



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO  
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE VERACRUZ

EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO Y PIRÓLISIS  
DE LA GRASA DE POLLO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIA EN INGENIERÍA BIOQUÍMICA

PRESENTA:

**IBQ. YERIKC DAVID RAMÍREZ VILLAGOMEZ**

ASESORES:

**Dr. ANDRÉS ANTONIO ACOSTA OSORIO**

**Dr. MIGUEL ÁNGEL GARCÍA ALVARADO**

**Dr. FELIPE ANTONIO PERDOMO HURTADO**

H. VERACRUZ, VERACRUZ

JUNIO 2018

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de Tesis: Extracción sólido-líquido de la grasa de pollo, de igual forma agradezco al Instituto Tecnológico de Veracruz, por su apoyo.

Dr. Andrés Antonio Acosta Osorio, gracias por su apoyo durante la realización del proyecto, y por exigir que siempre se debe ser responsable (aunque a veces no lo fuera del todo),

Dr. Miguel Ángel García Alvarado, de igual manera muchas gracias por el apoyo con asesorías y guías durante la elaboración del proyecto, demasiado conocimiento que comparte sin ningún problema y nos ayuda con el apuro del proyecto, por la paciencia que tiene al explicar y no desesperarse cuando no captamos a la primera. Excelente profesor

Dra. Guadalupe del Carmen Rodríguez Jimenes, gracias por su apoyo en la prestación de equipo y material de laboratorio, me ayudó varias veces con materia que terminaba quebrando por estrés, y por confiar que no iba a quemar el laboratorio con la pirólisis. Gracias por ser una persona muy amable con nosotros los estudiantes.

Dr. Erik López Sánchez, mi amigo gracias por las asesorías extras sobre la tesis, ayuda con la resolución del código y pues por los consejos que nunca faltaron.

Lucio y Arturo, me ayudaron a no quemar el laboratorio, teniendo extintores a cada lado, gracias por esperar tarde en lo que terminaba el proceso de pirólisis y por su ayudar en general durante la elaboración de este proyecto.

M. en I. Anilú Miranda Medina gracias por sus comentarios, por su valioso tiempo dedicado a escucharme luego de tanto estrés, por apoyarme en general cuando lo necesité.

Sheila gracias por apoyarme en la tesis y por dar prioridad en el trabajo para que yo sacara la titulación, excelente amiga. Lucy, Yerar, Sara, Yuli, Montse mala,

kari y compañeros de UNIDA por hacer este proyecto divertido con sus ocurrencias, pláticas, salidas a comer o reacciones en general que fueron divertidas.

Finalmente quiero agradecer a todas aquellas personas que de alguna manera hicieron posible la terminación de este trabajo de tesis gracias a todos.

## DEDICATORIAS

A mis padres Lucía Villagomez Rodríguez y Vicente García Vique, que sin ellos nada de esto sería posible, gracias por su apoyo incondicional, por aguantarme, los regañones, llamadas de atención ante los desvelos y enojos al estar estresado por algún examen o por el proyecto. Pero miren aquí está todo ese esfuerzo que gracias a ustedes está culminando, uno nunca deja de aprender y de aquí vienen cosas mejores para ustedes y para mí, yo lo sé.  
**Gracias por su apoyo.**

A mis asesores Dr. Miguel Ángel García Alvarado y Dr. Andrés Antonio Acosta Osorio MAGA, AAO, por su incondicional apoyo en este proyecto, las asesorías a las cuales quería escapar, las tareas a última hora una que otra olvidada pero al final resueltas, ELS

A mis compañeros y amigos LAVL, AOR, LYMC, YIPS, SVV, SVR, KCM, LALGV, EJAL, gracias a todos por aguantarme 2 años con mis ocurrencias y tonteras, ser confidentes, apoyarme cuando quería descartar, a todos ustedes por ser grandes personas, esas tardes viendo películas o comiendo principalmente, donde contábamos nuestras expectativas y realidades. Excelentes recuerdos.

## RESUMEN

**Ramírez Villagomez, Yerikc David.** Maestría en Ciencias en Ingeniería Bioquímica. Instituto Tecnológico de Veracruz. Junio 2018. **Extracción sólido-líquido y pirólisis de la grasa de pollo.** Asesores: Dr. Andrés Antonio Acosta Osorio, Dr. Miguel Ángel García Alvarado y Dr. Felipe Antonio Perdomo Hurtado

Los productos de valor agregado y biocombustibles pueden definirse como aquellos componentes derivados de material orgánico o desechos agroindustriales. Estos han sido propuestos como alternativa por la demanda energética. De acuerdo con la naturaleza de la materia prima, se han propuesto diferentes métodos de obtención como: procesos mecánicos (compactación), termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación), biotecnológicos (fermentación y digestión microbiana anaerobia) y procesos de extracción supercrítica. La grasa de pollo ha sido propuesta como materia prima (Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus, 2013), pero no existen reportes de datos de equilibrio para su extracción sólido-líquido a partir de residuos de pollo. Por lo tanto el objetivo general de la presente tesis fue evaluar las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema (grasa)-(éter de petróleo)-(residuos de pollo) y las condiciones de pirólisis a temperaturas moderadas de la grasa obtenida. Los residuos de pollo se caracterizaron fisicoquímicamente: extracto etéreo, índice de yodo, acidez titulable, saponificación, humedad, cenizas y composición de ácidos grasos. Las propiedades de equilibrio se calcularon por ajuste del modelo de Castillo-Santos y otros, (2016) a datos experimentales de extracción por maceración de residuos de pollo con éter de petróleo a relaciones 1:2, 1:3, 1:5 y 1:10. El tiempo de equilibrio se determinó con experimentos previos de cinética de extracción. Se montó un sistema de pirólisis para estudiar el efecto de temperaturas moderadas (350-430 °C) sobre la factibilidad química del proceso. Los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica son similares a los reportados en la literatura. Se determinó que el tiempo de equilibrio para la extracción de residuos de pollo liofilizados con éter de petróleo fue de 20 minutos. La solución retenida específica en el sistema extractivo (grasa)-(éter de petróleo)-(residuos de pollo liofilizado) fue de 7.32 kg de extracto/kg de inerte con una constante de distribución termodinámica  $K_{eq}=0.32$ . Los resultados de la pirólisis mostraron factibilidad química a 380, 400 y 430 °C. Los análisis térmicos (DSC y TGA) de los productos obtenidos no mostraron diferencia significativa por la temperatura.

## ABSTRACT

**Ramírez Villagomez, Yeric David.** Master of Science in Biochemical Engineering. Technological Institute of Veracruz. June 2018. **Solid-liquid extraction and pyrolysis of chicken fat.** Advisors: Ph.D, Andrés Antonio Acosta Osorio, Ph.D, Miguel Ángel García Alvarado y Ph.D, Felipe Antonio Perdomo Hurtado

Value-added products and biofuels can be defined as those components derived from organic material or agro-industrial waste. These have been proposed as an alternative for energy demand. According to the nature of the raw material, different production methods have been proposed as: mechanical processes (compaction), thermochemical (combustion, pyrolysis and gasification), biotechnological (fermentation and anaerobic microbial digestion) and supercritical extraction processes. Chicken fat has been proposed as a raw material (Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus, 2013), but there are no reports of equilibrium data for its solid-liquid extraction from chicken waste. Chicken fat has been proposed as a raw material (Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus, 2013), but there are no reports of equilibrium data for its solid-liquid extraction from chicken waste. Therefore, the general objective of this thesis was to evaluate the thermodynamic equilibrium properties of the system (fat) - (petroleum ether) - (chicken waste) and the pyrolysis conditions at moderate temperatures of the fat obtained. Chicken residues were physicochemical characterized by means of: ethereal extract, iodine index, titratable acidity, saponification, humidity, ash and fatty acid composition. The equilibrium properties were calculated by fitting Castillo-Santos et al., model (2016) to experimental extraction data by maceration of chicken waste with petroleum ether ratios at 1:2, 1:3, 1:5 and 1:10. The equilibrium time was determined with previous extraction kinetics experiments. A pyrolysis system was assembled in order to study the effect of moderate temperatures (350-430 °C) on the process chemical feasibility. The results obtained in the physicochemical characterization are similar to those reported in the literature. It was determined that the equilibrium time for the extraction of freeze-dried chicken waste with petroleum ether was 20 minutes. The specific retained solution in the extractive system (fat) - (petroleum ether) - (freeze-dried chicken waste) was 7.32 kg of extract / kg of inert with a constant of thermodynamic distribution  $K_{eq} = 0.32$ . The results of the pyrolysis showed chemical feasibility at 380, 400 and 430 °C. The thermal analyzes (DSC and TGA) of the products obtained showed no significant difference by temperature.

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE LETRAS GRIEGAS</b> .....	xiv
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	2
1.1. Biomasa .....	2
1.1.1. Biocombustibles sólidos.....	2
1.1.2. Biocombustibles líquidos.....	3
1.1.3. Biocombustibles gaseosos.....	4
1.1.4. Conversión de la biomasa.....	4
1.2. Grasa de pollo como materia prima potencial .....	7
1.2.1. Composición química de la grasa de pollo.....	8
1.3. Proceso de extracción sólido-líquido .....	9
1.3.1. Extracción como un proceso de difusión.....	10
1.3.2. Extracción en etapas múltiples a contracorriente.....	11
1.4. Modelación del proceso de extracción multietapas a contracorriente	15
1.5. Pirólisis .....	17
1.5.1. Factores que influyen en la pirólisis .....	17
1.5.2. Tipos de pirólisis .....	18
<b>2. SÍNTESIS DE ANTECEDENTES</b> .....	26

<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>27</b>
3.1. Objetivo general .....	27
3.2. Objetivos específicos.....	27
<b>4. METODOLOGÍA .....</b>	<b>28</b>
4.1. Caracterización de la materia prima.....	28
4.1.1. Determinación de humedad .....	28
4.1.2. Determinación del índice de yodo .....	29
4.1.3. Determinación de acidez titulable .....	29
4.1.4. Determinación del índice de saponificación, .....	30
4.1.5. Composición de ácidos grasos .....	31
4.1.6. Determinación de material extraíble total y los sólidos inertes....	31
4.2. Componentes del sistema .....	32
4.3. Determinación de las propiedades de equilibrio del sistema .....	32
4.4. Ecuaciones de diseño para el proceso de etapas múltiples .....	36
4.5. Cálculo de la difusividad .....	36
4.6. Pirólisis de grasa de pollo.....	38
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>40</b>
5.1. Caracterización de la materia prima .....	40
5.1.1. Determinación de humedad .....	40
5.1.2. Determinación del índice de yodo .....	42
5.1.3. Determinación de acidez titulable .....	43
5.1.4. Determinación del índice de saponificación .....	43
5.1.5. Composición de ácidos grasos .....	44
5.2. Componentes del sistema .....	46



5.3.	Determinación de las propiedades de equilibrio .....	47
5.3.1.	Modelo para una etapa simple.....	50
5.4.	Modelo para etapas múltiples.....	52
5.4.1.	Optimización del proceso multietapas .....	54
5.5.	Cálculo de Difusividad.....	54
5.6.	Pirólisis de grasa de pollo.....	57
<b>CONCLUSIONES</b>	.....	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	.....	<b>61</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Productos obtenidos a partir del proceso termoquímico de la biomasa tomado de Gamboa & Jiménez (1992).....	6
FIGURA 1.2. Pasos de la extracción por disolvente de partículas de alimentos sólidos. La resistencia externa es causada por la capa líquida estática que rodea la partícula, tomado de Liadakis (2003). .....	9
FIGURA 1.3. Proceso de Extracción multietapas a contracorriente .....	12
FIGURA 1.4. Sistema de Shanks tomado de Treybal (1988).....	12
FIGURA 1.5. Condiciones interfaciales para la transferencia convectiva de masa con un coeficiente de distribución de equilibrio .....	14
FIGURA 1.6. Esquema de los principales procesos termoquímicos y los productos que se obtienen de ellos. Tomado de Urien Pinedo (2013).....	17
FIGURA 1.7. Efectos de la temperatura sobre la composición del gas durante la pirólisis de la manteca de cerdo a un flujo de nitrógeno de 0.5 g/h.....	20
FIGURA 1.8. Productos formados en el proceso de pirólisis a 750 °C y 20 s, a) aceite de oliva y b) aceite de colza. ....	21
FIGURA 1.9. GC–MS de bio-aceite obtenido de la pirólisis de la grasa de cerdo. ....	25
FIGURA 4.1. Variables del proceso de extracción multietapas a contracorriente .	33
FIGURA 4.2. Montaje de proceso de pirólisis.....	39
FIGURA 5.1. Piel de pollo condicionada para la extracción. ....	40
FIGURA 5.2. Análisis de humedad de la grasa de pollo (piel) fresca.....	41
FIGURA 5.3. Análisis de humedad de la grasa de pollo (piel) después de ser liofilizada.....	41
FIGURA 5.4. Análisis termogravimétrico de aceite extraído a partir de la piel .....	42
FIGURA 5.5. Cromatograma de aceite de pollo .....	44
FIGURA 5.6. Efecto del disolvente sobre los sólidos extraíbles .....	46

FIGURA 5.7. Evolución de la concentración de extraíbles en el extracto.....	47
FIGURA 5.8. Evolución de la concentración de material extraíble en el refinado .	48
FIGURA 5.9. Cantidad de solución retenida por sólidos inertes.....	48
FIGURA 5.10. Representación de la sensibilidad del modelo sobre el proceso de extracción sólido-líquido .....	49
FIGURA 5.11. Rendimiento del proceso de extracción sólido líquido (1:5) .....	54
FIGURA 5.12. Relación de extraíbles en el extracto y en el refinado. Datos experimentales a 20 °C .....	55
FIGURA 5.13. Cinéticas de extracción sólido-líquido de grasa de pollo con éter de petróleo a 20 °C .....	56
FIGURA 5.14. Análisis Termogravimétrico de productos condensados del proceso de pirólisis y ácidos grasos iniciales .....	58
FIGURA 5.15. Calorimetría Diferencial de Barrido del producto del proceso de pirólisis .....	59

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. Clasificación de los biocombustibles o bioenergía con base en sus diferentes generaciones .....	4
TABLA 1.2. Composición química de la grasa de pollo, manteca y sebo .....	8
TABLA 1.3. Cambios y reacciones que se llevan a cabo según rango de temperatura .....	18
TABLA 1.4. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura. ....	19
TABLA 1.5. Comparación de rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas en función del tipo de proceso termoquímico .....	22
TABLA 1.6. Resumen de resultados del proceso de pirólisis .....	23
TABLA 5.1. Valores analizados para determinar el índice de yodo (IY) .....	42
TABLA 5.2. Valores obtenidos para el cálculo del índice de acidez (IA) .....	43
TABLA 5.3. Valores para el cálculo del índice de saponificación .....	43
TABLA 5.4. Composición de ácidos grasos de la piel de pollo.....	45
TABLA 5.5. Validación del modelo para una etapa simple.....	52
TABLA 5.6. Valores calculados a partir de la solución de ecuaciones propuestas por Castillo y otros (2016), a partir de ecuaciones 5.20-5.24 .....	56
TABLA 5.7. Rendimientos de productos condensados con respecto a la alimentación .....	57

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definición
$E$	Extracto (g)
$D$	Difusividad efectiva ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$F$	Grasa de pollo (Entrada, g)
$k_{eq}$	Constante de distribución al equilibrio
$L$	Solución retenida (g)
$M$	Solución retenida por g de inerte (g de solución $\text{g}^{-1}$ de inerte)
$O$	Fase sólida del refinado (g)
$R$	Refinado (g)
$m$	Masa (g)
$t$	Tiempo (g)
$S$	Disolvente (g)
$X$	Fracción másica de los componentes del sistema

## LISTA DE LETRAS GRIEGAS

<b>Símbolo</b>	<b>Definición</b>
$\delta$	Pendiente (s <sup>-1</sup> )
$\rho$	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )
$\psi$	Fracción másica
$\alpha$	Relación másica
$\tau$	Tiempo (número de Fourier)
$\Lambda_n$	Eigenvalores
<b>Subíndices</b>	
$1$	Material inerte
$2$	Material extraíble
$3$	Disolvente (éter de petróleo)
$\beta$	En el refinado
$\gamma$	En el extracto

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, la fuente más común para la producción de combustibles son los combustibles fósiles. Aproximadamente se obtiene el 80 % de energía por año a nivel mundial a partir de estas fuentes fósiles, a partir de 1970 con la crisis petrolera surge la necesidad de buscar alternativas para intentar cubrir parte de la demanda energética (Farmani & Rostammiri, 2014), es por esto que se han estudiado diferentes procesos de producción de combustibles verdes, teniendo como materia prima diferentes tipos de biomasa, para llevar a cabo el proceso de transformación se han utilizado diferentes métodos utilizados para dicha producción destacan la pirólisis y la extracción supercrítica ya que, estas proveen rendimientos superiores a los métodos convencionales, además de que sus residuos no son significativos en materia de contaminación ambiental.

De acuerdo con Adenike (2005), los aceites derivados de grasas de aves y pescado proporcionan las mejores propiedades para combustibles verdes, ya que la mayoría de los compuestos derivados son alcanos, alquenos, cetonas, aldehídos, aromáticos y ácidos carboxílicos, haciendo una fuente ideal para su uso en la producción de combustibles. La teoría de extracción data del año 1936 bajo estudios de Revenscroft de extracción sólido-líquido, proponiendo una constante de equilibrio con valor infinito, sin embargo, Castillo (2016) quien propone un algoritmo que para calcular la constante sin suponer que su valor es infinito.

El estudio de la pirólisis ha demostrado ventajas, esto se refiere, a la producción. De igual manera en el Patel (2010) corrobora que se obtienen alcoholes, cetonas e hidrocarburos incluyendo cíclicos, posteriormente Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus (2013) aumentó en un 20% el rendimiento de hidrocarburos a partir de la pirólisis de grasa de pollo. Por consiguiente el objetivo general del proyecto es evaluar las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema (grasa)-(éter de petróleo)-(grasa de pollo) y las condiciones de pirolisis a temperaturas moderadas de la grasa obtenida

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1. Biomasa

Se denomina biomasa a toda aquella materia constitutiva de los seres vivos, excretos y sus restos no vivos, incluyendo el aprovechamiento de residuos forestales o residuos agrícolas, de hecho es la fuente de energía renovable que más aporta a las necesidades de la humanidad. La energía de la biomasa proviene del Sol a través del proceso de la fotosíntesis, estos son denominados biocombustibles y pueden ser tres tipos: sólidos, líquidos y gaseosos.

La bioenergía presenta varias ventajas con respecto a otras fuentes de energía:

- Es almacenable: la energía está almacenada en materia orgánica. Es por esto que no tiene la intermitencia de otras renovables como la solar y eólica.
- Permite satisfacer la mayor parte de usos finales: es la única energía renovable que puede sustituir a los combustibles fósiles en las aplicaciones y finalidades.
- Es ubicua: se puede encontrar o cultivar en cualquier parte.
- Es escalable: hay sistemas de aprovechamiento de biomasa y producción de bioenergía desde muy bajas (<1 kW) hasta grandes potencias (>300,000 kW).
- Es comercialmente madura: muchas de las tecnologías para el uso energético de biomasa son rentables y están ampliamente desarrolladas a nivel comercial.

### 1.1.1. Biocombustibles sólidos

De acuerdo con la terminología que utiliza el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE), el aprovechamiento térmico o eléctrico de la materia orgánica de origen vegetal o animal, excluyendo los biocarburantes, el biogás y los residuos sólidos urbanos, constituye la energía de la biomasa sólida. Dependiendo del origen y composición de cada uno de los materiales y residuos utilizados,



pueden ser obtenidos a partir de biomasa primaria y secundaria (residual) (Cerdá & Ovando, 1988; Romero Salvador, 2010)

#### **1.1.1.1. Biomasa primaria**

Está formada por cultivos energéticos, que son cultivos de especies vegetales destinados específicamente a la producción de biomasa lignocelulósica, podemos citar el cerdo, el sorgo, la mostaza o la colza etíope. Entre las especies forestales leñosas se pueden citar, entre otras, el chopo, el sauce, el eucalipto. Y finalmente, el *miscanthus* entre las especies de pastos (Cerdá & Ovando, 1988).

#### **1.1.1.2. Biomasa residual o secundaria**

Residuos forestales (como los generados en las operaciones de limpieza o poda), residuos agrícolas leñosos, residuos agrícolas herbáceos, residuos de industrias forestales y agrícolas (astillas, cortezas, serrín, huesos de aceitunas, cáscaras de frutos secos, cascarilla de arroz, entre otros) (Cerdá & Ovando, 1988).

#### **1.1.2. Biocombustibles líquidos**

Son aquellos combustibles obtenidos a partir de aceites vegetales, grasas animales o cultivos con alto contenido en azúcares. Se conocen también con el nombre de biocarburantes y se obtienen por procesos químicos, siendo capaces de sustituir total o parcialmente a los combustibles obtenidos del petróleo (Agenbur, 2016).

Los principales biocarburantes son el biodiésel y el bioetanol, el primero se emplea en motores de gasoil y el segundo en motores de combustión de gasolina (Agenbur, 2016).

- Biodiésel, se produce a partir de cualquier aceite vegetal o grasa animal, pudiendo ser estos usados o nuevos. El proceso utilizado para su transformación se conoce como transesterificación.
- Bioetanol, obtenido a partir de cultivos vegetales con alto contenido en azúcares. A través de la fermentación y posterior una destilación del producto, finalmente se obtiene alcohol etílico de gran pureza.

### 1.1.3. Biocombustibles gaseosos.

Los biocombustibles gaseosos son aquellos combustibles de origen no fósil obtenido a partir de la descomposición de materia orgánica en condiciones de ausencia de oxígeno. El más conocido es el llamado biogás, este se genera en digestores o medios naturales a partir de las diferentes reacciones de biodegradación que sufre la materia orgánica, mediante la acción de microorganismos así como de otros factores en ausencia de aire. El gas resultante es una mezcla de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), y otros gases aunque en cantidades menores. El contenido se encuentra entre 50 y 75%. (Matera Cerutti et al., 2011).

Los biocombustibles se pueden clasificar de acuerdo a las tecnologías empleadas en su obtención, como se muestra en la TABLA 1.1.

TABLA 1.1. Clasificación de los biocombustibles o bioenergía con base en sus diferentes generaciones

Biocombustibles	Sólidos	Líquidos	Gaseosos
1 <sup>a</sup> generación	Leña, carbón vegetal, bagazo, pellets	Bioetanol, biodiésel, licor negro	Biogás
2 <sup>a</sup> generación	Biochar, torrefactos, torpellets	Etol celulósico, E-diésel, aceite de pirólisis	
3 <sup>a</sup> generación	---	Diésel de algas, etanol de algas	Hidrógeno

(Matera Cerutti *et al.*, 2011)

### 1.1.4. Conversión de la biomasa

Las posibilidades de procesar la biomasa para la obtención de productos químicos o energía son muy amplias. Los dos tipos de tecnologías a aplicar son la bioquímica y la termoquímica (Cortes García, 1993).

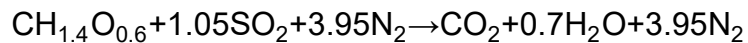
#### 1.1.4.1. Vías termoquímicas

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía o combustibles son aquellos en que encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Esta

tecnología se utiliza en casos en los que la biomasa, por su estado básicamente sólido y seco, permite para su transformación en energía, altas velocidades de reacción. En estos procesos se obtienen conversiones normalmente elevadas de la materia prima del 85-95% de su materia orgánica con alta eficacia y relativa poca sensibilidad al variar de un material a otro, incluye 4 tipos de procesos (Cortes García, 1993):

#### **a) Combustión**

En este proceso la biomasa se combina con el O<sub>2</sub> del aire para producir calor, la combustión de la biomasa es más compleja que la pirólisis y gasificación puesto que en la combustión, primero la biomasa debe pirolizarse para después sufrir una combustión parcial (gasificación) antes de alcanzar la combustión completa. La reacción global de la combustión está representada por



Dónde CH<sub>1.4</sub>O<sub>0.6</sub> es la fórmula promedio para la biomasa típica. El nitrógeno es una porción inerte del aire y no toma parte en la reacción (Miguez, 2004).

#### **b) Gasificación**

Todos aquellos procesos que llevan implícita una combustión en condiciones de defecto de oxígeno, con producción de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno y metano, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso (Miguez, 2004).

La temperatura es un factor importante dentro del proceso, para obtener un buen rendimiento de la mezcla gaseosa resultante es necesaria una temperatura mínima de 700 a 800 °C.

#### **c) Pirólisis.**

Es la descomposición fisicoquímica de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. Los productos obtenidos por esta vía son sólidos, líquidos pirolíticos y gases (Miguez, 2004).

#### **d) Licuefacción.**

Es un proceso termoquímico para la obtención de combustibles líquidos a bajas temperaturas y altas presiones; con una presión parcial de hidrógeno alta y también con catalizadores para mejorar la reacción y/o provocar la selectividad del proceso.

El producto obtenido es un líquido de mayor calidad que el obtenido mediante el proceso de pirólisis en cuanto a su poder calorífico (35-40 MJ/kg) y a su mejor contenido de oxígeno (<15%) pero presenta desventajas, como la de trabajar a altas presiones, problemas en el bombeo de la alimentación a esas presiones, la utilización de hidrógeno y el costo elevado al ser un proceso presurizado (Miguez, 2004).

En la FIGURA 1.1 se representan los productos obtenidos a partir de las diferentes vías termoquímicas para la conversión de la biomasa (Gamboa & Jiménez, 1992).

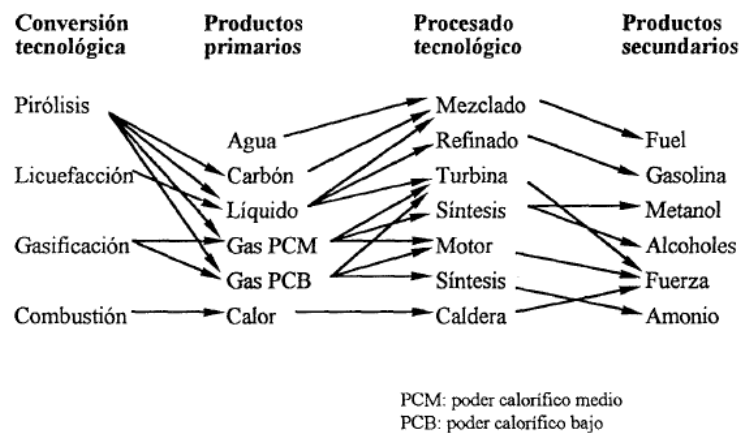


FIGURA 1.1. Productos obtenidos a partir del proceso termoquímico de la biomasa tomado de Gamboa & Jiménez (1992).

### 2.1.5.1. Vías bioquímicas

Utilizan microorganismos (bacterias y levaduras) para transformar la biomasa en condiciones de presión y temperatura mucho más suaves que en las vías termoquímicas. Entre los cuales puede diferenciarse:

- **Proceso aerobio.** Consiste en la descomposición de las materias orgánicas mediante la acción de microorganismos que consumen

grandes volúmenes de oxígeno y producen cantidades significativas de calor.

- **Proceso anaerobio.** La acción de microorganismos, sin consumo de oxígeno, sobre la materia orgánica, produce un gas rico en metano.

## 1.2. Grasa de pollo como materia prima potencial

El uso de materias vegetales para la producción de combustibles ha tenido auge dentro de la industria energética así como las grasas animales. El pollo (*Gallus gallus*) es un ave domesticada el cual, es el cuarto alimento más consumido, el inconveniente es que los residuos de dicho animal no tiene un fin dentro de la industria, quedando solo como desecho y quemándose en algunos casos. Galeano León & Guapacha Marulanda (2010), realizó la producción de biodiésel a partir de los residuos grasos del pollo, en el cual concluye que el producto obtenido cumple con las normas estándares ASTM, así como un rendimiento entre 60-80%, lo cual indica que los residuos grasos, poseen potencial para la producción de biodiésel. Datos de toneladas de producción y porcentaje de desperdicio serían interesantes.

Posteriormente Montenegro Mier, Sierra Vargas & Guerrero Fajardo (2012), trabajaron sobre la grasa de pollo para la caracterización y producción de biodiésel, ambos concluyeron que la grasa de pollo es una fuente ideal para la producción de biodiésel o hidrocarburos, es decir, se ha demostrado que la grasa de pollo es una materia prima favorable para la producción de biodiesel debido a su bajo costo y alto rendimiento. Entre los factores que dominan la viabilidad económica de la producción de biodiesel se incluyen, el costo de la grasa o el aceite y el rendimiento alcanzado a partir de estas materias primas, tal es el caso en el estudio realizado por Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus (2013) en el cual hicieron la pirólisis catalítica de la grasa de pollo, obteniendo como resultado un aumento en el rendimiento de hidrocarburos (aproximadamente el 20%), de cadena corta y cadena larga C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>.

De acuerdo con datos técnicos y económicos relacionados con diversos productos agrícolas para la producción de biodiesel tales como aceite de soja, aceite de salvado de arroz y grasa de pollo se determinó que “la grasa de pollo es una

materia prima atractiva desde la perspectiva de su bajo costo y bajo riesgo en el precio de los demás insumos” (Pinto, y otros, 2005).

Una fuente adecuada para la producción de combustibles debe cumplir en lo posible dos requisitos: bajo costo de producción y producción a gran escala, sin dejar de lado algo tan importante como el análisis y las características del mercado de los aceites ya que una materia prima apropiada para este fin, no debe competir con otras aplicaciones que alcancen precios más altos, como por ejemplo, materias primas para la industria farmacéutica, aunque la demanda de materia prima farmacéutica sea inferior a la de las fuentes de combustible (Pinto, y otros, 2005).

### 1.2.1. Composición química de la grasa de pollo

La composición química de la grasa en animales es distinta y esta dependerá de la dieta suministrada así como de los diferentes factores que estén sometidos. En la TABLA 1.2, se engloba la composición de los diferentes ácidos grasos que la constituyen (Farmani & Rostammiri, 2014).

TABLA 1.2. Composición química de la grasa de pollo, manteca y sebo

Perfil de ácidos grasos (% de grasa neta)	Sebo	Manteca	Grasa de pollo
C<14	tr		
Mirístico	3.2	1.5	1
Palmitico	25	23.7	21.6
Palmitoleico	3.2	3	5.4
Esteárico	21.1	13	7.4
Oleico	38.3	44	44
Linoleico	2.2	10	19
Linolénico	tr.	0.8	1.2
C≥20	tr.	1.3	1
DHA	-	-	7.8
n:3	0.3	1	2

(FEDNA, 2015)

La grasa de pollo posee 29% de ácidos saturados (palmitico 22%, esteárico 6% y mirístico 1%) y el 61 % de ácidos insaturados (oleico 37%, linoleico 20 %, palmitoléico 6%, linoleico 1% y linolénico 1%).

### 1.3. Proceso de extracción sólido-líquido

La extracción o lixiviación sólido-líquido es un proceso de separación que es afectado por un fluido que involucra la transferencia de solutos de una fase sólida a una fase líquida (Tzia & Liadakis, 2003).

Durante la extracción, la concentración de soluto dentro del sólido varía y conduce a la condición no estacionaria o inestable. Debe ocurrir una serie de pasos fenomenológicos durante el período de interacción entre la partícula y el disolvente que efectúa la separación como se muestra en la FIGURA 1.2:

- Entra el disolvente en la matriz sólida
- Solubilización y/o descomposición de los componentes.
- Transporte del soluto al exterior de la matriz sólida.
- Migración del soluto extraído de la superficie externa de la solución a la solución a granel.
- Desplazamiento del extracto
- Separación y descarga del extracto y sólido.

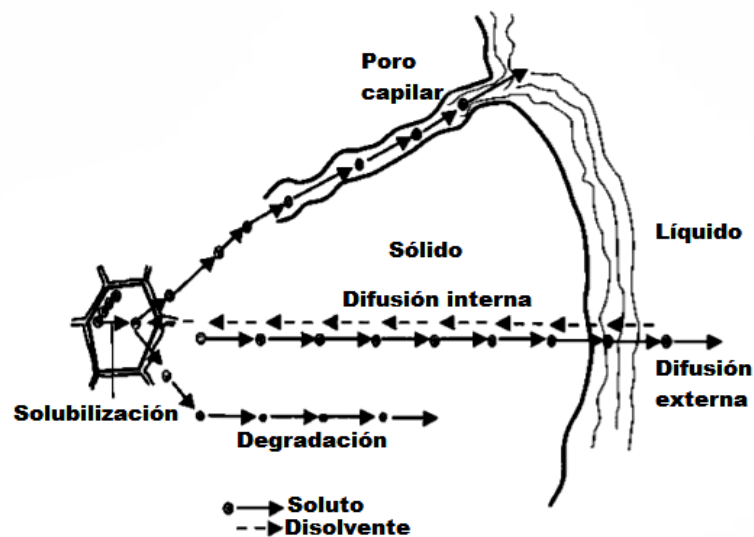


FIGURA 1.2. Pasos de la extracción por disolvente de partículas de alimentos sólidos. La resistencia externa es causada por la capa líquida estática que rodea la partícula, tomado de Liadakis (2003).

### 1.3.1. Extracción como un proceso de difusión

La difusión molecular es el proceso mediante el cual las moléculas se transportan de una parte del sistema a otra mediante un movimiento aleatorio como resultado de un gradiente de concentración. Dentro de la matriz sólida, durante la extracción sólido-líquido, no se puede agitar y es poco probable que se produzca turbulencia en los capilares y poros pequeños, dejando la difusión molecular como el principal mecanismo de transporte dentro de la fase sólida (Tzia & Liadakis, 2003). La extracción con solvente puede considerarse como un proceso de difusión en el estado líquido (fluido) ya que la transferencia de solutos, incluso dentro de un sólido, existe como una solución diluida. En algunos casos, la entrada de solvente puede ocurrir debido a gradientes de presión debido a fuerzas capilares o por relajación mecánica de la matriz celular (Tzia & Liadakis, 2003).

Las leyes de Fick proporcionan las bases semi-empíricas para el análisis de la difusión molecular. La primera ley es útil para definir un coeficiente de difusión o difusividad ( $D$ ). Establece que bajo condiciones de estado estacionario (la concentración no cambia con el tiempo) el flujo unidireccional de soluto 1 ( $J_1$ , mol/s) en la dirección  $r$  es directamente proporcional a la difusividad del soluto, al área atravesada por el flujo y al gradiente de concentración de soluto entre dos puntos, expresado en términos de concentración absoluta ( $dc/dr$ ) o fracción molar ( $dx/dr$ ). Describe la difusión referida a un sistema de coordenadas.

Los factores que intervienen en la velocidad de extracción son el tamaño de partícula, el disolvente y la temperatura (Tzia & Liadakis, 2003).

#### **Tamaño de partícula**

Entre más reducido el tamaño de la partícula habrá un aumento significativo en la transferencia de masa esto se debe a que aumenta el área de contacto entre solvente-soluto, por lo tanto, la concentración de extraíbles al final del proceso se ve aumentada, como el caso de Giao, Pereira, Fonseca & Pintado (2009), el cual evalúa el tamaño de partícula en la extracción de compuestos activos de tres especies de plantas, y concluyen que entre menor sea el tamaño de la partícula



obtienen mayor concentración de antioxidantes. (Muhammad Niza & Hazim Hamzah, 2012)

De igual forma un estudio realizado por Niza (2012), en la obtención de biodiésel a partir de semillas de algodón y de palma Kernel, concluye que entre mayor es el tamaño de partícula, menor es la concentración de aceites obtenidos.

### **Disolvente**

La elección del solvente es de gran relevancia y depende del tipo de compuesto que se quiera obtener. Si se requiere para la industria alimentaria, este debe cumplir con las normas de calidad de cada país (Castillo Santos, Modelación del proceso de extracción sólido-líquido en equilibrio y en estado estacionario., 2012).

Zaher, Kinawy & Haron (2004), realizó un estudio de extracción de aceites evaluando dos disolventes: éter de petróleo y hexano, dichas extracciones se hicieron entre 30 °C y 55 °C, con relaciones de disolvente-sólido entre 12 y 15 L/kg teniendo como resultado que el hexano tuvo mejor rendimiento que el éter de petróleo.

### **Temperatura**

Hay estudios referentes al efecto de la temperatura sobre el proceso de extracción, tal es el caso de Olawale (2012) que evaluó el efecto de ésta sobre la extracción de aceite, con un límite de temperatura entre 35 °C a 55 °C, resultado que al aumentar la temperatura del proceso, los rendimientos de extracción, aumentaron significativamente. Una vez estudias las variables que intervienes en la extracción, se definirá la extracción en etapas múltiples

#### **1.3.2. Extracción en etapas múltiples a contracorriente**

En un flujo a contracorriente (FIGURA 1.3) la alimentación y el disolvente entran por el extremo opuesto del sistema extractor, éste es el método de lixiviación más empleado en la industria. En éste proceso el refinado se va empobreciendo en soluto desde la primera etapa hasta la última, mientras que el extracto se va

concentrando desde la última etapa hasta la primera, y de esta manera se obtienen soluciones más concentradas (Treybal R. E., 1988).

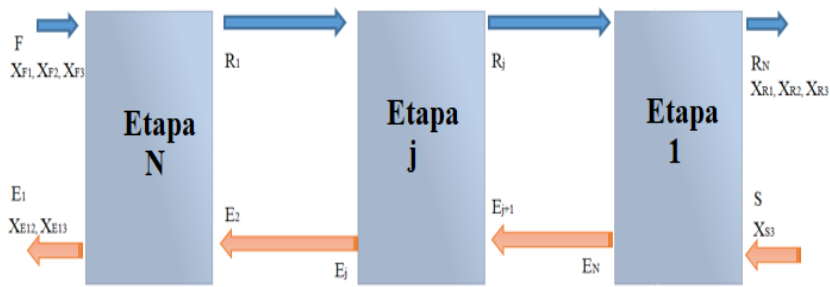


FIGURA 1.3. Proceso de Extracción multietapas a contracorriente

El sistema de Shanks (FIGURA 1.4) se emplea con el fin de evitar el movimiento físico de los sólidos de tanque en la lixiviación, a continuación se muestra el esquema para un sistema de seis tanques y se opera de la siguiente manera: (Treybal R. E., 1988)

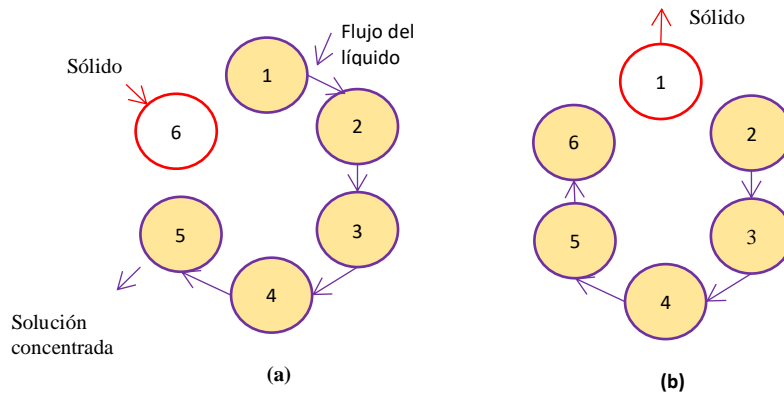


FIGURA 1.4. Sistema de Shanks tomado de Treybal (1988)

1. Se observa que el tanque 6 está vacío, mientras que los tanques 1 a 5 están llenos de sólidos así como del líquido de lixiviación. El tanque 5 es el que se llenó recientemente y es el más concentrado ya que está en contacto con el sólido más fresco. El tanque 1 es el que lleva lleno más tiempo y se le acaba de agregar disolvente fresco.

2. Se extrae del tanque 5 la solución concentrada por lo que el líquido del tanque 4 se pasa al tanque 5, la solución del 3 al 4, la del 2 al 3 y la del 1 al 2. Se agrega sólido fresco con el tanque 6.
3. Se observa en la FIGURA Yb, que el líquido de la lixiviación del tanque 5 se pasa al tanque 6, la del 4 al 5, la del 3 al 4 y la del 2 al 3. Se agrega disolvente fresco al tanque 2 por lo que ahora las condiciones de los tanques son iguales que en la FIGURA Ya.
4. Se continúa la operación de la misma forma que antes.

### **Equilibrio**

La rapidez de difusión dentro de cada fase depende del gradiente de concentración que exista en ella. Al mismo tiempo los gradientes de concentración del sistema de dos fases indican el alejamiento de la posición de equilibrio que exista entre ellas. Si se estableciese el equilibrio, los gradientes de concentración y, por ende, la rapidez de difusión descenderían a cero (Geankoplis, Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación, 2010)

Cuando las temperaturas son iguales, las concentraciones están en el equilibrio y se relacionan con la siguiente expresión (Ec. 1.2):

$$K = \frac{c_{Li}}{c_i} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde  $K$  es el coeficiente de distribución de equilibrio y puede tomar diferentes valores, los cuales se ejemplifican en la FIGURA 1.5:

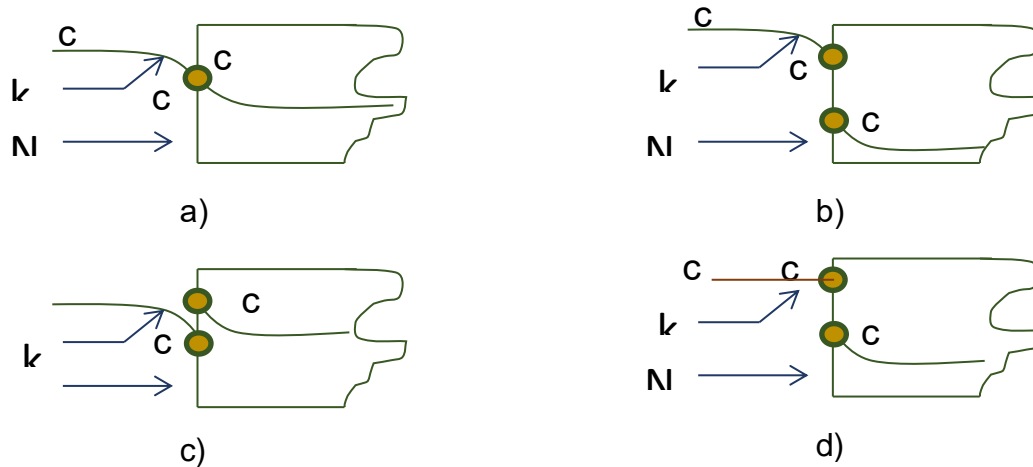


FIGURA 1.5. Condiciones interfaciales para la transferencia convectiva de masa con un coeficiente de distribución de equilibrio

- A)  $K=1$  ya que la concentración en la interfase tanto en la fase sólida como en la líquida es la misma.
- B)  $K>1$  y  $C_{Li}>C_i$  esto quiere decir que la concentración en la interfase del lado de líquido es mayor que en la fase sólida.
- C)  $K<1$  porque en la interfase la concentración en la fase líquida es menor que en la fase sólida.
- D)  $K>1$  y  $k_c=\infty$  ya que la concentración en la interfase en la fase líquida es mayor que la fase sólida y la difusión es quien gobierna el proceso.

Ravenscroft (1936) propone por primera vez un proceso de extracción sólido líquido en un sistema de etapas múltiples a contracorriente y plantea los balances correspondientes para obtener los valores de las variables propuestas, suponiendo como infinito la constante de equilibrio, este teoría fue mejorada por Castillo Santos y otros (2016), en el cual proponen un algoritmo para resolver problemas de diseño de extracción sólido-líquido en lote a contracorriente, encontrando rendimientos del 91% en tres etapas, así como una constante de distribución de 0.32.

Una vez estudiada la purificación de la grasa de la matriz sólida ésta materia se procederá a realizar el proceso de pirólisis.

#### **1.4. Modelación del proceso de extracción multietapas a contracorriente**

En el área de la ingeniería de alimentos, surgen sistemas de tratamiento matemática, que su entendimiento se simplifica con la introducción de modelos, que con las suposiciones correctas, permiten relacionar el comportamiento de dicho modelo con el del sistema real. Por lo tanto, un modelo matemático es la descripción de un proceso real en un lenguaje propio (formal), se clasifican en empíricos y físicos o mecanicistas.

Un modelo estadístico no es por tanto físicamente o dimensionalmente consistentes, ya que en rigor sólo es válido en el ámbito en el que se calibraron. En general con los modelos matemáticos se pueden obtener los perfiles de concentración de interés, como establecer las constantes de proceso, que en el caso de multietapas a contracorriente, sería la concentración al equilibrio y la solución retenida por la concentración de sólidos inertes. En los procesos de extracción implica que la concentración de sólidos en el extracto y en el líquido es la misma, sin embargo, Castillo y otros (2016) propusieron una serie de ecuaciones que en conjunto definen al refinado como la suma de la parte líquida y sólida del mismo.

De igual forma establecieron una constante de distribución, la cual relación el material extraíble en el extracto con el materiales extraíble de la fase sólida, el valor de dicha variable tiene un efecto directo en el número de etapas reales que debe llevarse a cabo para maximizar la obtención del producto.

$$k_{eq} = \frac{X_{E2}}{X_{O2}} \quad \text{Ec. 1.2}$$

El modelo descrito por dichos autores conlleva una secuencia de análisis numérico y optimización, es decir, establecen variables de entrada, y una de salida deseada, lo cual les permite que una variable de entrada sea predecible a calcular.

Lo anterior se expresa de la siguiente forma:

Fijar

$$\mathbf{w} \in R^4 = \{F, x_{F1}, x_{F2}, x_{F3}\} \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$\mathbf{u} \in R^3 = \{S, x_{S3}\} \quad \text{Ec. 1.4}$$

De igual forma se necesitaba calcular:

$$x \in R^{13} = \{E, R, L, O, x_{E2}, x_{E3}, x_{R1}, x_{R2}, x_{R3}, x_{O1}, x_{O2}\} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Donde

$$\mathbf{y} \subset \mathbf{x} \in R^4 = \{E, x_{E2}, x_{E3}, x_{E4}\} \quad \text{Ec. 1.6}$$

El problema de optimización que emplearon para resolver el modelo fue el siguiente:

$$\min f(x'_{E2_2}, x'_{E3_2}, \dots, x'_N) \quad \text{Ec. 1.7}$$

$$\text{Sujeto a } 0 \leq x'_{E2_2} \leq 1$$

$$0 \leq x'_{E3_2} \leq 1$$

## 1.5. Pirólisis

La pirólisis (FIGURA 1.6) es la degradación térmica de la biomasa, se realiza en atmósferas inertes con el uso de gases como nitrógeno, helio o argón, en el cual se pueden obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Durante dicho proceso se presentan procesos de transformación del material y de la energía, que se asocian bajo las variables químicas, y procesos de transferencia de calor y de masa. La presencia de gradientes de temperatura en el material y en las partículas ocasionan que la biomasa no reaccione de manera homogénea (Gómez, Klose, & Rincón, 2008).

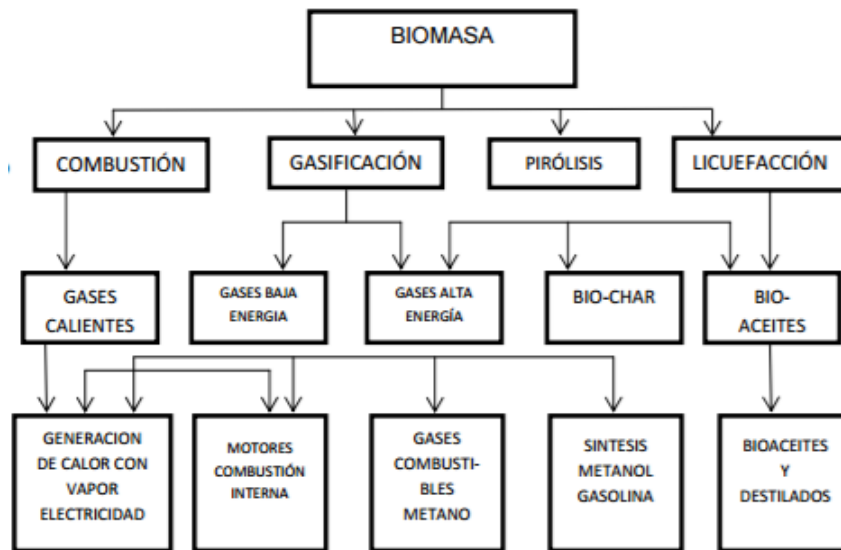


FIGURA 1.6. Esquema de los principales procesos termoquímicos y los productos que se obtienen de ellos. Tomado de Urien Pinedo (2013)

### 1.5.1. Factores que influyen en la pirólisis

La biomasa sufre una gran variedad de cambios tanto físicos como químicos cuando se incrementa la temperatura desde la ambiente hasta el final de la última fase, 1000 °C aproximadamente (TABLA 1.3). Si la temperatura de reacción es demasiado baja, las reacciones de descomposición no se producirán con la extensión debida y la obtención de gases y alquitranes será incompleta y, por tanto, el rendimiento en estos productos será bajo. A temperaturas de reacción altas, se

producirán rupturas térmicas de los alquitranes y será por tanto pequeño el rendimiento en líquidos.

TABLA 1.3. Cambios y reacciones que se llevan a cabo según rango de temperatura

Temperatura	Cambios
100 °C	Se libera el agua fisisorbida.
100 – 250 °C	Descarboxilación térmica de carbones de bajo rango.
200-400 °C	Pérdida de especies de bajo peso molecular.
375 – 700 °C	Formación de metano y otros alcanos, aromáticos y compuestos con nitrógeno.
1000 °C	Pirólisis completa

(Gómez *et al.*, 2008)

### 1.5.2. Tipos de pirólisis

La pirólisis involucra una serie de reacciones, en el cual influye la estructura el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso. En la TABLA 1.4 se presenta los tipos de pirólisis y características de cada una.

Los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a la tasa de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis al vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis (TABLA 1.4).



TABLA 1.4. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura.

Proceso	Tiempo de residencia	Tasa de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
Carbonización	d	Muy lento	400	Ceniza
Convencional	5-30 min	Lento	600	Gas, líquido y ceniza
Rápida	0.5-5 s	Muy rápido	650	Bioaceites
Flash (líquidos)	< 1 s	Rápido	<650	Bioaceites
Flash (gas)	<1 s	Rápido	<650	Químicos y gas
Ultrarápida	<0.5 s	Muy rápido	1000	Químicos y gas
Vacío	2-30 s	Medio	400	Bioaceites
Hidropirólisis	<10 s	Rápido	<500	Bioaceites
Metanopirólisis	<10 s	Rápido	>700	Químicos

(Urien pinedo, 2013)

### 1.5.2.1. Pirólisis convencional

La pirólisis convencional o lenta se define como la pirólisis que se produce en virtud de una baja tasa de calentamiento, alcanzando una temperatura máxima entre 400-600 °C. En estas condiciones se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas (Urien pinedo, 2013).

Adenike, Adebajo, & Narendra (2005) realizaron la producción de diésel como combustibles y obtuvieron compuestos de valor agregado: ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, ésteres, CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos como se muestra en la FIGURA 1.7. Cabe resaltar que este trabajo fue realizado en atmósferas de nitrógeno.

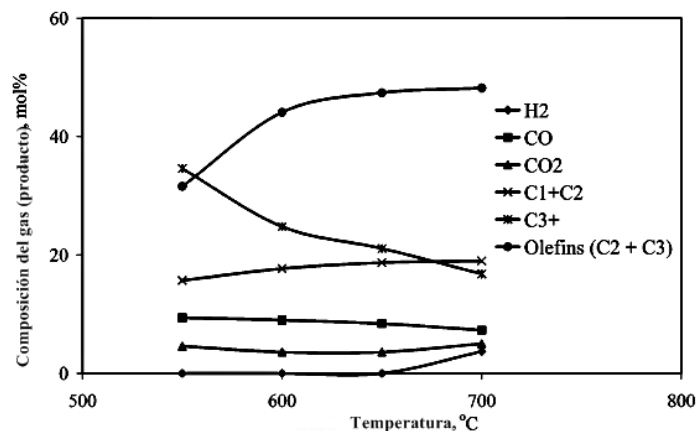


FIGURA 1.7. Efectos de la temperatura sobre la composición del gas durante la pirólisis de la manteca de cerdo a un flujo de nitrógeno de 0.5 g/h.

### 1.5.2.2. Pirólisis rápida

En este proceso el material se calienta de forma rápida a temperaturas de 650-800 °C. Esta se utiliza en especial para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son mayores en comparación a los que se obtienen por pirólisis convencional (Urien pinedo, 2013). La tasa de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida, sin que se lleven a cabo reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular. En el 2011 se realizó un estudio de pirólisis a partir de aceite vegetal, en el cual se obtuvieron alcanos, de cadena corta y larga, donde alguna de ellas son moléculas de diésel como se muestra en la FIGURA 1.8, concluyendo que es posible obtener diésel comparable al obtenido mediante craqueo de petróleo (Lappi & Alén, 2011).

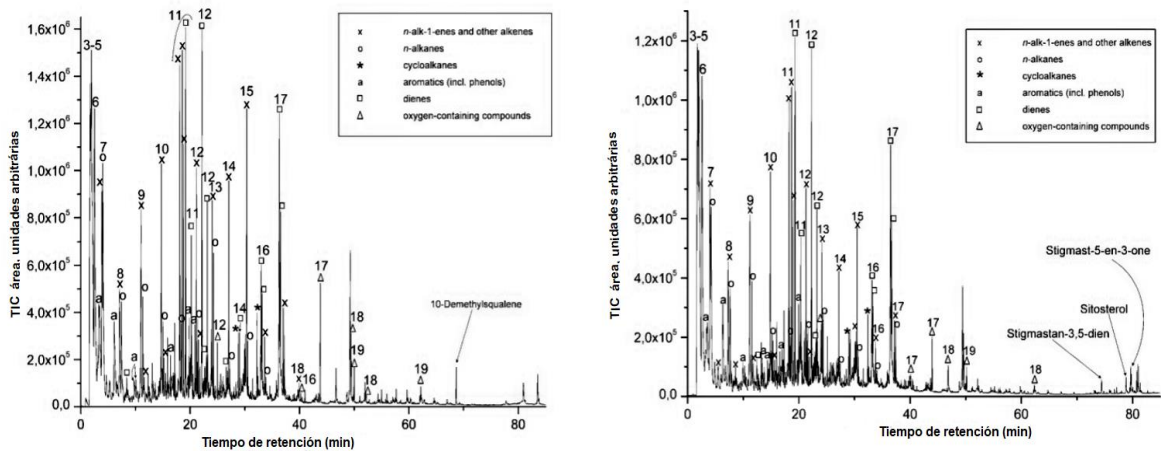


FIGURA 1.8. Productos formados en el proceso de pirólisis a 750 °C y 20 s, a) aceite de oliva y b) aceite de colza.

### 1.5.2.3. Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida

Cuando la temperatura del proceso se encuentra por encima de los 1000 °C y los tiempos de residencias son más cortos, se le denomina ultrarrápida. El mayor rendimiento corresponde a los gases. Es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener un rendimiento de hasta el 70%. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de los aceites; una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En la TABLA 1.5 se hace la comparación en cuanto a rendimientos típicos de los procesos de pirólisis. Es decir, que la pirólisis es un proceso flexible que permite favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biocarbones.

TABLA 1.5. Comparación de rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas en función del tipo de proceso termoquímico

Proceso	Rendimiento porcentual (p/p)		
	Líquido	Ceniza	Gas
Pirólisis rápida	75	12	13
Pirólisis convencional	50	20	30
Carbonización	30	35	35
Gasificación	5	10	85

(Urien pinedo, 2013)

Es decir, que la pirólisis es un proceso flexible que permite favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biocarbones.

#### **1.5.2.4. Combustibles líquidos derivados del petróleo**

Los principales combustibles líquidos derivados del petróleo se obtienen mediante destilación fraccionada del crudo (mezcla de hidrocarburos y sus derivados que se encuentran en el intervalo del metano hasta compuesto bituminosos pesados). Posee átomos de azufre y algunas contienen nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel o arsénico. Algunas fracciones se pueden someter a procesos de refinación, antes de mezclarse y venderse como combustibles (Urien pinedo, 2013).

En la TABLA 1.6 se hace un resumen de los trabajos estudiados de pirólisis y las condiciones de operación que utilizaron para obtener los productos.

TABLA 1.6. Resumen de resultados del proceso de pirólisis

Autores	Trabajo	Condiciones	Resultados
Adenike y otros, 2005	Producción de diésel como combustible y otros compuestos de valor agregado a partir de pirólisis de la grasa de cerdo	T=700 °C t=30 min Q <sub>N</sub> =5x10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /min	Obtuvieron mezcla de triglicéridos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, ésteres, monóxido y dióxido de carbono e hidrocarburos.
Patel y otros, 2011	Extracción supercrítica de cardanos y productos de pirólisis de bioaceites	T=500 °C t=N.R. Q <sub>N</sub> =0.7-1.2 kg/h	Obtuvieron alcoholes, cetonas e hidrocarburos cíclicos.
Liew, Salmiaton, Wan Azlina, & Yunus, 2013	Pirólisis catalítica de restos de grasa de pollo, usando zeolita como catalizador	T=400 °C t=30 min Q <sub>N</sub> =300 mL/min	Reportan un aumento en rendimiento (20%) en hidrocarburos de cadena corta a cadena larga

Continuación

<p>Hassen Trabelsi, Kraiem, Naoui, &amp; Belayouni, 2013</p>	<p>Pirólisis de residuos grasos en un reactor de lecho fijo</p>	<p>T=500 °C t= N.R. Q=N. R.</p>	<p>Reportan compuestos similares a los otros estudios, comprueban que el diésel a partir de aceites tiene las mismas propiedades del derivado de petróleo.</p>
<p>Idris y otros, 2015</p>	<p>Pirólisis a partir de la extracción de grasas y pieles de pollo para la producción de biopetróleo</p>	<p>T=60°C t=60 min</p>	<p>Reportan aumento de aceites en 23%. Producen la biogasolina como valor agregado.</p>

En la FIGURA se muestra un cromatograma del trabajo presentado por Hassen Trabelsi, Kraiem, Naoui, & Belayouni (2013), los demás resultados son similares, en composición, solo tuvieron diferencias en rendimientos de productos,

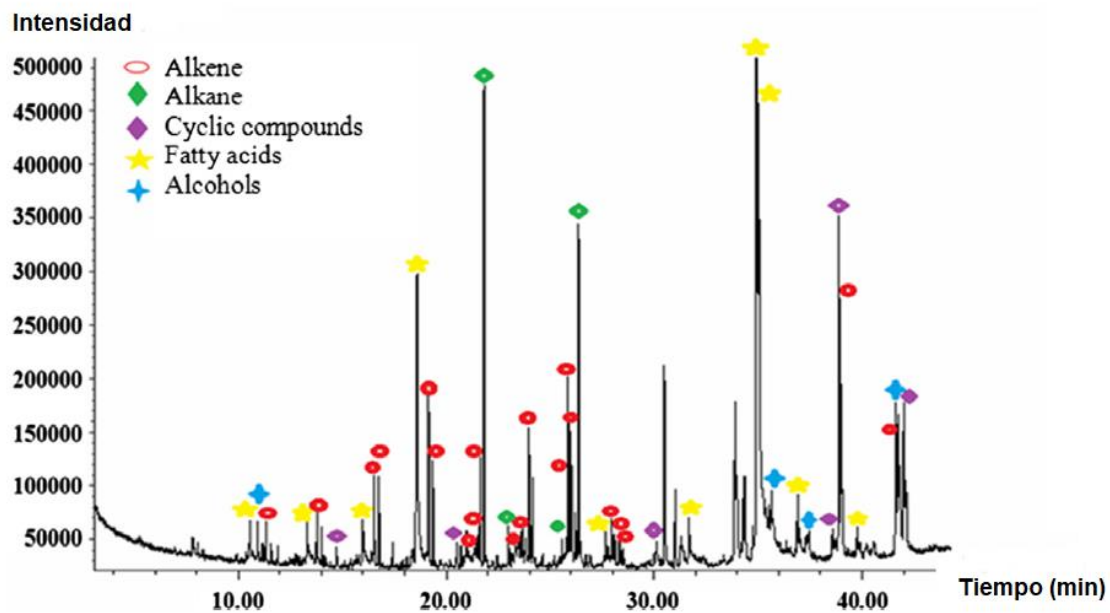


FIGURA 1.9. GC-MS de bio-aceite obtenido de la pirólisis de la grasa de cerdo

Por lo tanto se puede observar que los compuestos producidos en la pirólisis han sido reportado por la mayoría de los autores mencionados anteriormente, que solo encontraron diferencia en los tiempos de proceso y rendimientos.

## 2. SÍNTESIS DE ANTECEDENTES

Se ha demostrado que de la pirólisis de la grasa de pollo se obtienen productos de compuestos de valor agregado (entre ellos biocombustibles). Pero para poder aplicar este proceso se necesita partir de la grasa extraída, hasta el momento no se ha encontrado reportes del proceso de extracción sólido líquido de la grasa de pollo

No se han reportado las propiedades termodinámicas necesarias para el diseño del proceso de extracción sólido-líquido de grasa de pollo.

Hasta donde se ha observado se ha reportado, existe reporte de pirólisis de grasa pollo, y los resultados muestran bajo rendimiento y tiempos prolongados.



### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo general**

Evaluar las propiedades termodinámicas del sistema (piel)-(éter de petróleo)-(grasa de pollo) y las condiciones de pirólisis a temperaturas moderadas de la grasa obtenida

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Realizar la caracterización fisicoquímica de la grasa de pollo.
- Determinar los parámetros termodinámicos de la extracción sólido-líquido.
- Utilizar el modelo para maximizar la eficiencia de extracción
- Estudiar e Implementar el proceso de pirólisis de grasa de pollo.

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1. Caracterización de la materia prima**

La grasa de pollo se obtuvo con el proveedor Bachoco y posteriormente se realizaron las siguientes operaciones.

- Limpieza de la muestra
- Secado
- Reducción de tamaño

En el proceso de limpieza se procedió a eliminar restos de materia inerte mediante lavado y se aseguró que la mayor parte de la materia prima fuera grasa. Para la eliminación de agua contenida en dicha matriz orgánica sin dañar su estructura, se procedió a liofilizar las muestras. Se llevó a cabo en un Liofilizador LABCONCO modelo 7740021, en este equipo la muestra (piel de pollo), se ultracongeló este proceso duró aproximadamente 4 h, posteriormente se introdujo en la cámara del liofilizador por 18 h a presión de vacío de 0.0343 mbar y temperatura de refrigerante de -52 °C. Para determinar la humedad restante de la muestra liofilizada se procedió a utilizar el método de humedad descrito en la AOAC, se hizo en un equipo LAB LINE VACUUM OVEN (FIGURA 3.3) modelo 3618-1, en el cual se colocó la muestra sobre charolas de aluminio (1 g) a condiciones de temperatura de 60 °C y presión de vacío de 60 mbar, durante 24 h, y se procedió a calcular la humedad por diferencia de peso, cada dato se hizo por triplicado

#### **4.1.1. Determinación de humedad**

Se hizo en un equipo TA instruments TGA Q500, en el cual se pesó aproximadamente 20 mg en una charola que fue previamente limpiada. Se tara la charola que contendrá la muestra, se programa el perfil de temperatura empleado, un aumento de temperatura ambiente a 105 °C a 10°C/min, manteniéndose la temperatura a 105°C hasta que no se detecten variaciones de masa en la muestra. El ensayo se realiza bajo flujo de nitrógeno.

El análisis de los termogramas para calcular humedad se hizo mediante el software TA Universal Analysis.

#### 4.1.2. Determinación del índice de yodo

Es uno de los índices de calidad que mayormente se usa durante la extracción, almacenamiento y comercialización de los aceites vegetales. Se determinó por el método de iodométrico de la AOAC (1990), la cual consiste en romper dobles enlaces de lípidos y saturarlos con halógenos de yodo y bromo, por lo cual se pesaron entre 0.2-0.5 g de grasa, se le añadió 10 mL de cloroformo y 25 mL de solución de Hanus, dejándose reposar en ausencia de luz por 30 min, al término se adicionó IK y agua destilada. La ecuación a utilizar es:

$$IY = \frac{(V_B - V_M)(N)(C_Y)}{m} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde

$IY$  = Índice de Yodo

$V_B$  = Volumen de la solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación de blanco

$V_M$  = Volumen de la solución de tiosulfato de sodio gastado en la titulación de la muestra

$N$  = Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

$C_Y$  = Equivalente del yodo (12.69)

#### 4.1.3. Determinación de acidez titulable

Para la obtención de este índice se consideró el método oficial establecido por la AOAC, llevándose a cabo una titulación con hidróxido de sodio (NaOH) a una solución de alcohol neutralizado con las grasas. Esta se expresa en mg de NaOH

requeridos para neutralizar los AG libres presentes en muestra de aceite (mg/g). Para su determinación se usó la ecuación siguiente:

$$IA = \frac{(G)(N)(56.1)}{m} \quad \text{Ec. 4.2}$$

Donde

$IA$ = Índice de acidez

$G$ = Gasto en mL de solución titulante

$N$ =normalidad

$N$ = Normalidad de la solución titulante

$m$  = masa de la muestra (g)

#### 4.1.4. Determinación del índice de saponificación,

El índice de saponificación se realizó por el método oficial de la AOAC (1990), descrito en la Norma Oficial Mexicana NOM-F-174-S, se considera como el peso (mg) de hidróxido de sodio (KOH) que son necesarios para saponificar completamente la grasa, es inversamente proporcional al peso molecular promedio de los ácidos grasos. Se pesaron entre 2-3 g de grasa y se añadió 25 mL de KOH, en un proceso a reflujo por 2 h y por último haciendo una valoración con una solución de HCl (0.1 N). Para su determinación se usó la fórmula siguiente:

$$IS = \frac{(V_B - V_M)(N)(C_s)}{m} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Donde:

$IS$ = Índice de saponificación

$V_B$ = Volumen (mL) requerido para titular el blanco

$V_M$ = Volumen (mL) requerido para titular la muestra

$N$ = Normalidad de la solución tituladora.

$m$ = Masa de la muestra (g)

$C_S$ = Equivalente del KOH (56.1)

#### **4.1.5. Composición de ácidos grasos**

Para la incorporación de ácidos grasos estos fueron derivatizados a metil ésteres por metilación alcalina, para esta metodología se tomaron 15 mg de la mezcla de dicha reacción y se le añadió una alícuota (100  $\mu$ L) de ácido tridecanoico metil éster diluido en hexano (en una relación 5:1) y el disolvente se removió con nitrógeno. Posteriormente, se adicionaron 2.5 mL de metóxido de sodio 0.5 N en metanol y la reacción se mantuvo a una temperatura de 80 °C por 10 minutos. Pasado este tiempo se enfrió en baño de hielo por 1 min, con el fin de recuperar los metil ésteres de los ácidos grasos se agregaron 2 mL de hexano con estándar grado HPLC y se llevó a agitación, por último se añadieron 5 mL  $\text{NaCO}_3$  y se centrifugó por 10 minutos a 1372 RCF. La fase de hexano se recupera para llevar al cromatógrafo de gases y se mantuvieron a temperatura de congelación hasta el análisis.

Para dicho análisis y cuantificación de los ácidos grasos, se inyectó una alícuota de 1  $\mu$ L en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 6890 equipado con un detector de ionización de flama, con una columna capilar HP-INNOWAX de Polietilenglicol (60x0.25x0.25 mm). El método consistió en una temperatura inicial de 190 °C por 1 minuto, seguido de una rampa de calentamiento de 4°C/min hasta una temperatura final de 210 °C. El tiempo del ensayo fue de 30 minutos. El puerto de inyección se mantuvo a una temperatura de 200 °C y el detector a 230 °C. El gas acarreador es nitrógeno a un flujo de 1 mL/min.

#### **4.1.6. Determinación de material extraíble total y los sólidos inertes**

Para la determinación de material extraíble e inertes se realizaron extracciones exhaustivas. Se utilizó un equipo agitador (orbital Shaker Bath) de la

marca Lab Line a 190 rpm. Para la primera extracción, en un matraz Erlenmeyer de 500 mL en una relación 1:20 (10 g de grasa y 200 mL de éter de petróleo). Se dejaron durante 2 h y posteriormente se separaron por decantación la fase líquida de la fase sólida, al refinado que quedó se le volvió adicionar la misma cantidad de disolvente fresco y se dejó bajo las mismas condiciones, este proceso se realizó tres veces, al final de la tercera extracción el refinado se pesó y posteriormente se colocó en la estufa de vacío a 60 °C en una charola de aluminio previamente puesta a peso constante y pesada; y se dejó llegar a peso constante. El experimento se llevó a cabo por triplicado. La cantidad de material extraíble total se determinó por diferencia de pesos entre la masa inicial y el peso seco obtenido. Se dedujo que lo que se quedaba en la piel era el material inerte.

Los sólidos totales inertes promedio ( $x_{F1}$ ) se calcularon de la siguiente forma:

$$\bar{x}_{F1} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n=2} \text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} \quad \text{Ec. 4.4}$$

El total del material extraíble se calculó por diferencia:

$$\bar{x}_{F2} = 1 - \bar{x}_{F1} \quad \text{Ec. 4.5}$$

#### 4.2. Componentes del sistema

El sistema de extracción deseado se muestra en la FIGURA 5.1, El proceso de extracción de ácidos grasos se define como un sistema de 3 componentes:

1. Sólidos inertes
2. Sólidos extraíbles
3. xSolvente orgánico (Éter de petróleo)

#### 4.3. Determinación de las propiedades de equilibrio del sistema

Para determinar las constantes de equilibrios: la solución retenida (L) y las constantes de equilibrio para los sólidos extraíbles, se realizaron cinéticas de extracción a cuatro concentraciones diferentes (peso/peso): 1:5, 1:10, 1:15, 1:20, a 190 rpm y 20 °C, todas las muestras fueron puestas en matraz Erlenmeyer tapado y sellado. Una vez llegado al equilibrio, se separaron las fases de la misma forma

que en la extracción exhaustiva; pero a diferencia de ésta, se pesaron ambas partes, el extracto y el refinado; además el refinado se puso en una charola de aluminio (previamente puesta a peso constante y pesada) y se metió en una estufa de vacío marca Lab Line Instruments modelo 3618-1 a 60 °C y una vez que llegó a peso constante se registró el peso.

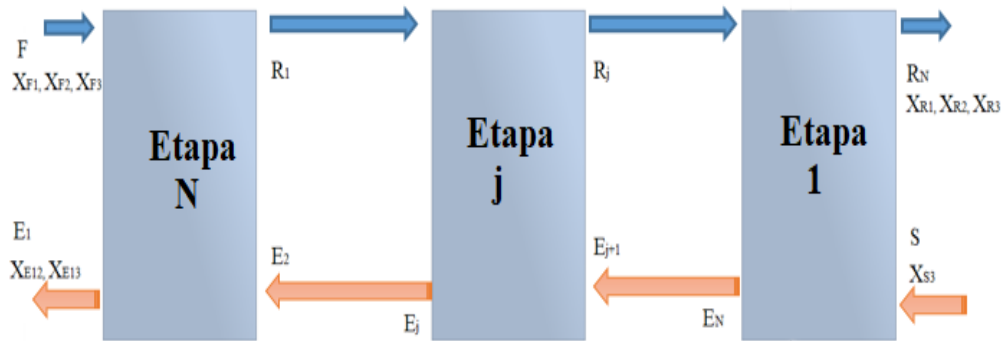


FIGURA 4.1. Variables del proceso de extracción multietapas a contracorriente

Las propiedades de equilibrio encontradas son la constante de equilibrio  $K_{eq}$ , la solución retenida  $M$  cuya ecuación se presenta en el siguiente apartado y el tiempo de equilibrio. Las ecuaciones de diseño para el modelo de una sola etapa consistieron en el establecimiento de 13 ecuaciones linealmente independientes y 7 grados de libertad, correspondientes a los balances de masa con respecto al proceso general, a los balances con respecto al refinado, a la ecuación de solución retenida y a la ecuación de constante de equilibrio.

Una vez realizado y obtenidos los datos experimentales, se establecieron las ecuaciones necesarias para calcular los datos restantes.

$F$ = piel seca (g)

$S$ = solvente (g)

$E$ = extracto (g)

$R$ = refinado, piel exhausta; contiene solución retenida (g)

$R_s$ = refinado, piel exhausta; sin solución retenida, después del secado (g)

$x_{FI}$ = Fracción másica de inertes en F

$x_{FZ}$ = Fracción másica de material extraíble en F

A continuación, se presentan las ecuaciones utilizadas

Material extraíble total que pasó a la fase líquida (extracto) (en g de):

$$Ex_{E2} = Fx_{F12} - R_s \quad \text{Ec. 4.6}$$

gDonde:

$$Fx_{F12} = F(1 - x_{F3}) \quad \text{Ec. 4.7}$$

Por lo tanto los refinados y fracciones fueron evaluados experimentalmente y es posible calcular  $Ex_{E2}$  y como E de igual forma se evaluó experimentalmente es posible calcular:

$$x_{E2} = \frac{Ex_{E2}}{E} \quad \text{Ec. 4.8}$$

La cantidad de material extraíble que no pasó a la fase líquida y, por lo tanto, quedó en el refinado:

$$Rx_{R2} = Fx_{F2} - Ex_{E2} \quad \text{Ec. 4.9}$$

La fracción de material extraíble en el refinado se define como:



$$x_{R2} = \frac{Rx_{R2}}{R} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Como  $R$  y  $R_s$  fueron evaluadas experimentalmente, y la diferencia se define como la cantidad de solución de solvente (agua + etanol) presente en el refinado:

$$Rx_{R3} = R - R_s \quad \text{Ec. 4.11}$$

La cantidad de solución retenida:

$$L = Rx_{R3} + Lx_{E2} \quad \text{Ec. 4.12}$$

La cantidad de solución retenida (agua + etanol + extraíbles) en  $\text{g g}^{-1}$  de inerte:

$$M = \frac{Rx_{R3}}{1 - x_{E2}} \quad \text{Ec. 4.13}$$

La fracción de material extraíble que quedó en la fase sólida del refinado se define como:

$$x_{O2} = R_f - L - Fx_{F1} \quad \text{Ec. 4.14}$$

Este último valor, debiera ser cero cuando hay solubilidad infinita del soluto en el solvente, por lo contrario, este valor es diferente de cero, por lo cual es necesario establecer la ecuación 5.16 que relacione los sólidos del material extraíble en la fase sólida y líquida, mediante una distribución (Castillo Santos, y otros, 2016).

Una vez que fueron determinadas las fracciones de los solutos tanto en el extracto como en fase sólida del refinado, la constante de distribución se define como:

$$K_{eq} = \frac{X_{E2}}{X_{O2}} \quad \text{Ec. 4.15}$$

#### 4.4. Ecuaciones de diseño para el proceso de etapas múltiples

Consistieron en las mismas ecuaciones ya establecidas para el modelo de una sola etapa, repetidas N veces donde N es el número de etapas establecidas. El número de etapas fue determinado en base a los cálculos de rendimientos utilizando la ecuación, esta expresa la relación entre la concentración de material extraíble en el extracto en la etapa N y la concentración inicial de material extraíble en la materia orgánica deshidratada.

Se evaluó el rendimiento a distintas relaciones sólido-solvente y se presenta un ejemplo en el cual se maximiza el rendimiento en sólidos extraíbles.

$$\text{Rendimiento}(\%) = \frac{EX_{E2}}{FX_{F2}} \quad \text{Ec. 4.16}$$

#### 4.5. Cálculo de la difusividad

Para el cálculo se efectuó el procedimiento descrito por Castillo *et al.*, (2016), graficando la fracción másica reducida en el refinado ( $\Psi_\beta$ ) versus tiempo, la primera se calcula con la ecuación:

$$\Psi_\beta = \frac{m_{\beta e}X_\beta - m_{\beta e}X_{\beta e}}{m_{\beta 0}X_{\beta 0} - m_{\beta e}X_{\beta e}} \quad \text{Ec. 4.17}$$

Donde  $m_{\beta 0}$  y  $m_{\beta e}$  son las masas del refinado inicial y en equilibrio y por lo tanto  $X_{\beta 0}$  y  $X_{\beta e}$  representa las fracciones másicas del mismo al inicio y al equilibrio,  $X_\beta$

representa la fracción másica del refinado a un punto de la cinética de extracción. Posteriormente para el cálculo de la difusividad se tiene la ecuación 4.18.

$$\ln(\Psi_{\gamma}(\tau)) = \ln\left(\frac{2(1 + \alpha) \sin(\lambda_1)}{\alpha u'(\lambda_1) \lambda_1^3}\right) (\tau) \quad \text{Ec. 4.18}$$

Esta ecuación solo es válida siempre y cuando  $\ln(\Psi_{\gamma}(\tau))$  contra tiempo ( $t$ ) sea lineal y de ella pueda calcularse la difusividad efectiva de los extraíbles ( $D_{\beta}$ ) mediante regresión lineal, por lo tanto la Ec. 4.18, quedaría en su forma linealizada como se muestra en la Ec. 4.19.

$$\ln(\Psi_{\beta}) = mx + b \quad \text{Ec. 4.19}$$

Una vez obtenida la gráfica y siguiendo la metodología mencionada, el valor numérico de la pendiente se añadió al modelo teórico y se procede al cálculo de la difusividad dada por la siguiente ecuación:

$$D_{\beta} = -\frac{\delta l^2}{\lambda^2} \quad \text{Ec. 4.20}$$

Donde  $\delta$  es la pendiente obtenida de la gráfica  $\Psi_{\beta}$  vs  $t$ ,  $l$  es la longitud característica calculada de acuerdo a la geometría que tenga el producto: placa plana, esfera o cilindro, se procedió a tomar muestras de diferente longitud para sacar un promedio y resolver la ecuación. Para obtener  $\lambda$  (eigenvalues) se reprodujeron las ecuaciones descritas por Castillo usando Matlab, utilizando las ecuaciones 4.21 y 4.22.

$$\cos(\lambda_n) + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha\lambda_n} = 0 \quad \text{Ec. 4.21}$$

$$u'(\lambda_n) = \frac{\sin(\lambda_n)}{\lambda_n} - \frac{\cos(\lambda_n)}{\alpha\lambda_n^2} + \frac{\sin(\lambda_n)}{\alpha\lambda_n^3} \quad \text{Ec. 4.22}$$

Para el cálculo de alfa se utilizó la ecuación 4.23

$$\alpha = \frac{\varepsilon\rho_\gamma K_{eq}}{(1-\varepsilon)\rho_\beta} = \frac{m_{\gamma e} K_{eq}^*}{m_{\beta e}} \quad \text{Ec. 4.23}$$

Donde la constante de equilibrio aparente ( $K_{eq}^*$ ) se calcula graficando la relación másica de los extraíbles en el extracto ( $X_\gamma$ ) y refinado ( $X_\beta$ ).

#### 4.6. Pirólisis de grasa de pollo

Para la pirólisis de los extraíbles obtenidos, fue necesario realizar ensayos de prueba y error para elegir la configuración (montaje) más eficiente, por lo tanto en la FIGURA 5.2, se muestra la mejor implementación que permitió obtener los mejores rendimientos, se utilizaron rampas de calentamiento de 20 °C/min en un tiempo de 30 minutos, el sistema de condensación se mantuvo a una temperatura de -7 °C aproximadamente durante todo el proceso, se hicieron barridos de nitrógeno cada 5 minutos, para garantizar que dicho flujo no arrastrara por completo los gases del proceso.



FIGURA 4.2. Montaje de proceso de pirólisis

Los productos obtenidos de la pirólisis se analizarán por calorimetría diferencia de barrido (DSC) y por Análisis Termogravimétrico (TGA), para corroborar que los diferentes tratamientos no tienen efecto sobre la obtención de productos.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Caracterización de la materia prima

Las muestras de pollo fueron limpiadas para eliminar materia inerte quedando la mayor cantidad de grasa para su extracción como se muestra en la FIGURA 5.1.



FIGURA 5.1. Piel de pollo condicionada para la extracción.

Una vez acondicionada la muestra, esta se llevó a los procesos correspondientes de secado como se describió en la metodología.

#### 5.1.1. Determinación de humedad

La humedad de la muestra fresca fue realizada en el Analizador Termogravimétrico (TGA), como se muestra en la FIGURA 5.2.

Como se muestra en la FIGURA 5.2, la humedad de la muestra fue de 46% aproximadamente que es cercano al 52% reportado por Fermani (2014), de igual forma, en el análisis de cenizas fue cercano al 1% y cabe señalar que entre las temperaturas 250 y 400 °C, se degradaron los ácidos grasos.

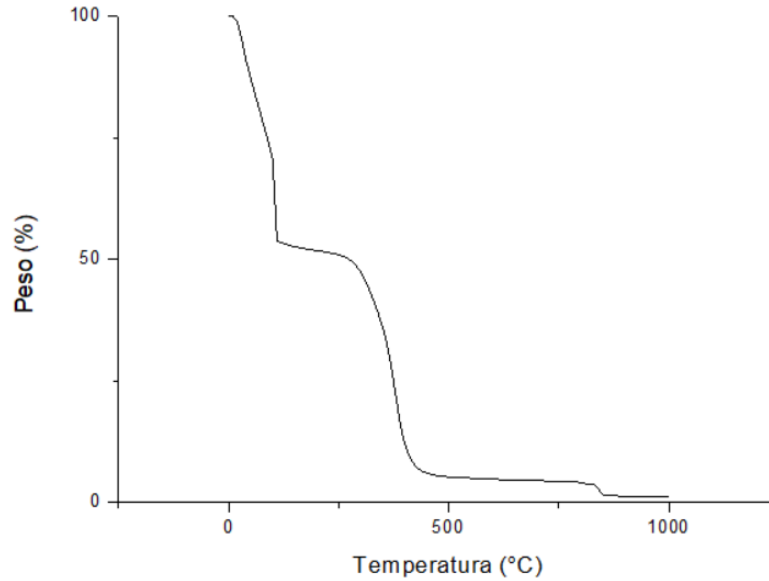


FIGURA 5.2. Análisis de humedad de la grasa de pollo (piel) fresca

Ahora bien si comparamos la FIGURA 5.2 con la FIGURA 5.3 se corroboraron que en ese rango de temperatura se están degradando los ácidos grasos, por lo cual no se muestra diferencia entre la muestra húmeda y la muestra seca, con un rango de degradación de ácidos grasos de 250 °C a 500 °C

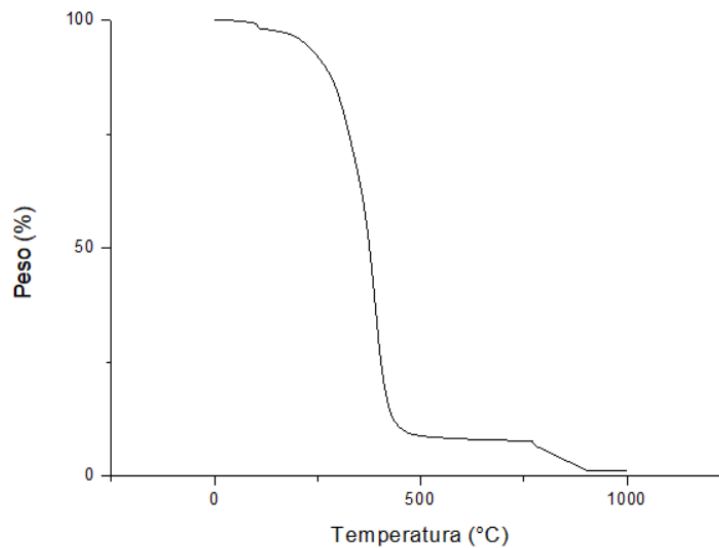


FIGURA 5.3. Análisis de humedad de la grasa de pollo (piel) después de ser liofilizada.

Por último, se analizó la muestra ya extraída de la materia orgánica, este resultado se muestra en la FIGURA 5.4, y se observa que a los 300 °C empieza la degradación de los triglicéridos, la diferencia puede deberse a que la materia orgánica contiene otros elementos que se degraden a temperaturas menores de 300°C.

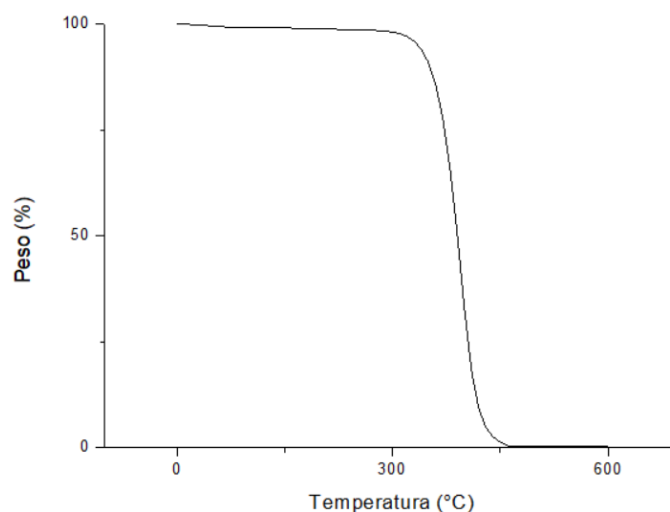


FIGURA 5.4. Análisis termogravimétrico de aceite extraído a partir de la piel

### 5.1.2. Determinación del índice de yodo

En la TABLA 5.1, se presentan los datos medidos durante la valoración de este índice, la prueba se hizo por triplicado y se calculó en base a la ecuación descrita en la metodología.

TABLA 5.1. Valores analizados para determinar el índice de yodo (IY)

Variable	Resultado		
P	0.189	0.1658	0.149
N	0.1	0.1	0.1
B	16.7	16.1	15.9
M	5	6.1	6.7
C	12.69	12.69	12.69
IY	78.5571429	76.5379976	78.3543624



Estos resultados muestran una cercanía de igual forma a lo reportado por literatura Fermani (2014) y FEDNA (2016) para grasa vegetales y animales un  $IY=75$ , en este analisis se obtuvo un  $IY$  de  $77.8 \pm 1.08$ .

### 5.1.3. Determinación de acidez titulable

Fue realizado por duplicado por dos días, en la TABLA 5.2 se muestran los datos obtenidos para el cálculo mediante la ecuación 4.2.

TABLA 5.2. Valores obtenidos para el cálculo del índice de acidez (IA)

Peso	2.1296	2.0843	2.0101
G	0.8	0.8	0.7
N	0.1	0.1	0.1
IA	$2.10 \pm 0.10$	$2.15 \pm 0.10$	$2 \pm 0.10$

De igual forma estos datos son cercanos a los reportados por la FEDNA (2015) y Farmani & Rostammiri (2014), cabe mencionar que la diferencia del primer experimento se debe a que los instrumentos de medición no estaban en las mejores condiciones para las lecturas con precisión, lo cual, se tuvo que acondicionar dichos materiales y poder repetir la técnica.

### 5.1.4. Determinación del índice de saponificación

Se hizo por duplicado y triplicado, en la TABLA 5.3, se muestra por fecha la realización de las pruebas y los valores encontrados se estimaron con la ecuación definida en la metodología.

TABLA 5.3. Valores para el cálculo del índice de saponificación

<b>Peso</b>	2.14	2.17	2.23
<b>B</b>	20.7	20.2	21.2
<b>M</b>	7	6.4	6.9
<b>N</b>	0.5	0.5	0.5
<b>IS</b>	178.81	177.63	179.07

Para llevar a cabo la prueba se calibraron o condicionaron los instrumentos de laboratorio para que la medición fuera confiable y la variación entre los últimos 3 índices no es elevada, cabe mencionar que el IS en este caso es de  $178.5 \pm 0.76$  y es similar a lo reportado por Farmani (2014) de  $IS=177$ .

### 5.1.5. Composición de ácidos grasos

En la FIGURA 5.5 se muestra el Cromatograma obtenido usando el equipo y metodología descrita en el apartado de metodología.

Este resultado, solo se presentan los ácidos grasos identificados que es el Ácido palmítico, palmitoléico, esteárico, oleico, linoleico, araquídico. Posteriormente se hicieron las cuantificaciones mediante curvas de calibración, los resultados se muestran en la TABLA 5.4.

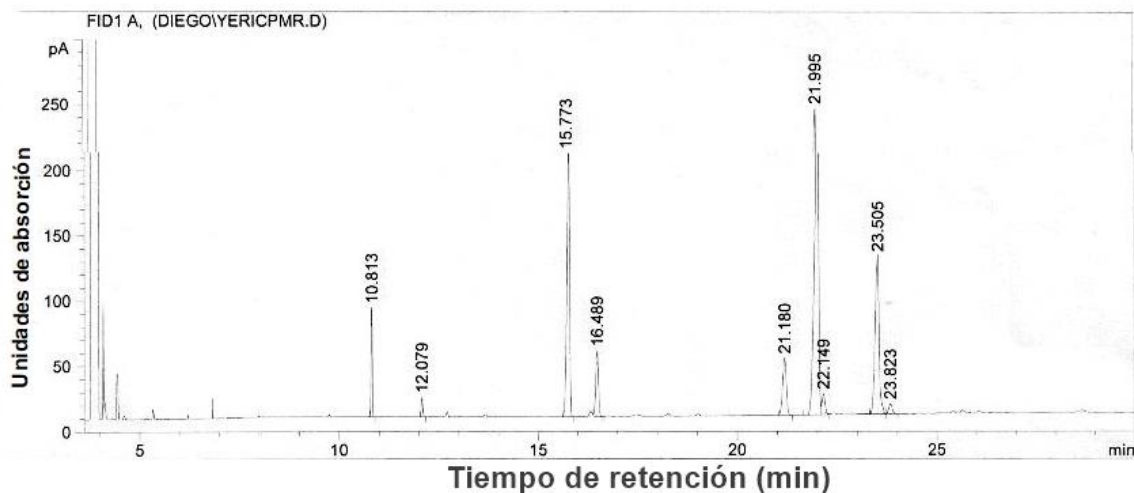


FIGURA 5.5. Cromatograma de aceite de pollo

TABLA 5.4. Composición de ácidos grasos de la piel de pollo

Perfil de Ácidos Grasos		Tiempo de retencion	%	sd
Mirístico	C14:0	12.079	0.32	±0.078
Palmítico	C16:0	15.773	14.28	±0.95
Palmitoleico	C16:1	16.489	3.31	±1.27
Estearico	C18:0	21.18	4.57	±0.42
Oleico Cis	C18:1 (n-9)	21.995	57.73	±0.95
Varsénico	C18:1 (n-7)	22.149	1.32	±0.28
Linoleico	C18:1 (n-6)	23.505	17.55	±0.069
γ-Linolénico	C18:1 (n-3)	23.823	0.88	±0.013

Cabe mencionar que las concentraciones de ácidos grasos extraídos mediante maceración y soxhlet varían. Esto se debe a que, para la extracción sólido-líquido, no se contaba con el mismo lote por lo cual tuvo que acondicionarse nueva materia prima, y se observó que no aparece el ácido C18:3 (n-6) o ácido γ-linolénico, aparece el ácido α-linolénico.

#### 5.1.6. Determinación de material extraíble total y los sólidos inertes

Bajo la ecuación 3.4 dada en la metodología se calcularon por diferencia la cantidad de inerte contenido en la matriz orgánica, la extracción exhaustiva se puede representar en la FIGURA 5.6.

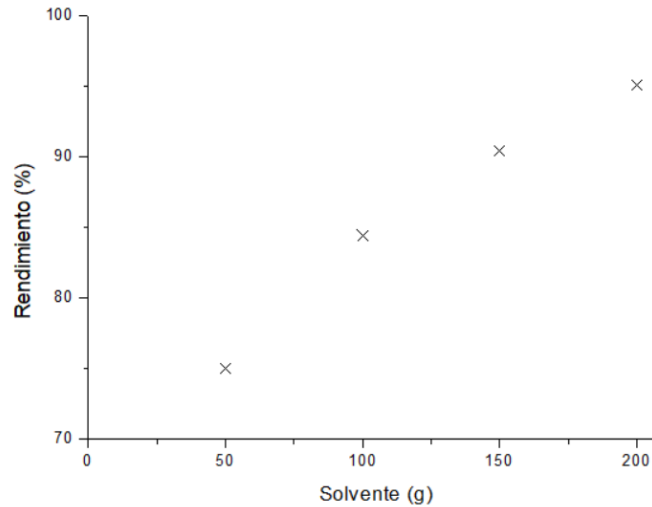


FIGURA 5.6. Efecto del disolvente sobre los sólidos extraíbles

Para obtener la anterior FIGURA 5.6, se realizaron ensayos preliminares en los cuales se pudo observar que con 100 g de solvente se podía extraer mayor cantidad de aceite, esto se debía a que la materia prima (piel de pollo) no es uniforme en la concentración de ácidos grasos, ya que, los duplicados y triplicados mostraron que 150 y 100 g de solvente extraen mayor compuestos de ácidos grasos que las concentraciones bajas.

Por lo tanto el promedio de la extracción exhaustiva en cuanto a extraíbles es de 8.70 g por cada 10 g de materia prima que ingresa por lo tanto los inertes quedan como 1.3 g, esto fue corroborado por el método soxhlet.

## 5.2. Componentes del sistema

Los componentes del sistema son:

- Sólidos inertes: 0.13
- Sólidos extraíbles: 0.87
- Solvente orgánico: 1

### 5.3. Determinación de las propiedades de equilibrio

Para determinar las propiedades de equilibrio es necesario conocer el tiempo que necesita la extracción para alcanzar el equilibrio de la transferencia de masa, por lo cual se realizaron cinéticas destructivas y se determinó la evolución de los sólidos extraíbles en el extracto como en el refinado (FIGURA 5.7), para este caso de las cuatro concentraciones evaluadas (1:5, 1:10, 1:15 y 1:20) se eligió la concentración más diluida (1:20), para poder ver el cambio de la fracción de extraíbles con respecto al tiempo

Una vez determinado el tiempo y las fracciones en el refinado como en el extracto, con los datos obtenidos al equilibrio de la extracción se calcularon las constantes del proceso de extracción, utilizando la ecuación para la constante de equilibrio para sólidos extraíbles ( $k_{eq}$ ) y la cantidad de solución retenida por kilogramo de sólidos inertes.

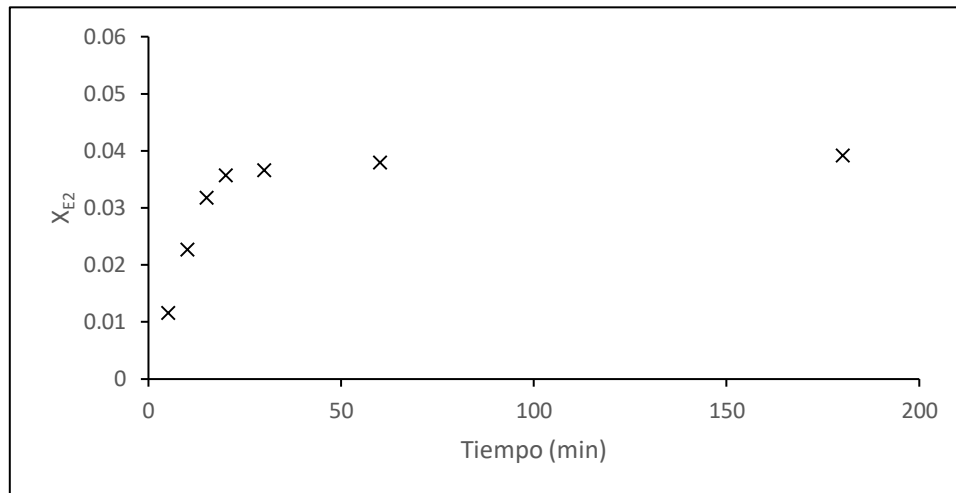


FIGURA 5.7. Evolución de la concentración de extraíbles en el extracto.

En la FIGURA 5.8 se muestra la concentración en el refinado del material extraíble para la misma concentración (1:20).

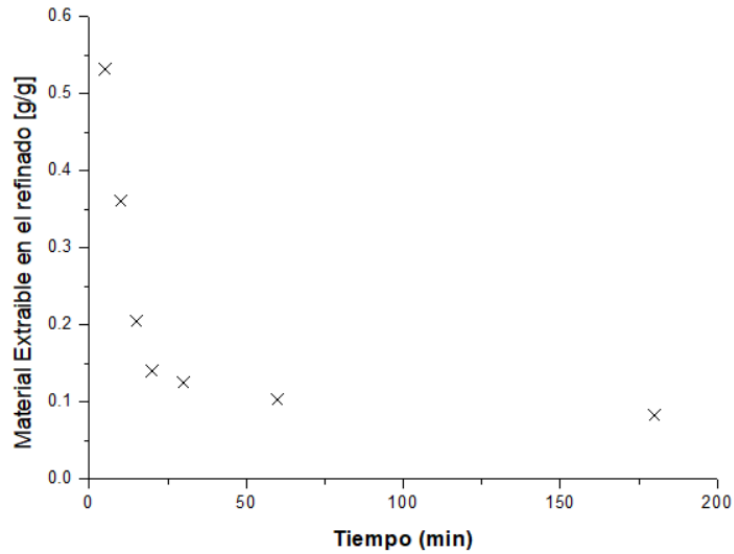


FIGURA 5.8. Evolución de la concentración de material extraíble en el refinado

A partir de los resultados obtenidos se evidenció que 20 minutos de contacto del sólido con el solvente son suficientes para alcanzar el equilibrio. De igual forma se obtuvo los resultados para la concentración de sólidos extraíbles por kg de inerte, y se observa que el valor es constante (FIGURA 5.9), es decir, que independientemente de la concentración de sólidos extraíbles en el extracto, se retiene la misma cantidad de extracto dentro de la matriz sólida, por lo que se considera que este valor no cambiará por etapas.

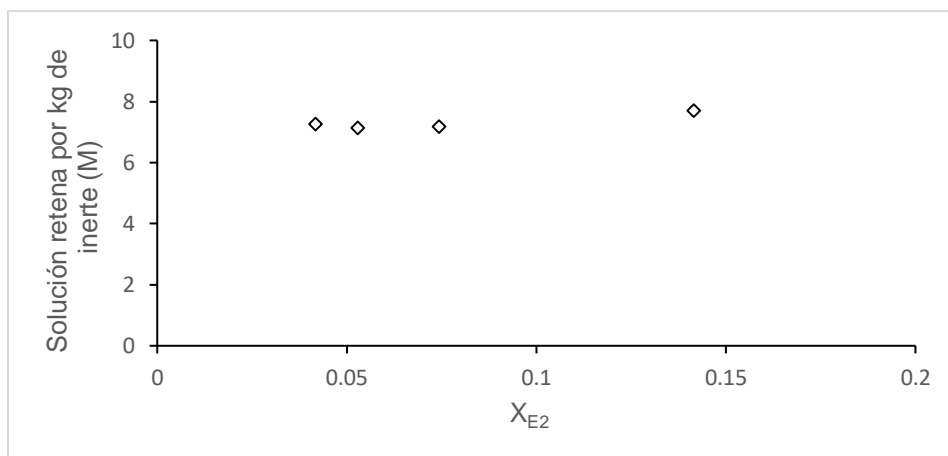


FIGURA 5.9. Cantidad de solución retenida por sólidos inertes

Una vez resueltas las ecuaciones de balances se calcularon las constantes de distribución y solución retenida a partir de la ecuación 4.13 y 4.15, por consiguiente se definen de la siguiente forma:

$$M = 7.32 \pm 0.25 \frac{\text{kg de solución retenida}}{\text{kg de inerte}}$$

$$k_{eq} = 0.29$$

El valor de M es elevado comparado con el trabajo de Castillo (2012) y Olguin (2014), esto puede deberse por la estructura interna de la vaina de vainilla y de chile habanero, ya que, la primera tiene estructuras huecas y el chile tras el proceso de extracción retienen el extracto en los espacios que deja en el agua tras el proceso de secado (Liadakis, 2003).

Para analizar la sensibilidad que tiene el modelo propuesto por Castillo (2016) se realizó el análisis para diferentes constantes de equilibrio como se muestra en la FIGURA 5.10.

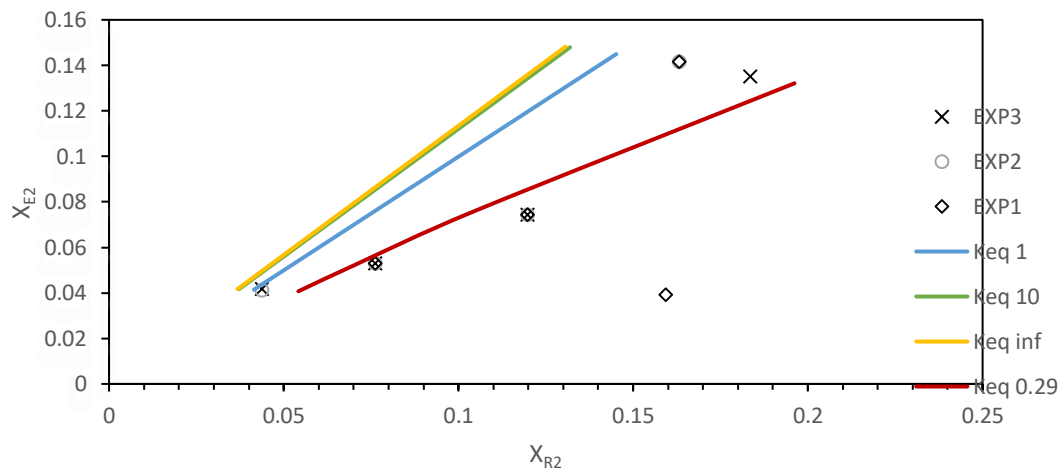


FIGURA 5.10. Representación de la sensibilidad del modelo sobre el proceso de extracción sólido-líquido

Se puede observar que este proceso de extracción no tiene solubilidad infinita (línea amarilla), y que la constante de equilibrio (línea roja) obtenida de 0.29, es sensible a los datos experimentales, es decir, el modelo propuesto por Castillo y

otros (2016), representa la dinámica de extracción sólido-líquido del sistema evaluado.

### 5.3.1. Modelo para una etapa simple

Una vez obtenido los datos experimentales requeridos para evaluar el modelo que representa el proceso de extracción sólido-líquido a contracorriente, fue necesario proponer balances que satisfagan las cinéticas de extracción, por lo cual, se toma una extensión de la propuesta dada por Castillo *et al.*, (2016).

- Balance general:

$$F + S - E - R = 0 \quad \text{Ec. 5.1}$$

- Balance de sólidos inertes:

$$F x_{F1} - R x_{R1} = 0 \quad \text{Ec. 5.2}$$

- Balance de material extraíble:

$$F x_{F2} - E x_{E2} - R x_{R2} = 0 \quad \text{Ec. 5.3}$$

- Balance de Éter:

$$S x_{S3} - E x_{E3} - R x_{R3} = 0 \quad \text{Ec. 5.4}$$

Para el correcto modelamiento del proceso de extracción, se requiere definir el refinado como la suma sólido (O) y líquida (L) del mismo. Cabe mencionar que por definición de solución retenida, las fracciones de la fase líquida en el mismo, son iguales que las fracciones en el extracto. Las ecuaciones establecidas se muestran a continuación.



- Balance general:

$$R - L - O = 0 \quad \text{Ec. 5.5}$$

- Balance de sólidos inertes:

$$Rx_{R1} - Ox_{O1} = 0 \quad \text{Ec. 5.6}$$

- Balance de material extraíble:

$$Rx_{R2} - Lx_{L2} - Ox_{O2} = 0 \quad \text{Ec. 5.7}$$

- Balance de Éterl:

$$Rx_{R3} - Lx_{L3} = 0 \quad \text{Ec. 5.8}$$

- Por definición convencional de la solución retenida:

$$x_{L2} = x_{E2} \quad \text{Ec. 5.9}$$

$$x_{L3} = x_{E3} \quad \text{Ec. 5.10}$$

- Las fracciones sólidas y líquidas del refinado se pueden expresar como:

$$L = Rx_{R3} + Lx_{L2} + Lx_{L3} \quad \text{Ec. 5.11}$$

Con los datos obtenidos de la experimentación las ecuaciones anteriores fueron desarrolladas y se resolvieron, los datos obtenidos se muestran en la TABLA 5.5.

TABLA 5.5. Validación del modelo para una etapa simple

Relación sólido-solvente	Material extraíble	Material extraíble por análisis numérico
5	0.1315±0.004	0.1350
10	0.0743±0.0007	0.0767
15	0.0528±0.0007	0.0533
20	0.0417±0.0088	0.0409

En la TABLA 5.5 se muestran los datos obtenidos experimentalmente de las extracciones en etapa simple, a las diferentes relaciones manejadas, comparando con los datos obtenidos mediante el análisis numérico.

#### 5.4. Modelo para etapas múltiples

Como se mencionó en la metodología los balances para el proceso multietapas, son la repetición de los balances que fueron establecidos en la etapa simple, en N etapas propuestas. Las ecuaciones derivadas de lo propuesto por Castillo y otros (2016) se muestran a continuación.

- Balance general:

$$E_{j+1} + R_{j-1} - E_j - R_j = 0 \quad \text{Ec. 5.12}$$

- Balance de sólidos inertes:

$$R_{j-1}x_{Rj-1_1} - R_jx_{Rj_1} = 0 \quad \text{Ec. 5.13}$$

- Balance de material extraíble:

$$E_{j+1}x_{Ej+1_2} + R_{j-1}x_{Rj-1_2} - E_jx_{Ej_2} - R_jx_{Rj_2} = 0 \quad \text{Ec. 5.14}$$

- Balance de Éter:

$$E_{j+1}x_{Ej+1_3} + R_{j-1}x_{Rj-1_3} - E_jx_{Ej_3} - R_jx_{Rj_3} = 0 \quad \text{Ec. 5.15}$$

En el refinado

- Balance general:

$$R_j - L_j - O_j = 0 \quad \text{Ec. 5.16}$$

- Balance de sólidos inertes:

$$R_jx_{Rj_1} - O_jx_{Oj_1} = 0 \quad \text{Ec. 5.17}$$

- Balance de material extraíble:

$$R_jx_{Rj_2} - L_jx_{Ej_2} - O_jx_{Oj_2} = 0 \quad \text{Ec. 5.18}$$

- Balance de Éterl:

$$R_jx_{Rj_3} - L_jx_{Ej_3} = 0 \quad \text{Ec. 5.19}$$

- Definición de O:

$$O_j - Fx_{F1} - O_jx_{Oj_2} = 0 \quad \text{Ec. 5.9}$$

- Solución retenida en términos de inertes en cualquier etapa:

$$M_j = \frac{L_j}{R_j x_{Rj_1}} \quad \text{Ec. 5.10}$$

- Constante de distribución al equilibrio:

$$x_{Ej_2} = K_{eq} x_{Oj_2} \quad \text{Ec. 5.11}$$

#### 5.4.1. Optimización del proceso multietapas

En este caso, no se procedió a realizar la parte experimental, se tomó como un proceso ya validado desde la primera etapa, ya que, en la validación de la misma no se encontró diferencia significativa entre lo predicho y lo experimental.

Es por lo anterior que en la FIGURA 5.11 se muestra los rendimientos obtenidos mediante el análisis numérico en MATLAB.

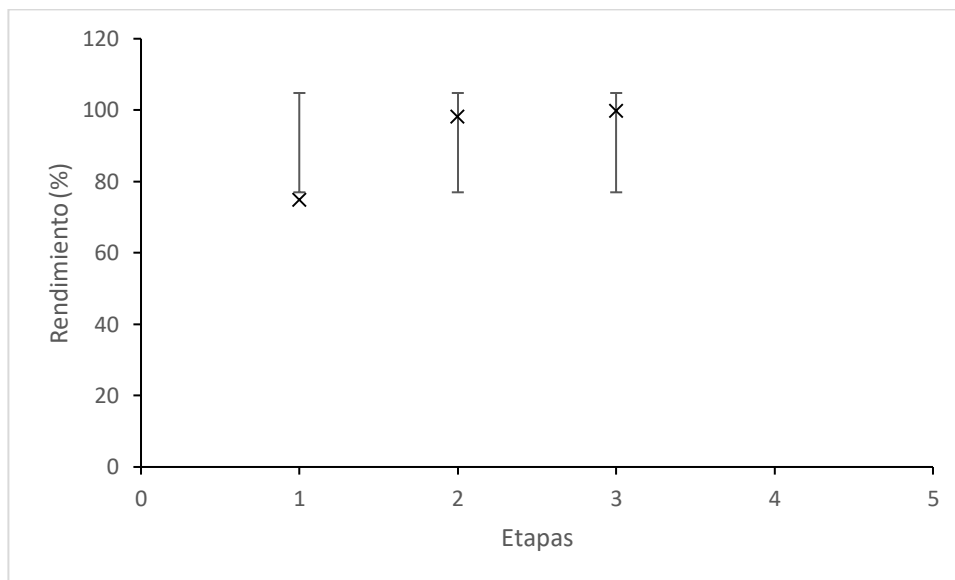


FIGURA 5.11. Rendimiento del proceso de extracción sólido líquido (1:5)

Como se observa en la FIGURA 6.11 se realizó el análisis para un diseño de extracción de tres etapas, por lo cual, se descarta la tercera etapa, debido a que la diferencia que existe en rendimientos entre la segunda y la tercera etapa no es significativa.

#### 5.5. Cálculo de Difusividad

Para poder usar las soluciones de los modelos propuestos por Castillo *et al.*, fue necesario obtener la constante de distribución entre las fases ( $K_{eq}^*$ ), en la

FIGURA 5.12 se muestra la relación de las fracciones de extraíbles en el extracto y refinado para el cálculo de la constante de equilibrio aparente.

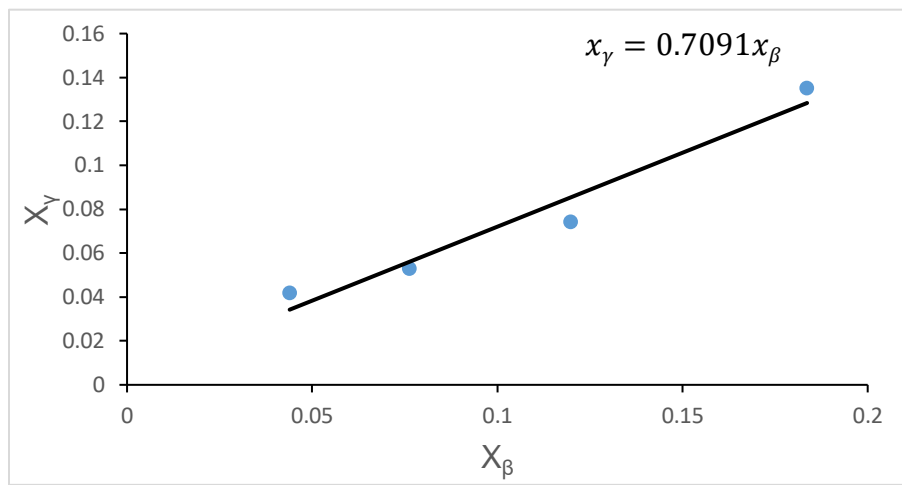


FIGURA 5.12. Relación de extraíbles en el extracto y en el refinado. Datos experimentales a 20 °C

Cabe señalar que en la literatura donde se reporta una solución analítica a la ecuación de transferencia de masa es el proceso de extracción sólido-líquido (Crank, 1975; Mikhailov, 1977; Chilev, Koleva, & Simeonov, 2014) se asume implícita o explícitamente una constante de distribución entre las fases.

Ahora bien en la FIGURA 5.13 se muestra la linealización de la ecuación para la temperatura de 20 °C en una relación 0.05 g/mL de grasa: solvente.

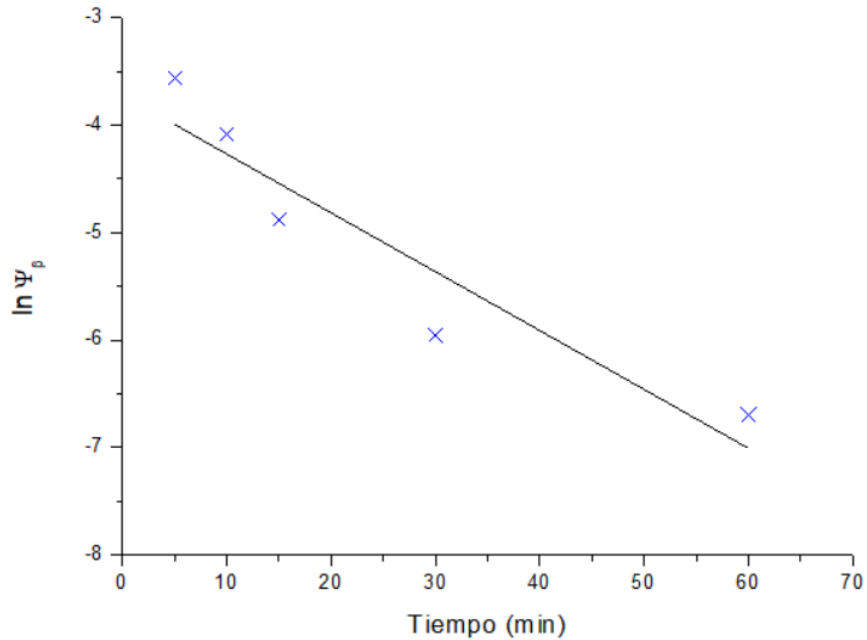


FIGURA 5.13. Cinéticas de extracción sólido-líquido de grasa de pollo con éter de petróleo a 20 °C

Por lo tanto se puede el valor de  $\delta$  es la pendiente de la ecuación 3.19, en consiguiente al resolver las ecuaciones mencionadas en la metodología se obtiene la TABLA 5.6.

TABLA 5.6. Valores calculados a partir de la solución de ecuaciones propuestas por Castillo y otros (2016), a partir de ecuaciones 5.20-5.24

Parámetro	Valor	Unidades
$l^*$	0.001	m
$\delta$	-0.054	Adimensional
$\alpha$	4.38	Adimensional
$\lambda$	1.7040	Adimensional

Y sustituyendo en la ecuación 5.21 se obtuvo una difusividad de  $5.35 \times 10^{10}$  m<sup>2</sup>/s, el cual cae dentro del rango de difusividades para alimentos.

## 5.6. Pirólisis de grasa de pollo

De acuerdo a lo establecido en la metodología en la TABLA 5.7 se muestra un resumen de las condiciones evaluadas y el rendimiento de recuperación con respecto a la materia inicial.

TABLA 5.7. Rendimientos de productos condensados con respecto a la alimentación

Temperatura de proceso (°C)	Muestra (g)	Temperatura condensación (°C)	tiempo (min)	Condensado (g)	Rendimiento (%)
250	10	-4	0	0	0
280	10	10	0	0	0
280	10	0	0	0	0
350	20	-4	0	0.6	3
380	18.1	-7.7	5	1	5.5
400	20	-7.7	10	1.5	7.5
410	20	-7.7	20	5.8	29
430	20	-7.7	60	13.3	66.5

Cabe mencionar que aunque se pudo aumentar el rendimiento de recuperación la variación de compuestos obtenidos no era significativa, para comprobar lo anterior se hicieron pruebas térmicas a los productos como se muestra en la FIGURA 5.14

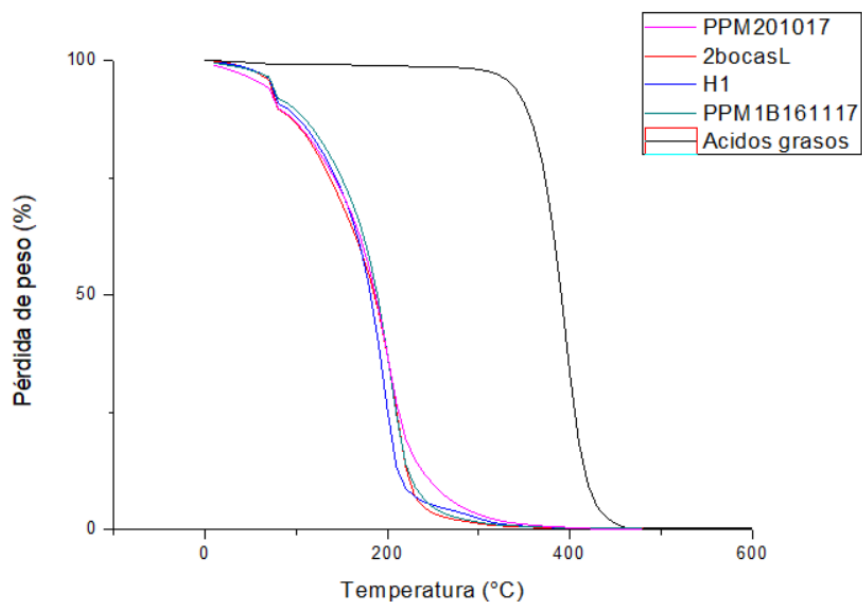


FIGURA 5.14. Análisis Termogravimétrico de productos condensados del proceso de pirólisis y ácidos grasos iniciales

Se puede observar en la FIGURA 6.14 la degradación de los compuestos generados entre los diferentes tratamientos, no varían significativamente, lo cual puede dar pauta a que a pesar de los tratamientos aplicados la formación de productos tiende a seguir la misma ruta de formación de hidrocarburos, si se observa la línea de ácidos grasos, la temperatura de degradación comienza a los 300 °C, sin embargo, en los productos pirolizados se observa que hubo pérdidas de los mismos, ya que, la temperatura de degradación comienza alrededor de los 100 °C, dentro del análisis que obtuvo por CG-MS se pudo identificar el ácido decanoico y tolueno, se tiene idea de que algunos compuestos pueden ser aldehídos o cetonas, falta hacer mayor análisis.

De igual forma se realizó calorimetría diferencial de barrido como se muestra en la FIGURA 4.15, cabe mencionar que dicho análisis se hizo por triplicado.



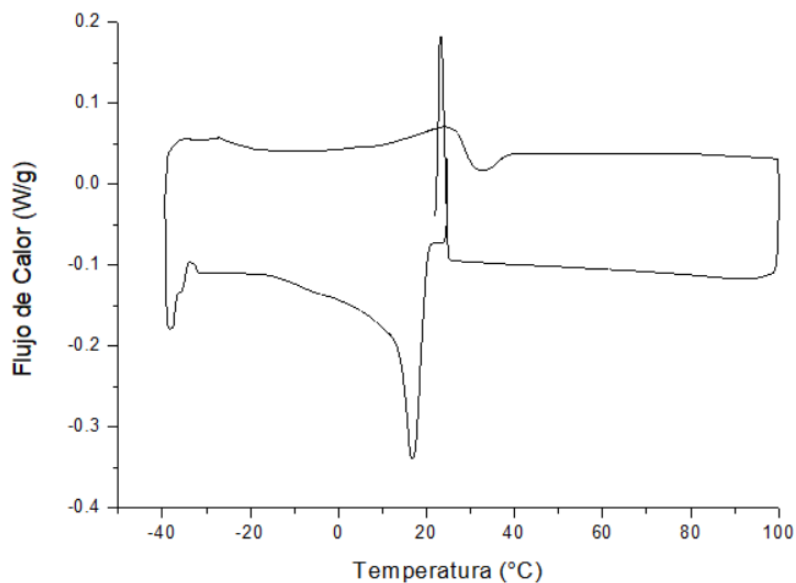


FIGURA 5.15. Calorimetría Diferencial de Barrido del producto del proceso de pirólisis

Para fines didácticos se muestra solo un esquema de las tres pruebas realizadas, no hubo diferencia significativa en el cálculo de la capacidad calorífica ( $C_p$ ) y temperatura de fusión, dando como resultado  $C_p = 1.2 \frac{J}{g^{\circ}C}$  y una temperatura de fusión de 17 °C en promedio, lo anterior queda entre los rangos comprendidos para derivados de compuestos orgánicos.

## CONCLUSIONES

La concentración de ácidos grasos y las determinaciones de calidad de la materia no variaron significativamente con respecto a lo reportado por FEDNA y Fermani en el 2015. La solución numérica del modelo de Castillo-Santos *et al* (2016) permitió calcular la constante de distribución ( $K_{eq}$ ) de 0.29 y M de 7.44 kg de solución retenida por kg de sólidos inertes, estos valores sugieren que la teoría de solubilidad infinita para este caso no aplica, esto puede atribuirse a la estructura de la materia prima que impide un proceso eficiente.

El modelo desarrollado por Castillos *et al.*, (2017) representa el proceso de extracción sólido-líquido de la grasa de pollo y permitió calcular la difusividad efectiva, con un valor de  $5.35 \times 10^{10} \text{ m}^2/\text{s}$ , el cual se encuentra dentro del rango de difusividades para alimentos.

La implementación del proceso de pirólisis a partir del aceite extraído fue viable, obteniendo 60% de producto recuperado (condensado) con respecto a la materia prima inicial. Los productos recuperados fueron analizados mediante TGA y DSC, no hubo diferencia significativa entre cada producto, obteniéndose así un resultado de calor específico de  $1.2 \text{ (J/g } ^\circ\text{C)}$  y una temperatura de fusión de  $17 \text{ } ^\circ\text{C}$ , lo anterior sugiere que el proceso sigue una misma ruta de degradación y formación de productos.

En un arreglo multietapas (análisis numérico) fue posible maximizar la eficiencia de la extracción en comparación de una etapa simple, por lo tanto, el modelo permite determinar el número de etapas que maximizan la extracción.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adenike, O., Adebajo, A. K., & Narendra, N. B. (2005). Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat. *Energy & Fuels*, 19, 1735-1741. doi:10.1021/ef040091b
- Agenbur. (02 de 11 de 2016). *Biomasa*. Obtenido de <http://www.agenbur.com/es/contenido/index.asp?iddoc=409>
- Castillo Santos, K. (2012). *Modelación del proceso de extracción sólido-líquido en equilibrio y en estado estacionario*. Tesis para grado de maestría.
- Castillo Santos, K., Aguirre Alonso, R. O., Rodríguez Jimenes, G. C., Robles Olvera, V. J., Salgado Cervantes, M. A., & García Alvarado, M. A. (2016). An optimization based algorithm for solving design problems of counter-current multistage batch solid-liquid extractors for complex systems: application to vanilla extract. *Computers & Chemical Engineering. Computers and Chemical Engineerings*, 89, 53-61.
- Castillo Santos, K., Ruíz López, I., Rodríguez Jimenes, G., Carrillo Ahumada, J., & García Alvarado, M. (2017). Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. *Journal of Food Engineering*, 192, 36-44.
- Cerdá, E., & Ovando, P. (1988). *Bioenergía en la Unión Europea* Alejandro Caparrós. Colección Estudios Económicos.
- Chilev, C., Koleva, V., & Simeonov, E. (2014). A new empirical model for calculation the effective diffusion coefficient for solid-liquid extraction from plants. *Ind. Eng. Chem.*, 53, 6288-6296.
- Cortés García, A. (1993). *Estudio Termoquímico Y Cinético De La Pirólisis De Residuos Sólidos Urbanos*. Obtenido de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/4157/1/Garcia-Cortes-Angela-Nuria.pdf>
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (segunda ed.). Oxford: Clarendon Press.

- Farmani, J. &. (2015). Characterization of chicken waste fat for application in food technology. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 9(2), 143-150.
- Farmani, J., & Rostammiri, L. (2014). Characterization of chicken waste fat for application in food technology. *Journal of food Measurement and Characterization*, 9(2), 143-150. doi:<https://doi.org/10.1007/s11694-014-9219-y>
- FEDNA. (2015). Recuperado el 16 de 11 de 2016, de [http://www.fundacionfedna.org/ingredientes\\_para\\_piensos/grasas-de-origen-animal-actualizado-nov-2015](http://www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/grasas-de-origen-animal-actualizado-nov-2015)
- Galeano León, C. A., & Guapacha Marulanda, E. (2011). *Aprovechamiento y caracterización de los residuos grasos del pollo para la producción de un biocombustible (Biodiésel)*. Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Gamboa, N. &. (1992). BIOMASA: ALTERNATIVA ENERGETICA. *Revista de Química*, 6(1), 77-85.
- Geankoplis, C. J. (2010). *Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación* (Cuarta ed.). México.
- Geankoplis, C. J. (2010). *Procesos de Transporte y Principios de Procesos de Separación* (cuarta ed.). México.
- Giao, M., Pereira, C., Fonseca, S., & Pintado, M. (2009). Effect of particle size upon the extent of extraction of antioxidant power from the plants Agrimonia eupatoria, Salvia sp. y Satureja montana.
- Gómez, A. K. (2008). Pirólisis de biomasa. *Scielo Colombia*, 33-58. Obtenido de [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_nlinks&ref=000089&pid=S0120-5609201200010000500003&lng=pt](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=000089&pid=S0120-5609201200010000500003&lng=pt)
- Lappi, H. &. (2011). Pyrolysis of vegetable oil soaps - Palm, olive, rapeseed and castor oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 154-158. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.003>

- Liew, M., Salmiaton, A., Wan Azlina, W., & Yunus, R. (2013). Catalytic Pyrolysis of Waste Chicken Fats Using Zeolite Catalysts. En *Development in Sustainable Chemical and Bioprocess Technology* (págs. 73-79). Boston: Springer. doi:[https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6208-8\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-6208-8_10)
- Masera Cerutti, O. C. (2011). LA BIOENERGÍA EN MÉXICO Situación actual y perspectivas de Bioenergía. *Red Mexicana de Bionergía*, 44.
- Miguez, J. L. (2004). Procesos Termoquímicos a Partir De La Fitomasa Residual.
- Mikhailov, M. (1977). General solution of diffusion processes un solid-liquid extraction. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 20, 1409-1415.
- Montenegro Mier, M. A., Sierra Vargas, F. E., & Guerrero Fajardo, C. A. (2012). Producción y caracterización de biodiésel a partir de aceite de pollo. *Informador Técnico*, 76, 62. doi:<https://doi.org/10.23850/22565035.29>
- Muhammad Niza, N., & Hazim Hamzah, M. (2012). *Influence of seed particle sizes on extraction and reactive extraction for biodiesel production from cotton and palm kernel seeds*. Obtenido de <https://ieeexplore.ieee.org/document/6268858/>
- Patel, R. N., Bandyopadhyay, & Ganesh, A. (2011). Extraction of cardanol and phenol from bio-oils obtained through vacuum pyrolysis of biomass using supercritical fluid extraction. *Energy*, 36, 1535-1542. doi:10.1016/j.energy.2011.01.009
- Pinto, A. C., Guarieiro, L. N., Rezende, M. J., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., & De Andrade, J. B. (2005). Biodiesel: An overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16(6), 1313-1330. doi:<https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>
- Ravenscroft, E. A. (1936). Extraction of Solids with Liquids: Multiple and Countercurrent Extraction. *Ind. Eng. Chem.*, 28(7), 851-855. doi:10.1021/ie50319a024

- Romero Salvador, A. (2010). Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles. *Rev.R.Acad. Cienc.Exact.Fís.Nat(Esp)*, 104, 331-345.
- Treybal, R. E. (1988). *Operaciones deTransferencia de Masa* (2da. ed.). Nueva York: McGraw-Hill.
- Treybal, R. E. (1988). *Operaciones deTransferencia de Masa* (segunda ed.). Nueva York: McGraw-Hill.
- Tzia, C., & Liadakis, G. (2003). *Extraction Optimization in Food Engineering*. Obtenido de <https://www.crcpress.com/Extraction-Optimization-in-Food-Engineering/Tzia-Liadakis/p/book/9780824741082>
- Urien pinedo, A. (2013). Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química Módulo : Química Analítica BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL.
- Urien, P. (2013). *BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL*. Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química Módulo : Química Analítica.
- Zaher, F., Kinawy, O., & Haron, D. (2004). Solvent extraction of jojoba oil from pre.pressed jojoba meal. *Grasas y aceite*, 55, 129-134. Obtenido de <http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/viewFile/156/156>