ u otras ferritas según la reacción en la reacción $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$.

El tamaño, forma y composición de las nanopartículas magnéticas depende del tipo de sales, la relación, temperatura de reacción, valores de pH, tipo de base, su flujo y mezclado. La adición de surfactantes como ácido láurico, cítrico, u oleico ayudan a estabilizar la formación de partículas de tamaño y forma homogénea, así como evitar la oxidación de la magnetita con el aire. Un aumento en la relación de iones $2Fe^{3+} / Fe^{2+}$ puede derivar en formación de partículas más grandes la capacidad magnética se mantiene entre 46,7 a 55,4 emu/g tanto para sales de hierro en sulfato y cloruros. Las temperaturas inferiores a $60^\circ C$ pueden producir oxihidróxido hidratado que se convierte en Fe_2O_3 mientras que el pH adecuado se logra con base en exceso ya que de ser insuficiente puede presentar un color pardusco. Por lo tanto, la reacción se lleva a cabo en condiciones alcalinas con pH de entre 8 a 12 a temperaturas que pueden oscilar entre los 70 a $85^\circ C$. Si bien usar NH_3OH (25 al 30% en peso) en lugar de NaOH (5 a 9 Molar) como base mejora la cristalinidad, mayor magnetización de saturación y partículas con menor tamaño, las cantidades requeridas pueden ser excesivas por lo que el NaOH es una opción más económica y de gran rendimiento. Aumentar la velocidad de mezcla puede disminuir el tamaño de las partículas formadas y la forma en cómo se agrega la base, preferiblemente con goteo. La reacción de neutralización de maghemita es instantánea, dando un producto estable que conforme transcurre el tiempo alcanza cantidades de magnetita de hasta el 98.2% a los 90 minutos de reacción debido a que la transferencia de fase se basa en una oxidación lenta de maghemita a pH altamente básicos de la solución (Bajpai et al., 2020; Petcharoen & Sirivat, 2012; Rashid et al., 2020; Trujillo, 2013). El resumen del procesos se presenta en la

Figura 11.

Figura 11

Síntesis de NPs de magnetita por el proceso de coprecipitación



Nota. Proceso general de reacción de NaOH con sales metálicas de hierro para producir magnetita visible por el cambio de color de la solución. Tomado de Nanomagnetic approach applied to microalgae biomass harvesting: advances, gaps, and perspectives por de Lima et al., 2021.

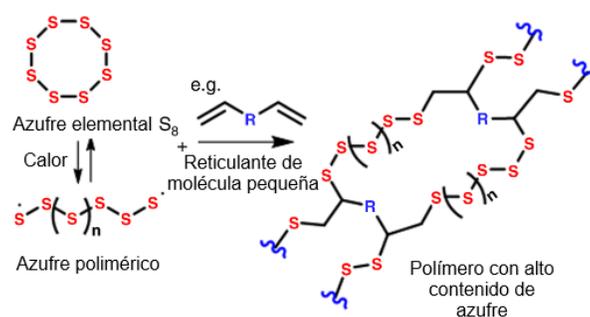
Polisulfuro

Los procesos de hidrodesulfuración tanto del gas natural como del petróleo para eliminar azufre han convertido a este en un subproducto de desecho considerable debido a que la acumulación de este en las refinerías supera la demanda. Si bien se usa en áreas específicas, aunque con demandas limitadas como producción de ácido sulfúrico, fertilizante y vulcanización convencional, convierten a este elemento en materia prima económica para exploración de potenciales usos poliméricos (Parker et al., 2018).

EL azufre elemental existe como una molécula cíclica que cuando se calienta por encima de los $159 - 170^\circ\text{C}$ sufre una polimerización con apertura de anillo la cual no es estable y se despolimeriza al instante debido a la reversibilidad de los enlaces S-S. Esta despolimerización se la evita con el proceso de vulcanización inversa en la cual se estabiliza el material polimérico entrecruzando el azufre con pequeñas moléculas orgánicas (Figura 12) (Parker et al., 2018).

Figura 12

Esquema de reacción de vulcanización inversa del azufre.



Nota. Representación general del proceso de vulcanización inversa con azufre, donde R indica el núcleo de un reticulante de molécula pequeña insaturada. Tomado de Catalytic inverse vulcanization por Wu et al., 2019.

Los reticulantes o monómeros pueden clasificarse como monómeros de base petrolífera, renovables, híbridos sintéticos y aceites vegetales conocidos como monómeros alternativos, los cuales dotan de características según su composición al polisulfuro. El uso de aceites vegetales tiene una limitación causada por su copolimerización incompleta con azufre de entre el 40 a 50% de azufre, por lo que es recomendable usar aceites que tengan gran cantidad de insaturaciones por parte de los ácidos grasos para mejores resultados de reacción (Abbasi et al., 2021; Mann et al., 2019; Parker et al., 2018; Worthington et al., 2017).

Aplicaciones de los polisulfuros

El bajo costo de estos materiales también les confiere un excelente potencial para aplicaciones de construcción a granel derivado de sus elevadas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, además de permitir su reciclado y reparación. Considerando el tipo de reticulante estos pueden tener aplicaciones tales como baterías de LiS, dispositivos ópticos, remediación de metales pesados con gran capacidad de absorción de mercurio, purificación de aguas, materiales antimicrobiano o estabilización de nanopartículas metálicas y debido a la inserción

de los aceites como agentes reticulantes hay una amplia gama de aplicaciones relacionadas a los fertilizantes y polímeros capaces de sorber hidrocarburos disueltos en el agua, por las propiedades oleofilicas e hidrofóbicas del polímero formado.(Chung et al., 2011; Crockett et al., 2016; Mann et al., 2019; Worthington et al., 2018; Wu et al., 2019)

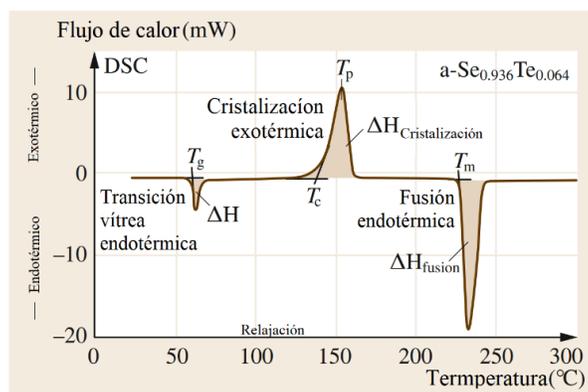
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los métodos termoanalíticos permiten estudiar fenómenos físicos y químicos tales como adsorción/desorción, oxidación y descomposición termina de muestras acompañados de efectos exotérmicos y endotérmicos (Ioelovich, 2017).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mide las temperaturas y el flujo de calor asociados a las transiciones en los materiales (Figura 13). En un análisis DSC la temperatura del soporte de la muestra aumenta linealmente en función de tiempo por lo que la diferencia de calor necesario para aumentar la temperatura asociada con las transiciones se mide en función tanto del tiempo como de la temperatura (Ioelovich, 2017; Pa'e et al., 2018).

Figura 13

Señal típica de DSC

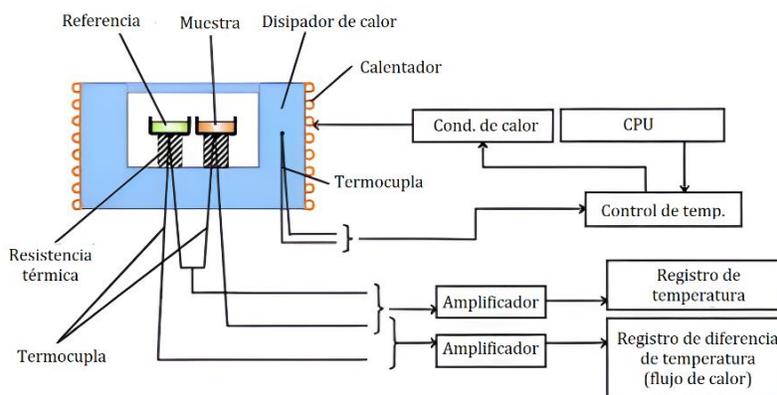


Nota. Señal de DSC típica para una muestra de vidrio calcogenuro $\text{Se}_{0.936}\text{Te}_{0.064}$ (bien relajado o envejecido). Tomado de Thermal Properties and Thermal Analysis: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications por Kasap et al., 2017.

La temperatura se calibra con respecto a uno o varios estándares, permitiendo obtener valores precisos, exactos y reproducibles. En el analizador DSC, el calor del calentador se suministra tanto a la muestra como a la referencia que se encuentran en soportes, a través del disipador de calor y la resistencia térmica. (Figura 14). El flujo de calor es proporcional a la diferencia de calor del disipador y los soportes. Si se presentan fenómenos térmicos como transiciones o reacción, esto se compensará con el disipador de calor para que la temperatura de muestra y referencia se mantenga constante. El principio se basa en el flujo de calor que cuando la muestra presenta transformación física o de fase deberá fluir más o menos calor hacia la misma que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura, dependiendo si el proceso es endotérmico o exotérmico. La diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia permite que los analizadores DSC puedan medir la cantidad de calor absorbido o liberado durante dichas transiciones (Pa'e et al., 2018; Taib et al., 2022).

Figura 14

Esquema de un analizador de calorimetría diferencia de barrido DSC



Nota. En el esquema del analizador DSC son capturados por un amplificador que registra los cambios de temperatura entre la referencia y la muestra. Tomado de Applications of Nanotechnology in Drug Discovery and Delivery por Rasmi & Mansoureh, 2022.

Además de obtener datos de porcentaje pureza, los cuales son pueden disminuir si hay impurezas en la muestra y capacidad calorífica del polímero, existen un amplio rango de aplicación en base la propiedad térmica obtenida, como se muestra en la Tabla 5 (James et al., 2019).

Tabla 5

Aplicaciones prácticas de análisis DSC

Propiedad térmica obtenida de DSC	Aplicación practica
Temperatura de fusión	Identificación de polímero Grado de degradación Temperatura de procesamiento Identificación de la mezcla
Temperatura de transición vítrea	Miscibilidad de la mezcla Grado de reticulación/curado Grado de degradación Efecto de los disolventes
Cristalinidad	Indicador de velocidad de enfriamiento Densidad Propiedades ópticas/agrietamiento
Grado de cristalización	Tiempo de ciclo durante el moldeo Grado de alabeo/distorsión Presencia de reafilado

Nota. El análisis DSC permite determinar características propias de un polímero o, así como de condiciones de síntesis. Tomado de Polymers and Multicomponent Polymeric Systems: Thermal, Thermo-Mechanical and Dielectric Analysis por James et al., 2019.

Espectroscopia ultravioleta - visible (UV-VIS) DRS

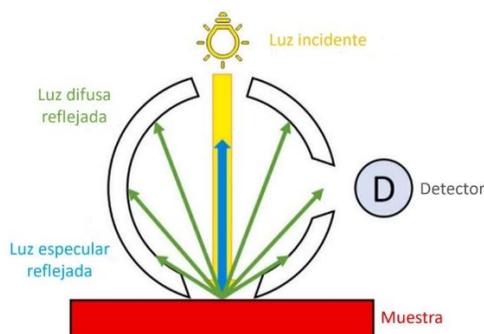
Su principio se basa en la capacidad que tiene ciertos tipos de especies químicas moleculares para absorber radiación ultravioleta y visible mismos que pueden usarse tanto para

análisis cualitativos como cuantitativos, además de monitorear valoraciones, analizar la composición de iones complejos además de seguir cinética de reacciones (Skoog et al., 2015).

Es una técnica espectrofotométrica básica de análisis de partículas no destructivo, rápido y económico. Es ampliamente usada en para analizar polvos y superficies que requieren preparar un tamaño de muestra pequeño. Se basa en la dispersión superficial de una fracción de la radiación UV-Vis incidente. Un haz de luz UV-Vis colimado es dirigido a muestra a y un cierto ángulo, y da como resultado un conjunto de procesos ópticos que implica la reflexión de la radiación por la superficie de la muestra. La reflectancia difusa combina varios fenómenos ópticos, como las reflexiones múltiples, la dispersión y la refracción que dispersan la radiación en todos los ángulos de la semiesfera de donde se originó, este a su vez depende de las propiedades fisicoquímicas y del color del material de estudio. El equipo que se utiliza es un espectrofotómetro UV-Vis ordinario equipado con una esfera integradora, esta esfera capta toda la radiación refleja del material de análisis (Morozzi et al., 2021).

Figura 15

Principio de funcionamiento de UV VIS DRS



Nota. Esquema de la esfera integradora en donde la luz UV-Vis incidente perpendicularmente sobre la muestra. Tomado de Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters por Morozzi et al., 2021.

Capítulo III

Metodología

Introducción

Para una mejor comprensión el proceso se subdivide en 3 etapas:

- *Obtención del aceite de semilla por prensado al frío y análisis de FAMES:* Comprende la recolección de las semillas de las frutas, extracción de aceite de semilla por prensado en frío, preparación de FAMES y análisis en el equipo de GC-MS
- *Caracterización fisicoquímica de aceite de semilla.* Se determinan las propiedades de índice de yodo, acidez, peróxidos, saponificación, refracción densidad relativa y humedad a con normas INEN-ISO.
- *Aplicación.* Se selecciona el aceite de semilla que presente mejores características fisicoquímicas, composición, y mejor rendimiento tanto en recolección de la semilla como en la obtención de aceite por prensado en frío para darte una aplicación de biorrefinería.

Equipos, materiales y reactivos

Tabla 6

Equipos, materiales y reactivos de extracción de aceite y obtención de FAMES

	Reactivos	Materiales	Aparatos
Extracción de aceite de semilla	<ul style="list-style-type: none"> • Prensa mecánica 	<ul style="list-style-type: none"> • Frascos ámbar • Frascos de plástico de 100ml 	<ul style="list-style-type: none"> • Prensa mecánica
Obtención de Éteres metílicos de ácidos grasos	<ul style="list-style-type: none"> • Hidróxido de potasio en metanol (2M) • n-Hexano 	<ul style="list-style-type: none"> • Viales 	<ul style="list-style-type: none"> • Cromatógrafo de gases

Nota. La etapa 1 se subdivide en 2 subetapas: Proceso de extracción de aceite de semilla y obtención de FAMES para análisis de ácidos grasos por Cromatografía de Gases

Tabla 7

Equipos, materiales y reactivos de ensayos de caracterización de aceites

	Reactivos	Materiales	Aparatos
Densidad relativa	<ul style="list-style-type: none"> • Agua destilada 	<ul style="list-style-type: none"> • Termómetro (120°C) • Picnómetro (10ml) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baño maría • Balanza analítica (0,0001g) • Estufa
Índice de Yodo	<ul style="list-style-type: none"> • Ioduro de potasio (100g/L) • Solución de almidón (5g almidón/1,03L agua) • Tiosulfato de sodio (0,1M) • Solvente (100 ml ciclohexano/ácido acético glacial 1:1) • Reactivo de Wijs 	<ul style="list-style-type: none"> • Matraz Erlenmeyer (500ml) • Balón de aforo (1000ml) • Pipeta (25ml) • Cuchara de vidrio 	<ul style="list-style-type: none"> • Balanza analítica (0,0001g)
Contenido de humedad y material volátil	<ul style="list-style-type: none"> • Sin uso de reactivos 	<ul style="list-style-type: none"> • Recipiente de vidrio (50x30mm) 	<ul style="list-style-type: none"> • Plancha de calentamiento • Balanza analítica (0,0001g) • Desecador
Índice de retracción	<ul style="list-style-type: none"> • Etanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Sin uso de materiales 	<ul style="list-style-type: none"> • Baño maría • Refractómetro
Materia insaponificable con éter dietílico	<ul style="list-style-type: none"> • Éter dietílico • Acetona • Hidróxido de potasio (0,5 y 1 M) • Fenolftaleína (10g/L etanol 95%) 	<ul style="list-style-type: none"> • Matraz de fondo redondo y cuello esmerilado (250ml) • Condensador de reflujo • Embudo de decantación (500ml) 	<ul style="list-style-type: none"> • Baño maría • Estufa
Índice de acidez	<ul style="list-style-type: none"> • Etanol/Éter dietílico (100ml 1:1) • Hidróxido de sodio 0.1 M • Hidróxido de potasio 0.5M • Fenolftaleína (1g/100ml etanol 96%) • Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Bureta (10, 25ml) • Balón de aforo 1000ml 	<ul style="list-style-type: none"> • Balanza analítica (0,0001g)

	Reactivos	Materiales	Aparatos
Índice de peróxido	<ul style="list-style-type: none"> • Agua desmineralizada (20°C) • Ácido acético glacial/Isooctano (100ml 3:2) • Yoduro de potasio (175g/100ml) • Estándar de tiosulfato de sodio (0.1M y 0,01M) • Almidón (1g/100ml) • Estándar de Yodato de potasio • Ácido clorhídrico (4 M) 	<ul style="list-style-type: none"> • Matraz Erlenmeyer (250ml) • Bureta (10 -25ml) • Pipeta (0.5, 1, 10, 100ml) • Probeta (50-100ml) • Balón de aforo (250, 500, 1000ml) • Agitador magnético 	<ul style="list-style-type: none"> • Plancha de calentamiento • Balanza analítica (0,0001g)
Rancidez	<ul style="list-style-type: none"> • Ácido clorhídrico • Floroglucinol 0,1% en eterdietílico 	<ul style="list-style-type: none"> • Tubo de ensayo • 	<ul style="list-style-type: none"> • -Sin uso de aparatos

Nota. La etapa dos se divide en todos los ensayos de caracterización fisicoquímicos, exceptuando el de índice de saponificación por su realización con los resultados de FAMEs, por normas NTE INEN – ISO

Materia prima

Las semillas de las frutas de taxo, tomate de árbol, achotillo, aguacate y naranjilla son las seleccionadas para el presente estudio de caracterización fisicoquímica del aceite obtenido por proceso de prensado en frío y posterior obtención de FAMEs, las cuales son cultivadas en Ecuador, tienen una alta demanda, pero escasos estudios acerca de las propiedades y aplicaciones que pueden existir en combinaciones poliméricas.

Protocolo de conservación y preservación de semillas de frutas

Se recolectan 5 kg de semilla aproximadamente para obtener suficiente materia prima para la caracterización fisicoquímica, además de muestras aleatorias provenientes de diversas plantas para evitar resultados propios de una determinada planta. Se requiere que las semillas tengan la mayor cantidad de restos de pulpa retirada y que esta se encuentra seca, evitando

que acumule agua y perjudique la conservación de la semilla. En el caso del transporte las condiciones son a temperatura ambiente con no más de un 10% de humedad.

Extracción de aceite de semilla por método de prensado al frío

El proceso de prensado en frío se lo realizo con un tornillo infinito con los mismos parámetros de rpm y tiempo de extracción para todas las muestras de semillas de fruta.

Obtención de éteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) por transesterificación

Se añade con una micropipeta, 2 ml de n-Hexano en un vial junto con 125 μ L de muestra de aceite y se agita levemente durante 15 segundos. A continuación, se agrega 250 μ L de solución metanólica de hidróxido de potasio. Se tapa y se agita con fuerza durante 15 segundos. Y se deja reposar durante 15 minutos después de lo cual se observa un enturbiamiento provocado por la separación del glicerol volviéndose la mezcla transparente (Álvarez & Rodríguez, 2018; Cert et al., 2000).

Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los ésteres metílicos de ácidos grasos

Se prepara las muestras tomando 100 μ L de los sobrenadantes obtenidos en la preparación de FAMES por transesterificación y se agregan en un vial de lavado junto con 1 ml de n-Hexano.

Se calibra el Cromatógrafo de gases de Perkin Elmer, modelo 680, con el estándar “37 Component FAME Mix concentrado en diclorometano” de Supelco, con la finalidad de que se pueda identificar los picos de esteres metílicos de ácidos grasos más comunes y predominantes en los aceites de semilla extraídos. Las muestras se colocaron simultáneamente en el equipo para realizar el análisis continuo.

El método que se utilizó para determinar la composición de esteres metílicos fue por normalización de las áreas, relacionando el área del componente identificado por el equipo con el área total obtenida por el cromatograma (Álvarez & Rodríguez, 2018).

Tabla 8

Parámetros ingresados en el Cromatógrafo de gases

Parámetro	Condiciones
Gas portador	Nitrógeno (1.5ml/min)
Temperatura horno	120°C – 300°C a 10°C/min
Temperatura de inyector y detector	250°C
Relación de división	100:1
Volumen de muestra	100µl de FAMEs preparados disueltos en 1000 µl de n-Hexano
Método de integración	Se integraron picos entre 1 y 27 minutos
Columna	Capilar Zebron TM ZB 5MS (30m x 0.25mm) con 0.25µm de espesor de película.

Nota. Los parámetros se establecen en base a análisis previos realizados en el mismo equipo para determinar composiciones de FAMEs.

Caracterización fisicoquímica del aceite de semilla de cada fruta

Determinación de densidad relativa (NTE INEN 0035:2012)

Se calienta la muestra hasta los 50°C ± 2°C y se filtra a esa temperatura dentro de la estufa, para posteriormente agitar hasta homogenizarla. Pesar el picnómetro vacío, limpio y seco, junto con sus partes incorporadas como termómetro y tapón. Registrar el valor como m_0 . Llenar el picnómetro con agua destilada recién hervida y enfriada a 20°C y sumergirlo en baño de agua a 25°C ± 2°C durante 30 min. Incorporar el termómetro y el tapón evitando inclusión de burbujas, secando además el exterior del picnómetro con papel absorbente y pesarlo,

registrando el resultado como m_1 . Se repite el proceso anterior reemplazando el agua destilada, por la muestra de ensayo preparada. Registrar el resultado como m_2

La densidad relativa a 25/25°C se calcula por medio de la Ec. 1,

$$\rho_{25} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad \text{Ec. 1}$$

Determinación de contenido de humedad y materias volátiles (NTE INEN 662:2013)

Pesar un recipiente de vidrio de 50 x 30 mm con fondo plano y registrarlo como m_0 . En el recipiente, pesar una muestra aproximada de 5 a 10 g y registrarlo como m_1 . Colocar la muestra en una estufa de secado durante 1 h a 103°C y posteriormente enfriarlo a temperatura ambiente en un desecador. Repetir el proceso de calentamiento y enfriamiento sucesivo en la estufa cada 30 min hasta que la pérdida de masa entre dos pesadas sucesivas no supere 2 o 4 mg según la porción de prueba. Registrar el valor de masa después del último calentamiento como m_2 .

Calcular el porcentaje de humedad y materia volátil mediante la Ec. 2.

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \text{Ec. 2}$$

Determinación de Índice de refracción (NTE INEN 6320:2013)

Antes de la medición, bajar la parte móvil del prisma a una posición horizontal y limpiar la superficie del prisma con un paño suave y después con un trozo de algodón humedecido con etanol. Hay que considerar que la temperatura de medición es de 20°C para aceites que sean completamente líquidos a 20°C o 40°C para los aceites que no estén completamente fundidos a 20°C.

Efectuar la medición según las instrucciones de uso del instrumento utilizado. Leer el índice de refracción con una precisión de 0,000 1 como valor absoluto y registrar la temperatura

del prisma del instrumento. Después de cada medición, limpiar la superficie del prisma con un paño suave y luego con un algodón humedecido con unas gotas de disolvente alcohol. Medir el índice de refracción dos veces más, calcular la media aritmética de las tres mediciones y tomarla como resultado de la prueba.

Determinación del Índice de yodo (NTE INEN-ISO 3961:2013)

Calentar la muestra hasta los $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y filtrarla a esa temperatura dentro de la estufa, para posteriormente agitar hasta homogeneizarla. Pesar de 0.10 a 15 g de muestra (que el volumen de solución de Wijs que se añade asegure de 100 a 150% de exceso respecto a la cantidad de yodo absorbido o 50 a 60% de la cantidad añadida) y colocarlo en un matraz Erlenmeyer de 500 ml y añadir 100 ml de disolvente ciclohexano/ácido acético glacial 1:1. Agregar con una pipeta 25 ml de reactivo de Wijs y colocar el matraz a oscuridad durante 1 h para muestras con índices de Yodo inferior a 150 y 2 h para superiores a 150. Al finalizar el tiempo de reacción, añadir 20 ml de yoduro de potasio (100 g/L) y 150 ml de agua para valorar con solución de tiosulfato sódico (0.1 M) con agitación hasta que la coloración amarillenta desaparezca. Añadir unas gotas de solución almidón (5 g almidón soluble en 30 ml de agua, añadiendo 1 L de agua hirviendo durante 3 minutos) y continuar la valoración hasta que la coloración azul desaparezca tras agitación. Repetir el proceso preparando una solución blanca con disolvente y reactivo, titulándolo de la misma forma hasta alcanzar el punto final.

Calcular el índice de yodo (g/100g aceite) mediante la Ec. 3:

$$w_I = \frac{12.69 * c * (V_1 - V_2)}{m} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde “c” es la concentración M de la solución de tiosulfato de sodio; V_1 es el volumen en ml de la solución de tiosulfato de sodio utilizada para el ensayo en blanco; V_2 es el volumen, en ml, de solución de tiosulfato de sodio utilizado para la determinación y “m” es la masa, en gramos, de la porción de ensayo.

Determinación de Índice de saponificación (NTE INEN-ISO 3657:2013)

Se realiza según el Anexo B de la norma NTE INEN-ISO 3657:2013 calculando el valor de índice de saponificación con la composición de ácidos grasos obtenidos por cromatografía de Gases según análisis de FAMEs por la Ec. 4.

$$M_{F(i)} = 14,0267 * (C_{F(i)} - 1) - (2,0159 * n_i) + 46,0255 + (14,0267 * k) \quad \text{Ec. 4}$$

Donde k=1 es para resultados de metil ésteres; $C_{F(i)}$ es el número de carbonos y n_i la cantidad de dobles enlaces

$$M_{T(i)} = m_{F1(i)} + m_{F2(i)} + m_{F3(i)} - 4,0318 \quad \text{Ec. 5}$$

La masa molecular relativa de un triacilglicerol (TAG) es la suma de las masas de los tres FAMEs restando la masa de cuatro átomos de hidrógeno (Ec. 5) y se utiliza para el cálculo del promedio de la masa molecular relativa y la composición del ácido graso presente en el aceite según la Ec. 6.

$$\bar{M}_T = \frac{\sum_i x_{T(i)} * M_{T(i)}}{100} \quad \text{Ec. 6}$$

El índice de saponificación se calcula con el valor de 3 considerando que se usan datos para triacilglicerol por la Ec. 7.

$$I_{sc} = \frac{3 * 1000 * 56,1}{\bar{M}_T} \quad \text{Ec. 7}$$

Determinación de materia insaponificable – Método de extracción con éter etílico (NTE INEN 3596:2013)

Se realiza una saponificación previa pesando 5 g de muestra de aceite en un matraz añadiendo 50 ml de solución de hidróxido potásico. Se coloca el refrigerante de reflujo al matraz y se hierve durante 1 hora. Se añade 100 ml de agua al condensador mientras se agita.

Se continua con la extracción la materia insaponificable al enfriar la solución previa y se separa por un embudo de decantación. Se lava tanto el matraz como los núcleos de ebullición con 100ml de éter dietílico y se vierten en el embudo para posteriormente taparlo y agitar durante 1 minuto liberando la presión de este. Se deja reposar hasta que se formen dos fases y se vierte la capa inferior en un segundo embudo. Se repite el proceso dos veces más con 100 ml de éter dietílico hasta recoger tres extractos en un embudo con 40 ml de agua.

Se gira el embudo con los tres extractos en 40ml de agua dejando reposar hasta que las capas se separen por completo y se extrae de nuevo la capa inferior para un posterior lavado con 40 ml de agua agitando enérgicamente y desechando la capa inferior después de la separación. Se extrae 2ml de cada solución de lavado y se repite en procesos continuos de lavado y extracción con 40ml de solución de KOH, 40 ml de agua hasta que en los lavados deje de dar un color rosa al añadir una gota de fenolftaleína.

Se pasa cuantitativamente la solución etérea por la parte superior del embudo a un matraz de 250ml y se lleva a baño maría en donde por ebullición se evaporará el solvente. Se añade 5 ml de acetona y se evapora completamente el disolvente volátil sujetando el matraz mientras se gira en el baño maría.

Separar la muestra en un rotavapor o por secados continuos en estufa a 103°C durante 15 minutos y secado en desecador por otros 15 minutos en 3 repeticiones.

Al residuo se lo disuelve en 4ml de éter dietílico y se añade 20 ml de etanol neutralizado hasta obtener un color rosa tenue por la fenolftaleína. Se valora solución volumétrica patrón etanólica de KOH 0,1 M, hasta obtener el mismo color final. Se calcula la cantidad de masa insaponificable según la Ec. 8

$$M = \frac{100 * (m_1 - m_2 - 0.28Vc)}{m_0} \%$$

Ec. 8

Donde m_0 es la masa en gramos de la muestra, m_1 del residuo; m_2 del residuo obtenido con el blanco; V es el volumen en ml de solución estándar de KOH etanólico usada en titulación y c es la concentración en M del estándar.

Determinación de índice de acidez y de la acidez (NTE INEN 660:2013)

Se determinó por el método del etanol caliente en el cual, en un matraz con 50 ml de etanol y 0.5 ml de indicador de fenolftaleína se calienta hasta temperaturas superiores a 70 °C y se neutraliza con hidróxido de sodio 0,1 M alcanzando el punto final de valoración después de un cambio de color leve que perdure por 15 segundos. Una vez neutralizado el etanol, se agrega a un matraz con 10 g (m) de muestra ya que son aceites vegetales crudos y se mezcla bien mientras se calienta en ebullición y se valora la solución con hidróxido de sodio agitando el matraz durante la valoración. El índice de acidez se calcula con la Ec. 9:

$$w_{AV} = \frac{56,1 \cdot cV}{m} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde C es la concentración en M de solución estándar de hidróxido de sodio y V es el volumen en mililitros de la solución de hidróxido de sodio usada para titular.

La determinación de la acidez expresada como ácido oleico se calcula con la Ec. 10.

$$w_{FAA} = \frac{Vm * 100}{1000 * m} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde M es la masa molar en gramos por mol del ácido graso elegido (Ácido oleico, 282 g/mol).

Determinación de Índice de peróxido (NTE INEN-ISO 3960:2013)

La aplicación de la norma consta de tres secciones, empezando por la dilución de una solución estándar de tiosulfato de sodio de 0,1N a 0,01N con agua recién hervida donde, tras homogenizar la solución, se guarda en un recipiente color ámbar.

A continuación, se realiza una titulación para determinar el factor de corrección. Se pesa con precisión de 0,001 g, aproximadamente 0,30 g de yodato de potasio (m_{KIO_3}) en un matraz aforado de 500 ml (V_2) y se diluye con agua hervida a temperatura ambiente. Con una pipeta se transfieren 10 ml (V_1) de solución de yodato de potasio a un matraz Erlenmeyer de 250 ml y se añaden 60 ml de agua recién hervida, 5 ml de ácido clorhídrico, 4 mol/l y 0,5 ml de la solución saturada de yoduro de potasio. Se titula la con la solución estándar de tiosulfato de sodio 0,01 N (V_3) y se calcula el factor F, mediante la Ec. 11:

$$F = \frac{m_{KIO_3} \cdot V_1 \cdot 6 \cdot 1000 \cdot w_{KIO_3}}{M_{KIO_3} \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot c_{tios} \cdot 100} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde 6 es la masa equivalente para el título de 1 mol de KIO_3 a 3 mol de I_2 ; w_{KIO_3} es la pureza del yodato de potasio, en g/100 g; M_{KIO_3} es la masa molecular del yodato de potasio (214 g/mol); c_{tios} es la concentración en M de la solución patrón de tiosulfato sódico.

Finalmente, se realiza una segunda titulación. Se pesan 5,0 g \pm 0,1 g (m) de muestra, considerando valores esperados de peróxido de entre 1 y 30 debido a que son aceites de semilla crudos. Y se disuelven 50 ml de solución de ácido acético/isooctano agitando suavemente la muestra, y a continuación se agregan 0.5 ml de solución saturada de yoduro de potasio y agitándolo durante 60 s sin aireación. Inmediatamente, destapar el matraz y agregar 100 ml de agua desmineralizada y agitar mientras se valora el yodo liberado con la solución patrón de tiosulfato de sodio 0.01 N hasta que pase de un amarillo anaranjado a un pálido, e inmediatamente añadir 0.5 ml de solución almidón para que se tinte violeta y al titular pase a incoloro. Cuando haya pasado 30 s agitando y la solución aún sea incolora, detenerse. Se repite un ensayo en blanco con no más de 0.1 ml de solución de tiosulfato 0.01 N. El cálculo de índice de peróxido (PV) en meq de oxígeno por kilogramo se lo calcula con la Ec. 12.:

$$\frac{(V - V_0) \cdot c_{tios} \cdot F \cdot 1000}{m} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde V es el volumen de tiosulfato de sodio usado en ml; V_0 es el volumen en ml de tiosulfato estándar usado en el blanco.

Determinación de la rancidez (NTE INEN 0045:1973)

Se coloca 10cm^3 de HCl concentrado agregando una cantidad equivalente de aceite. Se tapa con un tapón de caucho agitando la mezcla enérgicamente por 30 segundos para posteriormente añadir 10cm^3 de floroglucinol, repitiendo la agitación por 30 segundos. Dejar reposando 10 minutos la solución y visualizar el color de la capa, en donde el color rojo indica deterioro por rancidez.

Análisis por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Frontier de Perkin Elmer para el análisis de las muestras de aceite extraído por prensado en frío

Aplicación

Se propone hacer un estudio acerca de la integración in situ de nanopartículas de magnetita obtenidas por el método de coprecipitación en un nanocompuesto formado por reacción de polimerización entre azufre elemental y el aceite de semilla que presenta mejores características fisicoquímicas presenta. Con el copolímero obtenido se realizan ensayos de sorción de hidrocarburos derivados.

Síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación

Se pesan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en proporción aproximada de $2\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ y se disolvieron por separado con agitación magnética durante 20 minutos en 120 ml de agua. Las soluciones disueltas se colocaron en un vaso de precipitación de 1000 mL y se calentó con agitación mecánica a 750 rpm hasta los 60°C durante 20 minutos. Se sube la temperatura a

80 °C y se agregó gota a gota una solución de NaOH al 30%. Se dejó reaccionar durante un periodo de 2 horas. Finalizado el tiempo de reacción se deja enfriar y precipitar la solución. Para los lavados, se agita la solución y se coloca el imán de neodimio en la base durante 30 segundos hasta que las nanopartículas se adhieran a las paredes del vaso de precipitación, se desecha el sobrenadante, se repite el proceso durante 5 veces. Se deja reposar en agua desionizada durante 18 horas y se repite el proceso de lavado hasta verificar que el pH esté próximo a 7. Las nanopartículas se dejan secar a temperatura de 60 °C en estufa durante 3 horas.

Figura 16

Disposición del equipo para síntesis de NPs de magnetita.



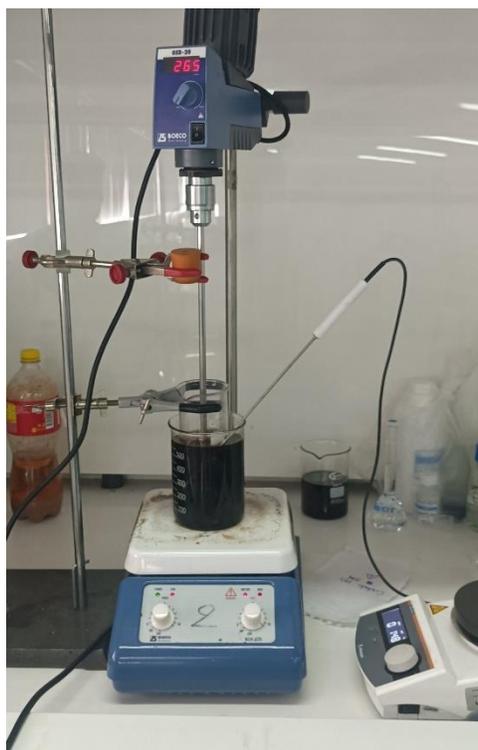
Síntesis del polisulfuro magnético

Se pesan en proporción Azufre/Aceite de semilla/Nanopartículas (5:5:0.5) y se coloca en un vaso de precipitación. En baño maría con vaselina líquida se calienta la solución mientras

con un agitador mecánico se agita y se eleva la temperatura gradualmente a 180 °C. Una vez alcanzada la temperatura y al observar que se empieza a espesar la solución, retirar del agitador mecánico y dejar reposar durante 2 minutos. Se repite el proceso en proporciones 5:5:1.5 y 5:5:2.5.

Figura 17

Disposición del equipo para síntesis de nanocompuesto magnético.



Nota. Síntesis Polímero a base de aceite de semilla de taxo con magnetita en calentamiento con vaselina en cabina de extracción

Ensayos de absorción de derivados de hidrocarburos con nanopartículas en el polisulfuro.

Los ensayos se realizan con diferentes derivados hidrocarburos tales como gasolina, diésel, aceite mineral y aceite de motor. Los ensayos se los ejecutan en vasos plásticos de 30

mm de diámetro, pesando la cantidad del polisulfuro magnético, agrupándoles con la ayuda de un imán y colocando en una balanza analítica para continuar con el proceso de agregación de hidrocarburo derivado, gota a gota con la ayuda de jeringuillas. Se deja de agregar cuando la cantidad de hidrocarburo empezara a desbordar y se toma la última medición antes de esa gota provocara la saturación. En el caso de los aceites se deja reposar por si el polisulfuro empezaba a liberarlo. Se recopilan los datos obtenidos para su comparación.

Los ensayos se realizan por triplicado a las 3 distintas proporciones del nanocompuesto con los 4 hidrocarburos derivados diferentes para obtener un total de 36 muestras.

Análisis por Espectrometría UV-Visible acoplada con DRS

Se lo realizo en el equipo UV-VIS NIR modelo Lambda 1050 de Perkin Elmer para el análisis de las muestras de NPS de magnetita obtenidas.

Análisis Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La caracterización del nanocompuesto magnético sintetizado se utilizó el DSC modelo STAR de Mettler Toledo, con rango de operación habitual de -10°C a 350°C , rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y atmosfera de N_2 .

Capítulo IV

Resultados y Discusión

Introducción

La investigación y caracterización se lo realizó en las instalaciones de la Universidad de las Fuerzas Armadas, ESPE sede Latacunga, en el laboratorio N.º 3 de Separaciones y N.º 6 de Investigación del edificio de Petroquímica. La caracterización con FT-IR para los aceites se procedió en el laboratorio de química de alimentos de la Universidad técnica de Ambato – UTA.

Protocolo de conservación y preservación de semillas de frutas

Las semillas de las frutas de taxo, tomate de árbol y aguacate fueron obtenidos de la despulpadora en la sección de jugos de la planta procesadora de una cadena de alimentos reconocida en Quito. La semilla de aguacate proviene de una cosecha familiar propia de 4 árboles en un terreno ubicado cerca al parque Jerusalén a 10 minutos de Guayllabamba. El achotillo se obtuvo en el mercado San Roque de un comerciante intermediario en el sur de Quito.

Recolección y preservación de semillas

Taxo

El taxo puede mantener un alto contenido de pulpa adherido a la semilla aún después del proceso de despulpado, por lo cual se recomienda realizar lavados continuos con agua potable y posteriormente secar al sol durante al menos dos días para retirar la pulpa seca con más facilidad. Repetir el proceso si la pulpa no se retira del todo.

Figura 18

Muestra de semillas de taxo seca



Nota. La semilla de taxo después del secado tiene una coloración pálida

Achotillo

Es una fruta de temporada, por lo que se puede recolectar en los meses de febrero a octubre. No hay despulpadoras para esta fruta, por lo que se debe adquirir, consumir y obtener la semilla individualmente, pero se puede obtener la cantidad de 5 kg de semilla seca porque es relativamente grande con unos 1800 ejemplares.

Figura 19

Muestra de semillas de achotillo seca



Nota. La muestra de semilla de achotillo puede presentar restos de pulpa después del secado que se puede retirar.

Tomate de árbol

La semilla de tomate de árbol es muy compleja de manejar por su fragilidad al secarse, por lo que requiere del retiro de la mayor cantidad de pulpa adherida con lavados continuos, además, por su humedad, requiere de 3 a 5 días para secarse y los residuos de pulpa seca deben retirarse procurando no dañar la semilla. No se puede dejar sin secar ni ventilar más de 7 días porque empieza a descomponerse con facilidad dicha semilla.

Figura 20

Muestra de semillas de tomate de árbol seca



Nota. El tomate de árbol puede tener diferente coloración dependiendo del tiempo de maduración de la fruta

Aguacate

La semilla de aguacate es fácil de obtener debido a su gran tamaño y producción durante todo el año. Los restos consumibles adheridos a la semilla se pueden retirar fácilmente dejándolo en remojo en agua y secado al sol unos 3 días.

Figura 21

Muestra de semillas de aguacate seca



Nota. La semilla de aguacate se fracciona en 8 partes

Naranja

La semilla de naranjilla es muy pequeña, por lo que se recomienda adquirirla de despulpadoras porque el jugo o mermeladas producidos del mismo es muy demandado. La pulpa no se adhiere fácilmente a la semilla, por lo que se puede separar con lavados continuos con agua potable y posterior secado al sol 2 días.

Figura 22

Muestra de semillas de naranjilla seca



Nota. Los restos de pulpa seca de naranjilla son difíciles de retirar al tener el mismo tamaño de la semilla

Rendimientos de semilla por cantidad de fruta

La Tabla 9 presenta la cantidad en kilogramos aproximado a adquirir para obtener un kilogramo de semilla seca, de donde se deduce que el tomate de árbol es la fruta más inviable de tratar debido a la cantidad que se requiere adquirir para obtener un kilo de semilla, siendo que contiene abundante pulpa y humedad en la semilla al retirar su pulpa. Por el contrario, la semilla de aguacate al venir una por ejemplar es la que más fácil de conseguir ya que requiere de apenas ~6 kg de fruta, pero considerando que es una fruta más costosa económicamente de adquirir. En el caso del achotillo con ~12 kg por kilo de semilla seca es una fruta también viable, ya que se establece un ejemplar de semilla por fruta, pero con la dificultad que es de temporada. La naranjilla y el taxo son mucho más factibles de adquirir las cantidades de ~23 kg y ~ 38 kg de fruta por semilla respectivamente, ya que se pueden obtener las mismas de despulpadoras, pero con la dificultad de que en el caso de la naranjilla la mayoría trabaja con el tipo que es para coladas, siendo la semilla más pequeña por lo cual se optó por la variante para jugo que tiene un tamaño de aproximadamente 3mm de diámetro de semilla en comparación al 1 mm de la antes mencionada. El taxo es el más factible ya que su producción en despulpadoras en demanda y tiene un buen rendimiento de kg de fruta para obtener un kg de semilla seca.

Tabla 9

Rendimientos en obtención de semilla seca

Fruta	Unidad de fruta (g)	Semilla seca (g)	kg de fruta/kg de semilla seca
Achotillo	35,465	2,778	12,767
Taxo	76,474	3,261	23,455
Tomate de árbol	122,301	1,203	101,706
Naranjilla	101,041	2,650	38,129
Aguacate	287,734	46,350	6,208

Nota. Tanto el peso de la unidad de fruta como el de semilla seca de cada fruta se calculó en base a 5 ejemplares de cada uno con valores promediados.

Transporte y conservación de semillas de frutas

Las semillas fueron almacenadas en recipientes de plástico opacos y secos a temperatura no superior a 20°C evitando lugares húmedos hasta su traslado a los laboratorios.

Extracción de aceite de semilla por método de prensado al frío

El proceso fue llevado a cabo en las instalaciones de ISABRUBOTANIK S.A, empresa dedicada a la extracción de aceites refinados, con sede en la ciudad de Ambato – Ecuador.

Los rendimientos obtenidos del proceso de extracción se presentan en la Tabla 10 reflejando un bajo rendimiento en la extracción de aceites de semilla de las 5 frutas (taxo, achotillo, tomate de árbol, naranjilla y aguacate) pues si bien es un proceso industrial, requiere que la cantidad de semilla sea considerable para considerarse viable. Realizando una comparativa entre los valores de rendimiento y la viabilidad del proceso debido a la facilidad de obtención de la semilla como materia prima para extracción de su aceite se puede mencionar que la semilla taxo al ser una materia prima se obtiene con relativa facilidad de las despulpadoras, de una con una fruta con alto contenido de semilla y que no es de temporada, la fruta más apropiada de las 5 semillas para el proceso de extracción por prensado en frío a pesar de tener el rendimiento 4.09%. El tomate de árbol y la naranjilla, con rendimientos muy próximos de 4,41 % y 4,40 % respectivamente, son mucho más complicados de obtener la semilla seca, por lo que para maximizar la obtención de su aceite se sugiere otro método como la extracción por solvente. El aceite de semilla de achotillo presenta un rendimiento de 3.25, aún más bajo en relación con las semillas mencionadas y que, al ser una fruta de temporada, no se recomienda su extracción por prensado en frío. El aceite de semilla de aguacate enviado para la extracción presentaba humedad interna, aunque seco en sus capas exteriores, y el aceite de semilla extraído presentaba cantidad de agua considerable. La empresa

ISABRUBOTANIK S.A proporciono una muestra de aceite de semilla de aguacate que disponían en inventario para su caracterización.

Tabla 10

Rendimiento de aceite de semilla obtenido por prensado en frío

Semilla	Material procesado (Kg)	Volumen de aceite (ml)	Rendimiento ml de aceite /g de semilla *100
Aguacate	-	-	-
Tomate de árbol	3.9	172	4.41
Naranjilla	4.2	185	4.40
Taxo	4.3	176	4.09
Achotillo	3.1	104	3.25

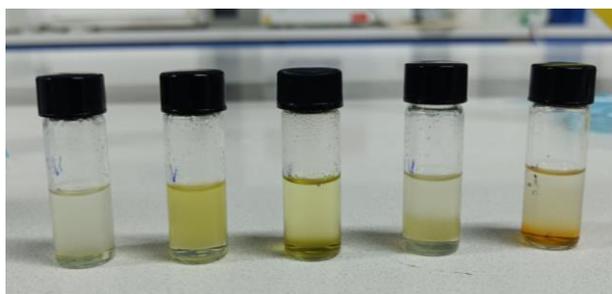
Nota. El rendimiento se lo calculó en función de la cantidad en gramos de semilla ingresado a la prensa y la cantidad en mililitros obtenidos.

Obtención de éteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) por transesterificación

La Figura 23 exhibe las muestras de FAMES obtenidos por transesterificación, los cuales se encuentran disueltos en n-Hexano verificándose en la fase superior de cada una de las muestras en los viales.

Figura 23

FAMES preparados por transesterificación de los aceites de semilla



Nota. Aceite de semilla transesterificadas, de izquierda a derecha: taxo, tomate de árbol, naranjilla, achotillo y aguacate

Análisis por cromatografía en fase gaseosa de los ésteres metílicos de ácidos grasos

El análisis de FAMES por GC-MS se lo hizo en conjunto para los 5 aceites de semilla y en base a la bibliografía se ajustó los picos que pudieran estar levemente fuera del rango del estándar de calibración.

La Figura 24 presenta dos picos característicos en ácidos grasos para el aceite de semilla de aguacate en los puntos 10.06 y 13.56 propios del ácido palmítico y oleico respectivamente, que son los que se presentan en mayor cantidad en el mismo. Los ésteres metílicos, ácidos grasos del aceite de semilla de achotillo presentados en la Figura 25, indican que existe un pico característico en 13.53 propio del ácido oleico y 16.50 del ácido araquídico

Figura 24

Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de aguacate

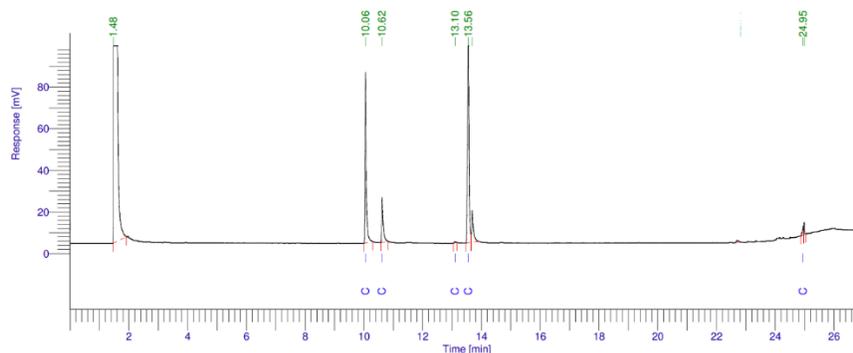
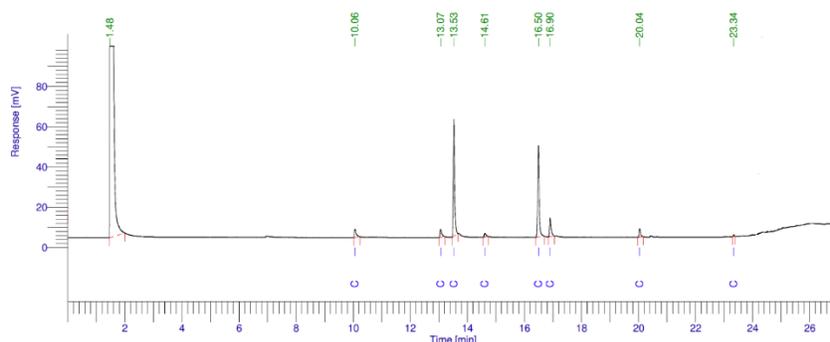


Figura 25

Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de achotillo



El reporte de FAMES presentes en el aceite de semilla de tomate de árbol (Figura 26), y naranjilla (Figura 27) reflejan picos muy similares debido a que ambas frutas pertenecen a la misma familia (Solanaceae) por lo cual estos se caracterizan por tener alto contenido de ácido palmítico, esteárico, oleico y linoleico. A pesar de que el taxo pertenece a otra familia (Passifloraceae) el perfil de ácidos grasos de aceite de semilla de este (Figura 28), también tiene los mismos picos característicos para los mismos ácidos grasos que los aceites de semilla de naranjilla y tomate de árbol. Por lo que se infiere que tanto las familias Passifloraceae como Solanaceae se caracterizan por tener ácidos grasos similares en sus semillas.

Figura 26

Cromatograma de ácidos grasos de aceite de semilla de tomate de árbol

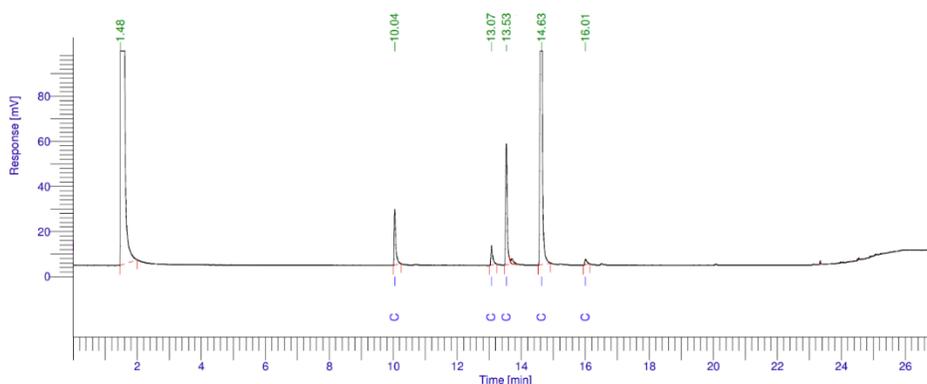


Figura 27

Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de naranjilla

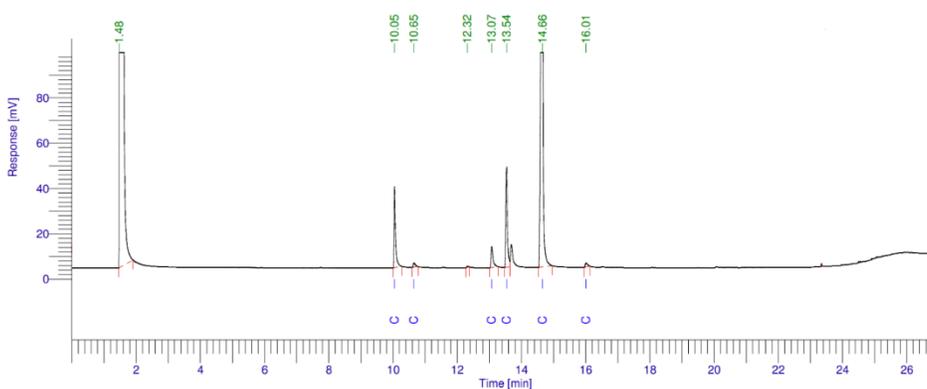
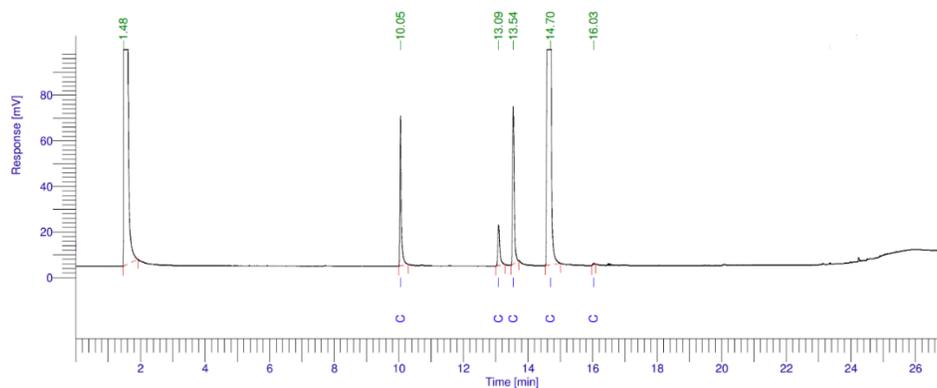


Figura 28

Cromatograma de ácidos grasos del aceite de semilla de taxo



El perfil de ácidos grasos se obtiene del análisis por cromatografía de gases, donde cada uno aparece a un tiempo determinado según la muestra estándar de FAMES usado para su calibración. En la

Tabla 11 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en la cual se muestra al componente en estándar con el nombre que se asignó dado por los números de carbonos que componen el FAME, seguido del número de insaturaciones, el tipo de insaturación (cis o trans) y la posición en la cadena donde se encuentra. Además del nombre común del ácido graso de procedencia y la abundancia con la cual se mostraron los componentes siendo proporcional a la cantidad de FAME presente en las muestras de aceite de semilla. Para todas las semillas tanto el ácido palmítico como el estérico están presentes, siendo los ácidos grasos saturados más abundantes en todas las semillas; por el contrario, el ácido graso monoinsaturado más común es el ácido oleico, mientras que el poliinsaturado que más se encuentra presente es el linoleico. En el análisis individual por aceites de semilla, tanto tomate de árbol o como taxo y naranjilla tienen composición similar en proporciones muy parecidas de todos los ácidos grasos. Se debe considerar que la composición de ácidos grasos depende tanto del método de extracción como de la variedad de fruta de la cual se extrajo el aceite de semilla.

En el aceite de semilla de taxo, predomina el ácido linoleico (79.93%), seguido de oleico (9.64%), palmítico (7.25%) y estérico (3.08%) (Curasma & Inga, 2019). Una composición muy similar en proporción de los mismos componentes se da en el caso del aceite de semilla de tomate de árbol, con ácido linoleico (74,34%), oleico (15,04%), palmítico (6,67%) y estérico (2,94%) presentes (Belén et al., 2004). Para la composición de aceite de naranjilla, aunque las proporciones son similares a los antes mencionado, adicionalmente aparece una pequeña fracción de ácido palmitoleico (0.62%) (Pantoja, 2016). El aceite de semilla de aguacate tiene predominancia de ácido oleico (52.25%) seguido de palmítico (34.68%) y palmitoleico (11.25%) con una pequeña traza de ácido docosahecaenoico o DHA (1.55%). El ácido linoleico puede presentarse en el aceite de semilla de aguacate con ~35% según el método de extracción y variante de aguacate, pero la ausencia del pico puede deberse a que al estar almacenado durante mucho tiempo y en condiciones no óptimas, este aceite pudo degradarse

oxidativamente, siendo que este ácido graso es susceptible a la oxidación por la doble instauración que presenta, disminuyendo su presencia en el aceite drásticamente, aunque los resultados también podrían sugerir que el aceite tratado es de la pulpa, mas no de su semilla, ya que esta presenta ácido linoleico en menor porcentaje, con ~9% y coincide además con el porcentaje predominante de ácido oleico (64.44%) sobre el palmítico (21.31%) en el caso de la pulpa (Bora et al., 2001; Costagli & Betti, 2015; Cuchipe, 2023; de Souza et al., 2020). La muestra de aceite de semilla de achotillo es la que presenta mayor diferencia en componentes con los anteriores, pues si bien tiene gran cantidad de ácido oleico (41.56%), también tienen en proporción similar el ácido alquídico (36.91%), siendo una fuente significativa de este ácido graso saturado (Ghobakhlou et al., 2019).

Tabla 11

Perfil de ácidos grasos en aceites de semillas

Aceite de semilla	Tiempo de retención (min)	Componente en estándar	Ácido Graso	Abundancia (%)	Composición de referencia (%)	Referencia
Aguacate	10.07	C16-0	Ácido palmítico	34.68	21.31	(Bora et al., 2001)
	10.62	C16-1-CIS-9	Ácido palmitoleico	11.25	2.39	
	13.10	C18-0	Ácido estérico	0.28	0.73	
	13.56	C18-1-CIS-9	Ácido oleico	52.25	64.44	
	24.95	C22-6-CIS-4-7-10-13-16-19	Acido docosaheptaenoico	1.55	-	
Achoyillo	10.06	C16-0	Ácido palmítico	4.05	5	(Ghobakhlou et al., 2019)
	13.07	C18-0	Ácido estérico	3.85	7.3	
	13.53	C18-1-CIS-9	Ácido oleico	41.56	37.75	
	14.61	C18-2-CIS-9-12	Ácido linoleico	1.97	2.08	
	16.50	C20-0	Ácido araquídico	36.91	36.89	
	16.90	C20-1-CIS-11	Ácido gondoico	7.93	6.04	
	20.04	C22-0	Ácido behénico	3.34	3.07	
	23.34	C24-0	Ácido lignocérico	0.40	0.39	
Tomate de árbol	10.04	C16-0	Ácido palmítico	6.67	7.74	(Belén et al., 2004)
	13.07	C18-0	Ácido estérico	2.94	3.1	
	13.53	C18-1-CIS-9	Ácido oleico	15.04	16.3	
	14.63	C18-2-CIS-9-12	Ácido linoleico	74.34	69	
	16.01	C18-3-CIS-9-12-15	Ácido α -linolénico	1.01	3.5	
Naranja	10.05	C16-0	Ácido palmítico	7.77	14.16	(Pantoja, 2016)
	10.65	C16-1-CIS-9	Ácido palmitoleico	0.62	0.23	
	13.07	C18-0	Ácido estérico	2.87	1.29	
	13.54	C18-1-CIS-9	Ácido oleico	10.97	16.33	
	14.66	C18-2-CIS-9-12	Ácido linoleico	77.11	67.53	
	16.01	C18-3-CIS-9-12-15	Ácido α -linolénico	0.66	0.91	
	16.01	C18-3-CIS-9-12-15	Ácido α -linolénico	0.66	0.91	
Taxo	10.05	C16-0	Ácido palmítico	7.25	7.36	(Curasma & Inga, 2019)
	13.09	C18-0	Ácido estérico	3.08	2.84	
	13.54	C18-1-CIS-9	Ácido oleico	9.64	13.85	
	14.70	C18-2-CIS-9-12	Ácido linoleico	79.93	74.34	
	16.03	C18-3-CIS-9-12-15	Ácido α -linolénico	0.11	0.46	

Nota. No existen referencias de aceites obtenidos por prensado en frío para los aceites de

semilla de achoyillo, tomate de árbol, naranja y taxo. El aguacate referencia a aceite de pulpa

Caracterización fisicoquímica del aceite de semilla de cada fruta

La normativa INEN ISO permite replicar análisis estandarizados internacionalmente, pero adaptados a los reactivos, instrumentos y procesos permitidos en Ecuador.

Determinación de densidad relativa (NTE INEN 0035:2012)

El procedimiento se lo realizo por replicado tomando un promedio de los valores obtenidos en caso de Picnómetro vacío, lleno de agua y lleno de aceite siendo además que 3 de estos para la caracterización de aguacate y taxo se utilizó picnómetros con termómetro, mientras que, para Tomate de árbol, achotillo y naranjilla, picnómetros estándar. La temperatura de ensayo fue a 30°C, según la Figura 29.

Figura 29

Aceites de semilla después del análisis de densidad relativa



Nota. Se observa los aceites de izquierda a derecha taxo, aguacate, tomate de árbol, naranjilla y achotillo.

La Tabla 12 representa los datos de densidad relativa obtenidos a 30 °C con las consideraciones de pretratamiento, pues si bien a temperatura de aproximadamente 18 °C a la cual se encontraba el laboratorio, el taxo, tomate de árbol y naranjilla eran líquidos que fluían con facilidad con densidades relativas de 0.92, 0.91 y 0.90 respectivamente, a diferencia del

aguacate que, aunque era un líquido espeso y se calentara a 35 °C este seguía siendo complicado de fluir presentando densidad de 0.96. En el caso del achotillo, si bien necesitaba calentarse, se mantenía líquido hasta los 30 °C siendo menos espeso incluso que el aguacate a esa temperatura, la densidad de este es similar a la del Taxo a 30 °C. Todos los aceites deben ser menos densos que el agua como referencia, situación que se verifica.

Tabla 12

Análisis de densidad relativa de los aceites de semilla

Aceite de semilla	Tipo de picnómetro	Consideración de pretratamiento	Densidad relativa		Media aritmética	Desviación estándar
			Ensayo 1	Ensayo 2		
Aguacate	Con termómetro	Líquido espeso, requiere de calentamiento leve a 35°C	0,9623	0,9612	0,9612	7,78E-04
Taxo	Con termómetro	Líquido	0,9205	0,9213	0,9209	5,66E-04
Tomate de Árbol	Estándar	Líquido	0,9201	0,9194	0,9194	4,95E-04
Naranjilla	Estándar	Líquido	0,9098	0,9079	0,9079	1,34E-03
Achotillo	Estándar	Sólido a temperaturas bajo 20°C, requirió calentamiento a 50°C y homogenización constante	0,9217	0,9231	0,9224	9,90E-04

Nota. Se establece las características del picnómetro y el pretratamiento a seguir considerando el estado de material de los aceites de semilla

Determinación de contenido de humedad y materias volátiles (NTE INEN 662:2013)

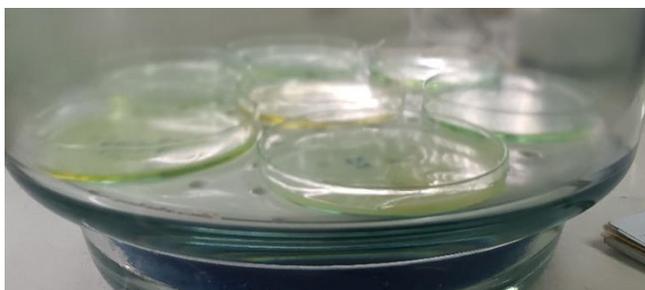
Las semillas de taxo, naranjilla, tomate de árbol, aguacate y achotillo que fueron tratadas por prensado en frío para extraer el aceite debían contener niveles inferiores al 10% de humedad para su conservación, por lo cual los aceites obtenidos presentaron valores muy bajos de humedad.

La norma NTE INEN 662:2013 especifica que los tiempos de secado no deben exceder en 1 hora para el primer secado y 30 minutos para las repeticiones continuas de secado a

103 °C en estufa (Figura 30) esto debido a que el calor favorece las reacciones de oxidación del aceite y la generación de radicales libres con lo cual se pueden producir reacciones de oxidación en cadena.

Figura 30

Aceites de semilla reposando en desecador



Nota. Muestras de aceite de semilla posteriores al ensayo de humedad y material volátil

Los ensayos realizados por la norma se compararon con los obtenidos por el analizador de humedad HB43-S Halogen de Mettler Toledo para muestras de aproximadamente 1 g. Los resultados se expresan en la Tabla 13.

Tabla 13

Comparativa de porcentajes de humedad obtenidos

Aceite de semilla	Humedad (%)			Media aritmética	Desviación Estándar
	Ensayo 1 (%)	Ensayo 2 (%)	Por equipo (%)		
Aguacate	1,4160	1,4236	1.48	1,4198	0,8197
Taxo	0,5192	0,4856	0.60	0,5024	0,2905
Tomate de Árbol	0,6777	0,6476	0.69	0,6627	0,3829
Naranjilla	0,4181	0,4034	0.49	0,4108	0,2373
Achotillo	0,3781	0,3956	0.30	0,3869	0,2235

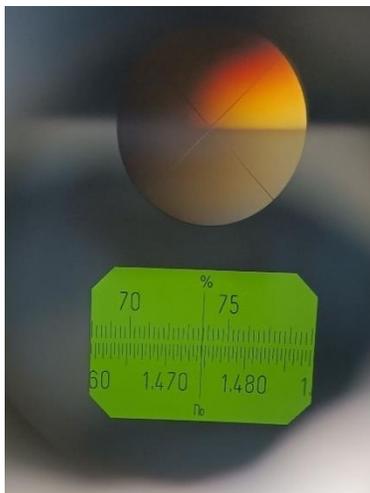
Nota. Los ensayos fueron realización con la norma NTE INEN 662:2013 y el analizador de humedad HB43-S Halogen.

El aceite con mayor cantidad de humedad es el extraído de la semilla de aguacate (1,42 %), porque es la mayor y compleja de secar en su totalidad, salvo que se pulverice en trozos muy pequeños; seguido del aceite de semilla tomate de árbol (0,66 %) porque era la que más humedad retenía haciendo del proceso de secado, demoroso. El aceite de semilla de taxo (0,5%), presenta humedad intermedia, debido a que, al provenir de una semilla dura, cierta cantidad de agua se pudo retener en su interior. La semilla de naranjilla presentaba una baja retención de humedad, ya que al ser muy pequeña y plana era muy fácil de secar al ambiente, lo que concuerda con el porcentaje de humedad el aceite obtenido (0,41%). Finalmente, la semilla de achotillo, aunque era grande, esta no retenía mucha humedad, siendo fácil de secar si es que se le quitaba el exceso de pulpa que lo recubría, por lo cual, concuerda con el más bajo porcentaje de humedad contenido en su aceite (0,38%).

Determinación de Índice de refracción (NTE INEN 6320:2013)

El refractómetro de Abbe monocular es un instrumento análogo práctico para la realización del ensayo de índice de refracción a 25 °C, temperatura en la cual todas las muestras de aceite de semilla de taxo, aguacate, naranjilla, tomate de árbol e incluso achotillo el cual se solidificaba a bajas temperaturas, también estaba en estado líquido. La limpieza del prisma se la realizo con etanol después de cada ensayo, verificando que esté libre de impurezas al agregar agua destilada para medir el índice de refracción de 1.33. En el instrumento se debe ajustar las manijas hasta que la línea media horizontal, concuerde con el punto medio de la cruz (

Figura 31).

Figura 31*Vista ocular del refractómetro*

Nota. Se observa el índice de refracción, el porcentaje de azúcar y la línea de medición.

Debido a que el instrumento es análogo, el ensayo a la vista puede dar valores muy próximos con precisión de hasta 0,0001 situación por la cual la desviación estándar es muy baja (Tabla 14 Tabla 14).

Tabla 14*Índice de refracción de los aceites de semilla de frutas*

Aceite de semilla	Índice de refracción			Media aritmética	Desviación estándar	Valor de Referencia	Referencia
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3				
Aguacate	1,47	1,4701	1,47	1,47	5,77E-05	1,465	(Rengifo, 2014)
Taxo	1,4745	1,4745	1,4744	1,4745	5,77E-05	1,4755	(Curasma & Inga, 2019)
Tomate de Árbol	1,4749	1,475	1,475	1,475	5,77E-05	1,472	(Belén et al., 2004)
Naranjilla	1,466	1,466	1,466	1,466	0	1,4663	(Jurado & Muñoz, 2009)
Achotillo	1,468	1,469	1,469	1,469	5,77E-05	1,4620	(Ghobakhlou et al., 2019)

Nota. Índices de refracción medidos a 25°C con el refractómetro Abbe monocular

La transparencia en la coloración de los aceites de semilla puede ser un factor clave en establecer el índice de refracción esperado, siendo que el de naranjilla, al ser un aceite oscuro, presenta un valor más bajo (1,466) en comparación con el resto de los aceites estudiados. En el caso del achotillo al ser transparente a temperatura de 25 °C, es lógico que presente el valor más alto (1,475), a diferencia del taxo y tomate de árbol, que presentan valores muy próximos por su coloración amarilla y anaranjada respectivamente. El aceite de semilla de aguacate (1,47) presenta una tonalidad opaca, siendo el segundo más bajo en el análisis.

Todos están dentro del rango esperado, y debido a su proximidad el grado medio de insaturaciones y ésteres presentes en los aceites de las semillas de taxo, tomate de árbol y achotillo; pero de menor rango y mayor probabilidad de presentar cadenas largas de ácidos grasos en los casos del aguacate y en especial de la naranjilla.

Determinación del Índice de yodo (NTE INEN-ISO 3961:2013)

Debido a la indisponibilidad de cloruro de yodo, se optó por enviar las muestras de semillas a los SEIDLABORATORY CIA. LTA., laboratorios acreditados para ensayos de caracterización en laboratorio mediante normas. Los resultados obtenidos de los ensayos se presentan en la Tabla 15.

Tabla 15

Índice de yodo de los aceites de semilla de frutas

Aceite de semilla	Índice de yodo (g/100g aceite)
Aguacate	55.23
Taxo	147.29
Tomate de Árbol	136.99
Naranjilla	138.96
Achotillo	54.06

Nota. Los ensayos fueron realizados a temperatura de 22.3 °C laboratorios acreditados

Los resultados de los ensayos reflejan que el aceite de semilla de taxo (147.29), al tener un mayor índice de yodo, indica que tiene gran cantidad de insaturaciones en las moléculas de su estructura, lo cual concuerda con los resultados del análisis por cromatografía de gases ya que en este aceite predominan ácidos grasos insaturados como el linoleico con 79.93 %. Tanto el aceite de semilla de naranjilla (138.96) como el de tomate de árbol (138.96), tienen índices de yodo muy parecidos con apenas 2 unidades de diferencia, estos también debido a que presentan composiciones similares con predominación de aguacate linoleico de 77.11 y 74.34% respectivamente. Para el caso del aceite de semilla de aguacate (55.23), en este predomina el ácido oleico con 52.25% del cual proviene en mayor cantidad sus insaturaciones seguido finalmente del aceite de semilla de achotillo (54.06) del cual en su mayor parte las insaturaciones de este provienen también del ácido oleico con (41.56%).

Este ensayo de índice de yodo se complementa con los resultados de análisis de composición de ácidos grasos por cromatografía de gases en FAMEs.

Determinación de Índice de saponificación (NTE INEN 3657:2013)

Los resultados se calcularon a partir de los datos de composición de FAMEs presentes en cada aceite de semilla obtenidos por el análisis de cromatografía de gases, dando una aproximación adecuada. La Figura 32 presenta los datos de índice de saponificación determinados con los datos obtenidos del análisis de cromatografía de gases de las muestras de FAMEs obtenidos por transesterificación de los aceites de semilla. En el caso del aceite de semilla de aguacate, tiene una longitud media de la cadena de ácidos grasos menor (C6 a C18) comparada con el resto, reflejado por el índice de saponificación de 198,3458; contrario al caso del aceite de semilla de achotillo con mayor longitud (C16-C24), con un valor de 181.352. Para los aceites de semilla de tomate de árbol y taxo, su composición predominante al ser similar presenta índices de saponificación muy parecidos, de 192,1697 y 192,2982 respectivamente, variando apenas en unidades decimales del aceite de semilla de naranjilla, ya que este incluye

ácido palmítico que al ser una cadena C16, aumentara el índice de saponificación levemente hasta 192,5017. El índice de saponificación se pudo calcular por medio del análisis de FAMES debido a que en su preparación se usó una solución metanólica de KOH 2M, en donde el metanol fue usado para producir ésteres metílicos. Por lo que se indica si se relaciona con los mg de hidróxido de potasio necesarios para la saponificación de 1 g muestra.

Figura 32

Índice de saponificación determinado por datos de cromatografía de gases

Aceite de semilla	Componente en estándar	$x_{T(i)}$	$C_{F(i)}$	n_i	$M_{F(i)}$	$M_{T(i)}$	\bar{M}_T	I_{sc}
Aguacate	C16-0	34,68	16	0	270,4527	807,3263	848,5181	198,3458
	C16-1-CIS-9	11,25	16	1	268,4368	801,2786		
	C18-0	0,28	18	0	298,5061	891,4865		
	C18-1-CIS-9	52,25	18	1	296,4902	885,4388		
	C22-6-CIS-4-7-10-13-16-19	1,55	18	6	286,4107	855,2003		
Achotillo	C16-0	4,05	16	5	260,3732	777,0878	928,0805	181,3420
	C18-0	3,85	18	0	298,5061	891,4865		
	C18-1-CIS-9	41,56	18	1	296,4902	885,4388		
	C18-2-CIS-9-12	1,97	18	2	294,4743	879,3911		
	C20--0	36,91	20	0	326,5595	975,6467		
	C20-1-CIS-11	7,93	20	1	324,5436	969,599		
	C22-0	3,34	22	0	354,6129	1059,8069		
	C24-0	0,4	24	0	382,6663	1143,9671		
Tomate de árbol	C16-0	6,67	16	0	270,4527	807,3263	875,7885	192,1697
	C18-0	2,94	18	0	298,5061	891,4865		
	C18-1-CIS-9	15,04	18	1	296,4902	885,4388		
	C18-2-CIS-9-12	74,34	18	2	294,4743	879,3911		
	C18-3-CIS-9-12-15	1,01	18	3	292,4584	873,3434		
Naranja	C16-0	7,77	16	0	270,4527	807,3263	874,2780	192,5017
	C16-1-CIS-9	0,62	16	1	268,4368	801,2786		
	C18-0	2,87	18	0	298,5061	891,4865		
	C18-1-CIS-9	10,97	18	1	296,4902	885,4388		
	C18-2-CIS-9-12	77,11	18	2	294,4743	879,3911		
	C18-3-CIS-9-12-15	0,66	18	3	292,4584	873,3434		
Taxo	C16-0	7,25	16	0	270,4527	807,3263	875,2032	192,2982

Aceite de semilla	Componente en estándar	$x_{T(i)}$	$C_{F(i)}$	n_i	$M_{F(i)}$	$M_{T(i)}$	\bar{M}_T	I_{sc}
	C18-0	3,08	18	0	298,5061	891,4865		
	C18-1-CIS-9	9,64	18	1	296,4902	885,4388		
	C18-2-CIS-9-12	79,93	18	2	294,4743	879,3911		
	C18-3-CIS-9-12-15	0,11	18	3	292,4584	873,3434		

Determinación de Materia insaponificable – Método de extracción con eter etílico (NTE INEN 3596:2013)

La determinación de materia insaponificable no es un ensayo determinante en la caracterización de un aceite si no se espera analizar los componentes insaponificables tales como esteroides, tocoferoles, hidrocarburos, alcoholes de cadena larga de manera individual. El aceite de semilla de aguacate presenta mayor cantidad de materia insaponificable, como se ve en este caso, la presencia de componentes mencionados. Tanto el aceite de semilla de tomate de árbol (1,7630 %) y de naranjilla (1,7806%) presentan valores muy próximos debido a la familia y composición que poseen seguidos del aceite de semilla de taxo (1,0166%). En el caso de la semilla de achotillo (0,7734%), al tener un valor de materia insaponificable relativamente bajo, este sería el óptimo para un proceso de saponificación, como en síntesis de jabones.

Figura 33

Ensayo de materia insaponificable

Aceite de semilla	Materia insaponificable (%)		Promedio	Desviación
	Ensayo 1	Ensayo 2		
Aguacate	5,5861	5,7195	5,6528	0,0944
Achotillo	0,7635	0,7833	0,7734	0,0140
Tomate de árbol	1,6930	1,8330	1,7630	0,0990
Naranjilla	1,9005	1,6607	1,7806	0,1695
Taxo	0,9868	1,0465	1,0166	0,0422

Nota. El ensayo se lo realizo por duplicador debido a la sensibilidad del ensayo.

Determinación de índice de acidez y de la acidez (NTE INEN-ISO 660:2013)

Al estar dentro de la categoría de aceites vegetales crudos se esperaría obtener el valor de índice entre 1 y 4 de todos (ISO, 2020a), pero esto no se cumplió para el caso del aceite de semilla de taxo y aguacate, con resultados fuera del rango inferior y superior respectivamente.

Los factores que pueden influir son tanto el método de extracción como las condiciones de almacenamiento y el tiempo ya que triglicéridos pueden descomponer en ácidos grasos y glicerol, reduciendo la calidad del aceite. En el caso del aceite de semilla de aguacate al estar almacenado por más tiempo, su calidad es menor que los demás aceites de semilla tratados, en el caso de los resultados presentados en la Tabla 16. Para el caso del aceite de semilla de achotillo (4,0101), este no puede permanecer almacenado por mucho tiempo, ya que su índice está en el límite permitido para considerarse aceite vegetal crudo de calidad. El aceite de semilla de tomate de árbol (1,7058) y de naranjilla (1,2049) estos son aceites con gran calidad, que envejecen adecuadamente. Un caso inusual sucede con el aceite de semilla de taxo (0,5881) ya que presento un índice de acidez propio de un aceite refinado, lo cual indica que su calidad y resistencia al envejecimiento es muy superior al resto.

Tabla 16

Ensayos de acidez e índice de acidez

Aceite de semilla	Índice Acidez		Acidez aproximada		Acidez calculada		Media aritmética			Desviación estándar		
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2	Índice Acidez	Acidez aprox.	Acidez calc.	Índice Acidez	Acidez aprox.	Acidez calc.
Aguacate	9,6898	9,4013	4,8449	4,7006	4,8708	4,7258	9,5455	4,7728	4,7983	0,2040	0,1020	0,1025
Taxo	0,5602	0,6160	0,2801	0,3080	0,2816	0,3096	0,5881	0,2941	0,2956	0,0394	0,0197	0,0198
Tomate de Árbol	1,6193	1,7923	0,8096	0,8962	0,8140	0,9010	1,7058	0,8529	0,8575	0,1224	0,0612	0,0615
Naranjilla	1,1209	1,2889	0,5604	0,6444	0,5634	0,6479	1,2049	0,6024	0,6057	0,1188	0,0594	0,0597
Achotillo	3,9270	4,0933	1,9635	2,0466	1,9740	2,0576	4,0101	2,0051	2,0158	0,1176	0,0588	0,0591

Nota. La norma NTE INEN-ISO 660:2013 permite calcular tanto el índice de acidez como acidez con ecuación o correlación aproximada.

En el caso del valor acidez, es aproximadamente la mitad del índice de acidez, lo cual concuerda con el valor calculado por la Ec. 10 estos determinan la cantidad de ácidos grasos libres contenidos en un aceite. Los datos de desviación tampoco son distantes lo que significa que los resultados son reproducibles.

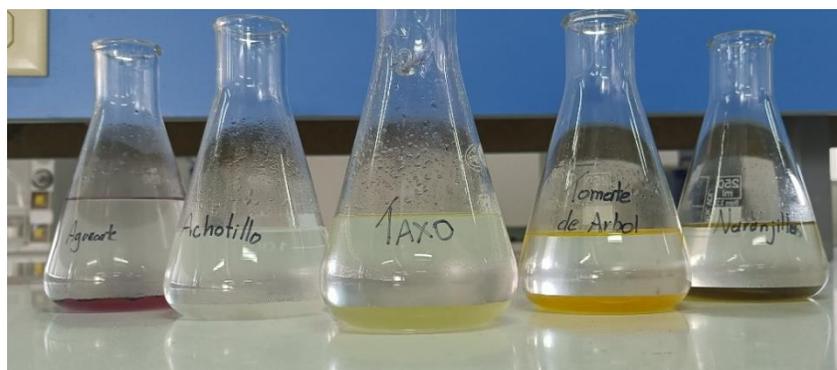
Determinación de Índice de peróxido (NTE INEN-ISO 3960:2013)

Se realizó una consideración con el isooctano de la norma, cambiando por cloroformo, según la antigua norma INEN 277:1978 y continuando con el proceso por norma ISO actualizada. Se calculó el factor determinado tuvo un valor de 0,3544. A continuación, en la Figura 34 se presentan las soluciones después del proceso de titulación con el estándar.

Los valores permitidos de índice de peróxido son de 0 a 30 meq O_2 /kg para la aplicación de la norma (ISO, 2017b), si supera el límite se recomienda tomar una muestra más pequeña, pero considerando que el aceite de aguacate que está fuera del límite no era un aceite recién extraído se decidió no repetir el ensayo, ya que se asume que el resultado se debe a su degradación por el tiempo, mas no por el proceso de extracción por prensado en frío.

Figura 34

Soluciones resultantes de ensayo de índice de peróxido



Nota. Soluciones finales después de los ensayos duplicados de índice de peróxido, de izquierda a derecha: aguacate achotillo, taxo, tomate de árbol y naranja.

Los resultados de los ensayos por duplicado se presentan en la Tabla 17 en donde se refleja un alto índice de peróxidos para el caso del aceite de semilla aguacate, debido a que este parámetro está ligado al historial de la muestra, y esta esta almacenada es normal que presente un valor tan alto, indicando que ha perdido calidad ya que indica oxidación de los lípidos presentes indicando que este aceite ya se ha degradado. Todos los demás aceites de semilla presentan índices relativamente bajos, siendo tanto el tomate de árbol (2,7503 meq O_2 /kg), como la taxo (2,7 meq O_2 /kg) los cuales tienen resultados más optimo, a diferencia del achotillo (3,1784 meq O_2 /kg) y en mayor cantidad la naranjilla (3,5971 meq O_2 /kg) que son más propensos a la oxidación ya que a pesar de ser extraídos casi en simultaneo, serían los primeros en degradarse y perder calidad.

Tabla 17

Ensayo de índice de peróxido

Aceite de semilla	Masa (g)		Índice de peróxido (meq O_2 /kg)		Promedio	Desviación
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 1	Ensayo 2		
	Aguacate	5,012	5,019	35,2844		
Achotillo	5,013	5,022	3,1106	3,2462	3,1784	0,0959
Tomate de Árbol	5,024	5,027	2,8217	2,6790	2,7503	0,1009
Naranjilla	5,035	5,015	3,5194	3,6747	3,5971	0,1099
Taxo	5,028	5,08	2,7489	2,6510	2,7000	0,0692

Nota. La norma NTE INEN-ISO 3960:2013 establece que, al influir la masa sobre los resultados de los ensayos, se debe reportar este dato.

Determinación de la rancidez (NTE INEN 0045:1973)

El ensayo de rancidez sobre el aceite es un ensayo cualitativo porque se basa en la observación visual de cambio de color. Los aceites no presentaron coloración roja tanto para

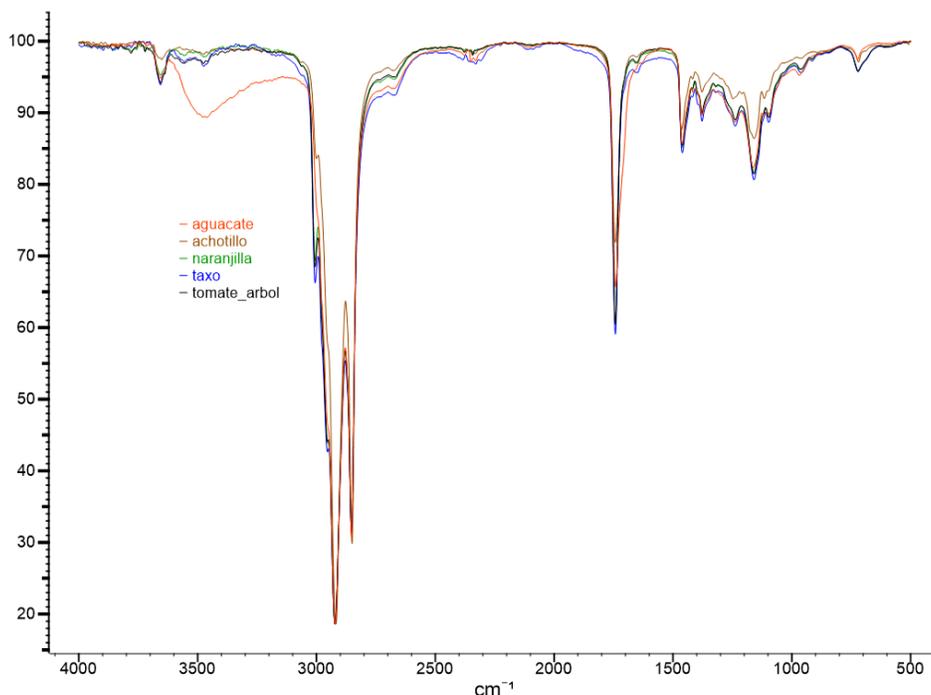
tomate de árbol, taxo, achotillo y naranjilla. El aceite de semilla de aguacate sí presentó rancidez, lo que no se extrajo de la materia prima proporcionada, sino de una muestra almacenada en inventario, es normal que, al desconocer el tiempo que transcurrió desde su extracción, este ya presentó rancidez, aunque asociándolo a otros parámetros como olor desagradable, este aceite no lo presentaba, por lo que se considera que su rancidez pese al tiempo era leve.

Análisis por Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los aceites recién extraídos fueron los primeros en analizarse por espectroscopia FTIR y son presentados en la Figura 35 con agrupación de todos en una gráfica para establecer una comparativa en la forma y distribución de picos característicos.

Figura 35

Espectros IR de los aceites de semilla de frutas

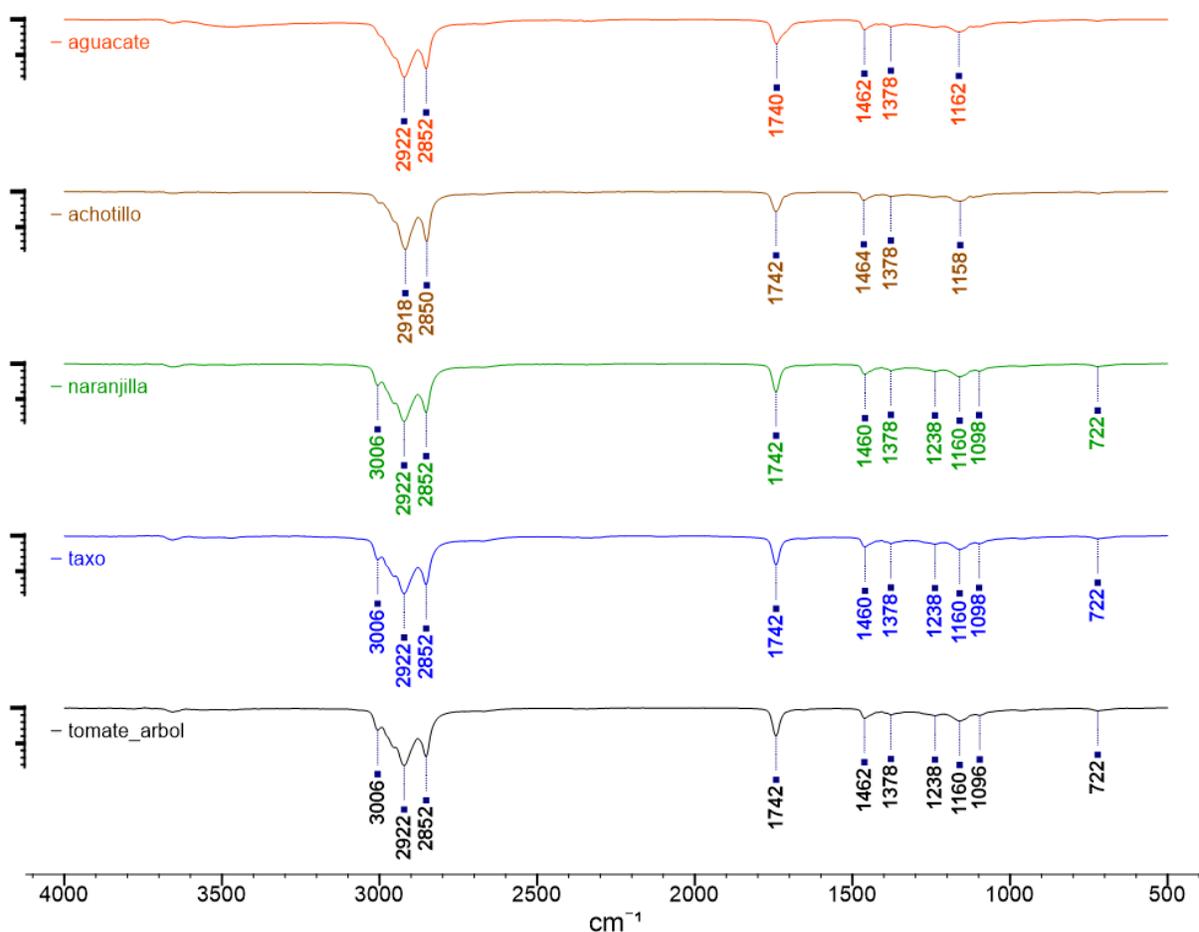


Nota. Se agruparon los espectros de los 5 aceites de semilla en un sólo gráfico

Los espectros IR de los aceites de semilla, nos permiten identificar que sean aceites, pues tiene una composición química similar, presentando mismos picos de transmisión con intensidades similares. En el caso del aguacate, es el único aceite que presenta un pico sumamente amplio en una longitud de onda de, 3484 cm^{-1} , que sugiere que existen enlaces H_2O en fase de estiramiento (Larkin, 2017).

Figura 36

Espectros IR individuales de semillas de fruta



Nota. Se distribuyen individualmente los espectros IR de las semillas de frutas con sus respectivos picos característicos

Los aceites de semilla presentan picos característicos muy similares debido a su composición abundante de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y polinsaturados, por lo que estos dependerán del grupo funcional propio de un ácido carboxílico, así como los grupos alifáticos e insaturaciones presentes. La Tabla 18 describe la razón de la aparición de los picos más característicos.

Tabla 18

Picos característicos de FTIR para aceites de semilla

Pico exacto	Rango de Pico	Descripción
2922	2940-2915	Vibración fuera de fase de estiramiento asimétrico C-H de grupos alifáticos CH_3
2852	2870-2840	Vibración en fase en estiramiento asimétrico C-H del grupo alifático CH_2
1742	~1743	Vibración de estiramiento del carbonilo del éster de los grupos funcionales de los triglicéridos, C = O
1462	1475 - 1445	Vibración de flexión C-H de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3
1378	1380 -1365	Enlaces C-H vibración simétrica de flexión de grupos CH_2
1160	1237, 1159, 1118 y 1097	Vibración de estiramiento C-O de los grupos éster

Nota. Descripción de picos prominentes en los aceites de semilla. Tomado de Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation por Larkin, 2017 y Multivariate analysis for FTIR in understanding treatment of used cooking oil using activated carbon prepared from olive Stone por Alshuiael & Al-Ghouti, 2020.

Existen dos picos característicos en 3006 cm^{-1} y 722 cm^{-1} que se presentan en el aceite de semilla de naranjilla, taxo y tomate de árbol pero que están ausentes en el achotillo y aguacate.

El pico a 722 cm^{-1} aparece cuando se tiene vibración de balanceo $(CH_2)_n$, pero en este caso se superpone con la vibración a los alcanos sustituidos con doble enlace en posición "cis" ($-CH_3 = CH_3 - "cis"$) y debido a que el ácido linoleico predominante en el aceite de

semilla de taxo, naranjilla y tomate de árbol presenta dos dobles enlaces en posición “cis” por sobre él único doble enlace en posición “cis” perteneciente al ácido oleico predominante en el aceite de semilla de achotillo y aguacate se valida la aparición de este pico. Una situación similar sucede con la aparición del pico en 3006 cm^{-1} , presentando una vibración en estiramiento simétrico de los dobles enlaces “cis” de los alquenos presentes (Alshuiael & Al-Ghouti, 2020; Larkin, 2017). Se establece que la aparición de estos dos picos está ligada al tipo de ácido graso insaturado predominante, ya que mientras más insaturaciones en posición “cis” presente, más pronunciados serán los picos.

Comparativa de análisis de caracterización fisicoquímica sobre aceites de semilla

Con el fin de determinar cuál es más apto para aplicaciones y dependiendo la aplicación de biorrefinados, es necesario hacer una comparativa para determinar el aceite de semilla más óptimo. La Tabla 19 presenta una comparativa entre todos los resultados de aceite de semilla obtenidos según el ensayo realizado, en el cual, para un proceso de biorrefinación los indicadores aptitud y calidad considerados son: índice de yodo (alto), índice de acidez (bajo), Índice de peróxido (bajo), rancidez (-).

Tabla 19

Comparativa de resultados de aceites de semilla

Norma	Aguacate	Achotillo	Tomate de árbol	Naranjilla	Taxo	Limites
Humedad y material volátil	1,4198	0,3869	0,6627	0,4108	0,5024	0,2
Densidad relativa	0,9618	0,9224	0,9198	0,9089	0,9209	<1
Índice de refracción	1,47	1,476	1,475	1,466	1,4745	
Índice de yodo	55,23	54,06	136,99	138,96	147,29	
Índice de saponificación	198,3458	181,342	192,1697	192,5017	192,2982	
Material insaponificable	5,6528	0,7734	1,763	1,7806	1,0166	<2
Índice de acidez	9,5455	4,0101	1,7058	1,2049	0,5881	1-4
Índice de peróxidos	35,2598	3,1784	2,7503	3,5971	2,7	<15
Rancidez	+	-	-	-	-	

Nota. De color anaranjado el valor más alto y de color verde el valor más bajo en los resultados

Aplicación

Síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación

El proceso de síntesis se lo realizo por duplicado con valores de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de 28,095 g y 14,002 g, respectivamente para el primer caso, de 28,007 g y 14,007 g para el segundo caso (Replica). La cantidad de hidróxido de sodio necesaria para que la solución se tiña de color negro es de entre 150 a 125 ml. Al finalizar la reacción se puede observar que las nanopartículas precipitan inmediatamente con agua (Figura 37)

Figura 37

Nanopartículas de magnetita en precipitación

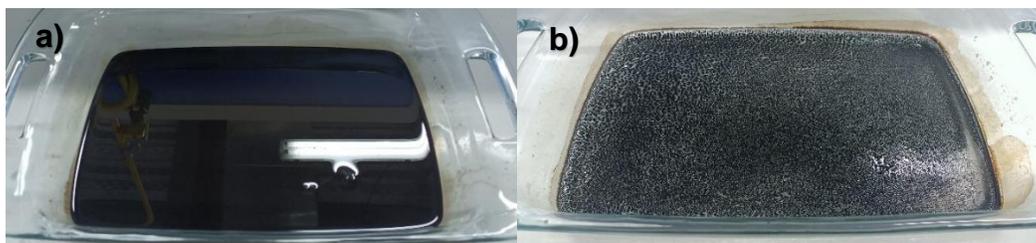


Nota. NPs reposadas en agua desionizada después de la reacción de síntesis

Por este método, los lavados son la sección más compleja de la síntesis de nanopartículas de magnetita, ya que la precipitación es muy rápida, ya que está en una solución con pH altamente básico, pero es más difícil después de que se reposen en agua desionizada durante las 18 horas, ya que las nanopartículas tienden a dispersarse y reducirse las aglomeraciones. Por lo cual, cuando el pH está próximo a 7 dependiendo de la fuerza magnética del imán y el recipiente en el cual se realice los lavados, estos podrían requerir de tiempos más altos de retención de nanopartículas.

Figura 38

Secado de nanopartículas de magnetita



Nota. a) Antes de colocar en la estufa b) Al retirar de la estufa, 3 horas después.

Las nanopartículas secas se pulverizaron para reducir las aglomeraciones propias del proceso de secado con una varilla de agitación, presentando contextura de polvo que al entrar en contacto con un imán tienden a aglomerarse como púas (Figura 38)

Considerando el primer caso, se obtuvo una cantidad de 12,649 g de nanopartículas y de 12,631 g en el segundo caso (Replica). Para el caso de la muestra con partículas sin lavar, se obtuvo una cantidad de 18,345 g, lo cual sugiere una gran cantidad de impurezas o sedimento impregnado en su composición, razón por la cual presenta una menor capacidad magnética en comparación a las muestras que se secaron cuando el precipitado presentaba un pH neutro (Figura 39).

Figura 39

Nanopartículas de magnetita obtenidas de diferentes repeticiones



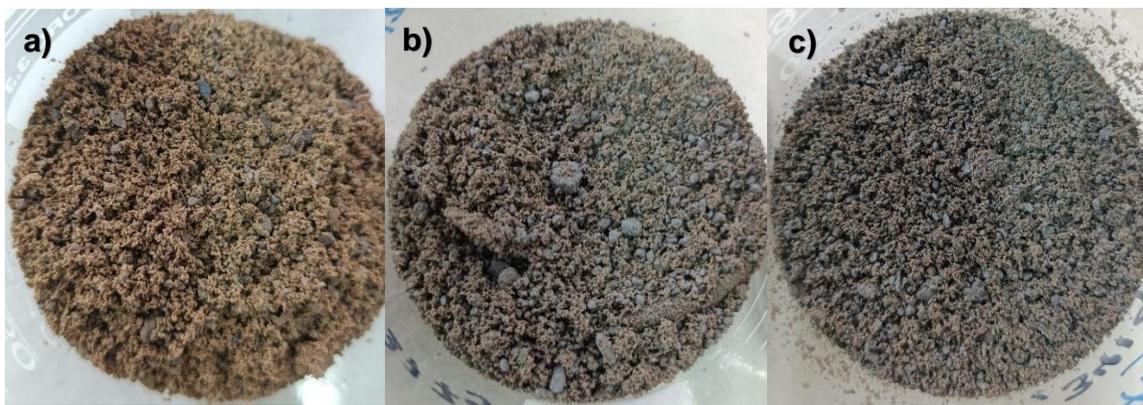
Nota. a) De izquierda a derecha: Muestra de aplicación al polisulfuro, muestra replica y muestra sin proceso de lavado y reposo. b) Vista superior

Síntesis de polisulfuro magnético

La síntesis se la realizó en una sola repetición, tomando como muestra el aceite de semilla de taxo debido a que presentaba el mejor rendimiento en la extracción por prensado en frío y con base en los resultados de caracterización lo hacían ideal para tratarlo. Este aceite de semilla al presentar una coloración clara, y líquida a temperatura ambiente, lo hacía idóneo en la formación del polisulfuro porque visualmente se podía observar el cambio en formación de este debido a la integración de nanopartículas de magnetita a un tono más oscuro dependiendo de la proporción. Los resultados de síntesis se reflejan en la Figura 40.

Figura 40

Comparación de consistencia de polisulfuro magnético



Nota. Polisulfuro magnético sintetizado a base de aceite de semilla de taxo a diferentes proporciones de nanopartículas de magnetita a) 5:5:0.5 b) 5:5:1.5 c) 5:5:2.5

No se realizó una síntesis de polisulfuro sin agregar NPs de magnetita ya que se requería que tenga un mínimo de capacidades magnéticas para que sea fácil su manipulación en diferentes medios por lo que la muestra a proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:0.5 se le trataría como un blanco para ensayos subsecuentes. Las cantidades obtenidas y usadas para la síntesis se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20*Cantidad obtenida de polisulfuro magnético*

Proporción S/Aceite/NPs	Aceite de semilla de Taxo (g)	Azufre elemental (g)	Nanopartículas de magnetita (g)	Polímero recuperado (g)
5:5:0.5	10.054	10.005	1.032	20.627
5:5:1.5	10.035	10.023	3.017	22.377
5:5:2.5	10.021	10.005	5.003	24.341

Nota. Las cantidades tomadas para la síntesis fueron el doble que en las proporciones de azufre/aceite/NPs

La capacidad magnética para el polímero de proporción 5:5:0.5 es insuficiente para moverse sobre superficies solidas con facilidad, por lo que en recipientes sobre los que esté adherido puede ser difícil separarlo, ocupará 1/21 de partículas en su composición, pero suficiente para dispersión en agua. En el caso de las partículas en proporción 5.5:1.5 estas presentan adherencia magnética suficiente en cualquier superficie y al dispersarse en agua el movimiento es mucho más fluido, además que al colocar un imán sobre ellas se atraen moderadamente, aunque en recipientes de vidrio todavía puede contener partes no magnéticas y quedarse adheridas a la superficie. Las Nanopartículas de proporción 5:5:2.5 son altamente magnéticas ya que la 1/5 de su estructura es magnetita se adhieren a las paredes con facilidad.

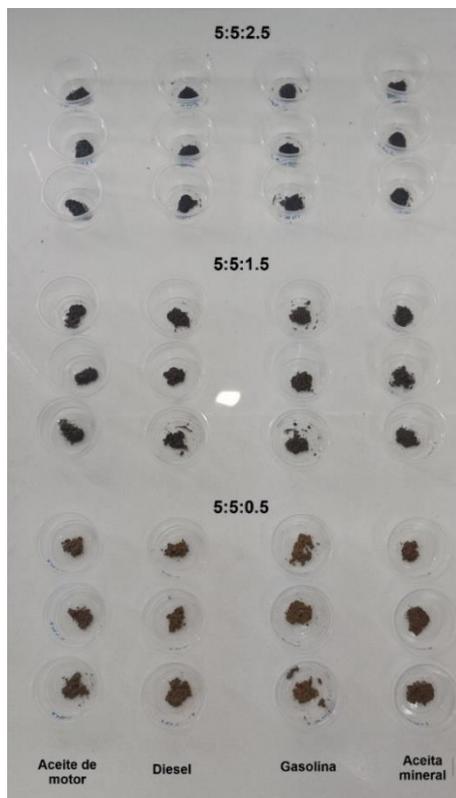
Ensayos de absorción de derivados de hidrocarburos con nanopartículas en el polisulfuro.

Los 36 ensayos realización de sorción de hidrocarburos derivados con el nanocompuesto magnético se presentan en la

Figura 41.

Figura 41

Ensayos resultantes de sorción de Hidrocarburos derivados



Nota. Los hidrocarburos utilizados fueron aceite de motor, diésel, gasolina y aceite mineral a diferentes proporciones de azufre/aceite/NPs

Como se refleja en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en el caso de los aceites, estos, al ser más viscosos, permitían tomar mediciones del tiempo que tardaba en absorber las gotas, por lo que se tomó el tiempo de sorción hasta que desaparezca de la superficie, de la primera gota agregada. Tanto para el aceite de motor como para el mineral, los resultados reflejan que los tiempos de sorción se reducen aproximadamente en 1 segundo para ambos casos cuando se pasa de la proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:0.5 a 5:5:1.5 mientras que aumentan en 1 y 2 segundos respectivamente al aumentar hasta la proporción 5:5:2.5. Lo que refleja que la integración de nanopartículas de magnetita aumenta levemente los tiempos

de sorción por su capacidad oleofílica además de no reducirse en gran medida la porosidad del polisulfuro magnético en la proporción 5:5:1.5, pero que, si se agrega en cantidades excesivas, puede reducir drásticamente el tiempo de sorción, haciendo un proceso menos eficiente al ser más lento.

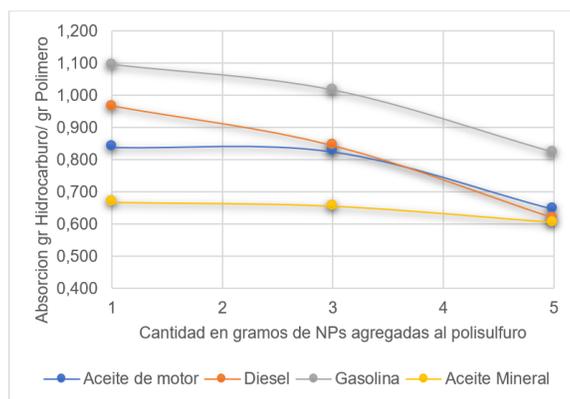
Además, en la misma tabla se reflejan los porcentajes de rendimiento de sorción en gramos de hidrocarburo por gramos de polímero magnético. Al analizar el rendimiento promedio de las repeticiones para cada ensayo se establece que, tanto para el aceite de motor como de mineral, no existe diferencias considerables en la sorción al comparar la proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:0.5 y 5:5:1.5, ya que se reduce de 0.836 a 0.825 y de 0.668 a 0.056 respectivamente, es decir la adición de nanopartículas de magnetita, no afecta a sus propiedades. En el caso de la proporción 5:5:2.5 la capacidad de sorción se reduce una cantidad considerable llegando a 0.646 y 0.604 para aceite de motor y mineral respectivamente, siendo más notoria la reducción de sorción para el aceite de motor.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se reflejan los porcentajes de rendimiento para diésel y gasolina. No se presentan datos de tiempo de sorción, ya que, debido a la viscosidad baja de ambos derivados, y, por lo tanto, la sorción es casi instantánea. El comportamiento en los rendimientos refleja que para la proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:0.5 a 5:5:1.5 en el caso del diésel se reduce de 0.967 a 0.844 en un aproximado de 12%, mientras que para la gasolina la reducción es de 1.096 a 1.016 reduciéndose apenas un 8%, reflejando un mejor rendimiento para la gasolina. Al pasar a la proporción de 5:1.5, la caída es mucho más drástica para el diésel y la gasolina, reduciéndose hasta 0,619 y 0,823 respectivamente, reflejando una caída del 22% para el diésel y del 19% para la gasolina, repitiendo el mejor rendimiento de sorción para la gasolina, aunque se establece que la reducción en la sorción en esta última proporción de polímero magnético es casi el doble.

La Figura 42 presenta una comparativa de los rendimientos de sorción de aceite de motor, diésel, gasolina y aceite mineral a diferentes cantidades en gramos de NPs de magnetita integradas en el polisulfuro a base de aceite de semillas de taxo. Se refleja que el rendimiento es menor para el caso de los aceites, esto debido a que, al estar constituido por aceite de semilla, la matriz polimérica, tiende a saturarse con más facilidad, especialmente para el caso del aceite de motor, incluso en cantidad de 1 gramo de nanopartículas de magnetita incorporadas. La reducción de capacidad de sorción en el caso del aceite mineral y diésel a proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:1.5 es similar. Repitiéndose el caso a proporción 5:5:1.5 y llegando a igualarse la sorción junto con la del aceite de motor, por lo que se deduce que la menor capacidad de sorción del polisulfuro magnético es de aproximadamente 60% en gramos de hidrocarburo derivado por polisulfuro añadido. La gasolina presenta mejor rendimiento comparado con los otros derivados, siendo que la integración de nanopartículas de magnetita al polisulfuro es apropiada para tratamientos de gasolina derramada. La proporción con mejores características es 5:1.5, ya que para los aceites no tiene un decaimiento de sorción considerable y para el diésel y para la gasolina la caída de la capacidad de sorción no es tan drástica, además que las magnéticas para manipularlos se parecen a las obtenidas en 5:5:2.5 convirtiéndolo en un polímero óptimo para la sorción de hidrocarburos derivados.

Figura 42

Comparativa de rendimientos de sorción

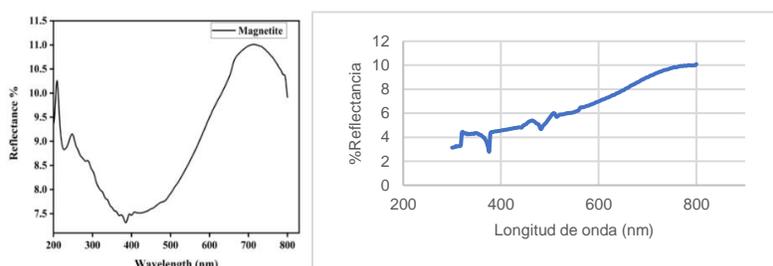


Nota. Los puntos representan el promedio de sorción para el aceite de motor, diésel, gasolina y aceite mineral a distintas proporciones de azufre/aceite/NPs.

Análisis por Espectrometría UV – VIS DRS de magnetita

Figura 43

Espectro UV- VIS DRS de magnetita



Nota. Se establece una comparativa entre el espectro obtenido por UV VIS DRS con uno de referencia para magnetita obtenido de (Anamika et al., 2020).

No existe mucha bibliografía de referencia entorno a espectros obtenidos por UV – VIS DRS, en porcentaje de reflectancia. El espectro obtenido tiene lectura de longitud de onda de 300 a 800 nm presentando el pico más característico a 376 nm seguido de un segundo pico menos pronunciado a 484 nm, en los mismos picos que el espectro de referencia de magnetita (Figura 43) (Anamika et al., 2020).

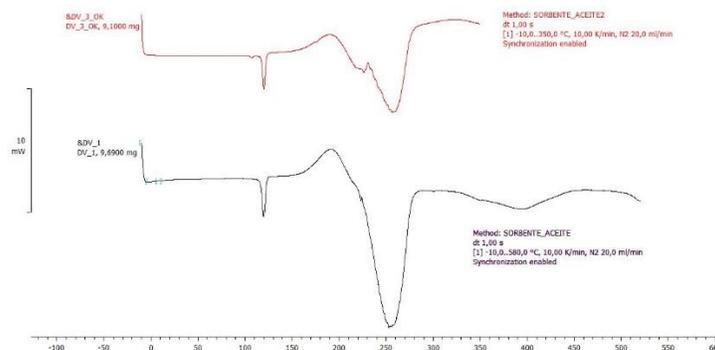
Análisis Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de DSC se decidió realizarlo a las muestras con proporción azufre/aceite/NPs de 5:5:0.5 y 5:5:2.5 con muestras pesadas de 9.69 y 9.10 mg respectivamente. La Figura 44 presenta los resultados comparativos de los análisis de ambas muestras, en donde debido a la expansión del nanocompuesto, se redujo la temperatura final y se detuvo el análisis a los 520 °C, considerando que en los 60 °C restantes no había tendencia de presentar resultados relevantes. Esta consideración llevó a que el análisis de la segunda

muestra solo vaya hasta los 350 °C. Además, se visualiza que a los 225 °C aparece un nuevo pico, considerando que es más prominente en la muestra 2, se establece que la aparición de este es influencia neta de las NPs de magnetita integradas.

Figura 44

Resultados comparativos de DSC

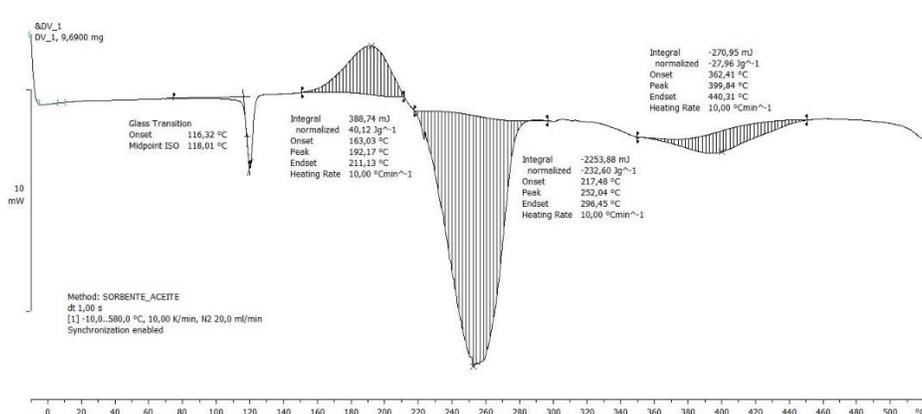


Nota. Muestra a 1 gramo de NPs integradas, grafica inferior; Muestra a 5 gramos de NPs integradas, grafica superior.

La representación de los picos relevantes obtenidos de DSC en la muestra 1, se presentan en la Figura 45 en donde se observa un pico en los 118.01°C que es el punto de transición vítrea, con un pico exotérmico a 192.17°C y otro endotérmico a 252.04°C. El pico endotérmico a 399.84°C es muy leve, por lo que se considera un cambio irrelevante.

Figura 45

Análisis individual de la muestra 1 de nanocompuesto

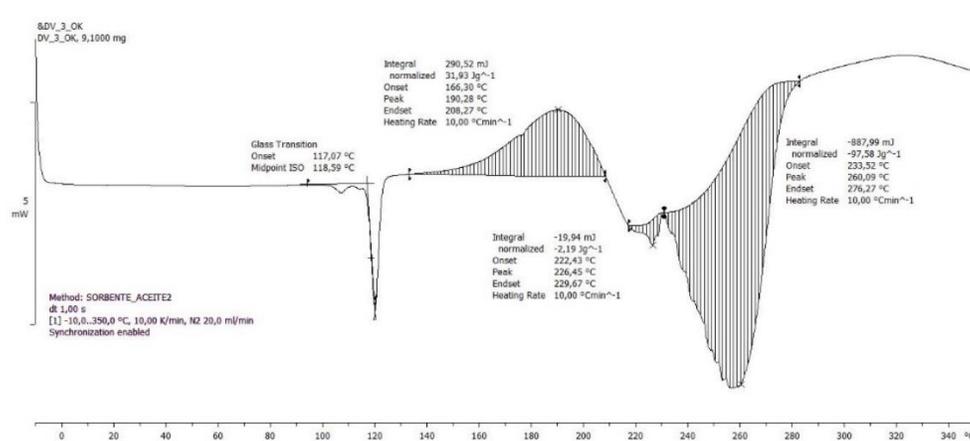


Nota. Las secciones sombreadas son los cambios endotérmicos y exotérmicos del nanocompuesto.

La Figura 46 presenta los picos más relevantes presentes en la muestra 2 en donde se observa que el pico de transición vítrea a 118.59°C es muy próximo al de la muestra 1, así como el pico exotérmico a 190.28°C y el endotérmico a 260.09°C en comparación al de la muestra 1, por lo que se puede decir que a esas temperaturas no hay influencia de la integración de nanopartículas de magnetita. Pero la presencia del pequeño pico a 226.45°C si se presenta como influencia además de la aparición de mucho ruido, lo que sugiere que podría reducirse el aumentarse la rampa de temperatura a 20°C/min reduciendo el tiempo de análisis. Además, que a esta temperatura requiere menos energía, reduciéndose de 2253.88 mJ de energía hasta 907.93 mJ para alcanzar la temperatura de cambio endotérmico.

Figura 46

Análisis individual de la muestra 2 de nanocompuesto



Nota. Las secciones sombreadas son cambios endotérmicos y exotérmicos del nanocompuesto.

La Figura 47 presenta los viales usados en la caracterización por DSC, en donde se observa que en la primera muestra analizada de nanocompuesto magnético en proporción Azufre/Aceite/NPs de 5:5:0.5, presente una abertura con carbonización alrededor del vial, causado por la expansión de la muestra 1, misma que no se presenta en la muestra 2 a proporción 5:5:2.5, lo que confirma que al adicionar nanopartículas estas pierden porosidad por lo cual la expansión es mucho menor.

Figura 47

Viales posteriores al análisis DSC



Nota. En la posición 1, Vial con muestra de nanocompuesto integrado 1 gramo de NPs, en la posición 1; muestra de nanocompuesto integrado 5 gramos de NPs, posición 2.

Propuesta adicional

Existen estudios acerca de tratamiento de agua contaminada con metales pesados como mercurio o arsénico con nanopartículas de magnetita, aunque con un rendimiento que no es muy bueno, por lo que se recomienda la incorporación de estas en matrices poliméricas (Mahboub et al., 2021; Zeng et al., 2020).

En este caso, el polisulfuro puede captar mercurio con un rendimiento considerable. Los resultados reflejan que en 4 horas pueden absorber hasta el 43% de las sales de mercurio disueltas en agua manteniendo el polímero en el medio. Si se aumentara un campo magnético para que el nanocompuesto tenga mejor movilidad en el agua, se aumentaría la rapidez de captación de mercurio en el mismo. El análisis de eficiencia del método se lo puede realizar por espectroscopia de absorción atómica al crear curvas de calibración de soluciones de mercurio y comparar dos muestras obtenidas a tiempos de 4 horas de ensayo con sales de mercurio disueltas en agua, con y sin incorporación de NPs de magnetita en la matriz polimérica del polisulfuro. (Mann et al., 2021).

Capítulo V

Conclusiones y Recomendaciones

Conclusiones

El rendimiento de semilla seca obtenida por kilogramo de fruta indica la factibilidad técnica y económica de recolección de semilla de una determinada. A semilla que tiene mayor dificultad de obtención es la de tomate de árbol con 101 kg de fruta/kg de semilla seca aproximadamente y el de mejor rendimiento es el de semilla de aguacate con 6 kg de fruta/ kg de semilla seca a recolectarse.

El método de extracción de aceites por prensado en frío es un método físico con bajo rendimiento de aceite obtenido por semilla procesada para las semillas de taxo, achotillo, tomate de árbol, naranjilla (3- 4%), por lo que la factibilidad del proceso recae en la facilidad de obtención de la materia prima en gran cantidad para establecer su viabilidad a nivel industrial

La composición de ácidos grasos en los aceites de semilla de taxo, naranjilla y tomate de árbol es muy similar predominando los ácidos palmítico, esteárico, oleico y linoleico en los tres aceites. En el caso del aceite de semilla de aguacate en cantidad mayoritaria se encuentran los ácidos palmítico y oleico, mientras que en aceite de semilla de achotillo predomina el ácido oleico, araquídico y gondoico según los análisis por cromatografía de gases.

Los ensayos de índice de refracción, yodo, saponificación y los perfiles de ácidos grasos obtenidos a partir del análisis por cromatografía de gases son complementarios ya que permitieron identificar la composición de los aceites de semilla en base a la longitud de la cadena y composición de ácidos grasos, por lo que en el caso del aceite de semilla de taxo

este presenta mayor composición de ácidos grasos insaturados en los que predomina el ácido linoleico por lo que es apto para aplicaciones que conlleven reacciones químicas

La calidad de un aceite se la estableció por su respuesta en los ensayos de acidez, peróxido y rancidez ligados al historial de la muestra, por lo que se identificó que el aceite de semilla de aguacate presenta un alto índice de peróxido y acidez, además de respuesta positiva para rancidez indicando que la muestra permaneció durante un largo periodo de tiempo almacenado y en ambientes no óptimos antes de llevarse a cabo los ensayos, a diferencia del resto de aceites que reflejaron valores dentro del límite aceptado por el Codex alimentario y las normas ISO respectivas, incluso presentado una respuesta de tipo aceite refinado según el índice de acidez para el obtenido a partir de semilla de taxo.

La formación de nanocompuestos puede mejorar las capacidades mecánicas de la matriz polimérica, aunque puede reducir otras. En el caso de adición de nanopartículas de magnetita al polisulfuro a base de aceite de semilla de taxo, si bien mejora la movilidad y rapidez con que el polímero se desplaza en medios líquidos para la sorción de hidrocarburos, un exceso de nanopartículas puede ocasionar aglomeraciones de la matriz y reducir los espacios de sorción.

La proporción de formación del nanocompuesto 5:5:1.5 (Azufre/Aceite/NPs) resulta óptima, pues no reduce su capacidad de sorción de hidrocarburos drásticamente como lo hace la proporción 5:5:2.5 y si bien no se visualiza la velocidad de sorción en el caso de diésel y gasolina por ser instantánea, en el caso de los aceites reduce el tiempo de sorción de 6 a 4 segundos aproximadamente en comparación a la proporción 5:5:0.5

Recomendaciones

Se deben comparar los rendimientos obtenidos por el proceso de prensado en frío de extracción de aceite con otros netamente químicos que requieran de instrumentación de laboratorio o uso de solventes ya que cada aceite presenta características diferentes en composición, pureza y forma de almacenamiento dependiendo del método.

Debido a que los ensayos reflejan que el historial de los aceites puede influir en los resultados obtenidos en la caracterización, se recomienda realizar estudios de caracterización de aceites en función del tiempo de almacenamiento y condiciones de reposo de la muestra para establecer la velocidad con la que cada aceite se degrada y pierde calidad.

Se recomienda repetir los análisis y ensayos de caracterización por normas para el caso del aceite de semilla de aguacate, con una muestra recién extraída por el método de prensado al frío para comparar los resultados con los valores obtenidos en el presente estudio.

Se recomienda extender las aplicaciones nativas del polisulfuro a base de aceite, como absorción de mercurio o fertilizante, añadiendo nanopartículas de magnetita para mejorar la dispersión en el medio requerido y medir la influencia sobre sus propiedades físicas.

Bibliografía

- Abbasi, A., Yahya, W. Z. N., Nasef, M. M., Moniruzzaman, M., & Ghumman, A. S. M. (2021). Copolymerization of palm oil with sulfur using inverse vulcanization to boost the palm oil industry. *Polymers and Polymer Composites*, 29(9_suppl), S1446–S1456. <https://doi.org/10.1177/09673911211054269>
- Alshuiael, S. M., & Al-Ghouti, M. A. (2020). Multivariate analysis for FTIR in understanding treatment of used cooking oil using activated carbon prepared from olive stone. *PLoS ONE*, 15(5). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0232997>
- Álvarez, J. A., & Rodríguez, R. (2018). *Obtención de una base lubricante para uso automotor aplicando los principios de la química verde*. <http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/14188>
- Anamika, Singh, V., & Yadav, B. K. (2020). Adsorption study of Heavy Metals from Aqueous Solutions using Magnetite Nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 1504(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1504/1/012011>
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press. <https://books.google.com.ec/books?id=SrO8QgAACAAJ>
- Andrade, M., Moreno, C., Bravo, J., Guijarro, M., Monar, V., Cevallos, C., & Concellón, A. (2016). Efecto del estado de madurez sobre la calidad de tres variedades de naranjilla. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 17(2), 217–230.
- Bailey, A. E. (2020). *Aceites y grasas industriales*. Reverte.
- Bajpai, S. K., Chanpuria, A., & Dubey, S. (2020). Magnetically driven poly(sulfur/oil) composite as an efficient oil adsorbent. Part-I: Synthesis, characterization and preliminary oil removal study. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 13(March), 100293.

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100293>

Belén, D. R., Sánchez, E. D., García, D., Moreno, M. J., & Linares, O. (2004). Características físicoquímicas y composición en ácidos grasos del aceite extraído de semillas de tomate de árbol (*Cyphomandra betacea* Sendt) variedades roja y amarilla. *Grasas y Aceites*, 55(4), 428–433.

Bolívar, W. (2018). *Ingeniería de MNPs para remoción de metales pesados en aguas*. Pontificia Universidad Javeriana de Bogota.

Bora, P. S., Narain, N., Rocha, R. V. M., & Queiroz Paulo, M. (2001). Characterization of the oils from the pulp and seeds of avocado (cultivar: Fuerte) fruits. *Grasas y Aceites*, 52(3–4), 171–174. <https://doi.org/10.3989/gya.2001.v52.i3-4.353>

Cádiz, M. de la L., Villegas, M. del C., Leyva, F. J., Pimentel, S., Fernández, Á., Alañón, M. E., & Segura, A. (2020). Revalorization of bioactive compounds from tropical fruit by-products and industrial applications by means of sustainable approaches. *Food Research International*, 138(July). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109786>

Campanella, B., Palleschi, V., & Legnaioli, S. (2021). Introduction to vibrational spectroscopies. *ChemTexts*, 7(1), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00129-4>

Castro, M. (2014). *Estudio para la conservación de arilos de Rambután (*Nephelium lappaceum*) aplicando recubrimientos comestibles a base de quitosano y aloe vera*. 3, 117.

Cert, A., Moreda, W., & Pérez-Camino, M. C. (2000). Methods of preparation of fatty acid methyl esters (FAME). Statistical assessment of the precision characteristics from a collaborative trial. En *Grasas y Aceites* (Vol. 51, Número 6, pp. 447–456). <https://doi.org/10.3989/gya.2000.v51.i6.464>

Chai, K. F., Adzahan, N. M., Karim, R., Rukayadi, Y., & Ghazali, H. M. (2018). Characteristics of

- fat, and saponin and tannin contents of 11 varieties of rambutan (*Nephelium lappaceum* L.) seed. *International Journal of Food Properties*, 21(1), 1091–1106. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1479857>
- Christian, G. D. (2009). *Química Analítica* (6ta ed.). www.FreeLibros.me
- Chung, W. J., Simmonds, A. G., Griebel, J. J., Kim, E. T., Suh, H. S., Shim, I.-B., Glass, R. S., Loy, D. A., Theato, P., Sung, Y.-E., Char, K., & Pyun, J. (2011). Elemental Sulfur as a Reactive Medium for Gold Nanoparticles and Nanocomposite Materials. *Angewandte Chemie*, 123(48), 11611–11614. <https://doi.org/10.1002/ange.201104237>
- Costagli, G., & Betti, M. (2015). Avocado oil extraction processes: Method for cold-pressed high-quality edible oil production versus traditional production. *Journal of Agricultural Engineering*, 46(3), 115–122. <https://doi.org/10.4081/jae.2015.467>
- Crockett, M. P., Evans, A. M., Worthington, M. J. H., Albuquerque, I. S., Slattery, A. D., Gibson, C. T., Campbell, J. A., Lewis, D. A., Bernardes, G. J. L., & Chalker, J. M. (2016). Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By-Products and Its Use in Removing Toxic Metals from Water and Soil. *Angewandte Chemie*, 128(5), 1746–1750. <https://doi.org/10.1002/ange.201508708>
- Cuchipec, C. (2023). *Extracción por prensado en frío y valoración de las características fisicoquímicas y sensoriales del aceite de dos variedades de aguacate (Persea americana)*.
- Curasma, E., & Inga, S. (2019). *Efecto de presión y temperatura en el rendimiento, características fisicoquímicas y perfil de ácidos grasos del aceite de semilla de Passiflora tripartita extraído con CO2 supercrítico*. Universidad Nacional de Huancavelica.
- Danlami, J. M., Arsad, A., Zaini, M. A. A., & Sulaiman, H. (2014). A comparative study of various oil extraction techniques from plants. *Reviews in Chemical Engineering*, 30(6), 605–626.

<https://doi.org/10.1515/revce-2013-0038>

de Lima, A. C., de Oliveira, J. P., Gonçalves, R. F., & Cassini, S. T. (2021). Nanomagnetic approach applied to microalgae biomass harvesting: advances, gaps, and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(33), 44795–44811. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15260-z>

de Souza, T. R. P., Olenka, L., & Peternella, W. S. (2020). A Study of Degradation in Vegetable Oils by Exposure to Sunlight Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Materials Sciences and Applications*, 11(10), 678–691. <https://doi.org/10.4236/msa.2020.1110046>

Dhifi, W., Bellili, S., Jazi, S., Bahloul, N., & Mnif, W. (2016). Essential Oils' Chemical Characterization and Investigation of Some Biological Activities: A Critical Review. *Medicines*, 3(4), 25. <https://doi.org/10.3390/medicines3040025>

Doria, M. del C. (2009). Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente. *Educación Química*, 20(4), 412–420. [https://doi.org/10.1016/s0187-893x\(18\)30044-2](https://doi.org/10.1016/s0187-893x(18)30044-2)

Faruk, O., & Mohini, S. (2015). Lignin in polymer composites. En *William Andrew*.

García, A., Girones, A., León, P., Moreno, D. A., Stinco, C. M., Meléndez-Martínez, A. J., & Ruales, J. (2017). Banana passion fruit (*Passiflora mollissima* (Kunth) L.H. Bailey): Microencapsulation, phytochemical composition and antioxidant capacity. *Molecules*, 22(1), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules22010085>

García, M. (2012). Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. *Tesis Doctoral*, 279. <http://zaguan.unizar.es>

Ghobakhlou, F., Ghazali, H. M., Karim, R., & Mohammed, A. S. (2019). Characterization of three varieties of Malaysian rambutan seed oil. *Revista Espanola de Nutricion Humana y Dietetica*,

23(3), 183–193. <https://doi.org/10.14306/renhyd.23.3.756>

Guidoni, M., De Christo Scherer, M. M., Figueira, M. M., Schmitt, E. F. P., De Almeida, L. C., Scherer, R., Bogusz, S., & Fronza, M. (2019). Fatty acid composition of vegetable oil blend and in vitro effects of pharmacotherapeutical skin care applications. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 52(2), 1–8. <https://doi.org/10.1590/1414-431x20188209>

Gunstone, F. D. (2004). The chemistry of oils and fats. Sources, Composition, Properties and Uses. En *Blackwell Publishing Ltd*.

Gutiérrez, N. R., Saá, I. A., & Vinueza, A. F. (2017). Diseño y construcción de un prototipo para la extracción continua de aceite de la semilla Sacha Inchi con un proceso de prensado en frío. *Enfoque UTE*, 8(2), 15–32. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v8n2.153>

Harris, D. C. (2012). *Análisis Químico cuantitativo*. https://www.academia.edu/40610014/Análisis_químico_cuantitativo_3a_ed_nodrm

Hurtado, Z. (2013). *Análisis composicional de la torta y aceite de semillas de sachá inchi (Plukenetia volubilis) cultivada en Colombia*. Universidad Nacional de Colombia.

Hüsnü, K., Başer, C., & Demirci, F. (2007). Chemistry of essential oils. *Flavours and Fragrances: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*, 43–86. https://doi.org/10.1007/978-3-540-49339-6_4

Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). (2014a). *Naranja - Condiciones Agroecológicas*. <http://tecnologia.iniap.gob.ec/index.php/explore-2/mfruti/rnaranja>

Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIAP). (2014b). *Tomate de árbol - Condiciones Agroecológicas*. <http://tecnologia.iniap.gob.ec/index.php/explore-2/mfruti/rtomatea>

Ioelovich, M. (2017). Characterization of Various Kinds of Nanocellulose. En *Handbook of*

Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites (pp. 51–100). John Wiley & Sons, Ltd.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch2>

ISO. (2016). *Animal and vegetable fats and oils — Determination of moisture and volatile matter content*. 662.

ISO. (2017a). *Animal and vegetable fats and oils - Determination of refractive index*. 6320.

ISO. (2017b). *Animal and vegetable fats and oils — Determination of peroxide value — Iodometric (visual) endpoint determination*. 3960.

ISO. (2018). *Animal and vegetable fats and oils — Determination of iodine value*. 3961.

ISO. (2020a). *Animal and vegetable fats and oils. Determination of acid value and acidity*. 660.

ISO. (2020b). *Animal and vegetable fats and oils — Determination of saponification value*. 3657.

Jácome, H., Naranjo, M., & Burgos, S. (2010). *FLACSO-MIPRO Sector Agroindustrial*. 5–6.

James, J., Pallathadka, P. K., & Thomas, S. (2019). *Polymers and Multicomponent Polymeric Systems: Thermal, Thermo-Mechanical and Dielectric Analysis*. CRC Press.

Jing, L., El-Houjeiri, H. M., Monfort, J.-C., Brandt, A. R., Masnadi, M. S., Gordon, D., & Bergerson, J. A. (2020). Carbon intensity of global crude oil refining and mitigation potential. *Nature Climate Change*, 10(6), 526–532. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0775-3>

Jurado, J. A., & Muñoz, L. V. (2009). *Caracterización del aceite de las semillas de solanum quitoense variedad la selva y evaluación de su actividad antioxidante*. 1–70.

Kasap, S., Málek, J., & Svoboda, R. (2017). Thermal Properties and Thermal Analysis: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications. En S. Kasap & P. Capper (Eds.), *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (2nd ed., pp. 425–452). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29185-7_19

- Kaseke, T., Opara, U. L., & Fawole, O. A. (2020). Fatty acid composition, bioactive phytochemicals, antioxidant properties and oxidative stability of edible fruit seed oil: effect of preharvest and processing factors. *Heliyon*, 6(9), e04962. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04962>
- Kobayashi, S., Kondo, T., Rojas-Ramírez, D. A., & Kobayashi, N. (2023). Verduras y frutas para todos: Enciclopedia didáctica y visual. En *Verduras y frutas para todos: Enciclopedia didáctica y visual*. Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria (Agrosavia). <https://doi.org/10.21930/agrosavia.nbook.7406368>
- Lafont, J. J., Páez, M. S., & Portacio, A. A. (2011). Extracción y caracterización fisicoquímica del aceite de la semilla (Almendra) del marañón (*Anacardium occidentale* L). *Informacion Tecnologica*, 22(1), 51–58. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011002200007>
- Larkin, P. J. (2017). Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. En *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00806-1>
- León, J., Viteri, P., & Cevallos, G. (2004). *Manual del cultivo de tomate de árbol*.
- Lopez, F. (2012). *Agroindustria: teoría económica y experiencias latinoamericanas*. B - EUMED. <https://elibro.net/es/lc/espe/titulos/51604>
- Mahboub, H. H., Beheiry, R. R., Shahin, S. E., Behairy, A., Khedr, M. H. E., Ibrahim, S. M., Elshopakey, G. E., Daoush, W. M., Altohamy, D. E., Ismail, T. A., & El-Houseiny, W. (2021). Adsorptivity of mercury on magnetite nano-particles and their influences on growth, economical, hemato-biochemical, histological parameters and bioaccumulation in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Aquatic Toxicology*, 235(April), 105828. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105828>

- Maity, S. K. (2015). Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1427–1445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.092>
- Mañas, M., Martínez, E., & Dolores, M. D. et al. (2017). Tratado de Nutrición: composición y Calidad Nutritiva de los Alimentos Tomo II. *Tratado de Nutrición Tomo IV*, 775.
- Mann, M., Kruger, J. E., Andari, F., McErlean, J., Gascooke, J. R., Smith, J. A., Worthington, M. J. H., McKinley, C. C. C., Campbell, J. A., Lewis, D. A., Hasell, T., Perkins, M. V., & Chalker, J. M. (2019). Sulfur polymer composites as controlled-release fertilisers. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 17(7), 1929–1936. <https://doi.org/10.1039/c8ob02130a>
- Mann, M., Luo, X., Tikoalu, A. D., Gibson, C. T., Yin, Y., Al-Attabi, R., Andersson, G. G., Raston, C. L., Henderson, L. C., Pring, A., Hasell, T., & Chalker, J. M. (2021). Carbonisation of a polymer made from sulfur and canola oil. *Chemical Communications*, 57(51), 6296–6299. <https://doi.org/10.1039/d1cc01555a>
- Maridueña, M., Moreno, M., & Villafuerte, G. (2010). *Proyecto para la exportación de rambutan (Achotillo) a la comunidad economica europea*. Escuela Superior Politecnica del Litoral.
- Morozzi, P., Ballarin, B., Arcozzi, S., Brattich, E., Lucarelli, F., Nava, S., Gómez-Cascales, P. J., Orza, J. A. G., & Tositti, L. (2021). Ultraviolet–Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy (UV–Vis DRS), a rapid and non-destructive analytical tool for the identification of Saharan dust events in particulate matter filters. *Atmospheric Environment*, 252(February). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118297>
- NTE INEN. (2012). *Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación de la Densidad relativa. 0035*. http://apps.normalizacion.gob.ec/filesserver/2016/nte_inen_35-1.pdf
- Ochoa, J. B., Ellis, M. A., & Alwang, J. (2010). *El Manejo de la Fusariosis como base para un*

cultivo ecologico de la naranjilla en el Ecuador. INIAP Archivo Historico.

Pa'e, N., Salehudin, M. H., Hassan, N. D., Marsin, A. M., & Muhamad, I. I. (2018). Thermal Behavior of Bacterial Cellulose Based Hydrogels with Other Composites and Related Instrumental Analysis. En M. I. H. Mondal (Ed.), *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels* (pp. 1–25). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76573-0_26-1

Pantoja, A. (2016). *Extracción de aceites con fluidos supercríticos a partir de semillas de frutas con potencialidad en la industria cosmética*. 130. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/58156>

Parker, D. J., Chong, S. T., & Hasell, T. (2018). Sustainable inverse-vulcanised sulfur polymers. *RSC Advances*, 8(49), 27892–27899. <https://doi.org/10.1039/c8ra04446e>

Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 177(5), 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>

Pino, A. L. (2020). *Química verde - Enfoque Sistémico*. [https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/5630/PINO-química verde_DIGITAL.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/5630/PINO-química_verde_DIGITAL.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Quevedo, T. (2013). *Agroindustria y concentracion de la propiedad de la tierra: elementos para su definicion y caracterizacion en el Ecuador* (p. 42). FLACSO. <https://elibro.net/es/lc/espe/titulos/30905>

Rashid, H., Mansoor, M. A., Haider, B., Nasir, R., Abd Hamid, S. B., & Abdulrahman, A. (2020). Synthesis and characterization of magnetite nano particles with high selectivity using in-situ

precipitation method. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(6), 1207–1215.

<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876>

Rasmi, Y., & Mansoureh, N. V. (2022). Chapter 5 - Characterization of nanoparticles: methods and techniques. En C. Egbuna, M.-A. Găman, & J. Jeevanandam (Eds.), *Applications of Nanotechnology in Drug Discovery and Delivery* (pp. 95–116). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824408-1.00007-7>

Rengifo, P. G. (2014). Caracterización del aceite de la semilla de palta *Persea americana* Mill. Var. Hass fuerte y medición de su actividad antioxidante. *Universidad Nacional Mayor de San Marcos*, 18(1), 33–36. <http://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/cybertesis/3869>

Restek. (2018). High-Resolution GC Analyses of Fatty Acid Methyl Esters (FAMES). Restek.
https://www.restek.com/Technical-Resources/Technical-Library/Foods-Flavors-Fragrances/fff_FFAR2931A-UNV

Revelo, J., Viteri, P., Vásquez, W., Valverde, F., León, J., & Gallegos, P. (2010). *Manual del cultivo ecológico de la naranjilla*.

Servicio Ecuatoriano de Normalización (INEN). (2021). *El INEN pone a tu disposición la tienda en línea para normas y publicaciones ISO*. <https://www.normalizacion.gob.ec/el-inen-pone-a-tu-disposicion-la-tienda-en-linea-para-normas-y-publicaciones-iso/>

Shim, Y. Y., Falk, K., Ratanapariyanuch, K., & Reaney, M. J. T. (2017). Food and fuel from Canadian oilseed grains: Biorefinery production may optimize both resources. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(9), 1600358.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejlt.201600358>

Siesler, H. W., Ozaki, Y., Kawata, S., & Heise, H. M. (2002). *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications* (1st ed.). John Wiley & Sons.

- Sistema integrado de consulta de clasificación y nomenclatura (SIN). (2012). *Taxos variedad Castilla - Ficha técnica de Agricultura*.
https://aplicaciones2.ecuadorencifras.gob.ec/SIN/co_agricola.php?id=01399.03.01
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, J., & Crouch, S. R. (2015). Fundamentos de Química Analítica. En *Quimica Nova* (Vol. 5, Número 4).
- Soong, Y.-Y., & Barlow, P. J. (2004). Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. *Food Chemistry*, 88(3), 411–417.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.003>
- Sotomayor, A., Viera, W., Viteri, P., Posso, M., Racines, M., González, A., Cho, K., & Villavicencio, A. (2019). *Manual Técnico para la producción de plantas injertas de aguacate (Persea amaericana Mill.)*. INIAP, Manual N°108.
<https://repositorio.iniap.gob.ec/handle/41000/5344>
- Speight, J. G. (2014). Introduction to Refining Processes. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 417–458. <https://doi.org/10.1201/b16559-18>
- Stewart, D. (2005). *The Chemistry of Essential Oils Made Simple: God's Love Manifest in Molecules*. Care Publications. <https://books.google.com.ec/books?id=OJ3qKgNUIjcC>
- Taib, N.-A. A. B., Rahman, M. R., Bakri, M. K. Bin, & Matin, M. M. (2022). Chapter 4 - Advanced techniques for characterizing cellulose. En M. R. Rahman (Ed.), *Fundamentals and Recent Advances in Nanocomposites Based on Polymers and Nanocellulose* (pp. 53–84). Elsevier.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85771-0.00001-4>
- Tasumi, M., & Sakamoto, A. (2015). *Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods* (1st ed.). John Wiley & Sons,.
- Thomas, A. O., Leahy, M. C., Smith, J. W. N., & Spence, M. J. (2017). Natural attenuation of fatty

- acid methyl esters (FAME) in soil and groundwater. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 50(3), 301–317. <https://doi.org/10.1144/qjegh2016-130>
- Trache, D., Tarchoun, A., Derradji, M., Mehelli, O., Hussin, M. H., & Bessa, W. (2020). Cellulose Fibers and Nanocrystals: Preparation, Characterization, and Surface Modification. En *Functionalized Nanomaterials I* (pp. 171–190). <https://doi.org/10.1201/9781351021623-11>
- Trujillo, W. V. (2013). *Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental*. Universidad Nacional Mayor de San Marcos - Lima, Perú.
- Vargas, A. (2003). *Descripción morfológica y nutricional del fruto de rambutan (Nephelium lappaceum)*. 14(2), 201–206.
- Vargas, Y., & Pérez, L. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, V(1), 59–72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>
- Worthington, M. J. H., Kucera, R. L., Albuquerque, I. S., Gibson, C. T., Sibley, A., Slattery, A. D., Campbell, J. A., Alboaiji, S. F. K., Muller, K. A., Young, J., Adamson, N., Gascooke, J. R., Jampaiah, D., Sabri, Y. M., Bhargava, S. K., Ippolito, S. J., Lewis, D. A., Quinton, J. S., Ellis, A. V., ... Chalker, J. M. (2017). Laying Waste to Mercury: Inexpensive Sorbents Made from Sulfur and Recycled Cooking Oils. *Chemistry - A European Journal*, 23(64), 16219–16230. <https://doi.org/10.1002/chem.201702871>
- Worthington, M. J. H., Shearer, C. J., Esdaile, L. J., Campbell, J. A., Gibson, C. T., Legg, S. K., Yin, Y., Lundquist, N. A., Gascooke, J. R., Albuquerque, I. S., Shapter, J. G., Andersson, G. G., Lewis, D. A., Bernardes, G. J. L., & Chalker, J. M. (2018). Sustainable Polysulfides for Oil Spill Remediation: Repurposing Industrial Waste for Environmental Benefit. *Advanced*

Sustainable Systems, 2(6), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adsu.201800024>

Wu, X., Smith, J. A., Petcher, S., Zhang, B., Parker, D. J., Griffin, J. M., & Hasell, T. (2019). Catalytic inverse vulcanization. *Nature Communications*, 10(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08430-8>

Zeng, H., Zhai, L., Qiao, T., Yu, Y., Zhang, J., & Li, D. (2020). Efficient removal of As(V) from aqueous media by magnetic nanoparticles prepared with Iron-containing water treatment residuals. *Scientific Reports*, 10(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65840-1>

Anexos