



**UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

*"USO DE HUESO DE POLLO
COMO CATALIZADOR EN LA SÍNTESIS DE BIODIESEL"*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
MANUEL PÉREZ PÉREZ

ASESOR:

Dr. José Luis Rico Cerda
FIQ-UMSNH, Michoacán

CO ASESOR:

Dr. Rafael Herrera Bucio
IIQB-UMSNH, Michoacán

MORELIA, MICHOCÁN, OCTUBRE DEL 2015.



AGRADACIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de concluir una etapa más en mi vida.

Agradezco a mis padres por su incondicional apoyo para yo lograr concluir mis estudios.

Agradezco a mi profesor y asesor el Dr. José Luis Rico Cerda por su apoyo, sus enseñanzas y por su valiosa atención En el desarrollo de este trabajo de este trabajo.

Agradezco a Maribel Segura del laboratorio de ciencias químico biológicas por haberme ayudado en mis experimentos.

Agradezco al Dr. Rafael herrera Bucio por fungir como mi co asesor y ayudarme en mi trabajo de tesis.

Agradezco a todos mis profesores de mi vida estudiantil por haberme compartido sus conocimientos.

Agradezco a mis hermanas por su acompañamiento en mi vida al cursar mi licenciatura.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE TABLAS	3
RESUMEN	4
OBJETIVO	5
JUSTIFICACIÓN	5
HIPÓTESIS	5
I INTRODUCCION	6
II ANTECEDENTES	13
III METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
3.1 Selección del hueso	15
3.2 Tratamiento del hueso	16
3.3 Activación del catalizador	20
3.4 Caracterización del aceite	22
3.5 Reacción de síntesis del biodiesel	23
3.6 Enjuagado y obtención del biodiesel	26
IV RESULTADOS	
4.1 Efecto de la temperatura	28
4.2 Influencia del tiempo de reacción	29
4.3 Efecto de la cantidad de catalizador	30
4.4 Morfología y composición del catalizador (SEM y EDS)	32
4.5 Difracción de rayos x	34
V DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
VI CONCLUSIONES	40
ANEXO	42
BIBLIOGRAFIA	44

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Incremento del consumo del petróleo a través de los años.	8
2.2 Resultado que obtuvo el geofísico M. King Hubbert al utilizar su ecuación para calcular el pico máximo de consumo de petróleo.	9
2.3 Reservas probadas de crudo en México a través de los años	11
3.1 Huesos colectados que muestran impurezas a remover	15
3.2 Molino de martillos utilizado para triturar el hueso	16
3.3 Molino de granos utilizado para pulverizar los huesos.	17
3.4 Porción de polvo entre 300-400 micras seleccionado para elaborar el catalizador	18
3.5 Estufa de secado de las partículas de hueso	19
3.6 Diagrama de bloques para la preparación del hueso para convertirlo en catalizador	19
3.7 Equipo utilizado para la calcinación y activación del catalizador	20
3.8 Partículas de hueso antes de la calcinación	21
3.9 Hueso calcinado en Nitrógeno	21
3.10 Hueso calcinado en presencia de aire	22
3.11 Sistema de reacción usado para la síntesis de biodiesel	25
3.12 Catalizador usado en la síntesis de biodiesel después de reacción	26
3.13 Rotavapor utilizado para la extracción de metanol y n-hexano.	27
3.14 Diagrama de bloques para la obtención del biodiesel	27
4.1 Efecto al variar la temperatura	29
4.2 Efecto obtenido al variar el tiempo de síntesis	30
4.3 Resultado de variar la cantidad de catalizador utilizado en la reacción	31
4.4 Imagen a 1000 aumentos del hueso activado obtenida del SEM	32
4.5 Imagen a 1000 aumentos del hueso usado en la síntesis obtenida del SEM	33
4.6 Difractograma del hueso limpio y seco	35
4.7 Difractograma del hueso activo antes de reacción	36
4.8 Difractograma del hueso ya usado después de reacción	37
7.1 Espectro de RMN para el producto de reacción de menor conversión	42
7.2 Espectro de RMN para el producto de reacción de mayor conversión	43

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1 Resultados obtenidos a las diferentes condiciones de temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador.	31
2 Composición promedio determinada por el detector EDS acoplado al SEM	34

Resumen

Nuestro país necesita ir buscando alternativas energéticas diferentes a las obtenidas del petróleo, debido a que este recurso se va a terminar en un futuro cercano. Una de estas fuentes alternas de energía es el biodiesel. La síntesis del biodiesel se realiza comúnmente por medio de la transesterificación de grasas o aceites con alcohol y en presencia de un catalizador fuerte, que puede ser por ejemplo, el ácido sulfúrico o el hidróxido de sodio. Estos catalizadores son corrosivos, difíciles de manejar y finalmente son un problema para el medio ambiente. El uso de un sólido como catalizador puede evitar estos problemas y además influir fuertemente en hacer el proceso económicamente atractivo. En esta investigación se encontró que el hueso de pollo de desecho puede ser utilizado en la conversión de triglicéridos a biodiesel. Se obtuvo una conversión total del aceite de maíz a 70°C, usando 4 g de hueso como catalizador, 20 ml de metanol y 5 g de aceite, y durante 3h de reacción.

Palabras clave: biodiesel catalizador transesterificación biocombustible hueso

Summary

Due to depletion of fossil fuels in the near future, new energy alternatives need to be developed. Among these, the synthesis of biodiesel using friendly catalysts to the environment is very attractive. This synthesis is commonly performed by the transesterification of fats or oils with an alcohol and in presence of a strong base or acid catalyst. Sulfuric acid and sodium hydroxide are typically used as catalysts, however, they are corrosive, difficult to handle and after all, environmentally negative. The use of a strong base or acid solid catalyst is more attractive and could decrease the cost of production of biodiesel. In the present research, chicken bone waste was treated and used as catalyst for this synthesis. A complete conversion was observed when the reaction was performed during 3 h, at 70 °C, using 4 g of catalyst, 20 ml of methanol and 5 g of oil. Our results demonstrate the transformation of a waste to valuable products.

OBJETIVO

Con el fin de buscar nuevas fuentes energéticas diferentes al petróleo, en este trabajo evaluaremos la factibilidad de usar material de desecho (hueso de pollo) como catalizador en la síntesis de biodiesel, usando como reactivos aceite comercial de maíz y metanol.

JUSTIFICACION

El petróleo al ser un recurso no renovable, se agotará en un futuro cercano. Es pues importante ir desarrollando en México fuentes alternas de energía, ya que existe una fuerte dependencia de nuestra economía con este recurso.

HIPOTESIS

Esperamos que el calcio y otros elementos presentes en los huesos de desecho se puedan tratar, activar y finalmente funcionar como un catalizador para la reacción de síntesis del biodiesel.

I Introducción

Hoy en día es evidente que el ser humano se está enfrentando a distintas problemáticas energéticas. Asuntos que ya desde hace algunos años se han venido tratando en diferentes países del mundo y se ha invertido mucho dinero en tratar de buscar soluciones y nuevas alternativas.

El petróleo es un recurso natural no renovable y por lo tanto es un recurso finito; de tal manera que tiene que agotarse. Además, el petróleo es el principal causante de las emisiones de bióxido de carbono y azufre al medio ambiente. Tales emisiones son las causantes del cambio climático y el daño a la naturaleza [1, 2].

En la actualidad empieza a ser latente que el petróleo se agotará en pocas décadas. Además, su extracción será más costosa debido a los sitios donde se encuentra y por lo tanto los productos terminados como gasolinas o diésel, aumentarán su precio en una forma disparada. En marzo de 1998, en un artículo en la revista Scientific American, los doctores Colin Campbell y Jean Laherre concluían que "el mundo no está quedándose sin petróleo, al menos no por ahora. Lo que nuestra sociedad va a enfrentar, y muy pronto, es el fin del petróleo barato y abundante del cual dependen todas las naciones industrializadas." Ambos doctores expertos en el tema afirmaron que aún quedan por extraer unos 1000 millones de millones de barriles de petróleo convencional, aunque unos años después en el 2002, en un informe publicado por el equipo de asesoría en energía de EE.UU. se menciona que solo quedan unos 3000 millones de millones de barriles. En la actualidad en el mundo se extraen 75 millones de barriles por día. Algunos analistas conservadores aseguran que alrededor del año 2015 dicha producción se elevará a los 90 millones de barriles por día. Campbell y Laherre estimaron que esta producción solo puede mantenerse por unos 30 años y después de ahí vendrá la devastadora consecuencia de ya no contar más con este recurso. Y realmente esto va a ser algo devastador, ya que el 90 % del transporte en el mundo depende del petróleo, medicamentos, mueblería, productos plásticos, producción de energía, las comunicaciones, por mencionar algunos de los tantos productos que dependen del petróleo, ya no podrán producirse más.

Los más pesimistas de este ámbito proponen que el petróleo ya no sea utilizado más para el transporte y que solo sea utilizado para aquellas cosas en las que el petróleo sea irremplazable.[3].

En 2008 un estudio publicado en un informe por la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) en el cual se predecía que las reservas del crudo se agotaran para el 2037 dio pie a las especulaciones y de esta manera fomentando a que el precio del oro negro rompiera su record y lograra atravesar su precio psicológico que se le había establecido, logrando valores de 100 dólares por barril. Esto alarmó a muchos pases y se llegó a pensar que este recurso se agotará para el 2024 en el peor de los casos.

Estos estudios se han analizado considerando que el consumo de petróleo siga un patrón constante, lo cual no es posible, ya que la demanda de petróleo cada vez va en aumento de forma exponencial y países como China y la India que son países en desarrollo, aumentan su consumo de petróleo cada vez más y esto aumentará a un consumo de 100 millones de barriles por día, esto viene a arrojar datos que indican que entonces el petróleo podría llegar a su cenit en el 2020. Esto se ve sustentado en que si la OPEP aumenta el promedio de producción de petróleo en un 2.7 % anual, el petróleo se terminará para el año 2048 y si aumenta en un 5 % anual las reservas se agotarán para el año 2037[4]. La Figura 2.1 nos muestra como ha incrementado a través del tiempo el consumo del crudo y como disminuye después del año 2000 por falta de este recurso para extraer.

Apoyando a estas teorías del cenit del petróleo, el geofísico M. King Hubbert desarrollo y predijo con muchos años de anticipación el pico máximo de producción de crudo, basándose en una ecuación gaussina y tras registrar el consumo y reservas petroleras de muchos países. A esta teoría se le llamó “la teoría del pico de hubbert” en el cual la Figura 2.2 de manera gráfica muestra el comportamiento a través de los años de la demanda de crudo.

Muchos países importadores y exportadores de petróleo se han mostrado escépticos ante la predicción de Hubbert, pero otros y las sociedades de

economistas mundiales creen que dicha predicción es muy certera y se está cumpliendo hoy en día. [5]

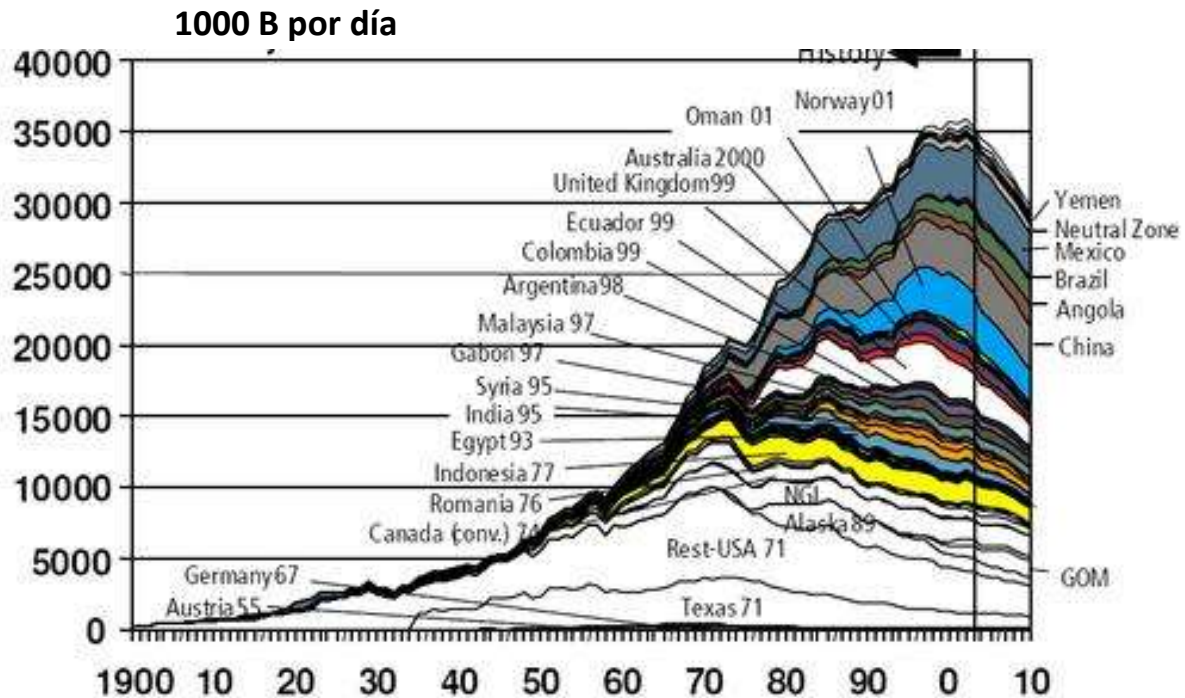


Figura 2.1 incremento del consumo de petróleo a través de los años.

Fuente: Industry database, 2003 (IHS 2003 06), 9feb 2004 (jan-nov 2003)

La ASPO (Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y gas) tras hacer un estudio en la producción de petróleo, las reservas y las tecnologías de extracción, predice que el pico de producción máximo de diversos países va a ser alrededor del 2016 [6].

Otras asociaciones han realizado estudios similares para tener un panorama más claro, convincente y verídico acerca del pico de producción del crudo y sorprendentemente han dado con resultados similares a los ya arrojados anteriormente.

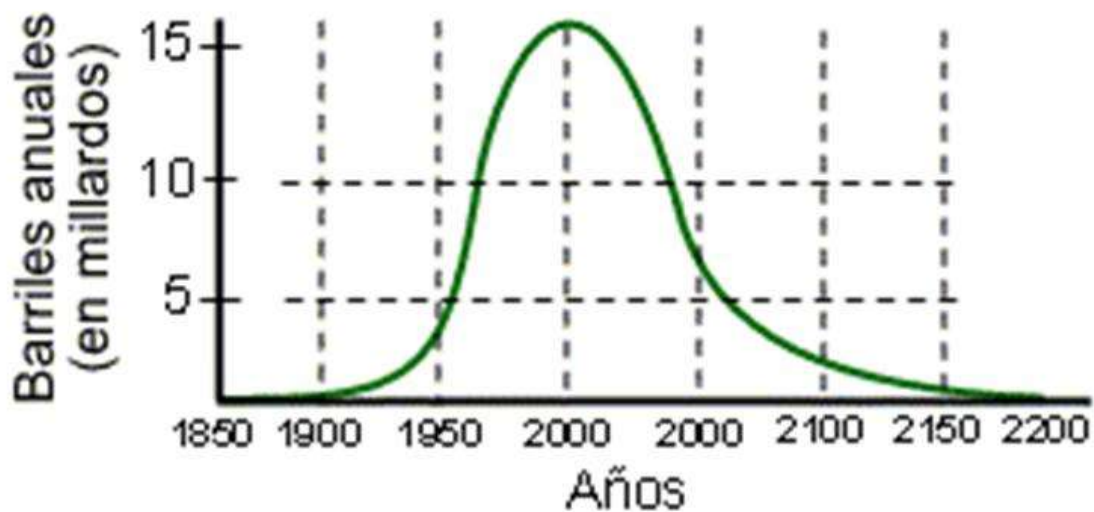


Figura 2.2. Resultado que obtuvo el geofísico M. King Hubbert al utilizar su ecuación para calcular el pico máximo de consumo de petróleo.

Fuente: ASPO Estudio de producción de petróleo 2002

Claudia kemfert experta en energías del Instituto Alemán de Investigación Económica DIW por sus siglas en alemán, asegura que la última alza en el valor del petróleo está lejos de ser la última y por lo contrario cada vez más propenso a que el valor del petróleo vaya en aumento debido a la escases de las reservas baratas de petróleo, tanto así que en 5 años el valor estará en 150 dólares por barril y en 10 años alcanzará el valor sobre los 200 dólares por barril. Agrega la experta que la demanda de petróleo va en aumento y para muchos países es cada vez más indispensable y las reservas cada vez más escasas, dando lugar a que el valor se siga disparando. La única forma de enfrentar esta crisis energética es fomentar la búsqueda de energías renovables [7].

De junio a octubre del año 2015 el petróleo ha bajado sus precios hasta 85 dólares por barril. Esta situación se ha dado por diversas razones geopolíticas, tales como las guerras en medio oriente, China ha disminuido su consumo de petróleo y que

Arabia Saudita bajó el precio para seguir conservando a sus clientes que le compran este recurso. Expertos aseguran que el petróleo pronto recuperara su valor anterior que sobrepasa los 100 dólares por barril y continuará a la alza [8].

La situación del agotamiento de petróleo por supuesto que no hace a un lado a México y también se ve afectado. Durante el periodo de gobierno del presidente Ernesto Zedillo Ponce de León, PEMEX mandó realizar estudios para saber cuál era el estado real de sus reservas petroleras y con la auditoria de dos consultorías estadounidenses, Netherland Sewell & Associates Inc. y de Golyer and Mac Naughton, se obtuvieron los resultados, los cuales dieron a conocer valores más bajos de los que se esperaban y por consiguiente reafirmando que las reservas cada vez son menos como lo muestra la Figura 2.3 [9].

Un excelente sustituto del petróleo de fuente renovable podría ser el biodiesel. El biodiesel es un combustible renovable natural, derivado de grasas o aceites naturales o animales. Al producir el biodiesel hay además ventajas ecológicas. Por ejemplo, el biodiesel puede elaborarse a partir de aceite vegetal utilizado o de deshecho, al igual que la grasa animal. El aceite usado generalmente es tirado al alcantarillado y después va a desembocar a algún río o lago y he aquí el gran problema de contaminación en aguas. Entonces este aceite se puede reutilizar y transformarlo en diesel.

En México la producción de biodiesel es casi nula; de tal manera que no existe alguna empresa que lo produzca a escala industrial para comercializarlo y de esta manera la nación pueda obtener los beneficios económicos que conlleva dicha producción. Investigaciones realizadas para ver la factibilidad de producir biodiesel en México han dado a conocer que existe un gran potencial para la fabricación de biodiesel, ya que existen los recursos naturales en abundancia para hacerlo. Solo falta un plan rentable y la aprobación del gobierno para lograr que México entre en la carrera de producción de bioenergéticos como ya muchos países en el mundo lo están haciendo. [10]

Año	Reservas probadas de crudo. (millones de barriles)
1976	3954
1977	6436
1978	10428
1979	28407
1980	30616
1981	44161
1982	48084
1983	48084
1984	49911
1985	49260
1986	48612
1987	48041
1988	47176
1989	46191
1990	45250
1991	44560
1992	42296
1993	44439
1994	44043
1995	43127
1996	42146
1997	42072
1998	41392
1999	24700

Figura 2.3 Reservas probadas de crudo en México a través de los años.

Fuente: PEMEX, anuario estadístico, diversos años.

Pero como en todas las alternativas ecológicas que hoy en día se proponen, la producción tradicional del biodiesel tiene una desventaja, debido a que se usa comúnmente hidróxido de sodio o ácido sulfúrico como catalizador, los cuales incrementan el costo de producción debido a la necesidad de una etapa de purificación, son muy corrosivos y difíciles de manejar, y frecuentemente terminan contaminando el medio ambiente. Una alternativa para evitar el uso de estos catalizadores homogéneos básicos o ácidos, es el uso de catalizadores heterogéneos los cuales son fácilmente separados de la mezcla de reacción, son reutilizados, disminuyen los costos de producción del biodiesel y además no contaminan el medio ambiente.

II Antecedentes

La transesterificación de los glicéridos es una reacción catalítica anfotérica, por lo tanto, puede llevarse a cabo en presencia de una base o un ácido fuerte como catalizador (sosa cáustica o ácido sulfúrico, por ejemplo). Sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores requiere que los reactivos no contentan humedad y que tengan un contenido bajo de ácidos grasos libres, menos del 1%, para evitar la formación de jabones. Si el contenido de estas impurezas es mayor, entonces se puede usar un catalizador ácido fuerte. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el uso de un catalizador ácido o básico es muy caro, puesto que requiere de un proceso de destilación para remover el agua, una unidad de reciclo para el metanol, una etapa de purificación de esterres y una etapa de separación del catalizador homogéneo [11]. Por lo tanto, el uso de un catalizador sólido en la síntesis del biodiesel es muy atractivo, puesto que podría fácilmente ser separado de los productos de reacción, evitaría la corrosión causada por el uso del ácido o base fuerte, evitaría problemas ambientales, evitaría la unidad de reciclo del catalizador y reduciría finalmente los costos de producción [12]. Durante los últimos años algunos procesos industriales reportan el uso de catalizadores sólidos [13]. Sin embargo, la dificultad principal a resolver en la síntesis del biodiesel es diseñar un catalizador sólido apropiado, amigable con el medio ambiente, con buena actividad, selectividad y estabilidad bajo las condiciones de reacción. Varios catalizadores sólidos para la síntesis del biodiesel se han reportado en la literatura. Sin embargo, el presente proyecto de investigación se centra en continuar con el uso del óxido de calcio, puesto que es un material atractivo para esta reacción. Por ejemplo, Reddy y col. [14], reportaron la conversión a temperatura ambiente del aceite de soya usando óxidos de calcio en forma de nanocristales y lo compararon con la CaO comercial. Encontraron que el óxido comercial mostró un 2 % de conversión mientras que el sintetizado mostró conversiones mayores al 90%. Masato y col. estudiaron la transesterificación del aceite de soya con reflujo de metano y en presencia de CaO, Ca(OH)_2 , o CaCO_3 . Después de una hora de reacción, observaron una producción del 93% de esterres metílicos de ácidos grasos para el CaO; un 12% para el

Ca(OH)_2 , y 0% para el CaCO_3 [15]. Hemos observado en nuestro laboratorio que el uso del CaO como catalizador para la síntesis del biodiesel presenta algunos problemas, primero reacciona fácilmente con el CO_2 del aire y después se requiere de temperaturas elevadas para su activación, alrededor de 750°C , y. M. Lopez-Granados y col. han observado también lo anterior [16]. Un problema adicional es que puede disolverse durante la síntesis del biodiesel [17, 18]. Como una opción novedosa Corro y col[19] en 2014 proponen utilizar huesos calcinados de animales como catalizador, mezclado con KOH . Obteniéndose tras una reacción de 20h una conversión de 44% a biodiesel. Por otra parte Farooq y col [20] en 2014 utilizan hueso calcinado de pollo como catalizador. En una reacción de 4 horas obtuvieron un 89.33 % de conversión a biodiesel. Este proyecto nos proponemos usar una fuente de calcio de desecho como catalizador; concretamente trataremos de utilizar los huesos de pollo. Por otro lado, usaremos aceite comercial en este estudio.

III METODOLOGIA EXPERIMENTAL

La metodología experimental se hizo bajo diferentes secciones y procedimientos los cuales se detallan a continuación:

3.1. Selección del hueso

La selección del hueso es una parte muy importante para obtener el catalizador. Primeramente los huesos fueron recolectados de diversos restaurantes y algunos de la cocina del hogar. Los huesos recomendados para seleccionar son el fémur, ya que esté es el que contiene mayor cantidad de calcio [21] y además al ser el hueso de mayor tamaño para las operaciones que a continuación se describen es más fácil trabajarlo. Después cada hueso fue seleccionado de acuerdo a su tamaño; descartando todos aquellos más pequeños, dejando solamente aquellos que median 10 cm o más. Posteriormente cada hueso fue inspeccionado que no tuviera algún tipo de anomalía o color diferente. La cantidad de hueso finalmente recolectada fue de 2.2 kg. La Figura 3.1. nos muestra algunos huesos utilizados en este trabajo.



Figura 3.1 Huesos recolectados que muestran impurezas a remover.

3. 2 Tratamiento del hueso

Todos los huesos seleccionados tenían restos de carne, cartílago en la parte superior, periostio y algunos otros restos de tejido proveniente del musculo y nervios. Por esta razón es importante limpiar completamente los huesos. Para quitar dichos tejidos se utilizó un cuchillo para rasparlo manualmente. Es importante también limpiar los huesos por la parte interior ya que contiene sangre principalmente. Para hacer dicha operación se recurrió a un molino de martillos, al cual se le puso una criba de orificios de 12 milímetros de diámetro, con el objetivo de triturar los huesos en partes grandes. La Figura 3.2 nos muestra este equipo.



Figura 3.2 Molino de martillos utilizado para triturar los huesos.

Los trozos de hueso se colocaron después en un cedazo el cual fue colocado en una olla con agua desionizada y hervidos en una estufa a flama baja durante 1 h. Con agitación manual y con una cuchara de metal se les removió las impurezas internas de los huesos. Esta operación se repitió 4 veces, y los huesos quedaron limpios.

El hueso se colocó posteriormente en una malla mosquitera para evitar ser ensuciada por insectos. Sobre una bolsa de hule se colocó el hueso en la tela mosquitera. La bolsa de hule fue para aislar al hueso de cualquier contaminante que

hubiera. Por último se le expuso al sol para ser secado. Esto se repitió por cuatro días consecutivos hasta que se observó que el hueso estaba totalmente seco. Después de realizar esta última operación se pesó al hueso y se obtuvo una cantidad de 0.8 kg.

El hueso ya seco se molió en partes muy pequeñas, utilizando para ello un molino de granos, Figura 3.3. Las piedras del molino se ajustaron de tal manera que fuera el tamaño de grano lo más pequeño posible. De esta forma se obtuvo el hueso molido, el cual resultó después de realizar 4 veces el proceso de molienda.



Figura 3.3 Molino de granos utilizado para pulverizar los huesos

Una vez el hueso molido es importante seleccionar un tamaño de grano específico ya que al pulverizarlo resulta una mezcla de partículas de diferentes tamaños. Para seleccionar un grano de tamaño adecuado se utilizaron tamices de varios calibres. Por esta razón en la parte superior se utilizó el tamiz de grueso calibre, tamiz del número 25 (710 micras). Con agitación se hizo pasar las partículas de hueso a los siguientes tamices, los cuales fueron uno del número 40 (400 micras) y otro del número 50 (300 micras) y de esta manera lograr la separación por tamaños. El hueso que quedó sobre el tamiz del número 25 y sobre el del número 40 fue recolectado

para nuevamente molerlo en el molino de granos, hacerlo más pequeño y tamizado nuevamente.

Tratando de eliminar los problemas de difusión, el tamaño de polvo seleccionado fue entre 300 y 400 micras. Este polvo se muestra en la Figura 3.4.



Figura 3.4 Porción de polvo entre 300-400 micras seleccionado para elaborar el catalizador.

El grano seleccionado para trabajar se guardó en un recipiente de vidrio sellado para evitar que se contaminara con el medio ambiente. El hueso finalmente se colocó en un vaso de precipitados y se guardó en una estufa a 90°C para evitar la adsorción de humedad. La figura siguiente nos muestra la estufa utilizada para este fin.

La figura 3.6 nos muestra el diagrama de bloques, el cual nos indica los pasos seguidos para la obtención de polvo utilizado como catalizador en la síntesis de biodiesel



Figura 3.5 Estufa de secado de las partículas de hueso.

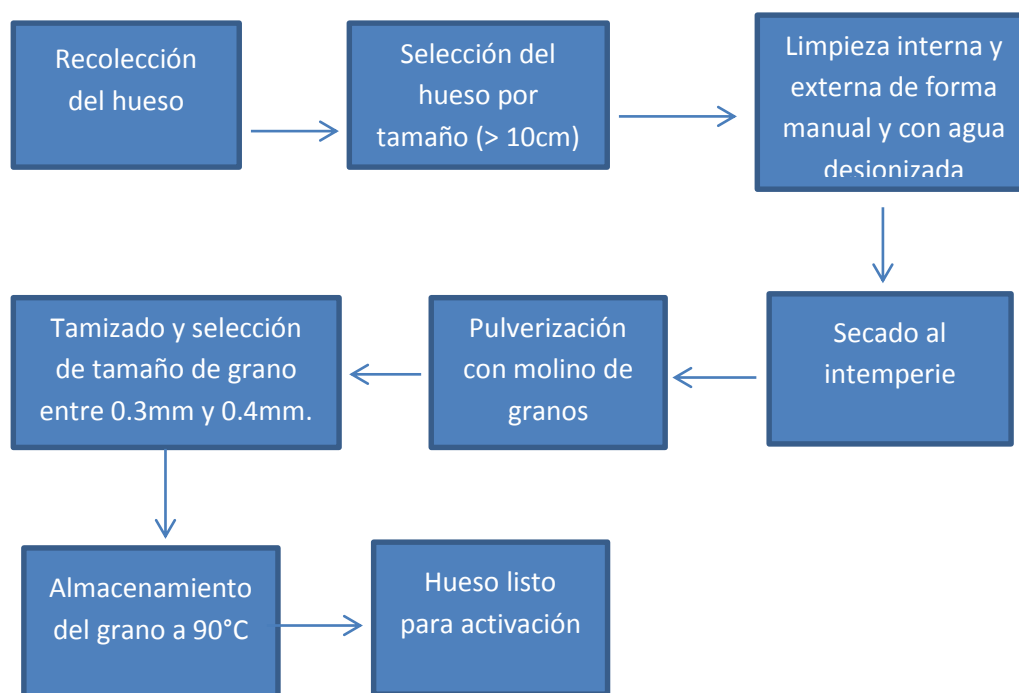


Figura 3.6 Diagrama de bloques para la preparación del hueso para convertirlo en catalizador.

3.3 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Para llevar a cabo la activación del catalizador, es necesario calcinar pues de esta forma se eliminan los compuestos orgánicos presentes aún en el hueso. El objetivo también es transformar el carbonato de calcio para obtener el óxido de calcio en la matriz ósea, el cual se espera sea el sitio activo para la reacción de síntesis del biodiesel. Esta calcinación se realizó bajo un flujo de nitrógeno. Se observó que durante la calcinación y activación del hueso se perdió el 50% del peso inicial. La Figura 3.7 nos muestra el equipo utilizado para lograr la activación. Las Figuras de 3.8 a la 3.10 nos muestran la apariencia del hueso antes y después de la calcinación.



Figura 3.7 Equipo utilizado para la calcinación y activación del catalizador.



Figura 3.8. Partículas del hueso antes de la calcinación.

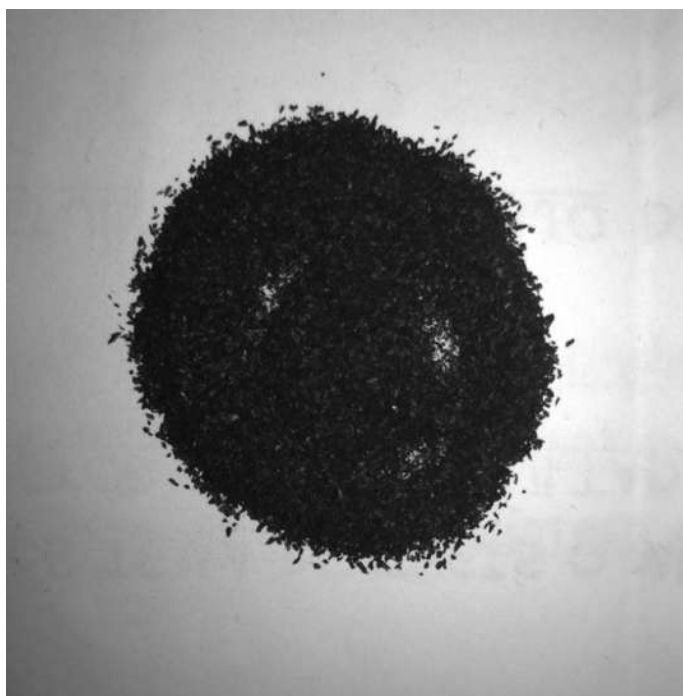


Figura 3.9. Hueso calcinado en nitrógeno



Figura 3.10. Hueso calcinado en presencia de aire.

3.4 Caracterización del aceite.

Para la síntesis de biodiesel se utilizó aceite de maíz comercial (Maizoro) y metanol; el cual está constituido principalmente por ácido oleico.

Para analizar que el aceite no tenga muchos ácidos grasos libres, los cuales impedirían el efecto catalítico básico en la transesterificación de los triglicéridos, se utilizó la siguiente formula:

$$I.A. = \frac{(V)(C)(M)}{(10)(P)} \quad (1)$$

Dónde:

I.A. = índice de acidez.

V = volumen de solución de KOH ocupado en la titulación (ml).

C = concentración de la solución de KOH (0.1M).

M = peso molecular de aceite (gr/mol).

P = gramos de aceite titulados.

Procedimiento de titulación.

Por cada gramo de aceite a titular se le agregan 5 ml de metanol y se disuelve con agitación. Como indicador se utiliza fenolftaleína en solución y se agregan 3 o 4 gotas a la solución del aceite. Por ultimo con una bureta se titula la solución de aceite con una solución de KOH al 0.1M.

Se mezcló 3 g de aceite con 15ml de metanol en un vaso de precipitados. Se le agregaron 4 gotas de solución de fenolftaleína. Al titularlo con una bureta se ocuparon 0.6 ml de la solución de KOH 0.1M para lograr el vire a color violeta. Entonces:

$$I.A. = \frac{(0.6ml)(0.1M)\left(282\frac{g}{mol}\right)}{(10)(3g)} = 0.564 \% \quad (2)$$

Para poder llevar a cabo la transesterificación y evitar la formación de jabones con el aceite (fenómeno que se presenta al usar el hidróxido de sodio), es necesario que el I.A. sea menor al 1 % y los resultados obtenidos del 0.564 % son menores.

3.5 Reacción de síntesis del biodiesel

Para seleccionar las condiciones apropiadas de reacción, primeramente se hizo un análisis de las variables que afectan la transformación. Las variables estudiadas fueron la temperatura, tiempo de reacción y la cantidad de catalizador. Para la temperatura se eligió trabajar a 50°C, 70°C, 90°C Y 120°C y de esta manera encontrar una temperatura apropiada de reacción. Para el tiempo de reacción se eligió 1, 2 y 3 h y así poder seleccionar un tiempo adecuado para llevar a cabo la transesterificación. Primeramente se utilizó 1 g de catalizador y una vez seleccionada la temperatura y el tiempo de reacción, se procedió a variar la cantidad de catalizador para ver el efecto en la actividad catalítica. Esto permitió finalmente seleccionar las condiciones de reacción adecuadas para nuestro estudio.

Los experimentos se realizaron con 5g de aceite de maíz. En un vaso de precipitados de 50 ml y con una balanza analítica se pesó la cantidad de aceite. El aceite ya pesado se colocó en el reactor, el cual fue un matraz bola esmerilado de 100 ml que se utilizó en nuestra investigación. Después se agregaron 25 ml de metanol los cuales fueron medidos en una probeta de 50 ml. Después se le agregó una capsula de agitación de una pulgada de largo. Finalmente y de manera lo más rápido posible, se agregó el catalizador y se colocó el matraz en el sistema para llevar a cabo la reacción.

Para que el sistema tuviese el calentamiento y la agitación necesaria para llevar a cabo la reacción, se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación. Pero como el matraz es redondo y la base de la parrilla es plana se le colocó entre la base de la parrilla y el asiento del matraz un recipiente refractario en el cual se puso aceite térmico con el objetivo de aumentar la transferencia de calor. De esta manera se coloca el matraz dentro del baño de aceite y se sujeta con una pinza de 3 dedos que a la vez esta se sujeta en un soporte universal. Además se colocó un termómetro de mercurio en el baño de aceite cerca del matraz para monitorear y controlar la temperatura de reacción. La agitación fue siempre de 650 rpm.

Para evitar que al aumentar la temperatura se evaporara el metanol, se utilizó un condensador de 40 cm de longitud, el cual se colocó en la boca del matraz en forma vertical y con plástico adherible se tapó el otro extremo del condensador. Para lograr condensar el metanol evaporado se conectó al condensador un sistema de agua de refrigeración, la cual a través de mangueras de látex se hizo circular el agua con una bomba (H máx. 0.7m y Q máx. 500l/h). El agua de refrigeración estuvo almacenada en una cubeta de plástico. El agua a su vez se enfrió con 3 botellas llenas de agua previamente congeladas en un congelador. Así el agua que refrigeraba el condensador se mantuvo a 3°C. El condensador se sujetó con una pinza de 3 dedos al soporte universal. El sistema de reacción usado para la síntesis del biodiesel se muestra en la Figura 3.11. Mientras que la apariencia del catalizador de hueso después de reacción, se muestra en la Figura 3.12.

Una vez terminado el tiempo de reacción deseado se apaga la parrilla y se termina el experimento. Después se retira el matraz del sistema para llevarlo a un rotavapor para separar el exceso del alcohol metílico que no reaccionó. Las condiciones en el rotavapor fueron una temperatura de 60°C y una presión de 300 mm Hg. Al observar que ya no se separó más metanol en el rotavapor, el sistema se dejó un minuto más para asegurar la separación completa.



Figura 3.11. Sistema de reacción usado para la síntesis del biodiesel.

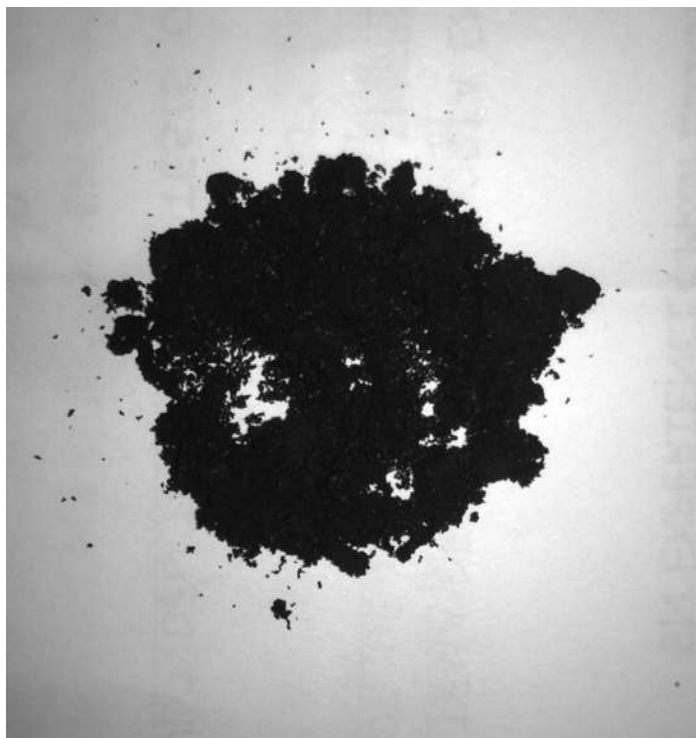


Figura 3.12. Catalizador usado en la síntesis del biodiesel después de reacción.

3.6 ENJUAGADO Y OBTENCION DEL BIODIESEL

A la mezcla de reacción que se obtiene de la síntesis de biodiesel se le agregan 30 ml de n-hexano y se agita la mezcla fuertemente, con el objetivo de separar el glicerol formado durante la reacción. Después de la agitación, la solución es filtrada para separar el catalizador usado y el glicerol del aceite y el biodiesel. Esta operación se realiza 3 veces.

Finalmente, el matraz bola con la mezcla de hexano y biodiesel se coloca en el rotavapor para separar el hexano. Las condiciones en el rotavapor fueron 50°C y 300 mm Hg. El rotavapor utilizado y el diagrama de bloques de la síntesis del biodiesel se presentan en las figuras 3.13. y 3.14, respectivamente.



Figura 3.13. Rotavapor utilizado para la extracción de metanol y del n-hexano.

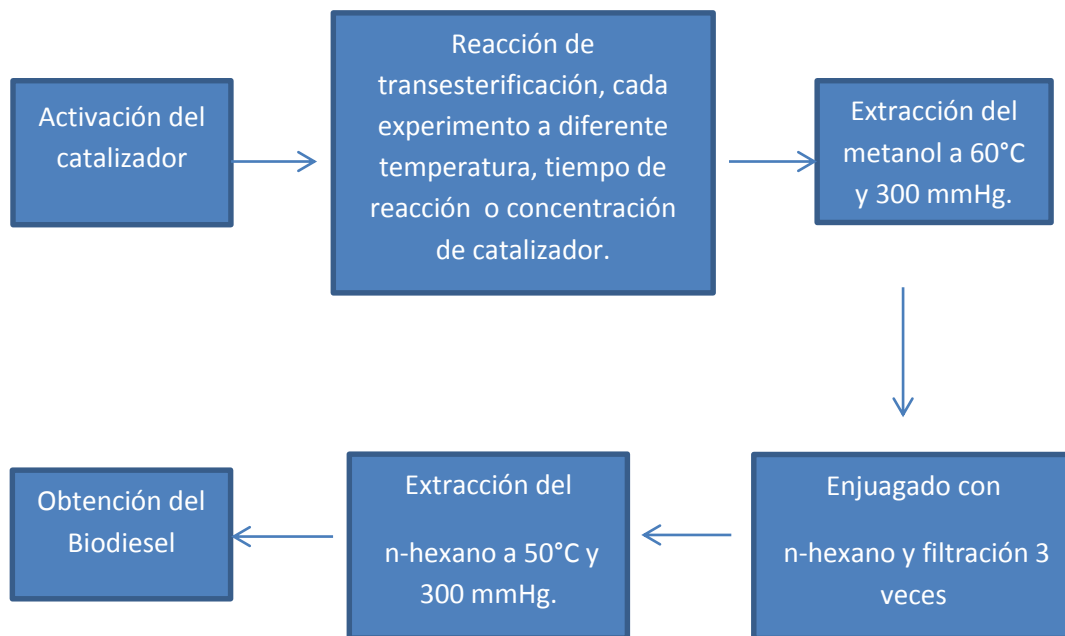


Figura 3.14. Diagrama de bloques para la obtención del Biodiesel.

IV. RESULTADOS

Los análisis del detector EDS acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido que se le realizaron al hueso antes de ser activado, mostraron que este contiene como componentes básicos calcio y fósforo. De acuerdo a la literatura consultada, estos elementos son atractivos para buscar la síntesis del catalizador necesario para la obtención del biodiesel. La primera tarea fue buscar la forma de obtener basicidad fuerte para llevar a cabo nuestra reacción de interés.

En la primera alternativa se utilizó como catalizador el hueso calcinado en aire a 800°C e inmediatamente se usó en la síntesis de biodiesel a 50 y 70°C. Para esto utilizamos 5 g de aceite de maíz (Maizoro), 25 ml de etanol y 2 g de hueso calcinado, dejando reaccionar el sistema durante 3 h. En estas condiciones y con este catalizador, no se observó conversión a biodiesel. Posteriormente, hemos probado diferentes maneras de activación del catalizador y después de varios experimentos, encontramos condiciones que nos permitieron obtener biodiesel usando hueso como catalizador. Esperamos someter estas condiciones de activación y los resultados observados para buscar una patente sobre el tema. Hemos investigado después las condiciones de reacción apropiadas para la síntesis de biodiesel, estudiando el efecto de la temperatura, el tiempo de reacción, y la cantidad de catalizador sobre la conversión.

4.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para el estudio del efecto de la temperatura de reacción, se realizaron varios experimentos. Para ver el efecto se utilizó en todos los experimentos 1 g de catalizador antes de activación y se realizó la síntesis de biodiesel a 50, 70, 90 y 120°C, con una relación de metanol aceite 4:1, durante 3 h de reacción. Con el fin de medir el efecto de manera más precisa, se realizaron 6 experimentos a cada temperatura. Hemos observado una conversión promedio de 17.2, 32.9, 28.4 y 7.5 % a una temperatura de 50, 70, 90 y 120°C respectivamente como lo muestra la Figura 4.1. De esta serie de experimentos se seleccionó la temperatura de reacción de 70°C. A temperaturas mayores ocurre quizá una descomposición de los triglicéridos.

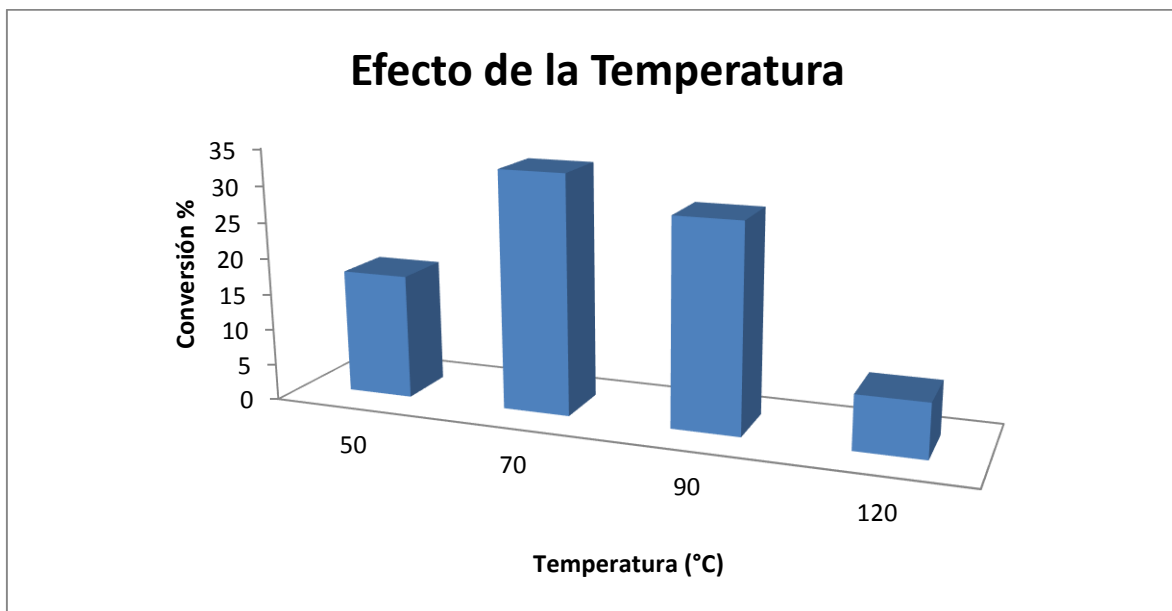


Figura 4.1 Efecto al variar la temperatura, siendo constantes cantidad de catalizador (1 g), tiempo de reacción (3 h) y relación metanol aceite de 4:1.

4.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE REACCIÓN

Puesto que realizamos la síntesis del biodiesel durante 3 h de reacción, procedimos a cambiar el tiempo de síntesis. Con cada tiempo de reacción realizamos 6 experimentos con el fin de reducir el margen de error. Manteniendo el resto de las condiciones de reacción anteriores constantes, realizamos la reacción a 1, 2 y 3 h. Las conversiones promedio obtenidas fueron de 13.7, 17.8 y 32.9 %, respectivamente. De esta serie de experimentos seleccionamos 3 h como tiempo de reacción.

La Figura 4.2 muestra el comportamiento de la conversión al hacer esta variación del tiempo de reacción.

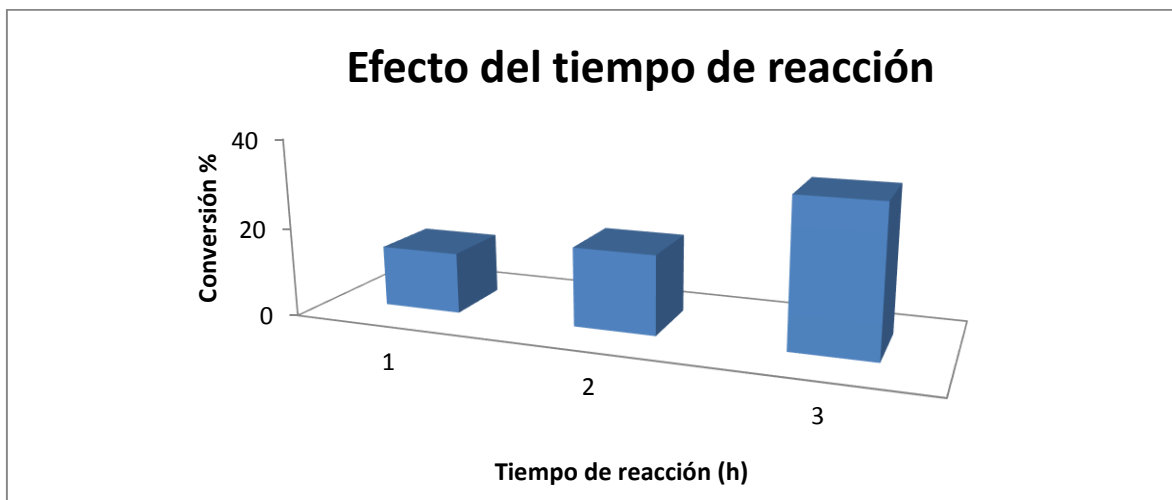


Figura 4.2 Efecto obtenido al variar el tiempo de síntesis. Cantidad de catalizador constante (1 g), temperatura de reacción constante (70°C) y relación metanol aceite 4:1.

4.3 EFECTO DE LA CANTIDAD DE CATALIZADOR

Por último se estudió el efecto de la cantidad de catalizador en la síntesis del biodiesel. La experimentación se realizó durante 3 h de reacción a 70°C. Con una cierta cantidad de catalizador, se realizaron 6 experimentos para minimizar el error experimental. Medimos una conversión del 32.9, 42, 62.5% y conversión completa usando 1, 2, 3, y 4 g de catalizador antes de activación, respectivamente. Hemos observado además que durante la activación del catalizador, este pierde aproximadamente el 50 % de su peso inicial.

Podemos concluir que si se realiza la síntesis a 70°C, presión atmosférica, usando 4 g de catalizador, 5 g de aceite de maíz, 20 ml de metanol (relación metanol/aceite de 4) y se realiza la experimentación durante 3 h, observamos una conversión completa.

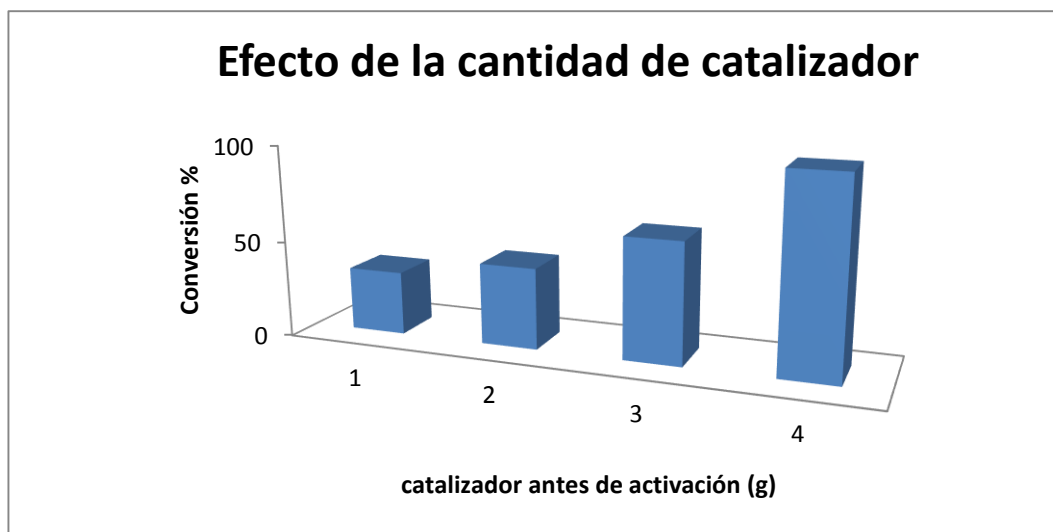


Figura 4.3 Resultado de variar la cantidad de catalizador utilizado en la reacción. Siendo constantes tiempo de reacción (3 h), temperatura de reacción (70°C) y relación metanol aceite 4:1

Tabla 1. Resultados obtenidos a las diferentes condiciones de temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador.

cantidad del catalizador (g antes de la activación)	tiempo de reacción (h)	temperatura de reacción (°C)	Conversión (%)	relación en peso metanol-aceite
1	3	50	17.2	4 a 1
1	3	70	32.9	4 a 1
1	3	90	28.4	4 a 1
1	3	120	7.5	4 a 1
1	2	70	17.8	4 a 1
1	1	70	13.73	4 a 1
2	3	70	42.07	4 a 1
3	3	70	62.5	4 a 1
4	3	70	100	4 a 1

4.4 MORFOLOGIA Y COMPOSICION DEL CATALIZADOR

Las siguientes micrográficas del hueso usado como catalizador en la síntesis del biodiesel, fueron obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las magnificaciones usadas fueron de 1000, aumentos. Podemos observar en la Figura 4.4 una superficie rugosa y porosa con ciertas escamas o aglomerados estructurales de tamaño a escala de micrómetros.

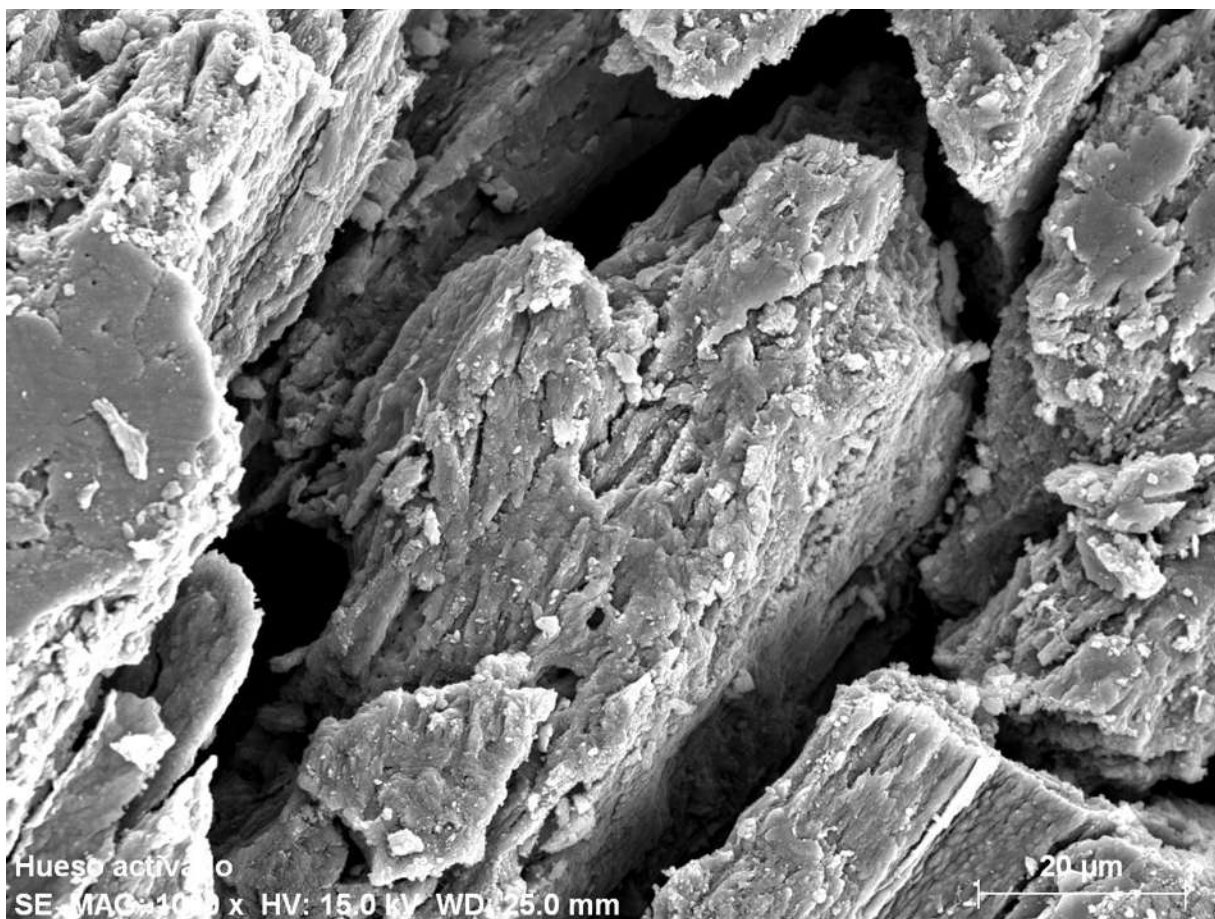


Figura 4.4 Imagen a 1000 aumentos del hueso activado obtenida del SEM.

La Figura 4.5 muestra la imagen obtenida del SEM pero del hueso una vez después de reacción.

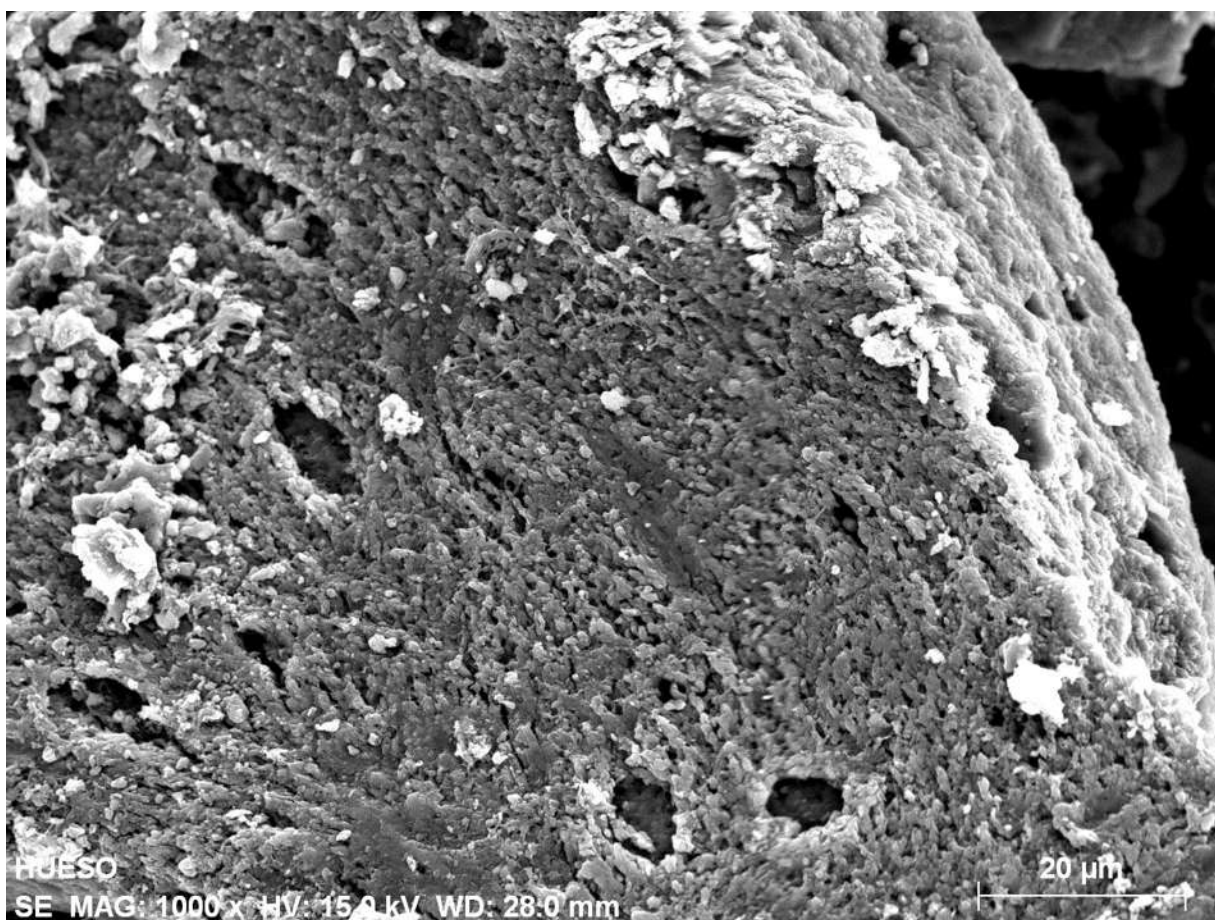


Figura 4.5 Imagen a 1000 aumentos del hueso usado en la síntesis obtenida del SEM.

Las figuras anteriores no muestran diferencias significativas en la morfología entre los catalizadores antes y después de reacción. Sin embargo, la muestra catalítica después de reacción, presenta una estructura aparentemente más porosa.

COMPOSICIÓN

La composición promedio determinada por el detector EDS acoplado al SEM de estos materiales se presenta en la siguiente tabla. Podemos observar que el material tiene un contenido elemental donde predomina el oxígeno y el carbón. Los elementos catalíticos activos para la síntesis del biodiesel son el Ca, P y Mg, los cuales le imparten un carácter básico al sólido. La Tabla 2 nos muestra el cambio en el porcentaje atómico en el catalizador antes y después de reacción.

Tabla 2. Composición promedio determinada por el detector EDS acoplado al SEM

Componente	% Atómico en hueso activado.	% Atómico en hueso usado.
Carbón	7.04	13.69
Oxígeno	83.47	61.83
Fosforo	2.74	7.87
Cloro	0.04	0.35
Calcio	6.56	16.01
Magnesio	0.08	0.22

4.5 DIFRACCION DE RAYOS X

Las muestras de hueso inicial, activada y después de reacción, fueron caracterizadas también por medio de la difracción de rayos X, (XRD). Esta técnica es muy usada para la caracterización de materiales y nos permite conocer el grado de cristalinidad y su composición. La Figura 4.6 nos muestra un difractograma del hueso de pollo, ya limpio, seco a 90°C durante 12 h. Podemos observar que las señales más intensas se observan en el rango de 30 a 35 2 theta con el pico mayor a aproximadamente 33 2 theta Se puede observar también que existen señales a ambos lados las cuales están bien definidas. Un compuesto probable presente en este material seco es la

hidroxiapatita, indicado en el difractograma, de fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, el cual corresponde a la ficha 01-072-1243.

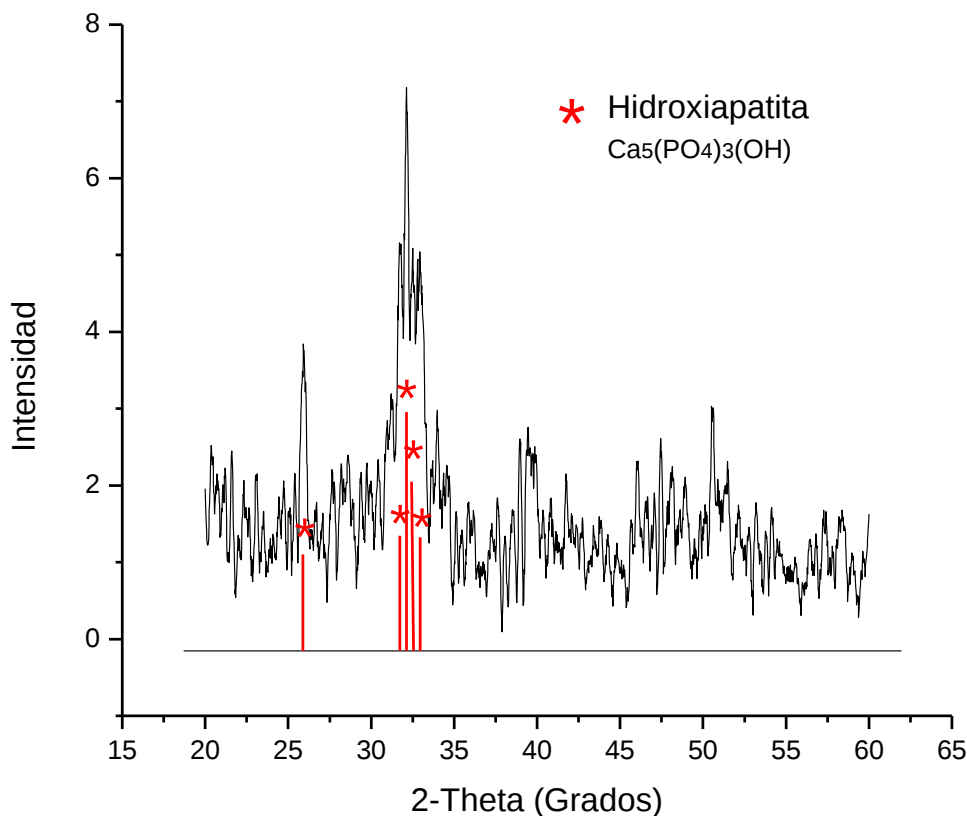


Figura 4.6 Difractograma del hueso limpio y seco

La Figura 4.7 nos muestra el difractograma de la muestra de hueso ya activada y lista a usarse como catalizador en la síntesis de biodiesel. Podemos observar en esta figura que las señales más intensas se presentan de nuevo en el rango entre 30 y 35 2θ . El pico mayor ocurre a aproximadamente 33 2θ y sobresale en la parte izquierda del grueso de las señales no definidas. Consultando la base de datos, se encontró que un compuesto probable presente en este catalizador es la hidroxiapatita, de fórmula $\text{Ca}_{9.62}(\text{PO}_4)_{5.8}(\text{OH})_{2.35}((\text{H}_2\text{O})_{1.01}\text{H}_{0.53})$ correspondiente a la ficha 01-73-2653, cuyas señales se muestran en esa gráfica.

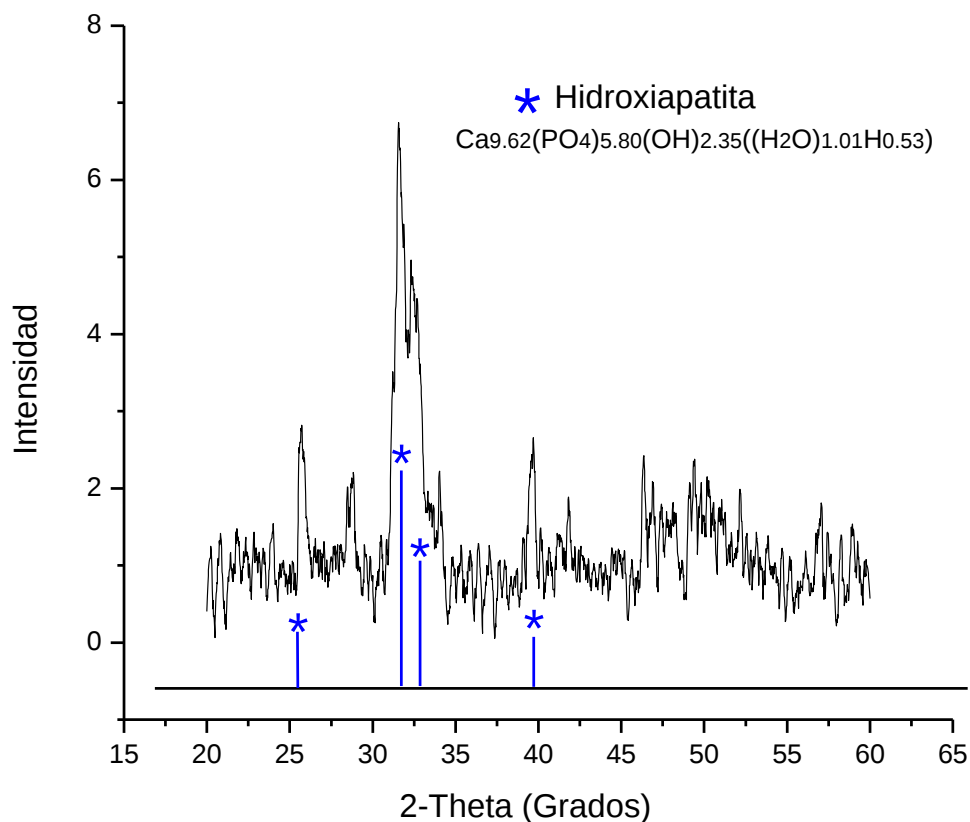


Figura 4.7 Difractograma del hueso activo antes de reacción.

El difractograma del catalizador de hueso después de ser usado en la síntesis de biodiesel, se muestra en la Figura 4.8. Podemos notar que las señales más intensas se encuentran de nuevo en el rango entre 30 y 35 2 theta, están sobrepuestas y mal definidas, como en el caso anterior. Sin embargo, si comparamos este difractograma con el de la muestra activada antes de reacción, notaremos que las señales más intensas son dos y se encuentran en la parte izquierda y derecha de ese rango. Esto nos indica que ocurrió un reacomodo durante reacción de síntesis de biodiesel, y seguramente, acompañado de un cambio en su composición. Un compuesto probable que se formó durante la síntesis catalítica fue una hidroxiapatita, de fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, correspondiente a la ficha 01-089-4405, cuyas señales se incluyen en esa gráfica.

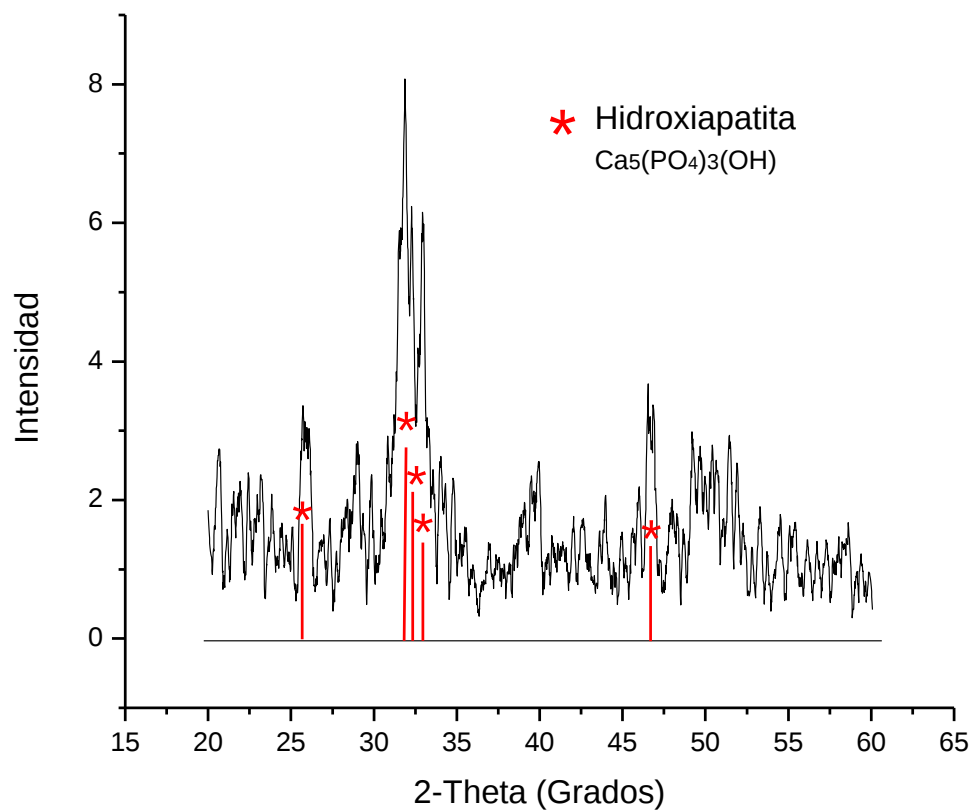


Figura 4.8 Difractograma del hueso ya usado después de reacción.

V DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Al realizar los experimentos correspondientes en este trabajo, observamos que el hueso de pollo puede ser activado y utilizado como catalizador para la síntesis de biodiesel. Cuando esta reacción la llevamos a cabo a 70°C, con 4 g de hueso antes de activación, una relación volumétrica metanol aceite de 4:1, usando 25 ml de aceite durante y durante 3 h obtuvimos un 100 % de conversión de los triglicéridos a biodiesel.

El hueso de pollo es un producto de desecho que se puede encontrar fácilmente y de forma gratuita. En este trabajo hemos encontrado que este material puede usarse como catalizador heterogéneo en la reacción de síntesis del biodiesel. Una vez utilizado el catalizador se puede extraer fácilmente mediante un proceso de filtrado, evitando de esta manera operaciones y procesos costosos como es la separación de un catalizador homogéneo. Los estudios de caracterización nos indican que los elementos activos para la síntesis del biodiesel en el hueso pueden ser el calcio, el magnesio y el fósforo. Sin embargo, al tratarse de un material natural, no es clara la forma en que estos elementos están presentes.

Hay varios estudios en la literatura en donde reportan la síntesis del biodiesel usando por ejemplo, el CaO. Sheng Ho y col., utilizaron CaO como catalizador y obtuvieron conversiones de hasta un 97 % en 3 h de reacción, con una relación metanol-aceite de 12:1 y a una temperatura de 45°C [A]. En la mayoría de los trabajos que usan CaO como catalizador, se reporta que este elemento es lixiviado durante reacción, pasando a la fase líquida y por lo tanto, presentan desactivación, [B].

En otro trabajo, Farooq y col., [C] usaron hueso de pollo como catalizador en la reacción de síntesis de biodiesel. Con una relación metanol aceite de 15:1, 5g de catalizador, a 65°C y 4 h de reacción, obtuvieron una conversión 89.33% Cabe aquí señalar que los autores trataron el hueso a 900°C durante 4h.

Por otra parte, hemos encontrado experimentalmente que al utilizar el NaOH como catalizador también se obtiene una conversión total, en 1h y a una temperatura de 50°C. Pero para el caso ya práctico, el manejo del NaOH, los problemas de corrosión

que presenta y los efectos contaminantes que tiene sobre la naturaleza, al ser desechado, son tan grandes que se desea evitar el uso de este catalizador homogéneo.

Hemos observado en nuestro trabajo que el porcentaje de calcio, fósforo y magnesio en el catalizador se incrementaron después de la síntesis del biodiesel, en comparación con los valores antes de reacción. Puesto que el análisis EDS es superficial, esto nos podría indicar que estos elementos van difundándose desde el interior hacia la superficie. No es claro si estos elementos se lixivian o no, y hacen falta más estudios para explicar este fenómeno. Sin embargo, no hay que olvidar que el hueso de pollo es un material de desecho.

VI CONCLUSIONES

En este trabajo se utilizó el hueso de pollo como catalizador en la síntesis de biodiesel usando aceite de maíz y etanol, y se han estudiado el efecto de las condiciones de reacción, obteniéndose resultados muy prometedores. De todas las actividades realizadas, se concluye lo siguiente:

1. Primeramente, se realizó una serie de experimentos para encontrar una zona de condiciones de reacción apropiada para la síntesis del biodiesel. Una vez hecho esto, se estudió el efecto de la cantidad de catalizador, de la temperatura y del tiempo de reacción.
2. Para el estudio del efecto de la temperatura, se usó 1 g inicial de catalizador, una relación peso etanol/aceite de 4:1 y se dejó reaccionar durante 3 h. Las temperaturas de reacción probadas fueron 50, 70, 90 y 120°C. De los resultados se observó que la conversión mayor a biodiesel fue de 32.9 % a 70°C.
3. Se realizó la síntesis de biodiesel también variando el tiempo de reacción. Puedo concluir que a 70°C, una relación en peso etanol/aceite de 4:1, 1 g de catalizador inicial, y 1, 2 y 3 h de reacción. Se observó la conversión mayor de 32.9 % a las 3 h de reacción.
4. A la temperatura de 70 °C, un tiempo de reacción de 3 h, manteniendo la relación en peso etanol/aceite de 4:1, se realizó otra serie de experimentos usando 2, 3 y 4 g de catalizador en cada prueba. Se observó una conversión total del aceite usando 4 g iniciales de catalizador.
5. Estudiando el efecto de las variables temperatura, tiempo de reacción y cantidad de catalizador, se concluye que a 70°C, 3 h de reacción, 4 g de catalizador y una relación en peso etanol/aceite de 4:1, son condiciones experimentales atractivas puesto que permiten obtener una conversión total de los triglicéridos a biodiesel.

6. Por otro lado, también he realizado la síntesis del biodiesel usando hidróxido de sodio como catalizador. Observé una conversión completa usando 0.3 g de NaOH, una relación en peso metanol aceite de 4:1 y 1 h de reacción a 50°C.
7. Como podemos observar desde el punto de vista de la actividad catalítica, el hidróxido de sodio es un mejor catalizador para la síntesis de biodiesel comparado con el hueso de pollo, sin embargo, si se toma en cuenta que el primero es difícil manejarlo y aumentaría significativamente el costo debido a las etapas de separación en un planta real, así como los problemas ambientales que de él derivan, el hueso de pollo es mucho más atractivo que el hidróxido de sodio. Además:
8. El hueso de pollo es un desperdicio que podemos encontrar gratuitamente y en gran cantidad.
9. Los resultados experimentales muestran que el hueso presenta un alto contenido de compuestos de calcio (como CaCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y por medio de un tratamiento térmico, podemos activarlo y usarlo como catalizador en la síntesis del biodiesel. Por lo tanto, es una excelente alternativa que puede sustituir al hidróxido de sodio, el cual es un contaminante muy fuerte del medio ambiente.

ANEXO

Para analizar y cuantificar el biodiesel producido por reacción entre el aceite de maíz comercial y el metanol, y en presencia de hueso de pollo como catalizador, se utilizó el equipo de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) modelo Mercury-400BB, que se encuentra en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, de la UMSNH. La Figura 7.1 nos muestra el espectro obtenido por la RMN en donde se analiza el producto de la reacción a 120°C, 3h de reacción, 1 g de hueso inicial y una relación metanol aceite 4.1.

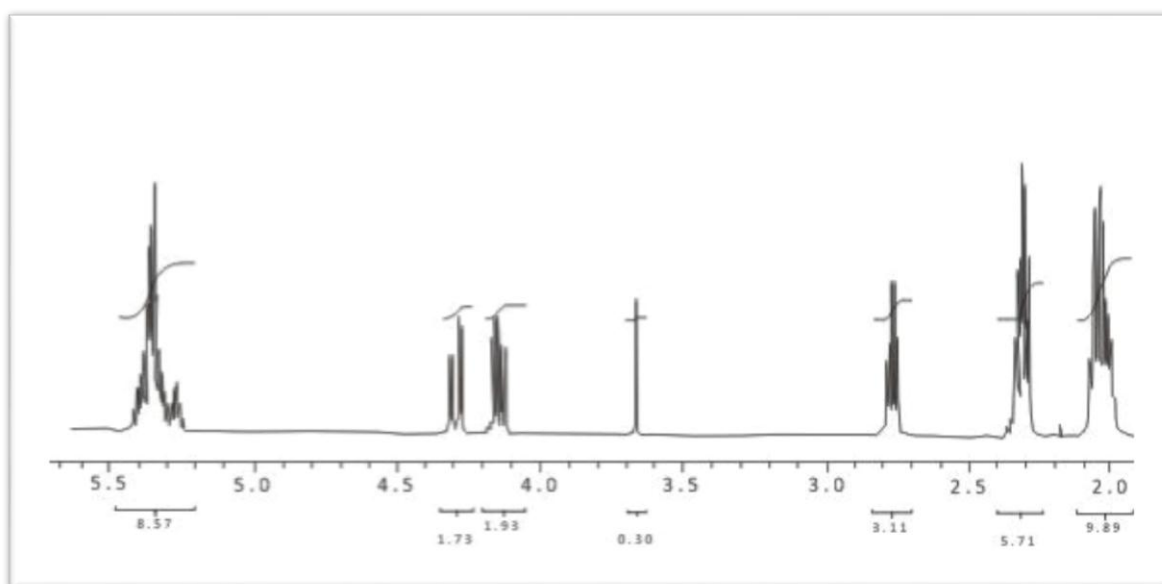


Figura 7.1 Espectro obtenido por la RMN de producto de reacción a 120°C, 3h y 1g de catalizador.

Las señales correspondientes a los triglicéridos presentes en el producto se observan entre 4.3 y 4.1 ppm, mientras que la señal que corresponde al biodiesel se encuentre entre 3.7 y 3.6 ppm. Para saber el porcentaje de triglicéridos transformados a biodiesel es necesario integrar estas señales. Los resultados de esta integración que se obtiene usar el software del equipo, indican 1.73 y 193 para el triglicérido mientras que un valor de 0.3 para el biodiesel. El procedimiento para el cálculo de la conversión es el siguiente:

$$\% \text{ de conversión a biodiesel} = \frac{0.3}{1.73+1.93+0.3} * 100 = 7.5 \%$$

La Figura 7.2 nos muestra el espectro del producto de reacción que se obtuvo a 70°C, 3h de reacción, usando 4 g de catalizador inicial y una relación metanol aceite de 4:1. Para este caso no hay señales para el triglicérido entre 3.6 y 3.7 ppm, mientras que el valor integrado de la señal del biodiesel fue de 7.19. Por lo tanto, para este caso obtuvimos una conversión total del triglicérido:

$$\% \text{ de conversión a biodiesel} = \frac{7.19}{7.19} * 100 = 100 \%$$

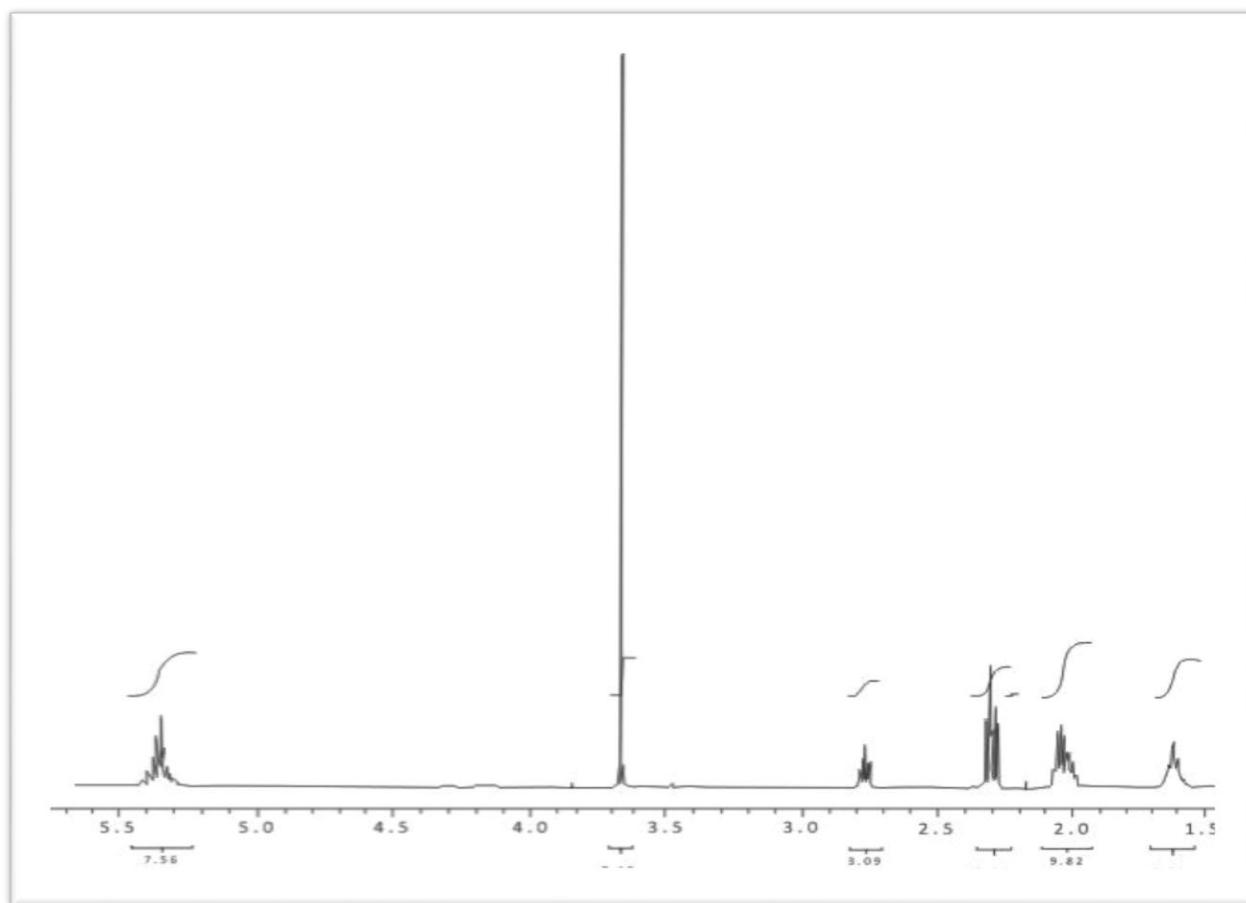


Figura 7.2 espectro de RMN del producto de reacción a 70°C, 3h de reacción 4 g de catalizador.

REFERENCIAS

1. www.riieeme.mx/docs/tesismoraymapiodiesel2.pdf
2. www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890410002761
3. news.bbc.co.uk/1/hi/spanish/science/newsid_3753000/3753337.stm
4. www.opec.org/opec_web/en/21.htm.
5. Is peak oil behind us? The New York Times, November 14, 2010
6. <http://peak-oil.org/news/>
7. www.dw.de/cuádo-se-acabará-el-petróleo/9-3036853
8. <http://www.elfinanciero.com.mx/economia/por-que-el-precio-del-petroleo-bajo-tanto-y-tan-rapido.html>
9. www.economía.unam.mx/publicaciones/econunam/pdfs/07/06barboza.pdf
10. <http://www.sefome.gob.mx/foroenergiacolima/Foro%20de%20Energia/pdf16072010/SOLBEN.pdf>
11. M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, Adv. Mater. 1998, 10, 1255. And Anton A. Kiss, Alexandre C. Dimian, Gadi Rothenberg, Adv. Synth. Catal. 2006, 348, 75 – 81.
12. Edgar Lotero, Yijun Liu, Dora E. Lopez, Kaewta Suwannakarn, David A. Bruce, and James G. Goodwin, Jr., Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 5353-5363.
13. M. A. Harmer, in: Handbook of Green Chemistry & Technology, (Eds.: J. H. Clark, D. J. Macquarrie), Blackwell, Oxford, 2002, p. 86. And The Biodiesel Handbook, (Eds.: G. Knothe, J.V. Gerpen, J. Krahl), AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005, p.63.
14. Chinta Reddy Venkat Reddy, Reed Oshel, and John G. Verkade, Energy & Fuels 2006, 20, 1310-1314).
15. y [B]. Masato Kouzu, Takekazu Kasuno, Masahiko Tajika, Yoshikazu Sugimoto, Shinya Yamanaka, Jusuke Hidaka, Fuel 87 (2008) 2798–2806).
16. M. Lopez-Granados, M.D. Zafra-Poves, R. Mariscal, F. Cabello-Galsteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 73 (2007) 327.
17. M. Lopez-Granados, M.D. Zafra-Poves, R. Mariscal, F. Cabello-Galsteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaria, J.L.G. Fierro, Appl. Catal. B 73 (2007) 327).
18. H. Zhu, Z. Wu, Y. Chen, P. Zhang, S. Duan, X. Liu, Z. Mao, Chinese J. Catal. 27 (2006) 391.

- 19.y [A]. Wilson Wei Sheng Ho, Hoon Kiat Ng, Suyin Gan, Sang Huey Tan, Energy conversion and management 88 (2014) 1167–1178.
- 20.y [C]. Muhammad Farooq, Anita Ramli, Abdul Naeem, Renewable Energy 76 (2015) 362-368
- 21.Libros de autores cubanos Ciencias básicas morfología en aves, Editorial Oriente, página 106, fecha de publicación 1995