



**Centro de Investigación Científica de
Yucatán A.C**



Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

**Comparación de membranas porosas de
polisulfona y polifenilsulfona en la eliminación de
glicerol del biodiesel.**

Tesis que presenta:

Anahí Arreaga Cancino

En opción al título de

Maestro en Ciencias
Materiales Poliméricos

Mérida Yucatán, México
Noviembre de 2012.





Centro de Investigación Científica de
Yucatán A.C.



Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos

Comparación de membranas porosas de
poliuretano y poliuretano en la eliminación de
glicerol del biodiesel.

Tesis que presenta:

Anahí Arreaga Cancino

En opción al título de

Maestro en Ciencias
Materiales Poliméricos

Mérida Yucatán, México
Noviembre de 2012.





RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado

“Comparación de membranas porosas de polisulfona y polifenilsulfona en la eliminación de glicerol del biodiesel”

perteneciente al Programa de Maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

Atentamente,

Dr. Felipe Vázquez Flota.

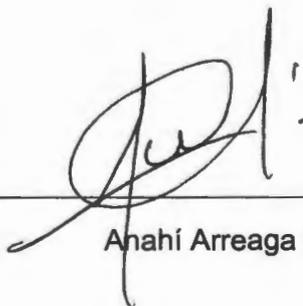
Coordinador de Docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.

Mérida, Yucatán, México; a 07 de Noviembre de 2012

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Anahí Arreaga Cancino

Dedicatoria.

A Dios

*A mis padres, Amparo Cancino y Pedro Arreaga,
por ser mi motivo de admiración y orgullo*

*A mi hermanito Pedro, por tantos momentos
compartidos y su apoyo incondicional*

*A mis tíos Raymundo y Julieta, por su apoyo
incondicional*

A mi novio, Eber, por tantas razones.

1

Agradecimientos.

Algunos piensan que la parte de agradecimientos es la más fácil pero en realidad no es así ya que a lo largo del tiempo conoces a tantas personas que de alguna manera u otra afectan tu vida y tu manera de pensar.

Agradezco al consejo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada Núm. De CVU 371714, por cubrir los gastos de manutención.

Quiero agradecer al Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por su apoyo, sus comentarios y su impulso durante el desarrollo de esta tesis. También por su paciencia y su dedicación durante estos dos años a su cargo.

A la doctora Liliana María Alzate Gaviria y al Dr. Cristian Carrera Figueiras por su tiempo, sus comentarios y sus aportes oportunos durante la realización de este trabajo de tesis.

Doy las gracias al Dr. José Luis Santiago García, por sus enseñanzas y su visión de lo que es el trabajo en el laboratorio, por tomarse el tiempo para corregir mis errores y sus consejos oportunos tanto para la vida personal como para la vida profesional. Por su puesto a la M.C. Alejandra Gutiérrez, por su tiempo, apoyo y amistad compartida durante este tiempo, a la M.C. Marisa Loria, por su ayuda con los materiales utilizados en el proyecto.

A la Ing. Rossana Faride por su ayuda con las micrografías realizadas, al Dr. Felipe Barahona por su apoyo durante el análisis cromatográfico, al M.C. Jorge Domínguez por su apoyo con cromatografía de gases, al Q.I. Santiago Duarte por su apoyo incondicional en el laboratorio. Al gobierno de Chiapas por su apoyo con la facilitación de biodiesel para la terminación de este trabajo de investigación.

A mis compañeras y amigas de laboratorio, a Eldita, Mayris y Chave, por su apoyo, consejos y los bellos momentos compartidos. A mis amigos Deniz, Gloria, Nanci, Faby, Francisco, Robert, Miguel, Fercho, Orlis y a todas las personas que conocí en Mérida, gracias a ustedes mi estancia se hizo más placentera, gracias por las palabras de aliento, las platicas tan cautivadoras, por tener ese carácter sin igual y la convicción de decir lo que piensan por ser mi familia CICY.

Y por último pero no por importancia quiero agradecer a Eber, Brenda, Cris, Sen, Gore y Jhony, porque a pesar de la distancia siempre han estado presentes y sus palabras de aliento me impulsaron a terminar esta meta, por su cariño y ser más que amigos.

ÍNDICE

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
Introducción.	5
Justificación.	9
Hipótesis.....	11
Objetivo General:	11
Objetivos Específicos:	11
Metas	12
Capítulo I. Antecedentes.	13
1.1. Producción de biodiesel.	13
1.2. Propiedades del biodiesel y del glicerol.....	16
1.3. Membranas.	19
1.3.1. Membranas porosas.....	20
1.3.2. Membranas asimétricas.....	22
1.4. Inversión de fase.....	23
1.5. Membranas de ultrafiltración.	24
1.5.1. Sistemas de ultrafiltración.....	25
1.6. Membranas de microfiltración.	27
1.6.1. Sistemas de microfiltración.....	28
Capítulo II. Parte Experimental.	29
2.1. Materiales.	29
2.2. Preparación de las membranas.	31
2.2.1. Purificación de Polisulfona Udel P-3500® y Radel®.	31
2.2.2. Preparación de las membranas.....	32
2.3. Síntesis de biodiesel.....	34
2.3.1. Procedimiento para la síntesis de biodiesel a nivel laboratorio.	34
2.4. Caracterización de las membranas.....	36

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido.	36
2.4.2. Termoporometría por calorimetría.....	36
2.4.2.1. Principio de termoporometria por calorimetría.	37
2.4.3. Método del punto de burbuja.	39
2.4.3.1. Determinación del tamaño de poro por medio del método de punto burbuja.	41
2.5. Separación de la glicerina- biodiesel sin purificación por medio del sistema de membrana.....	42
2.5.1. Determinación del porcentaje de separación.	44
2.5.2. Cromatografía de gases.	44
Capítulo III. Resultados Y Discusión.....	47
3.1. Purificación de Polisulfona Udel P-3500® y Radel®.....	47
3.2. Resultados de la preparación de las membranas Udel P-3500® y Radel®.....	47
3.3. Resultados de las pruebas realizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	51
3.4. Resultados de Termoporometría por calorimetría.....	57
3.5. Resultados de las pruebas de punto burbuja.	67
3.6. Resultados de la separación de la glicerina- FAME por medio del sistema de membrana.....	69
3.7. Resultados de porcentaje de separación biodiesel- glicerol.....	71
Capítulo IV. Conclusiones.	81
4.1. Conclusión general.	81
4.2. Recomendaciones.	82
Referencias.....	83
Anexos.....	91

Índice de figuras

Figura 1. 1. El porcentaje de emisiones de contaminantes en 100% de biodiesel (B100) y una mezcla de 20 % de biodiesel (B20).....	14
Figura 1. 2. Reacción de transesterificación para sintetizar biodiesel	15
Figura 1. 3. Estructura química de la polisulfona Udel P-3500®	22
Figura 1. 4. Estructura química de la polifenilsulfona Radel®	22
Figura 1. 5. Micrografía de la sección transversal de una membrana asimétrica homogénea de Poliéter Éter Cetona (PEEKWC) preparada con NMP/Agua	23
Figura 2. 1. Esquema de purificación de la fibras de polisulfona Udel P-3500® y Radel®	31
Figura 2. 2. Esquema de preparación de las membranas Udel P-3500® y Radel®.....	32
Figura 2. 3. Representación de la interface película/interface	33
Figura 2. 4. Esquema general de la reacción de transesterificación de triglicéridos.....	35
Figura 2. 5. Síntesis de biodiesel a partir de aceite comestible 1-2-3®.....	36
Figura 2. 6. Esquema del método punto burbuja	40
Figura 2. 7. Representación del sistema de separación biodiesel-glicerina	43
Figura 3. 1. Representación de las membranas obtenidas.....	49
Figura 3. 2. Micrografías de la cara inferior de la membrana comercial Sterlitech®	51
Figura 3. 3. Micrografías de la superficie externa de la membrana comercial sterlitech® ..	52
Figura 3. 4. Micrografías transversales de la membrana comercial sterlitech®	53
Figura 3. 5. Micrografías de la superficie inferior de la membrana Udel P-3500®	53
Figura 3. 6. Micrografías transversales de la membrana Udel P-3500®	54
Figura 3. 7. Micrografías de la superficie inferior de la membrana Radel®	55
Figura 3. 8. Micrografías transversales de la membrana Radel®	55
Figura 3. 9. Termograma de fusión obtenido para la muestra de Udel P-3500®	58
Figura 3. 10. Termograma de fusión para la muestra de Radel®	59
Figura 3. 11. Termograma de fusión obtenido para la muestra de Sterlitech®	60
Figura 3. 12. Distribución del radio de poro de la muestra Udel P-3500® con respecto a la temperatura en grados Celsius (°C).	61
Figura 3. 13. Distribución del volumen de poro para la muestra Udel P-3500®	62
Figura 3. 14. Distribución del radio de poro de la muestra Radel® con respecto a la temperatura en grados Celsius (°C).	63
Figura 3. 15. Distribución del volumen de poro para la muestra Radel®	64
Figura 3. 16. Distribución del radio de poro de la muestra Sterlitech® con respecto a la temperatura en grados Celsius (°C).	65
Figura 3. 17. Distribución del volumen de poro para la muestra Sterlitech®	66
Figura 3. 18. Reacción de silanización.....	72
Figura 3. 19. Cromatograma de la ASTM6584.....	72
Figura 3. 20. Cromatograma de Udel P-3500® parte permeada.....	73

Figura 3. 21. Cromatograma de Udel P-3500® parte retenida.	73
Figura 3. 22. Cromatograma de Radel® parte permeada.	75
Figura 3. 23. Cromatograma de Radel® parte retenida.....	75
Figura 3. 24. Cromatograma de Sterlitech® parte permeada.	76
Figura 3. 25. Cromatograma de Sterlitech® parte retenida.....	76
Figura 4. 1. Curvas de calibración para los diferentes compuestos.....	91

Índice de tablas

Tabla 1.1. Polímeros comúnmente utilizados en membranas de micro filtración.....	21
Tabla 1. 2. Polímeros comúnmente utilizados en membranas de ultrafiltración.....	21
Tabla 1. 3. Aplicaciones de las membranas de ultrafiltración.....	25
Tabla 1. 4. Aplicaciones de las membranas de microfiltración.....	27
Tabla 2. 1. Materiales utilizados en la preparación de las membranas de Microfiltración.	29
Tabla 2. 2. Materiales utilizados en la preparación del biodiesel de <i>Aceite 1-2-3</i> [®]	30
Tabla 2. 3. Relación entre la presión y el radio de poro	40
Tabla 3. 1. Características de las membranas realizadas.....	49
Tabla 3. 2. Tamaños de poro obtenidos por SEM.	56
Tabla 3. 3. Radios de poros promedio encontrados por termoporometría.	66
Tabla 3. 4. Radios de poro obtenidos por medio del Método de punto burbuja.	67
Tabla 3. 5. Permeabilidades obtenidas para las diferentes mezclas.....	69
Tabla 3. 6. Porcentajes de separación del sistema de membrana.	79

RESUMEN

El principal objetivo de esta tesis fue determinar la factibilidad de separación del glicerol residual en el biodiesel mediante membranas planas de ultra y micro filtración, con el fin de evitar el método convencional de eliminación de glicerol del biodiesel, que es el lavado, ya que se pueden llegar producir 10 litros de agua residual por litro de biodiesel crudo (Fatty acid methyl ester, FAME, por sus siglas en inglés) y el uso de productos químicos como los absorbentes.

Para conseguir dicho objetivo se obtuvieron 2 tipos de membranas planas de polisulfona: Udel P-3500[®] y Radel[®], las cuales se caracterizaron por medio del método del punto burbuja para la determinación del radio de poro máximo contenido en la membrana. Además, se utilizó termoporometría por medio de calorimetría diferencial de barrido para la determinación de la distribución de los poros y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para determinar la morfología y el tamaño de los poros superficiales de la membrana.

Se elaboraron suspensiones con diferentes concentraciones de glicerol: Biodiesel de jatropha (B100), Biodiesel de jatropha con una concentración de 3%v/v y Biodiesel producido con un aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación.

Para la determinación del porcentaje de separación se empleó una celda de alta presión TM HP4750 (Sterlitech Corp., WA) y los procedimientos de acuerdo a la norma ASTM D 6584. Las pruebas de separación se compararon con una membrana de ultrafiltración Sterlitech[®]. Los resultados mostraron la posibilidad de reducir hasta en un 58% el contenido de glicerol de la mezcla de Biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] crudo, es decir, sin purificación con la membrana de polisulfona Sterlitech[®] de ultrafiltración y hasta un 22% con la membrana de microfiltración Radel[®] en un sistema de un solo lote. Así mismo, demostraron reducir en un 30% el contenido de glicerol en la prueba con biodiesel crudo B100, lo que demuestra que se pueden utilizar estas membranas para reducir la concentración de glicerol sin usar agua en exceso para mejorar la calidad del biodiesel industrial.

ABSTRACT

The main objective of this work was to determine the feasibility of biodiesel-glycerol separation using a flat membrane of ultra and/or micro filtration. This is to avoid the conventional method of water washing for biodiesel purification, since it produces 10 liters of waste water per liter of raw biodiesel (FAME) and zero chemicals needs as absorbents.

To achieve this target, 2 types of plane ultrafiltration membranes were prepared from two polysulfones: Udel P-3500[®] and Radel[®], which were characterized by Bubble point method to determine the maximum pore size, and thermoporometry by differential scanning calorimetry, to determine the pore distribution. Scanning electron microscopy (SEM) was performed to determine the morphology and the size of lateral and superficial pores.

Three biodiesel mixtures with different glycerol concentrations were made: biodiesel of jatropha (B100), biodiesel of jatropha with a glycerol concentration of 3%v/v and biodiesel produced with a commercial oil 1-2-3[®] without purification.

To determine the percentage separation a high pressure stirred cell (1000 Psig, Sterlitech TM HP4750 Sterlitech Corp., WA) was employed and the methodology suggested for ASTM D 6584 was implemented for the determination of glycerol content in biodiesel. The separation tests were compared with an ultrafiltration membrane Sterlitech[®]. The results show that it is possible to reduce up to 58% the glycerol content in the mixture of the one obtained from 1-2-3[®] oil without purification with a polysulfone ultrafiltration membrane Sterlitech[®], and up to 22% with a microfiltration membrane Radel[®] in a dead end system.

Furthermore, the results show a reduction of up to 30% of glycerol content in the mixture B100, which demonstrate the usefulness of the membrane system for the purification of industrial biodiesel.



Introducción.

El constante aumento de la demanda energética y la tendencia decreciente de los recursos fósiles ha alentado la producción de combustibles ecológicos y sustentables [73].

Una de las opciones ampliamente estudiadas es el biodiesel debido a que es un biocombustible renovable que se obtiene a partir de diversos sustratos como lo son las grasas animales, aceites vegetales y aceites reciclados de cocina. Estas materias primas están constituidas por triglicéridos que al pasar por el proceso de transesterificación, reaccionan con alcoholes de bajo peso molecular como el metanol (CH_3OH) o el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) intercambiando los gliceroles por un alcohol; dando como resultado de la reacción la producción de ésteres etílicos o metílicos de ácidos grasos. Las condiciones para lograr la reacción de transesterificación no son muy drásticas ya que se requieren temperaturas de 45 a 60 °C, así como la presencia de un catalizador [2].

Aún cuando la reacción para la producción de biodiesel no es muy compleja, se presentan problemas en el método de transesterificación, uno de ellos es el excesivo desperdicio de agua que se genera en el proceso de purificación, ya que como resultado de la transesterificación, se forman en el sistema de reacción dos capas, la capa superior rica en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en Inglés), mientras que la capa inferior es rica en glicerol como subproducto. Además, la capa de FAME contiene impurezas tales como glicerol dispersado, agua, jabón, metanol sin reaccionar y diferentes proporciones de catalizador residual [3,4], por lo tanto, es necesario remover estas impurezas, y para ello se utiliza una cantidad considerable de agua. De acuerdo con un estudio realizado por Saleh *et. al.*, se demostró que esta cantidad puede llegar hasta los 10 L de agua por cada litro de FAME [5].

Después del lavado, el agua contiene trazas de metanol y el catalizador sin reaccionar, que requieren evaporarse o destilarse para recuperar el metanol [5]. El otro problema es el método de purificación en seco conlleva el uso de absorbentes como el carbón, la sílica, zeolitas o resinas de intercambio iónico (amberlita o purolita) y polvos de silicato de magnesio (magnesol) que son altamente costosos y no reutilizables, además su funcionamiento no ha sido ampliamente comprendido [6]. *Berriosa* y *Skelton* reportaron que las resinas de intercambio iónico y magnesol no tienen efecto significativo en los

glicéridos y por lo tanto ninguno de estos dos métodos satisface los estándares de la EN 14214 [6].

Es por eso que se han buscado nuevas alternativas a este proceso de purificación. Una de las alternativas más viables es el uso de membranas porosas de separación de ultra y micro filtración, ya que ofrecen resultados prometedores para el sector industrial [7], como la reducción del desperdicio de agua, la disminución del área de trabajo, nula necesidad de químicos y la obtención de un biodiesel que satisfaga a los estándares establecidos.

Planteamiento del problema.

El petróleo es la fuente de energía más importante en el mundo, pues casi toda la energía que conocemos y utilizamos diariamente proviene de este hidrocarburo. Actualmente la dependencia mundial de los hidrocarburos como fuente de energía es del 90 por ciento y la tasa de disminución de las reservas de recursos fósiles es cada vez mayor [8].

Ante este panorama se han explorado nuevas fuentes alternativas de energía como la energía solar, eólica, así como también el uso de biocombustibles, biodiesel o bioetanol.

Estos últimos combustibles son obtenidos de fuentes biológicas, es por esta razón que se les denomina "bio", se espera que a largo plazo sean más redituables económicamente que los combustibles provenientes del petróleo; siendo esto una nueva etapa para las energías renovables al mismo tiempo traerán consigo un balance positivo de carbono [9] y disminución de las emisiones contaminantes como el dióxido de carbono.

Pero para lograr que el uso de biocombustibles se extienda es necesario mejorar sus procesos y lograr que sean costeables, ya que su producción y purificación presentan problemas como la producción de subproductos (glicerol y agua residual) así como un costo alto, con el fin de obtener biocombustibles de una manera óptima, aumentando su viabilidad comercial.

Justificación.

Una de las vertientes de trabajo es resolviendo los problemas que se presentan en la producción y el uso de las energías renovables, como lo es la purificación del biodiesel. La alternativa que se propone para este tema en específico, es el uso de membranas de micro y ultra filtración, solución que conlleva a establecer la opción viable ambientalmente y comparar el sistema con los ya existentes. En este caso se pretende hacer una comparación entre la membrana porosa preparada a partir de la polisulfona comercial (Udel P-3500®) y la membrana de polifenilsulfona (Radel®), con el objetivo de analizar su rendimiento, resistencia química y mecánica en el proceso de eliminación del glicerol del biodiesel.

Con este estudio se espera determinar la capacidad de separación, así como el tipo de material para la preparación de la membrana y las condiciones para lograr la separación de glicerol que aparece como un contaminante en el biodiesel final, después de la reacción de transesterificación; además de obtener un producto con propiedades de acuerdo a los estándares establecidos [10].

Hipótesis.

El proceso de separación biodiesel-glicerol se logrará, mediante la purificación con membranas de micro o ultrafiltración de polisulfona (Udel P-3500®) y polifenilsulfona (Radel®), disminuyendo el uso excesivo de agua.

Objetivos.

Objetivo General:

Determinar la factibilidad de la separación del glicerol contenido en biodiesel mediante membranas porosas planas de micro o ultrafiltración obtenidas a partir de polisulfona (Udel P-3500®) y de polifenilsulfona (Radel®).

Objetivos Específicos:

- Obtener membranas porosas planas de micro o ultrafiltración a partir de polisulfona y polifenilsulfona por medio de inversión de fase.
- Caracterizar las membranas de micro o ultrafiltración por SEM, Termoporometría y Punto de Burbuja.
- Determinar si es posible realizar la separación de glicerol contenido en biodiesel mediante membranas de polisulfona (Udel P-3500®) y polifenilsulfona (Radel®).

Metas

- Desarrollo de al menos un tipo de membrana plana de ultrafiltración a partir de polisulfona (Udel P-3500[®]) y polifenilsulfona (Radel[®]).
- Determinación de la morfología y porosidad de las membranas obtenidas a partir de polisulfona (Udel P-3500[®]) y polifenilsulfona (Radel[®]) por al menos 2 técnicas de caracterización.
- Determinar la viabilidad de la separación de glicerol contenido en biodiesel mediante membranas de polisulfona (Udel P-3500[®]) y polifenilsulfona (Radel[®]).

Capítulo I. Antecedentes.

1.1. Producción de biodiesel.

Los principales componentes de los aceites vegetales y grasas animales son los triglicéridos, que son ésteres de ácidos grasos con glicerol (1, 2, 3-propanotriol; a menudo también se le llama glicerina). Debido a sus propiedades físicas y químicas, pueden ser transformados en un combustible, con características similares al diesel normal, denominado biodiesel.

La palabra biodiesel es la denominación para el diesel obtenido a partir de recursos biológicos [11]. Al ser un combustible obtenido de fuentes vegetales, permite reducir el efecto invernadero, particularmente la producción del dióxido de carbono. El uso del biodiesel en motores de combustión interna ha tenido como resultado una reducción importante en la emisión de los gases de efecto invernadero en comparación con los combustibles convencionales derivados del petróleo, hasta en un 100 por ciento de dióxido de azufre, monóxido de carbono en 48 por ciento, 67 por ciento total de los hidrocarburos no quemados, y hasta 90 por ciento en la reducción de mutagenicidad [12], en la figura 1.1 [13] se presentan las reducciones de gases que crean el efecto invernadero por el uso de biodiesel para una mezcla B100 y B20 comparado con el diesel convencional no.2 de petróleo [13], en donde TH es el total de hidrocarburos, CO₂ dióxido de carbono, CO es el monóxido de carbono, OP otras partículas y NO_x óxidos de nitrógeno, HAP son hidrocarburos aromáticos policíclicos y HPN hidrocarburos policíclicos nitrados.

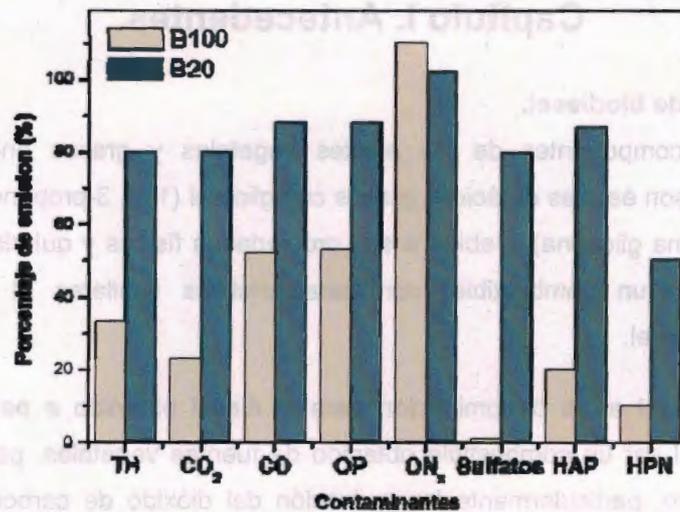


Figura 1. 1. El porcentaje de emisiones de contaminantes en 100% de biodiesel (B100) y una mezcla de 20 % de biodiesel (B20). [13].

Para obtener dicho biocombustible, el aceite vegetal o grasa animal, es sometido a una reacción química denominada “transesterificación” como se muestra en la figura 1.2 [14]. Es necesario el uso de catalizador para aumentar la velocidad de la reacción, este catalizador puede ser básico (hidróxido de sodio NaOH, hidróxido de potasio KOH) o ácido (ácido sulfúrico H₂SO₄) [15], en donde R₁, R₂ y R₃ son cadenas largas de hidrocarburos, también llamados ácidos grasos [12]. Así mismo, se requiere del uso de un alcohol del cual dependerán los ésteres producidos. Los alcoholes más utilizados son el metanol (R = CH₃) y el etanol (R = CH₂CH₃) [13]. La relación estequiométrica requiere 3 moles de alcohol por mol de triacilglicérido (TAG) [13].

Además se requieren de temperaturas superiores a 50°C para reducir la viscosidad inicial del aceite mientras se incrementa la velocidad de reacción [13]. Este proceso se lleva a cabo en tres pasos:

- 1) Los triacilglicéridos (TAG) son convertidos primero en diacilglicéridos (DAG) y un éster de ácido graso,
- 2) Después, el DAG se convierte en monoacilglicérido (MAG), liberando adicionalmente un éster del ácido graso ,

3) finalmente, el MAG es convertido en un éster de glicerol liberando un éster de ácido graso final [13].

La transesterificación tiene dos propósitos principales, primero convertir la grasa animal o vegetal en cadenas largas de mono alquil ésteres [16] y disminuir la viscosidad del aceite [11], alrededor de 11 a 17 veces más grande que la viscosidad del diesel convencional (1.9 - 4.1 mm²/s) [17], lo que impide su uso directo en motores diesel no modificados, desventaja que se supera mediante este proceso [18].

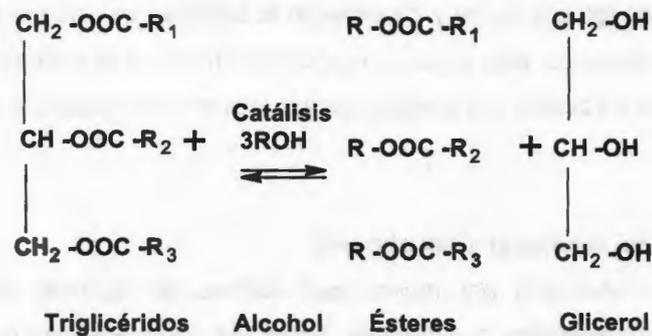
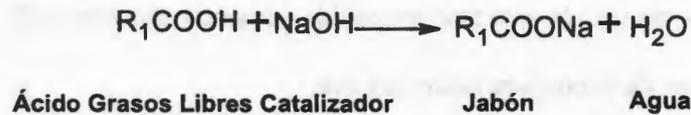


Figura 1. 2. Reacción de transesterificación para sintetizar biodiesel [14].

Los aceites vegetales y las grasas contienen pequeñas cantidades de agua y ácidos grasos libres, los cuales al reaccionar con el catalizador, dan origen a la formación de jabón y agua, dicha reacción es conocida como saponificación la cual es presentada en la ecuación 1.1 [14].



Ecuación 1.1. Saponificación de los ácidos grasos libres [14].

Esta reacción es indeseable, ya que disminuye el rendimiento del biodiesel e inhibe la separación del glicerol [14], por lo tanto, es necesario un proceso de purificación para separar este glicerol del biodiesel, en el proceso convencional para poder lograr la separación se utilizan 10 L de agua por litro de ácidos grasos de éster metílico o etílico (FAME, por sus siglas en Inglés) [19], debido a que se inicia con el lavado utilizando agua

para eliminar el residuo de glicerol, el catalizador base y el jabón formado durante la reacción [5].

El tratamiento por medio de lavados produce un problema al medio ambiente, aumenta el tamaño y el costo de los equipos de separación, cuyos resultados se reflejan en la pérdida de rendimiento [5].

Por el método de lavado en seco para el proceso de purificación biodiesel- glicerol es necesario el uso de absorbentes como el Magnesol o las resinas de intercambio iónico las cuales reducen el riesgo ambiental y disminuyen la cantidad de energía y agua empleada en el proceso, sin embargo, este proceso es costoso debido a la necesidad de contar con una unidad extra de mezclado y la pérdida del absorbente no reutilizable [6,17].

1.2. Propiedades del biodiesel y del glicerol.

El biodiesel está constituido por mono-alquil ésteres de cadenas de ácidos grasos derivados de grasas animales o vegetales. Entre las características que presenta este biocombustible se encuentra su punto de inflamación relativamente alto de 150°C, lo que significa que es menos volátil y más seguro de transportar que el diesel comercial con un punto de inflamación de 60°C [20]. En comparación con el diesel las propiedades lubricantes del biodiesel pueden reducir el desgaste y extender el tiempo de vida útil del motor [21].

Entre las ventajas del uso de este biocombustible podemos encontrar [22]:

- Disminución de la contaminación del aire,
- Su combustión no incrementa el contenido de CO₂ en el aire,
- Permite utilizar como materia prima un desperdicio, como lo es el aceite residual de cocina,
- Reduce el consumo de los combustibles fósiles,
- Y es biodegradable.

Como resultado de la transesterificación y la destilación del alcohol excedente, la separación de fases BIODIESEL (ésteres metílicos) y glicerina es provocada, su

composición puede variar de acuerdo a la materia prima, al tipo de transesterificación y las condiciones de reacción pero generalmente se encuentra en un rango entre 30 a 60 % p/p [23].

El glicerol obtenido como subproducto de la transesterificación puede ser empleado en una gran cantidad de procesos como por ejemplo:

- La producción del ácido graso omega-3 que sirve para enfermedades cardiovasculares a través de la fermentación heterótrofa de la microalga *Limacium schizochytrium* [24],
- Para su transformación a 1,3-propanodiol por la inmovilización de "*Gluconobacter oxydans*" [25],
- Para la transformación química en 1,2-Propanodiol que puede emplearse como anticongelante [26],
- Para la eterificación con Isobuteno [27],
- Para la producción de gas de síntesis [28],
- Para la producción de "Triacetil Glicerol" [29],
- La mezcla con propanol, propanodiol y etanol para la utilización como combustible de automóviles [30],
- Para su uso en formulaciones farmacéuticas y productos cosméticos, con el fin de proporcionar lubricidad [31].

Por lo tanto, es fundamental el obtener glicerina libre de otras sustancias, para que el uso en otras aplicaciones, pueda ser significativo tanto económica como ambientalmente. Alicieo *et al.* reportaron que el uso de membranas puede simplificar el proceso de separación de biodiesel-glicerol a nivel industrial, además de reducir el consumo de energía y la producción de agua residual y por lo tanto se presenta como un proceso de refinación amigable ambientalmente [32].

He *et al.* realizaron un estudio donde compararon el proceso de separación biodiesel-glicerol por medio de membranas huecas de poliacrilonitrilo (PAN) y polisulfona (PSF) con los métodos tradicionales y reportaron que se logró obtener un biodiesel con una pureza del 99% utilizando cantidades insignificantes de agua por medio de la refinación con la

membrana de polisulfona, además de que el biodiesel obtenido cumplía con los estándares de la ASTM PS121-99 [10].

Saleh *et al.* realizaron un estudio sobre el efecto del jabón, metanol y agua en el tamaño de las partículas de glicerol durante la purificación del biodiesel utilizando una membrana plana de poliacrilonitrilo (PAN) con un peso molecular de 100 kD a 25 °C y con una presión de operación de 552 KPa. Los resultados mostraron que la adición de agua en pequeñas cantidades (~0.1 wt%) son necesarias para obtener un biodiesel que cumpla con los estándares de la ASTM [5].

Este mismo autor realizó otro estudio en el año 2011 cambiando el tipo de membrana, utilizando membranas cerámicas de micro y ultrafiltración a diferentes temperaturas (0°, 5° y 25°C). Los resultados demostraron que con el uso de la membrana cerámica de ultrafiltración, el biodiesel presentó menor contenido de glicerol, esto debido a la disminución del tamaño de poro que facilita la remoción del glicerol contenido en la mezcla y que la temperatura de 25°C promueve una rápida separación de las FAMES [33].

Wang *et al.* realizaron un estudio de la separación biodiesel-glicerol con membranas cerámicas de microfiltración variando el tamaño de poro (0.6, 0.2 y 0.1 µm). Los resultados demostraron que la membrana con un tamaño de poro de 0.1 µm obtuvo la más alta pureza, pero que dicho producto se encontraba por debajo de las especificaciones de la EN14538, además notaron una disminución del contenido de agua utilizado para dicha separación [34].

Murphy *et al.* realizaron un estudio empleando diferentes membranas poliméricas para determinar la estabilidad y la eficiencia en la separación de biodiesel-glicerol. Se utilizaron membranas de policarbonato (GE osmonics), fluoropolímero (Millipore), SUPOR-200 (Gelman science), polipropileno (GE osmonics) y filtros tipo GS (Millipore). Los resultados mostraron que la separación puede llevarse a cabo gracias a la interacción entre las membranas hidrofóbicas y el biodiesel no polar, por lo tanto, las membranas de fluoroporo (Millipore) y el filtro tipo (Millipore) lograron obtener un biodiesel con un

contenido menor a 0.02% que es el límite especificado por la ASTM. Esto indica que el biodiesel puede ser purificado eficientemente por medio de membranas poliméricas [35].

1.3. Membranas.

Básicamente todos los polímeros pueden ser usados como material para hacer barreras o membranas, pero debido a las distintas propiedades físicas y químicas de estos materiales sólo un número limitado de ellos pueden ser utilizados en la práctica [36].

Debido a sus características, el uso de las membranas ha tenido un gran avance tecnológico, ya que, no solo permiten la separación de vapores y gases, sino también la separación de partículas con tamaños de 0.025-10 μ m, en este último caso están las membranas de microfiltración de 1 a 300 kDa. Además este tipo de tecnología puede ser utilizada en infinidad de aplicaciones como: Tratamiento de aguas residuales, purificación de agua, agricultura, la industria farmacéutica, semiconductores, generación de energía eléctrica, separaciones químicas, entre otros.

Como se describió anteriormente, el proceso de producción de biodiesel presenta problemas para la separación del glicerol, los jabones y el catalizador de la reacción, que aumentan los costos de producción del biocombustible, es por esta razón que actualmente se está trabajando en el desarrollo de tecnologías para disminuir el excesivo desperdicio de agua y eliminar las partículas indeseadas del biocombustible.

El uso de la tecnología de separación por membranas para eliminar las partículas de glicerol de la capa superior rica en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés), ha demostrado ser un método eficaz de purificación del biodiesel [5].

Ya que ofrece ventajas entre las que se pueden resaltar:

- Bajo consumo de energía
- Son equipos seguros
- Eliminan el tratamiento de agua residual
- Su funcionamiento y escalamiento es simple [37].

La separación por membranas es un proceso que se logra a través de la transferencia de masa de gas/líquido o líquido/líquido sin dispersión de una fase a otra, además ofrece un

número de ventajas importantes sobre la separación de la fase dispersa convencional como [10]:

- No hay emulsificación,
- No se requiere diferenciar entre las densidades de los fluidos,
- El área interfacial es grande.

1.3.1. Membranas porosas.

Este tipo de membrana induce la separación debido a discriminación del tamaño de partícula, ya que se puede obtener una alta selectividad cuando el tamaño de la partícula del soluto es relativamente más grande que el tamaño del poro en la membrana [36].

Esta clasificación está dada principalmente en membranas de microfiltración y membranas de ultrafiltración. La diferencia entre ellas radica principalmente en el tamaño de poro, siendo este menor en las membranas de ultrafiltración. Cuando el material polimérico es utilizado como membrana, es necesario tomar en cuenta la facilidad para la manufactura de la membrana, así como la estabilidad química y térmica [36].

Otro factor importante en membranas de micro/ultrafiltración, es la disminución del flujo debido a la polarización por concentración y la contaminación por saturación de algunos de los componentes de la solución, como resultado de la adsorción superficial por la membrana [36].

En la Tabla 1.1 y 1.2 se listan aquellos polímeros que son utilizados comúnmente para membranas de microfiltración y ultrafiltración respectivamente.

Tabla 1.1. Polímeros comúnmente utilizados en membranas de microfiltración [36].

Policarbonato
Poli(fluoruro de vinilideno)
Politetrafluoroetileno
Polipropileno
Poliamida
Ésteres de celulosa
Polisulfona
Poli(éter-imida)

Tabla 1.2. Polímeros comúnmente utilizados en membranas de ultrafiltración [36].

Polisulfona/poli éter sulfona
Poliacrilonitrilo
Ésteres de celulosa
Poliimida/poli(éter imida)
Poliamida(alifática)
Poli(fluoruro de vinilideno)

En el caso de la polisulfona Udel P-3500[®] y la polifenilsulfona Radel[®], al ser hidrofóbicas reducen la tendencia de absorción de los solutos, que tienen un efecto negativo en el flujo, porque la capa absorbida presenta una resistencia extra hacia el transporte de masa, por lo tanto una reducción en el flujo. Además presenta una buena estabilidad térmica y química con una $T_g=190^{\circ}\text{C}$ y la polifenilsulfona Radel[®] presenta una $T_g=230^{\circ}\text{C}$ [36]. Las respectivas estructuras químicas se presentan en la figura 1.3 y 1.4:

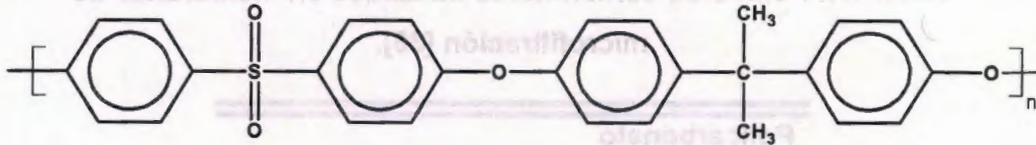


Figura 1. 3. Estructura química de la polisulfona Udel P-3500® [38].

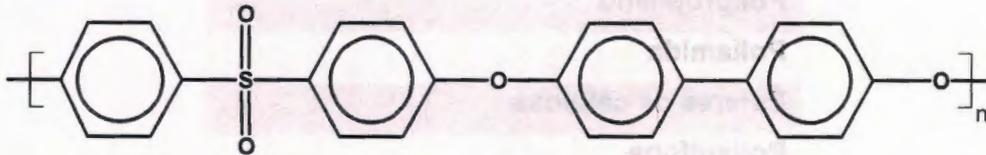


Figura 1. 4. Estructura química de la polifenilsulfona Radel® [38].

1.3.2. Membranas asimétricas.

Las membranas asimétricas presentan una morfología anisotrópica, es decir, que sus características no son iguales en todas las direcciones, ya que están constituidas por una delgada capa denominada comúnmente "piel" en donde reside la capacidad selectiva ($< 1 \mu$), sobre un sustrato más grueso y poroso, que actúa de soporte (0.2-0.5 mm). A su vez, y dependiendo del proceso de obtención, dicha piel o capa activa puede tener estructura microporosa, o por el contrario, no porosa es decir densa [36]. La característica principal de este tipo de membranas es que las propiedades de separación y las tasas de permeabilidad están determinadas exclusivamente por la capa superficial y la subestructura funciona como soporte mecánico. Una membrana asimétrica típica se muestra en la Figura 1.5. La mayor ventaja que pueden ofrecer estas membranas es que la velocidad de flujo es mayor que las membranas simétricas, por lo tanto, la mayoría de los procesos comerciales involucran el uso de dichas membranas [39].

Las membranas asimétricas a su vez se subdividen en asimétricas homogéneas cuando están constituidas por el mismo material en toda su estructura, y no homogéneas cuando la capa de piel y el sustrato poroso son de distinta naturaleza química [40].

Las membranas asimétricas son producidas por dos métodos diferentes: el de inversión de fase de polímeros puros y el de estructuras de material compuesto. La inversión de fase incorpora estructuras con poros las cuales son formadas por precipitación de una solución de un polímero [40].

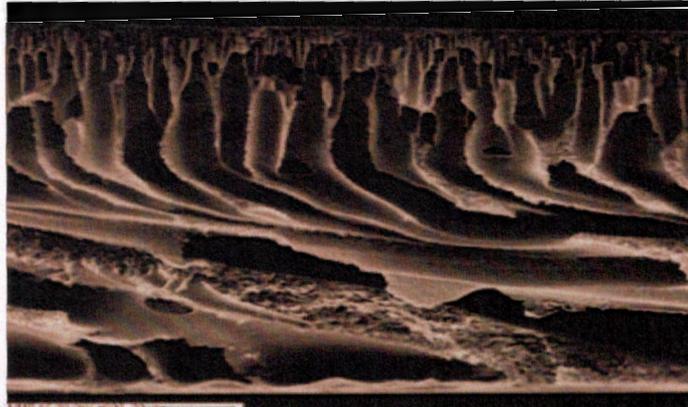


Figura 1. 5. Micrografía de la sección transversal de una membrana asimétrica homogénea de Poliéter Éter Cetona (PEEKWC) preparada con NMP/Agua [41].

1.4. Inversión de fase.

Método Loeb-Sourirajan

Llamado así en nombre de Loeb y Sourirajan quienes desarrollaron la primer membrana de acetato de celulosa para la desalinización del agua. Este es uno de los métodos más utilizados en la industria de las membranas ya que induce la separación de fases termodinámicamente [42].

El procedimiento consiste en disolver el polímero formando una solución, la cual puede contener aditivos. Esta solución es colocada en un soporte adecuado utilizando un Aplicador de Película Tipo Cuchilla (Film Casting Knife). El soporte puede ser una placa de vidrio, algún soporte inerte o un soporte para la membrana misma como por ejemplo poliéster sin tejer. El espesor de la membrana puede variar entre 50 a 500 μm . Después de una evaporación parcial del disolvente, la película se sumerge en un medio donde no es soluble, llamado baño de gelación, en donde ocurre el intercambio entre el disolvente y el no solvente (agua es el más común), formando una capa en la parte superior de la

película debida a la evaporación del disolvente, para que posteriormente el no solvente se difunda en la solución del polímero a través de una capa delgada, mientras el disolvente se evapora [40, 42].

El desempeño de la membrana por inversión de fases (flujo, selectividad) depende de muchos parámetros como son [40]:

- ✓ Concentración del polímero,
- ✓ Evaporación y tiempo de inmersión,
- ✓ Humedad,
- ✓ Composición de la solución de polímero
- ✓ Composición del baño de coagulación y condiciones del baño.

1.5. Membranas de ultrafiltración.

Las membranas de ultrafiltración son generalmente estructuras asimétricas realizadas por el método de Loeb Sourirajan descrito anteriormente. Tienen la característica de tener dos capas en su estructura: una capa delgada y una capa gruesa, ambas capas son generalmente del mismo material.

La capa delgada y porosa, es de espesor aproximado a $0.1 \mu\text{m}$ y diámetro de poro entre 1×10^{-3} y $1 \times 10^{-1} \mu\text{m}$, dicha capa actúa como barrera selectiva de macromoléculas disueltas de diferente tamaño, forma, carga y peso molecular [39, 40, 43].

La capa gruesa, es una estructura macroporosa, que le confiere a la membrana resistencia mecánica, por lo tanto, la membrana de ultrafiltración es capaz de soportar presiones por arriba de los 100 psi [39].

Las membranas de ultrafiltración se emplean generalmente en los procesos de separación donde los compuestos de alto peso molecular (de 1,000 a 1,000,000 gr/mol), como proteínas y sólidos suspendidos, son retenidos en el sistema, mientras que los compuestos de bajo peso molecular, como: mono y di-sacáridos, sales, amino ácidos, ácidos orgánicos e inorgánicos, o hidróxido de sodio, atraviesan la barrera sin ninguna complicación [40, 44].

Desde su descubrimiento, este tipo de membrana ha sido empleada en numerosas aplicaciones, en la tabla 1.3 podemos encontrar las aplicaciones más importantes para este tipo de membrana.

Tabla 1. 3. Aplicaciones de las membranas de ultrafiltración [39].

Industria	Uso
Agua	Agua potable Manejo de aguas residuales
Automovilística	Electrodeposición
Alimenticia	Producción de queso Clarificación de jugos(manzana, pera, naranja y de uva)
Metalúrgica	Laminado de acero
Biotecnología	Producción de células, enzimas y virus

1.5.1. Sistemas de ultrafiltración.

Entre los sistemas más simples se encuentra el de un solo lote, en el cual un volumen determinado del líquido a separar es alimentado y recirculado a través de un módulo a alta velocidad de flujo, dicho proceso se detiene cuando la separación del fluido es obtenida [39].

En los módulos utilizados para ultrafiltración, las membranas son apiladas una encima de la otra o en ambos lados. Las membranas pueden tener forma: de disco circular, elípticas, o, rectangulares y el diseño del equipo es parecido al de las placas intercambiadoras de calor. Los canales de alimentación tienen un espesor menor a 1mm y a pesar que son sensibles a la obstrucción debido al flujo de alimentación son de fácil mantenimiento [40].

Los módulos típicos con membranas elípticas verticales y membranas elípticas rectangulares tienen un área de 35 y 50 m² respectivamente, y son de fácil remplazo. Su productividad se encuentra en el orden de 80 cm³d⁻¹m⁻³, es decir, 80 80 cm³ de producto

purificado por m^3 de membrana al día. A nivel laboratorio existe variedad de equipos disponibles en forma de placas [40].

En la figura 1.6 se observa un flujo esquemático de un proceso de ultrafiltración por un solo lote, en el cual el líquido a separar es bombeado y recirculado al módulo de la membrana donde es ultra filtrado (permeado), el tanque de alimentación esta directamente conectado a una válvula para la extracción de la muestra retenida.

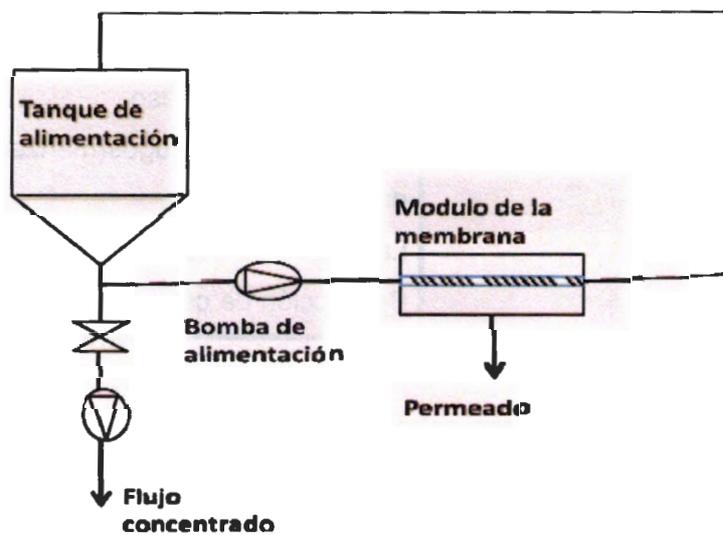


Figura 1.1. Flujo esquemático de un proceso de ultrafiltración por lote [40].

1.6. Membranas de microfiltración.

Las membranas de microfiltración también son obtenidas a partir del método de Loeb Sourirajan descrito anteriormente. Se dividen principalmente en membranas con microporos simétricos o asimétricos [40].

Las membranas de microfiltración asimétricas poseen poros del orden de 0.1-10 μm , por lo tanto pueden discriminar partículas del mismo orden de tamaño [36]. Se diferencian principalmente de las membranas de ultrafiltración por el tamaño de poro y por la presión de operación, ya que para las membranas de microfiltración el rango de presión de operación va de 0.1 a 2 bar [40].

Las membranas de microfiltración son generalmente utilizadas en procesos de separación de sólidos, así como de moléculas o partículas con un peso molecular mayor a 50,000 unidades como proteínas, células y bacterias, mientras que partículas más pequeñas pueden atravesar la membrana libremente [43].

Desde su invención por Sartorius AG en 1926, las membranas de microfiltración han sido empleadas en numerosas aplicaciones entre las más importantes podemos encontrarlas enlistadas en la tabla 1.4. [40,45]

Tabla 1. 4. Aplicaciones de las membranas de microfiltración [40].

Industria	Uso
Farmacéutica	Filtración estéril de vacunas, ventosas de aire, antibióticos, perfumes.
Electrónica	Filtración estéril de solventes, gas
Alimenticia	Clarificación de vinos, quesos, agua embotellada.
Pintura	Soluciones de platino, fluidos hidráulicos
Biotecnología	Filtración estéril de antibióticos, crecimiento de medios, líquidos fermentados

1.6.1. Sistemas de microfiltración.

Entre los sistemas de microfiltración más simples se encuentra el de un solo lote, en el cual un volumen determinado del líquido a separar es alimentado y recirculado a través de un módulo con alta velocidad de flujo, dicho proceso se detiene cuando la separación del fluido es obtenida [39].

Entre los módulos más utilizados se encuentran los capilares y los tubulares ya que con ambos se obtienen flujos altos de 15-60 litros por minuto. Los módulos capilares viene alojados en capas de 0.8 a 1.0m de diámetro y aproximadamente 1 metro de longitud y las presiones manejadas son de 2 a 3 bar [40].

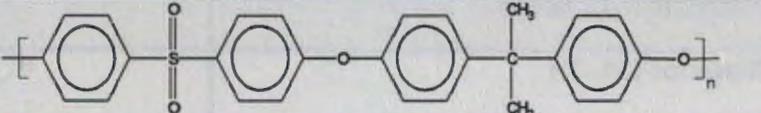
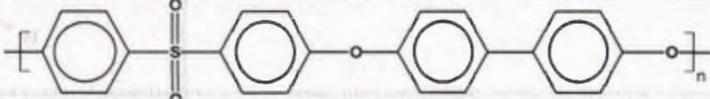
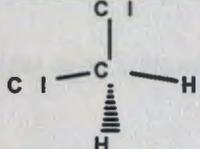
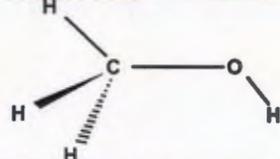
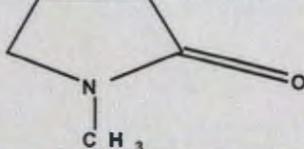
Los módulos tubulares pueden tener un diámetro de 1.2 a 2.4 cm y las presiones manejadas se encuentran por arriba de 4 bar. Dependiendo del tamaño y geometría del tubo será el área activa de la membrana, es decir, el área que estará en contacto directo con el flujo [40].

Capítulo II. Parte Experimental.

2.1. Materiales.

Para la obtención de las membranas se utilizaron las materias primas descritas en la Tabla 2.1.

Tabla 2. 1. Materiales utilizados en la preparación de las membranas de Microfiltración.*

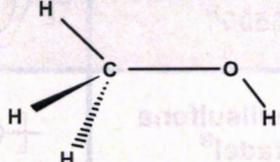
Nombre	Estructura química
Polisulfona Udel 3500®	
Polifenilsulfona Radel®	
cloruro de metileno CH ₂ Cl ₂	
Metanol CH ₃ OH	
N-metil pirrolidona (NMP) C ₅ H ₉ NO	

*Todos los disolventes descritos en la Tabla 2.1 fueron obtenidos de Sigma-Aldrich®, los polímeros fueron obtenidos de Solvay Co Inc. USA.

La membrana de ultrafiltración de Sterlitech® fue obtenida de Sterlitech™ Lab Supplies® con un tamaño de poro de 60,000 MWCO.

Para la preparación del biodiesel a partir del aceite de girasol comestible 1-2-3® se utilizaron los materiales que se describen en la Tabla 2.2.

Tabla 2. 2. Materiales utilizados en la preparación del biodiesel de Aceite 1-2-3®*

Nombre	Estructura química
Hidróxido de sodio	NaOH
Metanol CH ₃ OH	

*Todos los materiales descritos en la tabla 2.2 fueron obtenidos de Sigma-Aldrich®.

2.2. Preparación de las membranas.

Para la preparación de las membranas asimétricas se establecieron las condiciones de disolución y el método de precipitar en forma selectiva la membrana formando una capa delgada y una gruesa en las cuales se obtuvo la porosidad deseada, es decir poros menores a $5\mu\text{m}$ y esto se logró por medio de las pruebas preliminares, cuyo procedimiento se describe a continuación.

2.2.1. Purificación de Polisulfona Udel P-3500® y Radel®.

Dado que la polisulfona comercial puede contener aditivos como antioxidantes y plastificantes para mantener sus propiedades durante el procesamiento, es necesario eliminarlos porque pueden interferir en la preparación de la membrana. Para ello se siguió el procedimiento ilustrado en el esquema 2.1.



Figura 2. 1. Esquema de purificación de las fibras de polisulfona Udel P-3500® y Radel®.

Se pesaron 10 g de polisulfona (Udel P-3500® o Radel®) y se disolvieron con 150 ml de cloruro de metileno CH_2Cl_2 a temperatura ambiente (25°C), hasta que se disuelve completamente el polímero. Una vez disuelto se precipita con 250 ml de metanol CH_3OH .

Se filtran las fibras obtenidas y se lavan con 500 ml de metanol CH_3OH . Se secan a 100°C a alto vacío por 24 horas.

2.2.2. Preparación de las membranas.

Para la preparación de las membranas se utilizó el método de inversión de fase en combinación con la técnica de precipitación por evaporación controlada del solvente. Se seleccionaron las concentraciones del 15% y 12% para Udel P-3500® y Radel®, respectivamente. El criterio de selección de dichas membranas fue determinado principalmente por la morfología de la membrana (sin presencia de imperfecciones superficiales o regiones no uniformes) y los resultados del tamaño de poro máximos obtenidos por el método de punto burbuja. Para realizar la membrana se siguió el procedimiento ilustrado en el esquema 2.2.



Figura 2. 2. Esquema de preparación de las membranas Udel P-3500® y Radel®.

Se disolvieron 1.80 y 1.44 g de polisulfona Udel P-3500® y Radel® respectivamente en 12 ml de N-metil pirrolidona (NMP) a 25°C por 5 horas [41, 46].

La solución de polímero fue vertida en una placa de vidrio y rasada utilizando un aplicador de película tipo cuchilla (film casting knife), para obtener un espesor de película de $20\mu\text{m}$. Se evaporó parcialmente el solvente (NMP) y se sumergió inmediatamente en agua

desionizada (no solvente) a 23 °C por 60 minutos [47,48]. Durante este proceso ocurrió el intercambio entre el solvente y el no solvente, el NMP se difundió dentro del baño de coagulación, mientras que el agua se difundió dentro de la película gracias a las interacciones por medio de puentes de hidrógeno.

Se lavó con agua desionizada y se seca a 100°C en alto vacío por 24 horas [49].

Se almacenó la membrana con una temperatura controlada de 5°C hasta su posterior utilización [46, 47].

En la figura 2.3 se esquematiza el intercambio solvente/no solvente (NMP/ agua) [36].

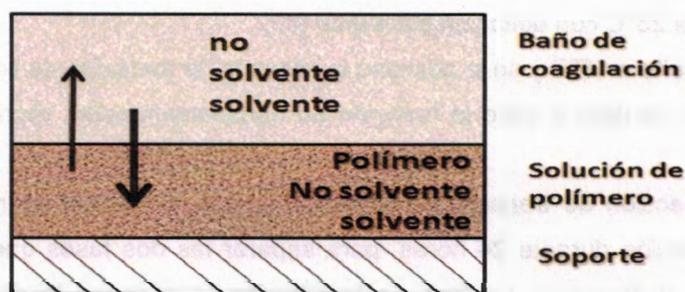


Figura 2. 3. Representación de la interface película/interface [36].

2.3. Síntesis de biodiesel.

Para la realización del biodiesel se utilizaron las condiciones de reacción reportadas por *Balam Chi, 2009*, [50] empleando un aceite comestible comercial de girasol, conocido en el mercado como aceite comestible 1-2-3®:

2.3.1. Procedimiento para la síntesis de biodiesel a nivel laboratorio.

Se calentaron 320 ml de aceite comestible 1-2-3® a 130°C con agitación [50]. Se preparó una disolución de metóxido de sodio, mezclando 1.05 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 64 ml de metanol a 25°C con agitación constante [50].

Se atemperó el aceite a 45°C y se le adicionó la solución de metóxido de sodio durante 90 minutos, para que se lleve a cabo la reacción de transesterificación, representada en la figura 2.4 [50].

Después de la reacción de transesterificación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación durante 24 horas, para separar las dos fases que componen la mezcla (biodiesel y glicerina). La fase de la glicerina ubicada en la parte inferior del embudo de separación, se separó y se depositó en un contenedor [50]. Para realizar el biodiesel se siguió el procedimiento ilustrado en el esquema 2.5.

El biodiesel de *Jatropha* (B100) fue generosamente proporcionado por la planta de biodiesel en Chiapas.

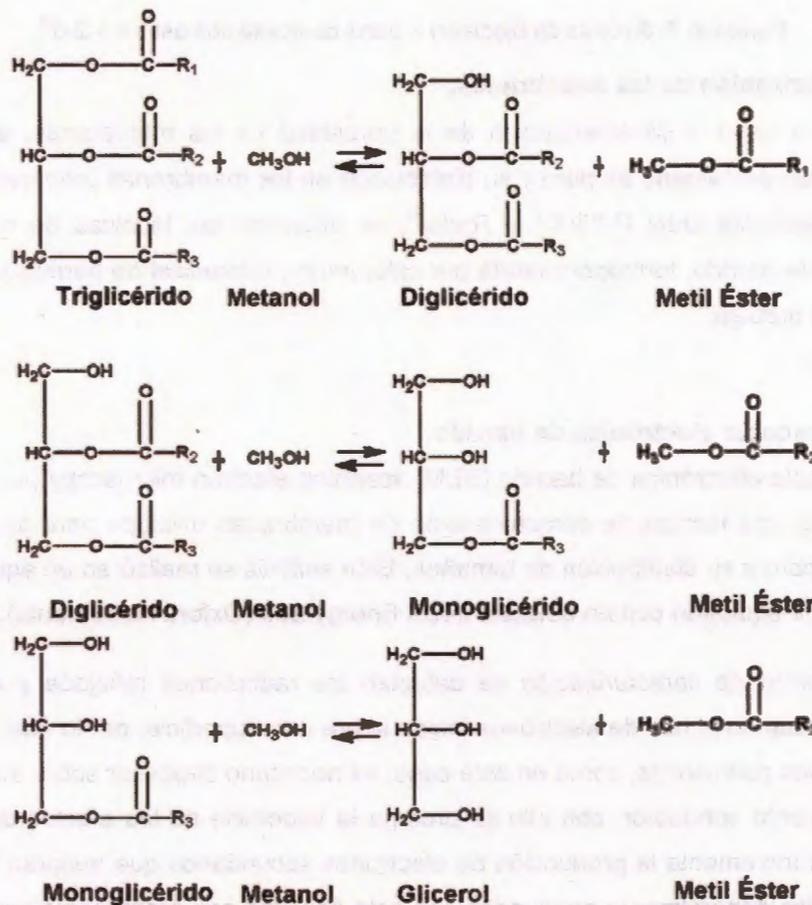
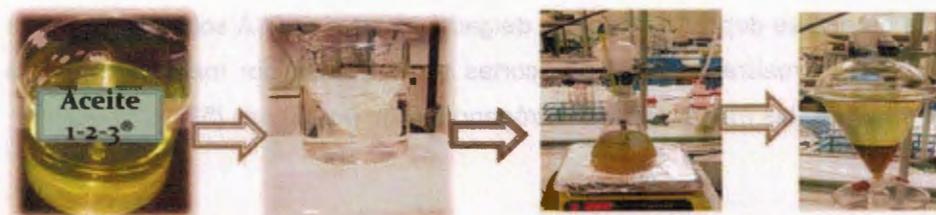


Figura 2. 4. Esquema general de la reacción de transesterificación de triglicéridos [33].



320 ml de aceite se calentaron a 120°C.

1.05 gr de NaOH + 64 ml de CH₃OH

90 minutos a 50°C, con agitación.

Se decanta por 24 horas.

Figura 2. 5. Síntesis de biodiesel a partir de aceite comestible 1-2-3[®].

2.4. Caracterización de las membranas.

Para llevar a cabo la caracterización de la porosidad de las membranas, es decir, la determinación del tamaño de poro y su distribución en las membranas preparadas a partir de las polisulfonas Udel P-3500[®] y Radel[®], se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido, termoporometría por calorimetría diferencial de barrido y el método de punto de burbuja.

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy por sus siglas en Inglés) es una técnica de caracterización de membranas utilizada para determinar el tamaño de poro y su distribución de tamaños. Este análisis se realizó en un equipo JEOL, JSM-6360-LV equipado con un detector INCA Energy 200 (Oxford instruments).

En esta técnica de caracterización se detectan las radiaciones reflejada y secundaria producidas cuando el haz de electrones incide sobre una superficie, por lo que, al trabajar con materiales poliméricos, como en este caso, es necesario depositar sobre su superficie un recubrimiento conductor, con ello se protege la superficie de los efectos destructivos del haz y se incrementa la producción de electrones secundarios que mejoran la imagen. Los materiales generalmente empleados con esta finalidad son grafito y metales pesados (Au, Pd) evaporados térmicamente al vacío [51].

Para realizar la prueba se depositó una capa delgada de oro de 400Å sobre la superficie de la membrana y se realizaron pequeños cortes transversales por medio de fractura criogénica sumergiendo las membranas en nitrógeno líquido por 20 min [52].

2.4.2. Termoporometría por calorimetría.

Para determinar el tamaño del poro se puede utilizar la termoporometría por calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*, por su nombre en inglés) [53, 54]. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido DSC-7 (Perkin Elmer).

Para determinar distribuciones de tamaño de poro debe conocerse *a priori* la dependencia de la temperatura de fusión y/o congelación del líquido de “prueba” con parámetros físicos tales como tensión superficial, ángulo de contacto, calor de fusión y densidad [55, 56, 57]. El líquido de prueba empleado en este trabajo fue agua con un calor de fusión de $\Delta H_f=334$ J/g, ya que, el material a analizar es hidrofóbico, esto genera un aumento en la sensibilidad del equipo para poder determinar los volúmenes absorbidos de líquido en los poros.

Para realizar la prueba se utilizaron de 20 a 30 mg de la membrana preparada a partir de Udel P-3500® o Radel® después de haber sido sumergida durante 3 horas en agua desionizada. La muestra húmeda se colocó en una cápsula de aluminio.

Los termogramas de fusión se obtienen con el siguiente programa: calentamiento rápido de -30°C hasta 10°C a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 30 min, seguido por un enfriamiento de 10°C hasta -30°C a una tasa de enfriamiento de $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ en presencia de nitrógeno (N_2).

La ecuación que describe el radio de poro mediante esta técnica es [36]:

$$r_p = -\frac{64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (2.1)$$

Donde r_p es el radio del poro (nm) y ΔT la extensión del subenfriamiento (K).

2.4.2.1. Principio de termoporometría por calorimetría.

El principio del método de termoporometría está basado en el punto triple de una sustancia, en el cual las tres fases: líquido, sólido y gaseoso, se encuentran en equilibrio termodinámico a una temperatura y presión determinada, por lo tanto el cambio en la temperatura de equilibrio T de la interface líquido-sólido C_{1s} , permite la determinación del tamaño de poro y su distribución de un material poroso saturado con un líquido de prueba, en este caso agua, bajo estas condiciones la ecuación de Kelvin describe la interface líquido-sólido de la siguiente forma [58,59]:

$$T = T_0 - \int_T^{T_0} \frac{V_L}{\Delta S_F} d(\gamma_{1s} C_{1s}) \quad (2.2)$$

Donde

γ_{1s} = Tensión superficial de la interface líquido-sólido.

V_L = Volumen molar de la fase líquida.

ΔS_F = Calor molar de solidificación del condensado, es decir el calor molar de la transición líquido-sólido.

Tomando en cuenta que γ_{1s} , V_L y ΔS_F , son constantes en el intervalo ΔT y asumiendo que γ_{1s} es una función independiente del tamaño de poro, que varía linealmente con respecto a la temperatura, y considerando como el líquido contenido al agua [58].

$$\gamma_{1s}(N/m) = (40.9 + 0.39\Delta T)1 \times 10^{-3} \quad (2.3)$$

Para describir el proceso de solidificación en el material poroso, es decir la relación entre el radio de poro y la temperatura, varios mecanismos han sido propuestos, entre ellos [58,59].

- La nucleación debida a embriones preexistentes: en este mecanismo, la solidificación ocurre por los núcleos críticos que aparecen espontáneamente y empiezan a crecer conforme la temperatura disminuye.
- La solidificación como resultado de la progresiva penetración de la fase sólida: en ese caso, la solidificación se lleva a cabo por la progresiva penetración de la fase sólida formada en la superficie del material poroso.
- La combinación de los mecanismos antes mencionados.

A pesar de que la solidificación dentro de un radio de poro, r , puede llevarse a cabo por medio de estos tres mecanismos, la interface líquido-sólido siempre es esférica para poros de tamaño micrométrico y nanométrico y su curvatura, C_{1s} es igual a [59]:

$$C_{1s} = \frac{2}{r-t} \quad (2.4)$$

Donde

t = Espesor de la capa condensada adherida a las paredes del poro, es decir, las moléculas que no son afectadas por la solidificación, las cual no participa en el cambio de estado, Brun *et al.* [55]. Encontró que para el agua que este espesor era de 8Å [58,59].

Sustituyendo la ecuación 2.4 en la 2.2, el radio de poro ligado a la disminución en la temperatura de solidificación es [59]:

$$Rp \text{ (nm)} = \frac{-64.67}{\Delta T} + 0.57 \quad (2.1)$$

Donde:

$\Delta T = T - T_0$ Es el cambio en la temperatura del punto triple, tomando a $T_0 = 273.16 \text{ }^\circ\text{K}$ ($0.01 \text{ }^\circ\text{C}$) [58,59].

2.4.3. Método del punto de burbuja.

Este método nos proporciona la medida del poro máximo característico de una membrana. Para realizar la prueba se comienza saturando la muestra (membrana) con el fluido, en este caso agua, ya que se trata de un disolvente de características reportadas con una tensión superficial, $\gamma = 73 \text{ dinas/cm}$ y $\theta \approx 0^\circ$, a 20°C y se aplica una presión creciente de gas-aire o N_2 a través de una de las caras, hasta que aparecen las primeras burbujas al otro lado. Posteriormente se sigue aumentando la presión en pequeños intervalos, midiendo a la vez el flujo de gas en capa punto; con el incremento de presión, aumenta el flujo de gas a través de los poros que ya han sido vaciados de líquido y, por otra parte, se está obligando a que el líquido abandone los poros más pequeños. Cuando la presión alcanza un valor suficiente para evacuar todo el líquido de la membrana esta estará seca de nuevo [51]. A partir de aquí se actúa de manera inversa, disminuyendo la presión por etapas, para obtener la curva de flujo para la membrana seca. La representación del porcentaje acumulado de gas, para diversos tamaños de poros calculados de acuerdo a la ecuación (2.5) constituye la distribución de tamaños de poro [36].

La relación entre la presión y el radio de poro está dada por la ecuación (2.5) de Laplace [36].

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta \quad (2.5)$$

Donde r_p es el radio del poro, γ la tensión superficial en la interface líquido/aire, ΔP es el gradiente de presión y θ el ángulo de contacto el cual es 0° (por lo tanto $\cos \theta=1$) [36]. En la Tabla 2.3 se presenta un indicador de la presión requerida para un radio de poro dado [36].

Tabla 2. 3. Relación entre la presión y el radio de poro [36].

Radio de poro (μm)	Presión (bares)
10	0.14
1.0	1.4
0.1	14.5
0.01	145

En la siguiente figura se esquematiza el sistema utilizado para poder realizar esta prueba [36].

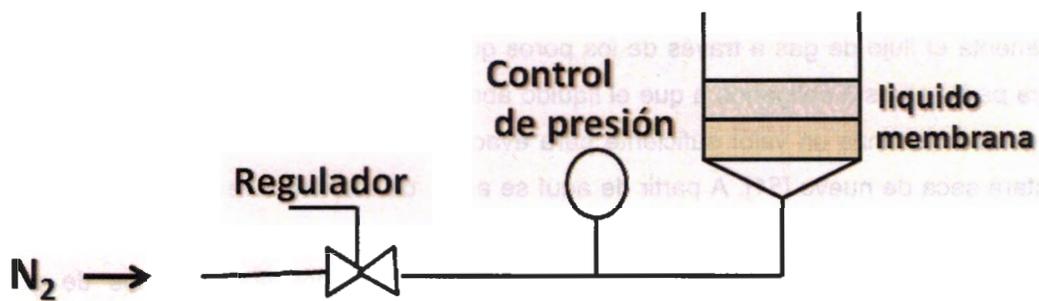


Figura 2. 6. Esquema del método punto burbuja [36].

2.4.3.1. Determinación del tamaño de poro por medio del método de punto burbuja.

Se colocó la membrana sobre un filtro Millipore conectado a una corriente de gas nitrógeno comprimido grado industrial (N₂, Praxair), se mojó la superficie de la membrana con 25 ml de agua desionizada y se controló el flujo de nitrógeno por medio de una válvula de aguja (Swagelok). Se aumentó gradualmente el flujo de nitrógeno registrando el incremento de presión por medio de un manómetro de carátula analógica (HEISE) con un límite máximo de 1000 Psi, se realizó esta prueba dos veces por cada membrana y se calculó el tamaño y distribución de poros mediante la fórmula (2.5) de Laplace.

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta P} \cos \theta \quad (2.5)$$

Donde

r_p = Radio de poro (μm)

γ = Tensión superficial del agua 72×10^{-3} N/m

$\cos \theta = 1$

ΔP = Presión Psi.

2.5. Separación de la glicerina- biodiesel sin purificación por medio del sistema de membrana.

Se utilizó una celda de alta presión (1000 psig, Sterlitech TM HP4750 Sterlitech Corp., WA) representada en la figura 2.7.

El tamaño de la membrana fue de 49 mm de diámetro con espesores de 100 a 250 μm y el volumen de la mezcla de biodiesel-glicerol fue de 50 ml.

Se midió el incremento de presión por medio de un manómetro de carátula digital (HEISE) con un límite máximo de 1000 psi, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente (25°C) con presiones de operación de 12, 50 y 320 psi para los sistemas de biodiesel de jatropha (B100), Biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación y biodiesel con 3%v/v de glicerol, respectivamente.

Se filtraron 3 sistemas diferentes: biodiesel de jatropha (B100), biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación y biodiesel con una concentración de glicerol al 3% v/v. Para el sistema de biodiesel con una concentración de glicerol al 3% v/v, se utilizaron 48.5 ml de biodiesel de jatropha y 1.5 ml de glicerina comercial, esta mezcla se dispuso en agitación constante por 1 hora antes de la prueba, con el fin de asegurar una completa disolución.

Para la realización de la prueba se colocó la membrana sobre el soporte metálico poroso de la celda de flujo y se coloca la mezcla con agitación constante. Se incrementa gradualmente la presión hasta que el biodiesel logre atravesar la membrana y se mide el volumen obtenido en diferentes tiempos.

Se determino el flujo del con respecto al tiempo, utilizando la formula (2.6) [60]:

$$F = \frac{V}{At} \quad (2.6)$$

Donde

V es el volumen del biodiesel permeado durante la prueba,

A es el área activa de la membrana,

t es el tiempo total de la prueba.

La permeabilidad del biodiesel (P_b) fue calculada utilizando el flujo volumétrico del biodiesel, V , por unidad de tiempo, t , a través del área de la membrana, A , y espesor, l , dividido por el gradiente de presión Δp [61]:

$$P_b = \frac{V}{A \cdot l \cdot \Delta p \cdot t} \quad (2.7)$$

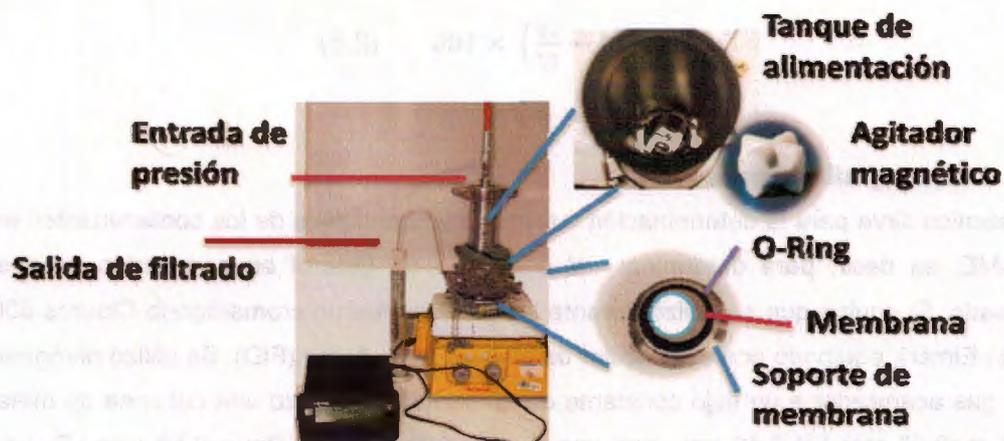


Figura 2. 7. Representación del sistema de separación biodiesel-glicerina.

2.5.1. Determinación del porcentaje de separación.

Para la determinación del porcentaje de separación (R %) se tomaron muestras de retenido (C_r), es decir, de la mezcla de biodiesel-glicerol en sus diferentes mezclas (biodiesel de jatropha (B100), biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación y biodiesel con una concentración de glicerol al 3% v/v) y del biodiesel permeado (C_p). Las concentraciones fueron obtenidas mediante el análisis por cromatografía de gases, GC (por sus siglas en Inglés) [61]:

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100 \quad (2.8)$$

2.5.2. Cromatografía de gases.

Esta técnica sirve para la determinación cualitativa y cuantitativa de los contaminantes en la FAME, es decir, para determinar el contenido de glicerol en el retenido y en el permeado. El equipo que se utilizó durante las pruebas fue un cromatógrafo Claurus 500 (Perkin Elmer), equipado con un detector de ionización de flama (FID). Se utilizó nitrógeno como gas acarreador a un flujo constante de 20 ml/min. Se utilizó una columna de metal de 14 m x 0.53 mm I.D 0.16 μ m., con una guarda integrada de 2m x 0.53 mm I.D. Las condiciones fueron las recomendadas por la ASTM D6584 para la determinación del total de glicerol libre en biodiesel puro B100 [62].

Se tomó una muestra de 100 mg y se colocó dentro de un vial con empaque de 10 ml, usando una jeringa, se añadieron 100 μ L de cada estándar interno (Butanotriol, Tricaprina) y N-Metil-N-trimetilsilitrifluoroacetamida (MSTFA), se agitaron los viales y se dejaron reposar de 15 a 20 min a temperatura ambiente. Después se añadió 8ml de n-Heptano al vial y se volvió a agitar, por último se inyectó 1 μ L de la mezcla en la columna [62].

Las condiciones para obtener los cromatogramas fueron: 50°C por 1 min, 15°C/min a 180 °C, 7°C/min a 230°C, 30°C/min a 380°C, se mantiene por 10 min. El gas acarreador fue nitrógeno (N_2) a un flujo constante de 3.0 ml/min, el detector fue un detector de ionización de flama a (FID) 380°C, con flujo de hidrogeno (H_2) de 35 ml/min, aire de 350 ml/min, nitrógeno de 30 ml/min.

Las áreas de los picos identificados de glicerina, mono, di, y triglicéridos se analizaron usando la pendiente y la intercepción en y de la función de calibración para poder calcular la masa de la siguiente forma [62]:

Para la glicerina se utilizó la formula 2.3 [62]:

$$G = \left(a_s \left(\frac{A_g}{A_{is1}} \right) + b_g \right) \times W_{is1} \times (100/W) \quad (2.3)$$

Donde:

G = porcentaje en masa de glicerina en la muestra

A_g = pico de área de glicerina

A_{is1} = pico de área del butanotriol (estándar interno 1)

W_{is1} = peso del butanotriol (estándar interno 1), mg

W = peso de la muestra, mg

a_g = pendiente de la función de calibración

b_x = intercepción de la función de calibración.

Capítulo III. Resultados Y Discusión.

3.1. Purificación de Polisulfona Udel P-3500® y Radel®.

Se lograron obtener 39.61 y 33.23 g de fibras de polisulfona Udel P-3500® y Radel® respectivamente a partir de 40 g de pellets de polisulfona Udel P-3500® y Radel® respectivamente, que posteriormente se utilizaron para la preparación de las membranas, esto con el fin de asegurar la completa disolución de las fibras en el solvente y eliminar la presencia de aditivos como plastificantes o antioxidantes que pudiesen interferir en la preparación de la membrana.

3.2. Resultados de la preparación de las membranas Udel P-3500® y Radel®.

Se lograron obtener membranas con morfología adecuada (es decir sin presencia de imperfecciones superficiales o regiones no uniformes), lo cual favorece la presencia de poros más homogéneos en toda la superficie [63]. La formación de poros fue obtenida como resultado del intercambio entre el solvente y el no solvente, ya que el solvente se difunde dentro del baño de coagulación, mientras que el no solvente (agua) se difunde dentro de la película, debido a interacciones físicas (puentes de hidrógeno) entre el solvente aprótico (NMP) y el agua, que se encuentra en mayor proporción en el baño de coagulación dando como resultado una inestabilidad termodinámica y generando la precipitación del polímero y la formación de una estructura asimétrica durante el proceso de inmersión [49].

Así también, se obtuvo una disminución del tamaño de poro debido a la extracción de las trazas del solvente por medio del secado en el horno de convección [49].

Las características de las membranas obtenidas se presentan en la tabla 3.1.

Tabla 3. 1. Características de las membranas realizadas.

Polímero	Concentración (p/v)	Método de preparación	Temperatura del baño de coagulación (°C)	Tiempo de coagulación (min)	Espesor (µm)
UDEL P-3500®	15%	Se disolvieron 1.80 g de Udel P-3500® en 12 ml de n-metil-2-Pirrolidona (NMP), con agitación constante a temperatura ambiente, es decir a 25°C por 4 horas, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se depositó 1 litro de agua des ionizada en el baño de coagulación a 20°C, una vez disuelta la solución se dispersa sobre la placa de vidrio y se arrastra la cuchilla (Film Casting Knife) con un espesor determinado de 20 µm, se sumerge en el baño de coagulación por 60 min. Se lava minuciosamente y se seca a 100°C. Se almacena la membrana 5°C en agua des ionizada.	20	60	254
RADEL®	12%	Se disolvieron 1.44 g de Radel® en 12 ml de n-metil-2-Pirrolidona (NMP), con agitación constante a a 25°C por 4 horas, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se depositó 1 litro de agua des ionizada en el baño de coagulación a 20°C, una vez disuelta la solución se dispersa sobre la placa de vidrio y se arrastra la cuchilla (Film Casting Knife) con un espesor determinado de 20 µm, se sumerge en el baño de coagulación por 60 min. Se lava minuciosamente y seca a 100°C. Se almacena la membrana 5°C en agua des ionizada.			179

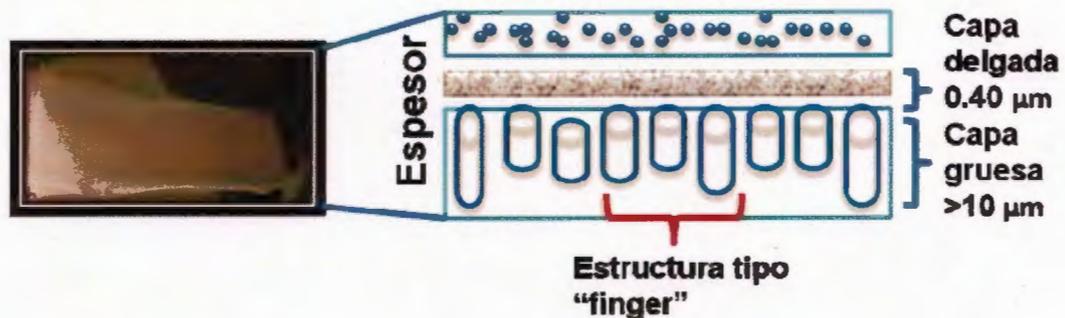


Figura 3. 1. Representación de las membranas obtenidas.

Tabla 3.1. Características de las membranas realizadas.

Temperatura del baño de destilación (°C)	Tiempo de destilación (min)	Temperatura del baño de destilación (°C)	Temperatura de preparación (°C)	Composición (%)	Observaciones
30	30	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 30 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	60	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 60 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	90	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 90 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	120	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 120 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	150	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 150 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	180	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 180 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	210	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 210 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	240	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 240 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	270	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 270 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.
30	300	30	30	70% PVA, 30% PEG	Membrana obtenida con un tiempo de destilación de 300 minutos a una temperatura de 30°C. La membrana obtenida es transparente y flexible.



Figura 3.2. Estructura tipo 'finger' de la membrana obtenida.

3.3. Resultados de las pruebas realizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

En las siguientes figuras se muestran las micrografías de la membrana de polisulfona (Sterlitech®), Udel P-3500® (15%v/p) y Radel® (12%).

En la figura 3.2. a) se observa la cara inferior de la membrana comercial Sterlitech® de polisulfona a $50\mu\text{m}$ con una magnificación de 500x, en donde se encuentra la red fibrosa, que puede ser de poliéster, polipropileno y/o polietileno no tejido. b) un acercamiento del enmarañado a $500\mu\text{m}$ con una magnificación de 50x.



Figura 3. 2. Micrografías de la cara inferior de la membrana comercial Sterlitech®.

En la figura 3.3. c) se observa la superficie externa de la membrana comercial sterlitech®, dicha superficie es completamente uniforme, no hay presencia de imperfecciones a $50\mu\text{m}$ con una magnificación de 500x. d) un acercamiento de la superficie a $1\mu\text{m}$ con una magnificación de 10000x.



Figura 3. 3. Micrografías de la superficie externa de la membrana comercial sterlitech®.

En la figura 3.4. e) se observa la superficie transversal de la membrana comercial sterlitech®, dicha superficie está compuesta por una capa densa que sirve como soporte mecánico y una capa porosa, la forma de los canales son tipo dedos “finger”, este tipo de estructuras son inducidas por la rápida precipitación de una baja concentración de polímero, la baja o nula compatibilidad entre el polímero y el precipitante (polisulfona-agua), así como un tiempo de coagulación de 60 min [64]. f) un acercamiento de la superficie a 100µm con una magnificación de 250x.



Figura 3. 4. Micrografías transversales de la membrana comercial sterilitech®.

En la figura 3.5. g) Se observa la superficie inferior de la membrana Udel P-3500® preparada en un sistema NMP/H₂O/Udel PSF, con una concentración del 15%. Dicha superficie presenta poros menores a 1μm de diámetro formados gracias a la rápida cinética de inmersión [63, 64, 65]. h) un acercamiento de la superficie a 5μm con una magnificación de 3500x.

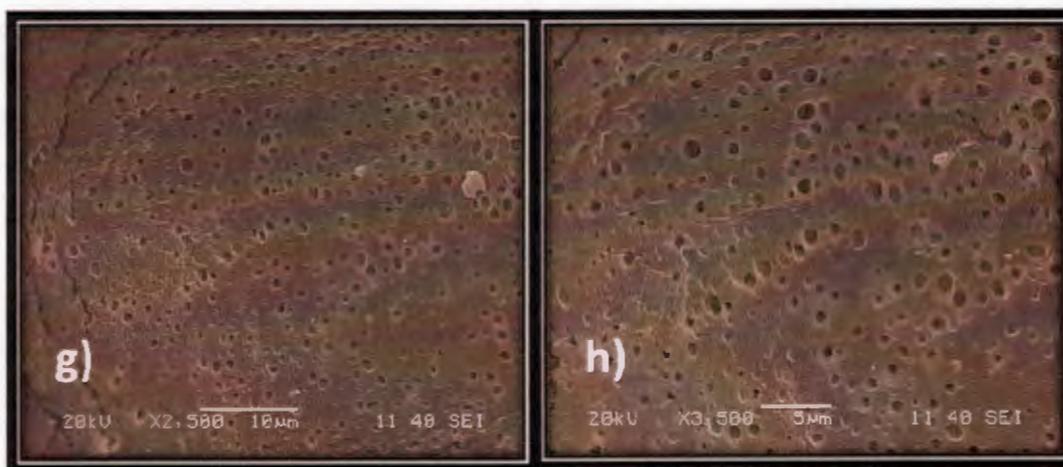


Figura 3. 5. Micrografías de la superficie inferior de la membrana Udel P-3500®.

En la figura 3.6. i) se observa la superficie transversal de la membrana Udel P-3500[®] preparada en un sistema NMP/H₂O/Udel PSF, con una concentración del 15%, la forma de los canales son tipo dedos "finger" [63, 64, 65]. j) un acercamiento de la estructura porosa a 10µm con una magnificación de 1000x, en la cual se puede observar que los canales tipo finger tiene un radio mayor a 10µm.

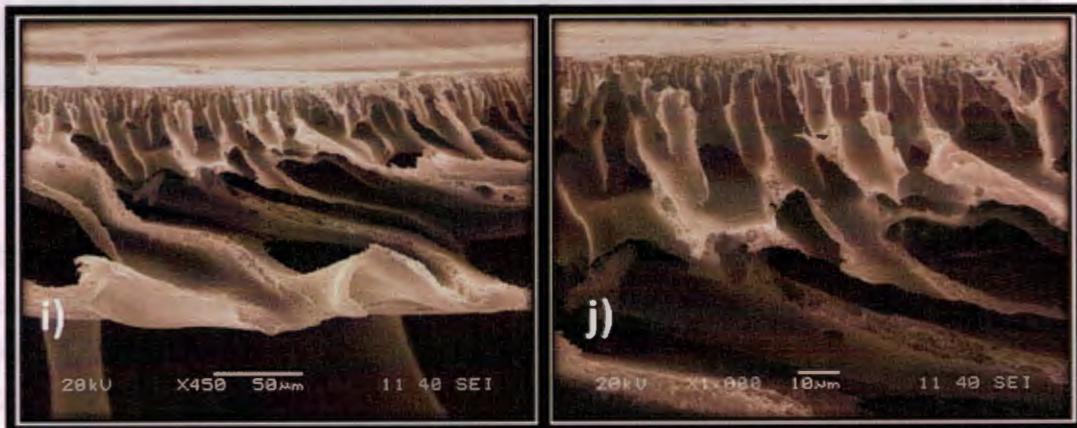


Figura 3. 6. Micrografías transversales de la membrana Udel P-3500[®].

En la figura 3.7. k) se observa la superficie inferior de la membrana Radel[®] preparada en un sistema NMP/H₂O/Radel PSF, con una concentración del 12%. Dicha superficie presenta poros en promedio de 0.89 µm de diámetro, obtenidos a partir de la precipitación del polímero en el intercambio NMP/ H₂O .Z12) un acercamiento de la superficie a 5µm con una magnificación de 3500x.



Figura 3. 7. Micrografías de la superficie inferior de la membrana Radel®.

En la figura 3.8. m) se observa la superficie transversal de la membrana Radel® preparada en un sistema NMP/H₂O/Radel PSF, con una concentración del 12%, la forma de los canales son tipo dedos “finger” [63, 64, 65]. Así también se puede observar la uniformidad de los poros, esto se debe a la presencia del grupo bifenilo que tiene como efecto una estructura más rígida comparada con otras polisulfonas y no permite tanta dispersión de tamaños de poro [66]. n) un acercamiento de la estructura porosa a 10µm con una magnificación de 1100x.

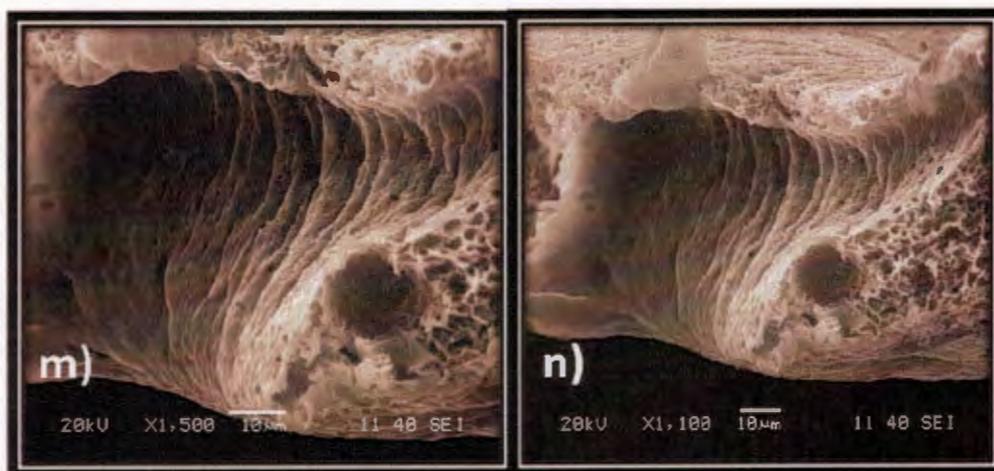
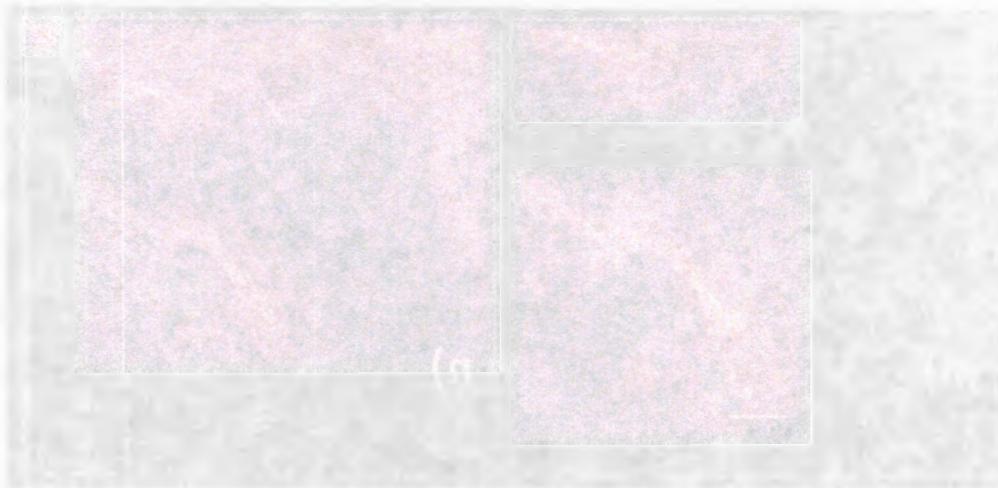


Figura 3. 8. Micrografías transversales de la membrana Radel®.

Los tamaños de poro obtenidos por este medio de este método se presenta a continuación en la Tabla 3.2, debido a la presencia del material no tejido no es posible realizar el análisis de los tamaños de poro superficiales en la membrana Sterlitech®.

Tabla 3. 2. Tamaños de poro obtenidos por SEM.

Membrana	Diámetro de poro superficial (µm)	Espesor de la capa selectiva (µm)	Espesor del soporte poroso (µm)
Radel® (12%)	0.89 + 0.37	7	144
Udel P-3500®	0.90 + 0.30	15	133



3.4. Resultados de Termoporometría por calorimetría.

La termoporometría es un método calorimétrico para la determinación del tamaño de poro basado en la disminución de la temperatura del punto triple de un líquido confinado en un poro [58]. Un punto triple puede definirse como el punto donde se encuentran los límites de las tres fases en equilibrio termodinámico, a una presión y temperatura determinada. Para el agua este punto se encuentra a 0.0060 atm y 0.01°C [67].

Debido al cambio en las transiciones de fase (cristalización o fusión) de un líquido confinado en un poro al disminuir las temperaturas de equilibrio, es posible determinar la distribución de tamaños de poro [58, 68]. En este trabajo la forma del núcleo (poro) fue asumida como esférica y las mediciones del proceso de cristalización fueron excluidas, debido a que son más susceptibles a efectos cinéticos, por lo tanto, la repetitividad de las mediciones del punto de cristalización no son obtenidas como resultado del fenómeno del súper enfriamiento del agua [36, 55]. El fenómeno del súper enfriamiento se refiere a un estado meta estable de un líquido debajo de su temperatura de cristalización, a causa de la carencia del proceso de nucleación para la formación de cristales [54].

En la figura 3.9, se presenta el termograma de fusión obtenido para la muestra de Udel P-3500[®], en el cual se observan dos picos de fusión, uno correspondiente al agua superficial y a poros menores a 0.011µm en -4.93°C y otro pico en -3.12°C correspondiente al agua contenida dentro de los poros de la membrana, Hay *et al* [69] e Iza *et al* [58] reportaron similares temperaturas de transición de fase.

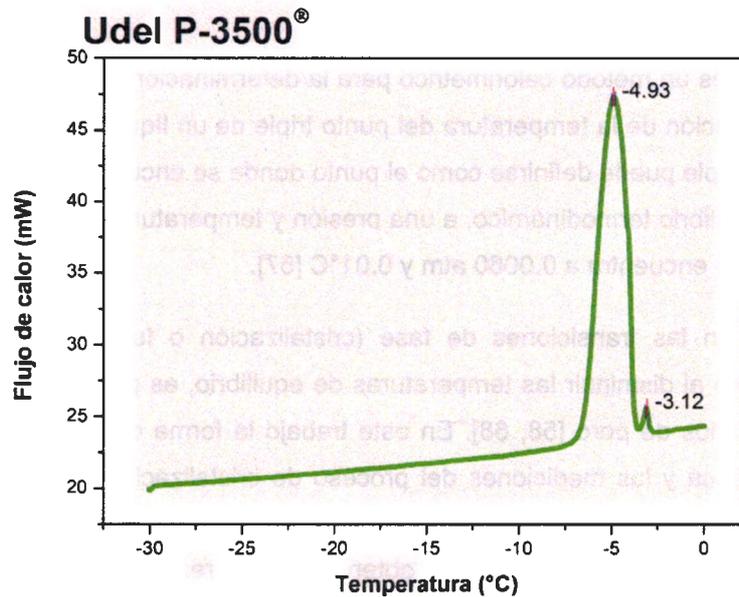


Figura 3. 9. Termograma de fusión obtenido para la muestra de Udel P-3500®.

En la figura 3.10, se presenta el termograma de fusión para la muestra de Radel®, en el que se puede observar los dos picos máximos característicos del agua, uno en -3.07°C correspondiente al agua superficial y a los poros menores a $0.011\mu\text{m}$ [69] contenidos en la membrana y el pico en -2.18°C correspondiente a la fusión del agua contenida en los poros, cabe destacar que para poros mayores de 30 nm el cambio en la temperatura de transición es tan pequeño que el efecto no puede ser separado del pico del agua superficial [70].

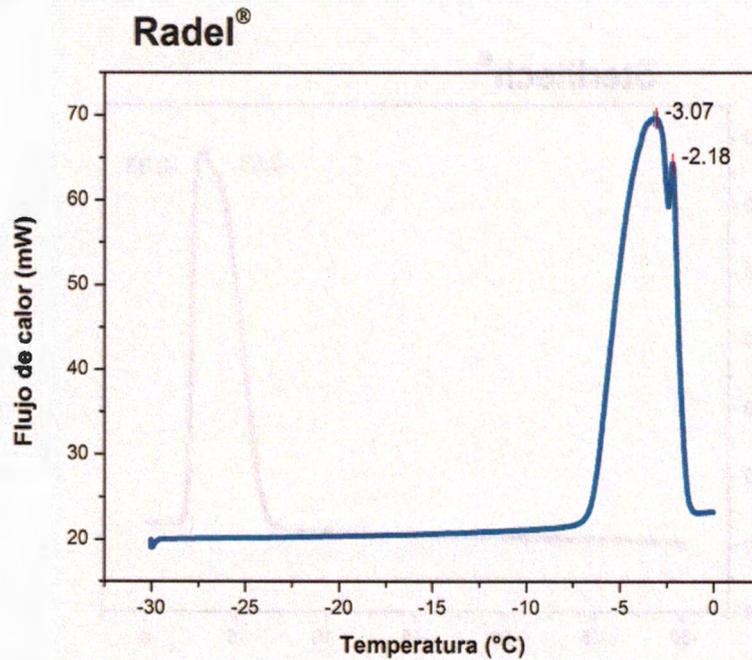


Figura 3. 10. Termograma de fusión para la muestra de Radel®.

En la figura 3.11, se presenta el termograma de fusión para la muestra de Sterlitech®, en el que se puede observar los dos picos máximos característicos del agua, uno en -3.03°C correspondiente al agua superficial y a los poros menores a 11nm [69] contenidos en la membrana y el pico en -2.93°C correspondiente a la fusión del agua contenida en los poros [70].

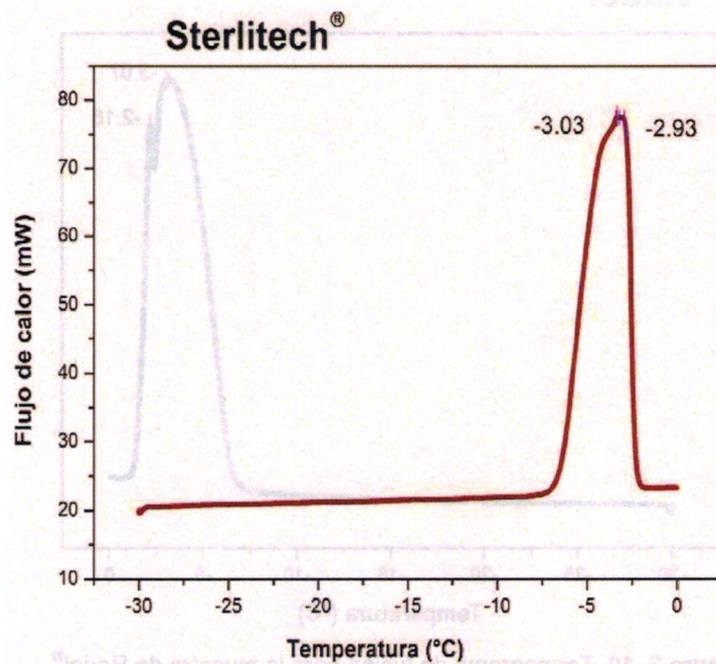


Figura 3. 11. Termograma de fusión obtenido para la muestra de Sterlitech®.

En la figura 3.12, se presenta la distribución del radio de poro de la muestra Udel P-3500®, con respecto a la temperatura. Se observa un cambio de pendiente en un radio de poro de 0.02 μm conforme aumenta la temperatura, esto indica la presencia de poros con un radio mayor, en la distribución, dicho resultado corrobora los picos máximos del termograma de fusión (Figura 3.1), de donde se obtuvieron los radios de poro máximos promedio presentados en la tabla 3.3.

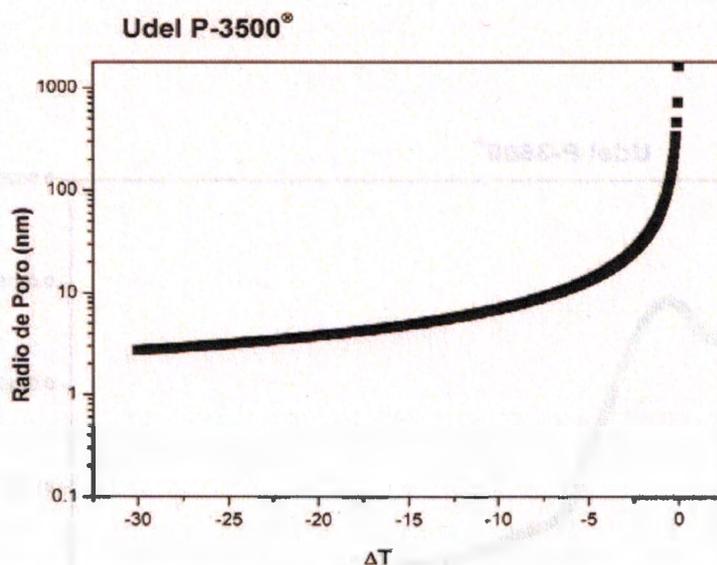


Figura 3. 12. Distribución del radio de poro de la muestra Udel P-3500® con respecto a la temperatura en grados Celsius (°C).

En la figura 3.13, se presenta la distribución del volumen de poro para la muestra Udel P-3500®, los valores iniciales fueron elegidos a partir del termograma correspondiente. Los poros con un radio de 0.019 μm son los que tienen mayor contribución al volumen de poro total, seguidos por los poros con un radio de 0.027 μm . Estos resultados comparados con los resultados de SEM, es decir con los diámetros de poros superficiales, nos indican que los poros de 0.90 μm se reducen a 0.04-0.08 μm de diámetro en la parte selectiva para después abrirse en el soporte poroso. Dichos poros son más grandes que la molécula de soluto a separar (glicerol) de 0.63 nm [71] pero al formar agrupaciones (clústers) con los monoglicéridos, diglicéridos y agua aumentan su tamaño [6] y permiten la separación vía membranas.

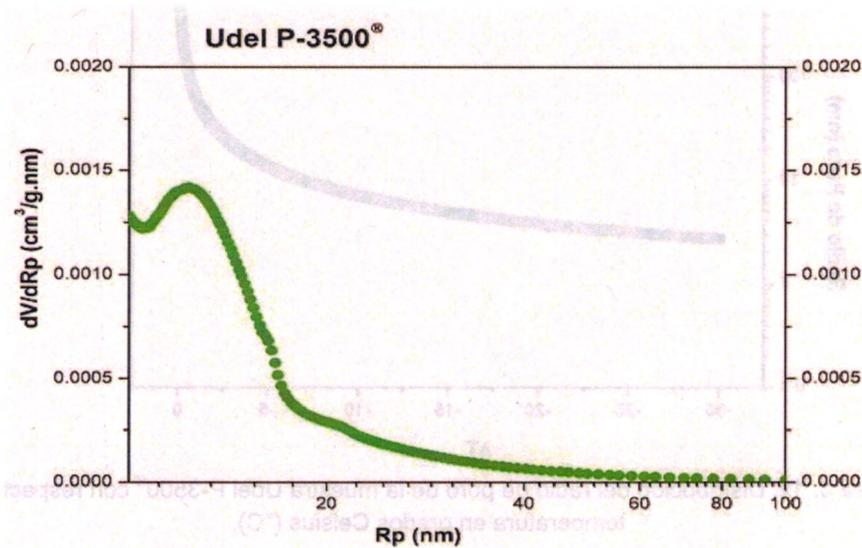


Figura 3. 13. Distribución del volumen de poro para la muestra Udel P-3500®.

En la figura 3.14, se presenta la distribución del radio de poro de la muestra Radel®, con respecto a la temperatura. Se observa un cambio de pendiente en un radio de poro de 0.021 nm conforme aumenta la temperatura, lo que nos indica la presencia de poros con un radio mayor a 30 nm, dicho resultado corrobora los picos máximo del termograma de fusión (Figura 3.2), de donde se obtuvieron los radios de poro máximos promedio presentados en la tabla 3.3.

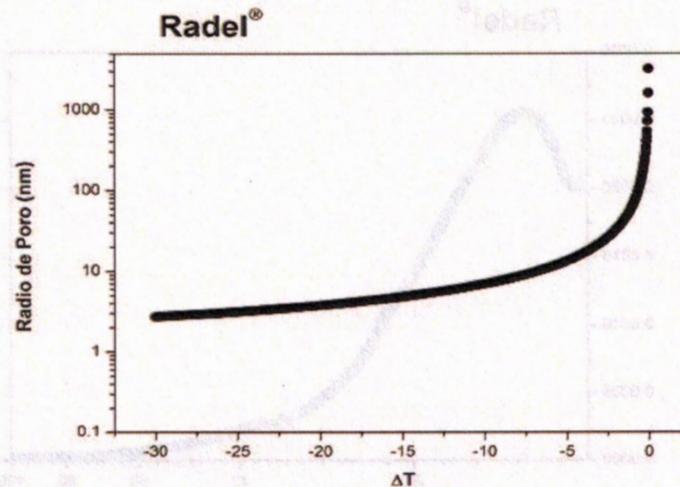


Figura 3. 14. Distribución del radio de poro de la muestra Radel® con respecto a la temperatura en grados Celsius (°C).

En la figura 3.15, se presenta la distribución del volumen de poro para la muestra Radel®, los valores iniciales fueron elegidos a partir del termograma correspondiente. Los poros con un radio de $0.020 \mu\text{m}$ son los que tienen mayor contribución en el volumen de poro total, seguidos por los poros con una radio mayor de $0.033 \mu\text{m}$. Estos resultados comparados con los resultados de SEM, es decir con los poros superficiales, nos indican que los poros de $0.89 \mu\text{m}$ se reducen a $0.04\text{-}0.12 \mu\text{m}$ de diámetro en la parte selectiva para después abrirse en el soporte poroso.

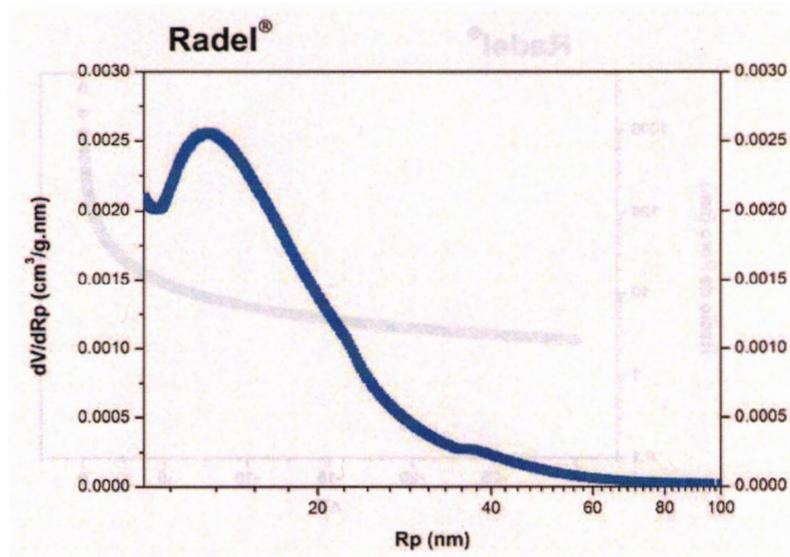


Figura 3. 15. Distribución del volumen de poro para la muestra Radel®.

En la figura 3.16, se presenta se la distribución del radio de poro de la muestra Sterlitech®, con respecto a la temperatura. Se observa un cambio de pendiente en un radio de poro de 0.020 μm conforme aumenta la temperatura, lo que nos indica la presencia de poros con un radio mayor a 0.030 μm , en la distribución, dicho resultado corrobora los picos máximos del termograma de fusión (Figura 3.3), de donde se obtuvieron los radios de poro máximos promedio presentados en la tabla 3.3.

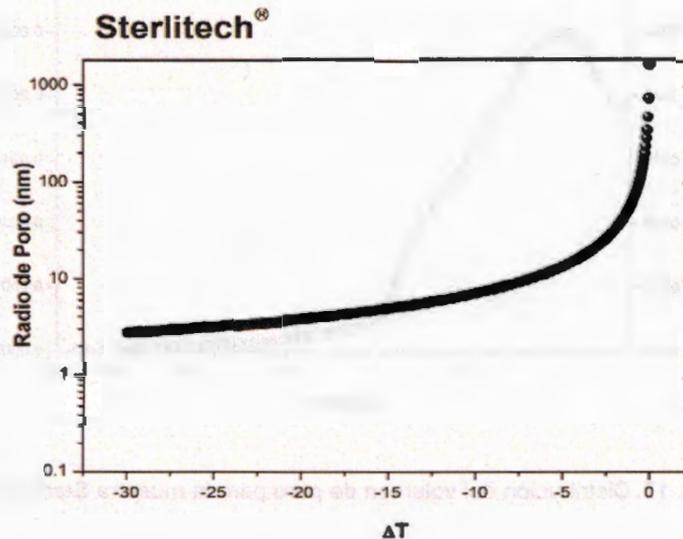


Figura 3. 16. Distribución del radio de poro de la muestra Sterlitech® con respecto a la temperatura en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

En la figura 3.17, se presenta la distribución del volumen de poro para la muestra Sterlitech®, los valores iniciales fueron elegidos desde el termograma. Los poros con un radio de $0.020\ \mu\text{m}$ son los que tienen mayor contribución en el volumen de poro total, seguidos por los poros con una radio mayor de $0.022\ \mu\text{m}$. No se pudo realizar la comparación con los resultados obtenidos por el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) debido a que esta membrana es una membrana compuesta por un entramado no tejido que no permite la observación de los poros superficiales.

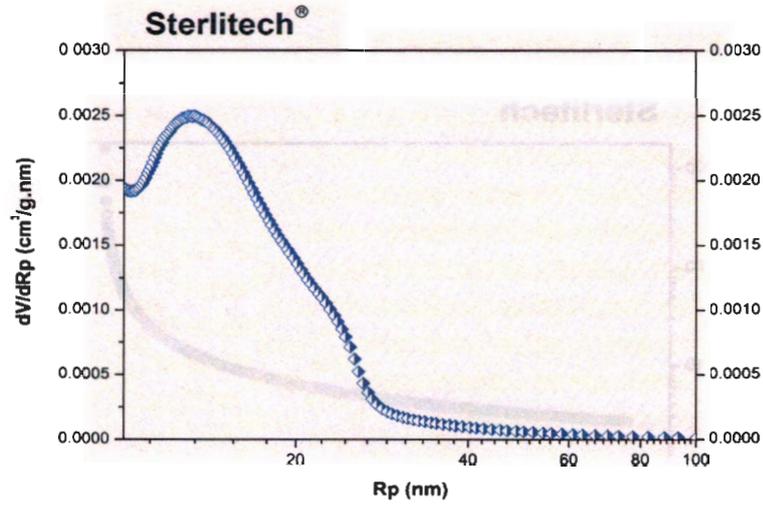


Figura 3. 17. Distribución del volumen de poro para la muestra Sterlitech®.

Tabla 3. 3. Radios de poros promedio encontrados por termoporometría.

Membrana	Temperatura final(T_f)	Temperatura inicial(T_0)	ΔT	Radio de poro (μm)
Udel P-3500®	-3.485	0.01	-3.49	0.019
	-2.37	0.01	-2.38	0.027
Radel®	-3.185	0.01	-3.19	0.020
	-1.95	0.01	-1.96	0.033
Sterlitech®	-3.3	0.01	-3.31	0.020
	-2.93	0.01	-2.94	0.022

3.5. Resultados de las pruebas de punto burbuja.

En la tabla 3.4 se presentan los tamaños de poro obtenidos para las membranas de Radel[®], Udel P-3500[®] y Sterlitech[®].

Tabla 3. 4. Radios de poro obtenidos por medio del Método de punto burbuja.

Membrana	Concentración (%)	Presión (bar)			Radio de poro (μm)
		Inicial	Final	ΔP	
Udel P-3500 [®]	15	0.005	0.139	0.135	10.733
Radel [®]	12	0.005	0.185	0.180	8.054
Sterlitech [®]	-----	0.007	0.251	0.244	5.924

La membrana Radel[®] presentó un radio de poro menor comparado con Udel P-3500[®], este comportamiento se le atribuye a la misma estructura de la membrana, debido a la presencia del grupo bifenil que le proporciona mayor rigidez a la cadena principal, por lo que la formación de poros es restringida, generando mayor definición, esto se corrobora con los resultados obtenidos por SEM [48].

Así también, se observa la presencia de poros activos mayores a 5 μm tanto para las dos membranas realizadas en el laboratorio de membranas como para la membrana comercial, esto se debe a la lenta difusión del intercambio solvente/ no solvente durante el proceso de preparación de la membrana.

3

3.6. Resultados de la separación de la glicerina- FAME por medio del sistema de membrana.

Los resultados obtenidos del sistema de membrana con las diferentes suspensiones de biodiesel se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3. 5. Permeabilidades obtenidas para las diferentes mezclas.

Mezcla	Membrana	F (ml/cm ² s)	P_b (L μ m/m ² h bar)
Biodiesel jatropha B100	Udel P-3500 [®]	0.0003	1449.87
	Radel [®]	0.0010	4815.77
	Sterlitech [®]	0.0003	2418.79
Biodiesel 1-2- 3 [®] s/purificar	Udel P-3500 [®]	0.0008	822.56
	Radel [®]	0.0029	2824.67
	Sterlitech [®]	0.0012	2469.21
Biodiesel jatropha + 3% glicerol	Udel P-3500 [®]	0.0052	1044.40
	Radel [®]	0.0082	1361.80
	Sterlitech [®]	0.0031	1064.98

La permeabilidad fue definida por Henry Darcy como la resistencia de los fluidos a atravesar una matriz sólida [72], por lo tanto esta propiedad de las membranas, está directamente influenciada por varios parámetros entre ellos el tamaño de poro y su distribución [73]. En la tabla 3.5 se puede observar este fenómeno ya que las permeabilidades, P_b ; para la membrana Sterlitech[®] y para la membrana de Radel[®] están arriba de 2000 L μ m/m² h bar, en los sistemas de biodiesel de jatropha (B100) y biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación lo que nos indica que existe una mayor presencia de poros activos en ellas [74], es decir una distribución más amplia comparando con la membrana de Udel P-3500[®]. Dicho resultado fue corroborado con las distribuciones correspondientes, ya que la fusión del agua superficial está directamente relacionada con

la propiedad de permeabilidad de la membrana [75], y por lo tanto con la distribución de los tamaños de poro.

Para el sistema de biodiesel de jatropha con 3%v/v del glicerol se observa una disminución de la permeabilidad. Esto puede deberse a la saturación de la superficie de la membrana formada por la aglomeración de la moléculas de glicerol que obstruyen parcial o totalmente los poros de la membrana, formando una capa límite, y como consecuencia ocurre una disminución de la permeabilidad, por lo tanto, el aumento de la presión a 22 bares obliga al glicerol a atravesar la membrana bloqueando los poros más pequeños y reduciendo el área de filtración [7].

En el caso de la membrana Udel P-3500[®] para los tres sistemas presentó las permeabilidades más bajas, dicho resultado indica una distribución de poros más estrecha (menor contribución de poros activos) y esto lo podemos corroborar con la distribución del volumen de poro en la que observamos un área menor para los poros con radio mayor a 0.027 μm de radio, comparado con Sterlitech[®] y Radel[®]. A su vez, nos indica que el flujo de alimentación del sistema fue lo suficientemente rápido para no permitir que los glicéridos se depositaran en la superficie selectiva de la membrana y bloquearan el acceso del biodiesel [76]. Ya que la membrana actúa como barrera para limitar la presencia de glicéridos en el biodiesel final [77,78].

3.7. Resultados de porcentaje de separación biodiesel- glicerol.

Se realizaron las pruebas cromatográficas para determinar la concentración del glicerol contenido en las muestras de biodiesel de jatropha (B100), biodiesel de aceite comestible 1-2-3[®] sin purificación, y biodiesel de jatropha con 3%v/v de glicerina. Para ello se realizaron las curvas de calibración utilizando los estándares (Butanotriol y Tricaprina) sugeridos por la norma ASTM D-6584, así como los 4 compuestos de referencia: glicerina, monoleína (para la identificación de los monoglicéridos), Dioleína (para identificación de los Diglicéridos) y Trioleína (para la identificación de los triglicéridos). La curva de calibración fue realizada por triplicado en las 5 diferentes concentraciones. Para la curva de calibración de la glicerina se obtuvo una regresión lineal de $R^2= 0.9544$, para la dioleína la $R^2= 0.9472$, para la monoleína la $R^2= 0.9726$ y para la trioleína la $R^2= 0.9337$, estos valores nos indican el nivel de confianza con el que podemos estimar la concentración e identificación para cada compuesto.

Debido a que los glicéridos y la glicerina son compuestos polares de baja volatilidad es necesario silanizar. La reacción de silanización desplaza los átomos de hidrógeno de los grupos hidróxidos y carboxilos para formar grupos éter y éster de trimetilsililo, que suelen ser más volátiles que los compuestos no silanizados [78]. La reacción de silanización se presenta en la figura 3.18.

Los agentes silanizantes más empleados son N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) y N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), ya que con ellos los átomos de hidrógeno de las aminas primarias y secundarias también pueden ser intercambiados [78, 79]. El uso de los dos estándares internos 1,2,4-Butanotriol y Tricaprina validan la exactitud de análisis cuantitativo de la glicerina y de los mono-di y triglicéridos en un tiempo de prueba de 30 min [80].

En la figura 3.19 se puede observar el cromatograma de los estándares utilizados, el orden de los picos esta dado en función a la volatilidad de las sustancias de referencia después de la reacción de silanización con MSTFA.

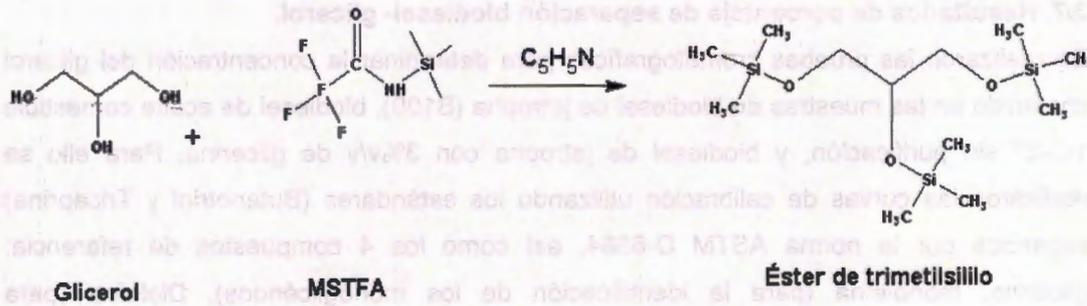


Figura 3. 18. Reacción de silanización.

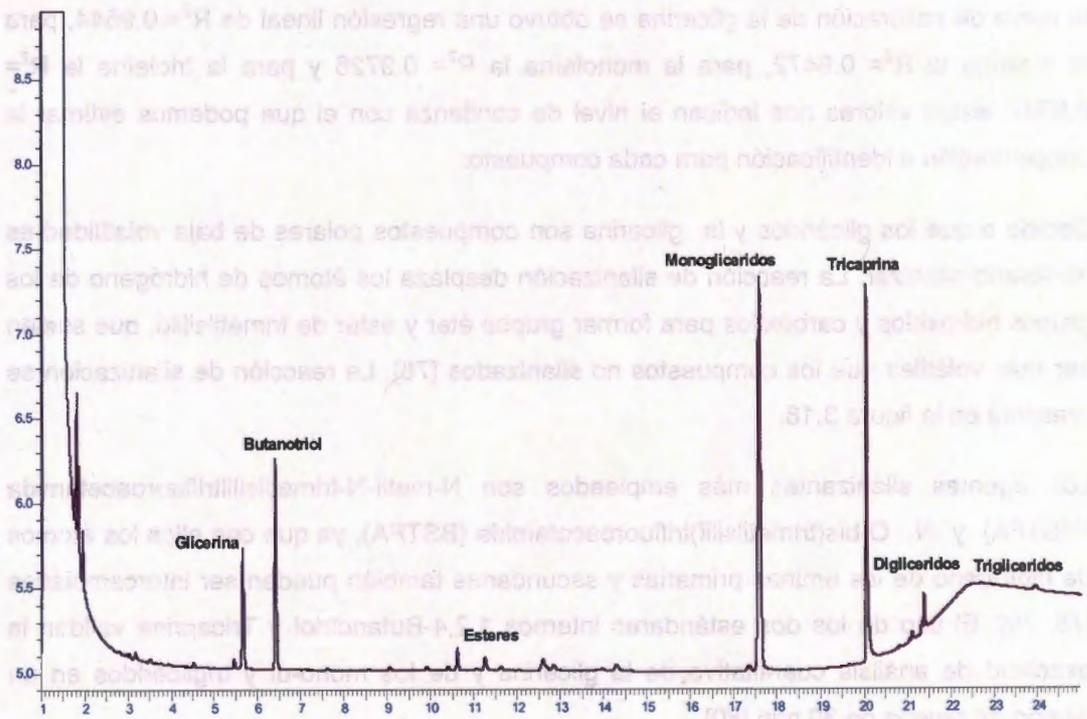


Figura 3. 19. Cromatograma de la ASTM D6584.

A continuación se presentan los cromatogramas obtenidos para la muestra permeada con Udel P-3500® en la mezcla de biodiesel de aceite comestible 1-2-3® sin purificación.

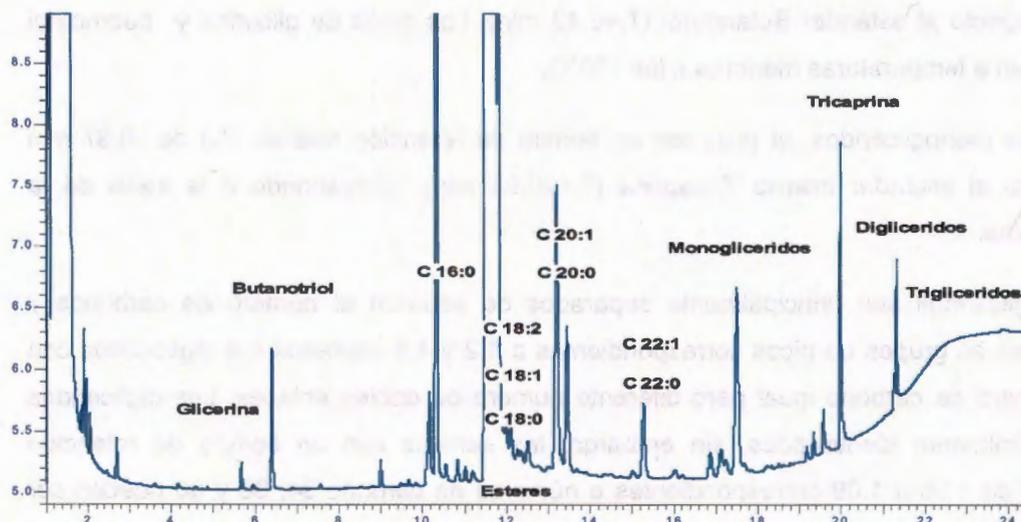


Figura 3. 20. Cromatograma de Udel P-3500® parte permeada.

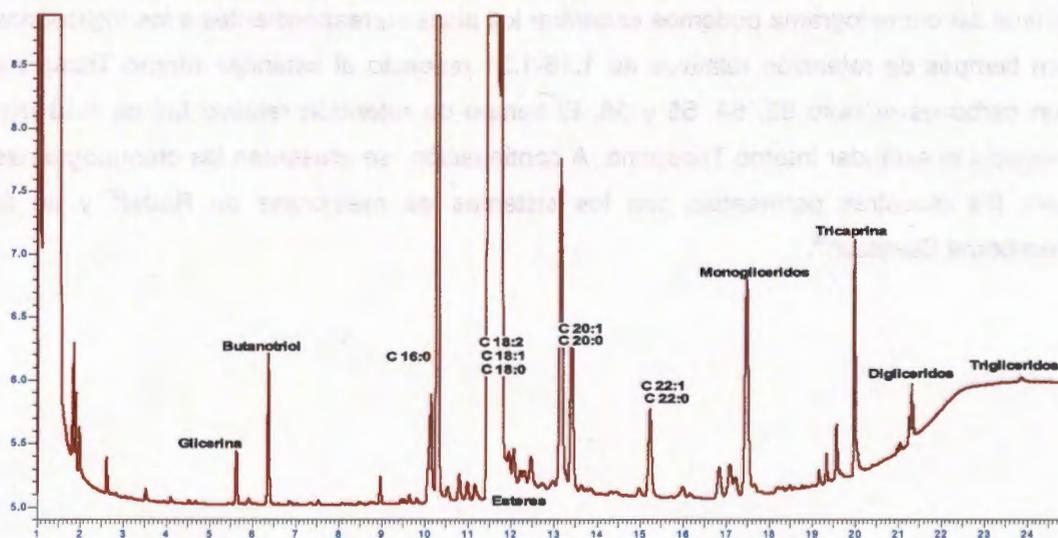


Figura 3. 21. Cromatograma de Udel P-3500® parte retenida.

La identificación de los picos de las muestras analizadas se obtuvo a partir de la comparación con el cromatograma de referencia. El primer pico observado en ambos cromatogramas hace referencia a la glicerina con un tiempo de retención relativo de 0.88

min respecto al estándar Butanotriol ($T_r=6.42$ min). Los picos de glicerina y butanotriol aparecen a temperaturas menores a los 100°C .

Para los monoglicéridos, el pico con un tiempo de retención relativo (T_r) de 0.87 min respecto al estándar interno Tricaprina ($T_r=20.04$ min), corresponde a la señal de la monoleína.

Los diglicéridos son principalmente separados de acuerdo al número de carbonos y aparecen en grupos de picos correspondientes a 1,2 y 1,3 isómeros o a diglicéridos con un número de carbono igual pero diferente número de dobles enlaces. Los diglicéridos son difícilmente identificados, sin embargo, las señales con un tiempo de retención relativo de 1.05 a 1.09 correspondientes a números de carbono 34, 36 y 38 pueden ser identificados como diglicéridos en los cromatogramas de referencia. En esta prueba el tiempo de retención relativo fue de 1.06 respecto al estándar interno Tricaprina.

Al final del cromatograma podemos encontrar los picos correspondientes a los triglicéridos con tiempos de retención relativos de 1.16-1.31 respecto al estándar interno Tricaprina con carbonos número 52, 54, 56 y 58. El tiempo de retención relativo fue de 1.18 min respecto al estándar interno Tricaprina. A continuación se presentan los cromatogramas para las muestras permeadas con los sistemas de membrana de Radel[®] y de la membrana Sterlitech[®].

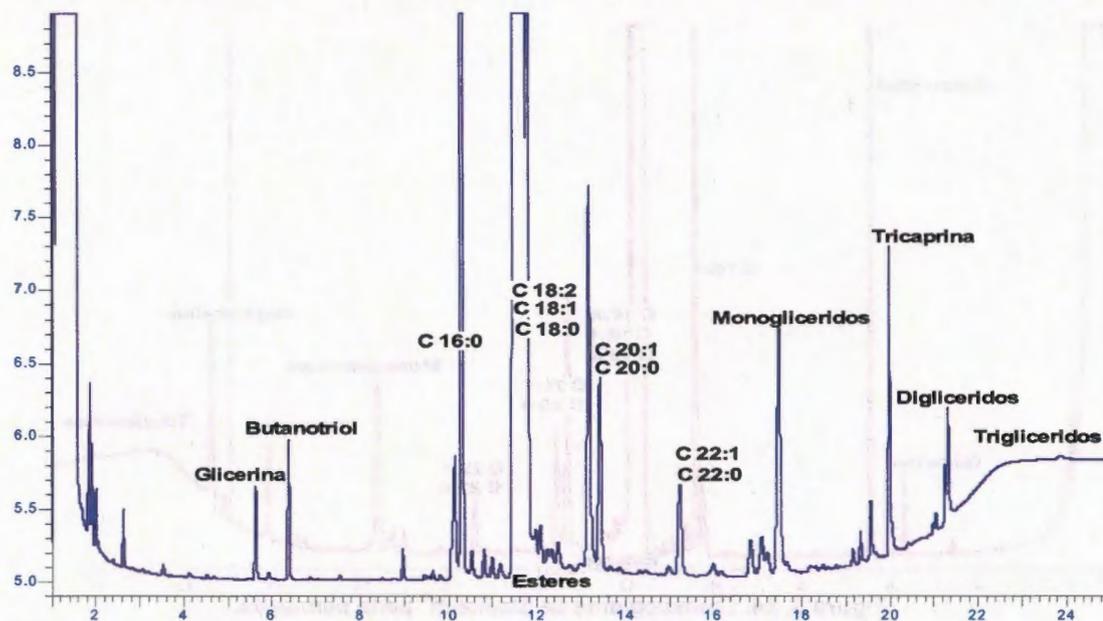


Figura 3. 22. Cromatograma de Radel® parte permeada.

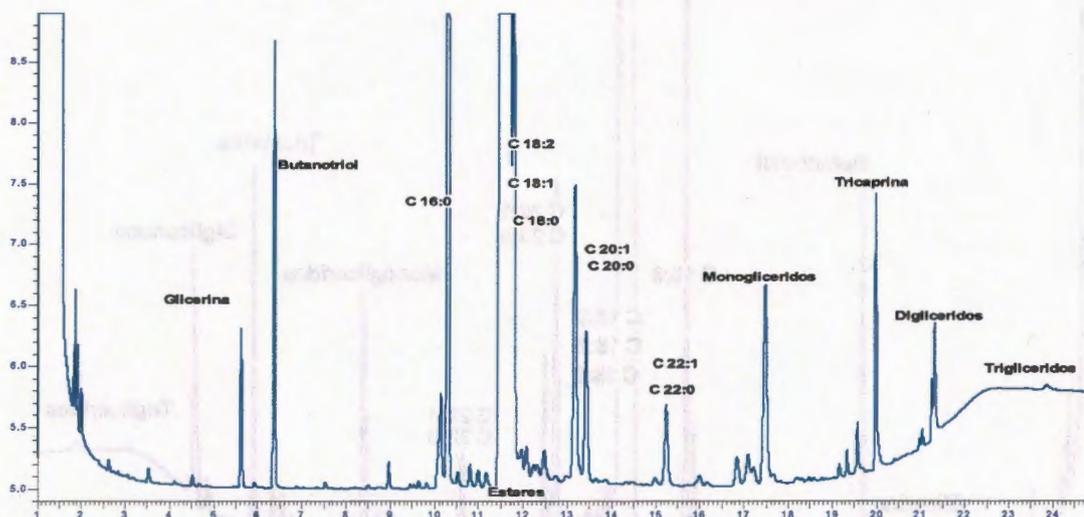


Figura 3. 23. Cromatograma de Radel® parte retenida

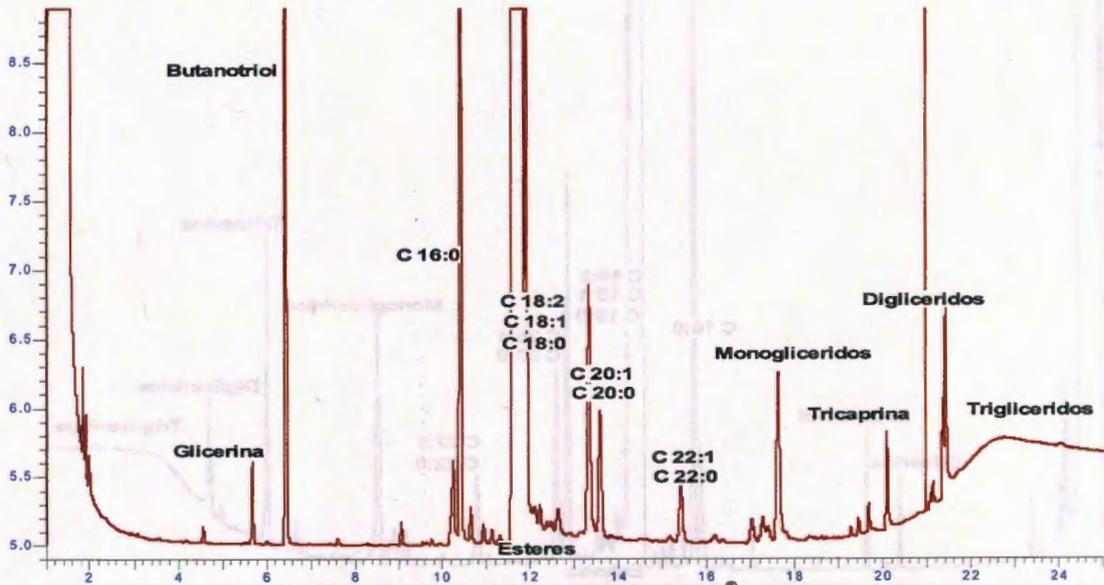


Figura 3. 24. Cromatograma de Sterlitech® parte permeada.

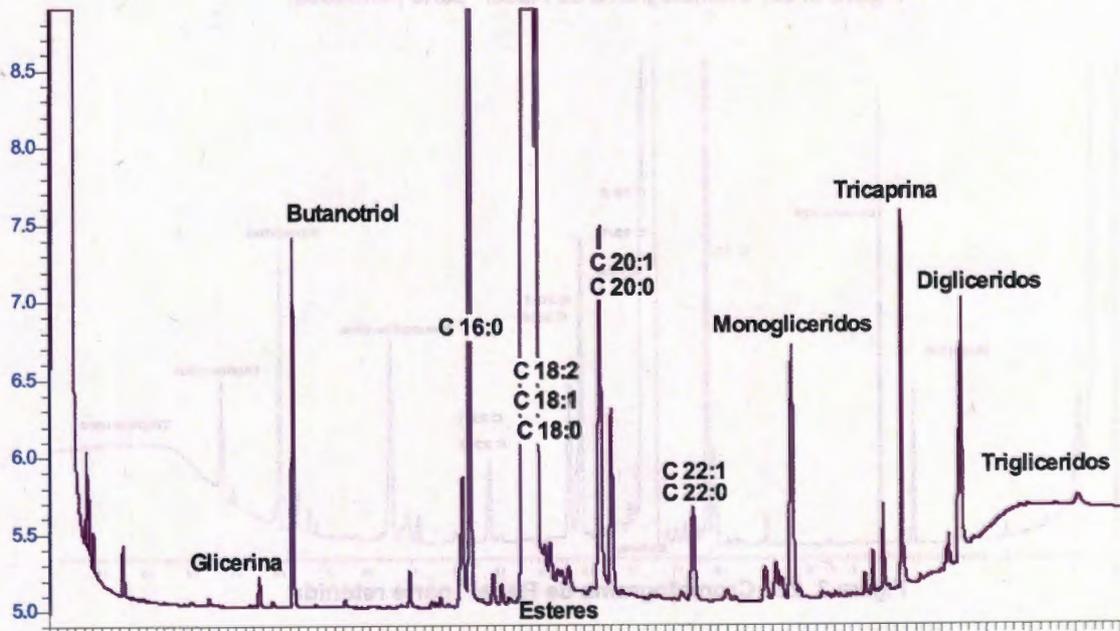


Figura 3. 25. Cromatograma de Sterlitech® parte retenida.

En la Tabla 3.6 se presentan los porcentajes de separación obtenidos para todas las mezclas realizadas, en ella se puede observar que la membrana que obtuvo mejores resultados para la separación de todas las mezclas fue la membrana de Sterlitech® de ultrafiltración que es nuestra referencia. De las membranas realizadas en el laboratorio de membranas, la que presentó mejor porcentaje de separación fue la membrana de Radel®. Los resultados mostraron que en la separación de la mezcla de Biodiesel de jatropha (B100), la membrana de Radel® presentó el mismo porcentaje (30%) de separación que la membrana Sterlitech®, a pesar de que la membrana de Radel® es de microfiltración (0.89µm) por lo tanto contiene poros más grandes y una mayor dispersión de poro, esto comparado con la membrana comercial. Esto se puede deber a la presencia del grupo bifenilo que no sólo le proporciona mayor rigidez y por lo tanto una mayor homogeneidad en sus poros sino que le proporciona mayor hidrofobicidad por lo que tiende a expulsar los compuestos altamente hidrófilos, como el glicerol [66]. Cabe destacar que la separación para la membrana de Radel® en todos los casos fue en sentido inverso, ya que los resultados demostraron que el permeado presentó mayor porcentaje de glicerol y glicéridos que el retenido en la celda de membrana, esto se puede deber a que el flujo de la alimentación de la celda era muy pobre por lo que se formó una capa de glicéridos en la superficie de la membrana que obstruyeron los poros y con la aplicación de presión hubo una reducción en la tensión superficial de la membrana permitiendo el paso de los glicéridos aglomerados y con ello incrementando el contenido de glicerol en la parte permeada y disminuyéndolo en la parte retenida [7].

Así mismo, podemos observar que no hay diferencia de separación significativa para triglicéridos, esto se debe a que la glicerina, los monoglicéridos y los diglicéridos tienen presencia del grupo funcional hidroxilo (OH) por lo tanto existe interacción física entre ellos (puentes de hidrógeno) lo que no sucede con la molécula de triglicérido, por lo tanto existe a la misma razón de concentración tanto en la parte permeada como en la parte retenida. Así, la mayor separación ocurre en los compuestos que tienden a ser más hidrófilos, es decir, que tengan más presencia de grupos funcionales OH, por lo que se observa que el mayor porcentaje de separación lo presentan la glicerina y los monoglicéridos al tener 3 y 2 grupos OH respectivamente [76].

Tabla 3. 6. Porcentajes de separación del sistema de membrana.

Mezcla	Membrana	Parte	Total de glicerina % p/p	Total de mono glicéridos % p/p	Total de di glicéridos % p/p	Total de tri glicéridos % p/p	Total de glicéridos %p/p	Separación % = $\left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right)$ * 100
Biodiesel jatropa B100	sterlitech ^o	permeado	0.002	0.258	0.065	0.009	0.079	30.581
		retenido	0.012	0.357	0.058	0.009	0.114	
	Udel P-3500 ^o	permeado	0.006	0.378	0.060	0.009	0.114	8.330
		retenido	0.017	0.379	0.059	0.009	0.125	
	Radel ^o	permeado	0.009	0.322	0.058	0.009	0.102	30.088
		retenido	0.003	0.230	0.056	0.009	0.071	
Biodiesel 1,2,3 s/lavar	sterlitech ^o	permeado	0.001	1.382	0.131	0.009	0.379	58.343
		retenido	0.001	3.404	0.178	0.009	0.911	
	Udel P-3500 ^o	permeado	0.002	1.596	0.076	0.009	0.428	14.499
		retenido	0.007	1.870	0.086	0.009	0.500	
	Radel ^o	permeado	0.004	1.435	0.110	0.009	0.393	22.302
		retenido	0.007	1.870	0.086	0.009	0.506	
Biodiesel jatropa + 3% glicerol	sterlitech ^o	permeado	0.137	0.344	0.072	0.009	0.237	55.137
		retenido	0.004	0.353	0.065	0.009	0.106	
	Udel P-3500 ^o	permeado	0.018	0.325	0.088	0.009	0.117	5.390
		retenido	0.000	0.422	0.084	0.009	0.123	
	Radel ^o	permeado	0.083	0.255	0.098	0.009	0.164	4.289
		retenido	0.005	0.527	0.098	0.009	0.157	

1

2

3

4

5

6

7

Capítulo IV. Conclusiones.

4.1. Conclusión general.

Se obtuvieron membranas de microfiltración a partir de polisulfona Udel P-3500[®] y polifenilsulfona Radel[®] por medio del método de inversión de fase, y se logró caracterizar las membranas por medio de SEM, termoporometría y punto burbuja.

Los resultados obtenidos por SEM indican que en ambos casos se obtuvieron membranas con presencia de poro tipo "finger" y diámetros de poros superficiales de $0.90 + 0.30$ y $0.89 + 0.37\mu\text{m}$, para Udel P-3500[®] y Radel[®] respectivamente, lo que nos indica valores muy similares de poros superficiales en ambos.

Los resultados de termoporometría sugieren que los poros de la capa selectiva se reducen dentro de la estructura en $0.04-0.08\mu\text{m}$ y $0.04-0.12\mu\text{m}$ para Udel P-3500[®] y Radel[®] respectivamente mostrando una mayor distribución de poros en Radel.

Los resultados de punto burbuja de las membranas obtenidas, demostraron que se obtuvieron poros máximos de 10, 8 y $6\mu\text{m}$ para Udel P-3500[®], Radel[®] y Sterlitech[®] respectivamente.

Los resultados de las permeabilidades de las membranas planas de polisulfona de microfiltración: Udel P-3500[®] y Radel[®], indicaron que las moléculas de glicerol forman aglomerados que obstruyen los poros superficiales de la membrana, por lo tanto disminuyen el área de filtración lo que da como resultado una disminución en el porcentaje de separación. Así mismo, mostraron una diferencia del porcentaje de separación de acuerdo a la estructura de la membrana que tienen efecto directo sobre la separación dependiendo de la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica de la membrana, mostrando Radel[®] los mejores resultados, debido a la presencia del grupo bifenil, que es mas hidrofóbico, en su estructura.

Los resultados obtenidos por GC demostraron que la membrana de polifenilsulfona Radel[®] fue capaz de separar la glicerina con un porcentaje de separación arriba del 30%

en sistemas de un solo lote y para una mezcla de refinación, sin presentar saturación aparente, a pesar de una nula recirculación del sistema de alimentación.

4.2. Recomendaciones.

Se sugiere seguir investigando nuevas formas de eliminar la producción de agua residual durante el proceso de purificación del biodiesel por medio de membranas de micro o ultrafiltración.

Para ello se plantea reducir el tamaño de los poros contenidos en la membrana por medio del uso de aditivos durante el proceso de inmersión y de un soporte no tejido de poliéster, polipropileno y/o polietileno.

Elaborar un sistema para la dispersión del polímero de manera automatizada con la cuchilla para formación de película (film casting knife), con el fin de lograr mayor uniformidad de la morfología de la membrana y por lo tanto de los poros.

Además de incluir un sistema de recirculación del tanque de alimentación por medio de bombeo durante el proceso de separación, esto con el fin de evitar la aglomeración de las moléculas de glicerol en la capa superficial de la membrana.

Referencias.

1. I.M. Atadashi; M.K. Aroua; A. Abdul Aziz, High quality biodiesel and its diesel engine application: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1999–2008, 2010.
2. J. Calle; J. Coello ; P. Castro, Options for biodiesel production in Peru, *Mosaico Científico*, 2, 70-77, 2005.
3. J. Van Gerpen; E. G. Hammond; L. A. Johnson; S. J. Yu, L. Marley, Determining the influence of contaminants on biodiesel properties, Final Report Prepared For: The Iowa Soybean Promotion Board, Iowa State University, July 31, 1996, 1-31.
4. D. B. Khairnar; V. G. Pangarkar, Dehydration of glycerin/water mixtures by pervaporation using homo and copolymer membranes, *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, 81, 505-510 , 2004.
5. J. Saleh; A.Tremblay; M.Dubé, Glycerol removal from biodiesel using membrane separation technology, *Fuel*, 89, 2260–2266, 2010.
6. I. M . Atadashi.; M. K. Aroua; A. R. Abdul Aziz; N. M.N. Sulaiman, Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 5051–5062, 2011.
7. M. C. Sérgio; N. Curvelo; S. Davantel, Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes, *Journal Of Membrane Science* , 352, 271–276, 2010.
8. J. E. Sánchez C., The Global Energy Crisis, Mexico's position in the World, XIV Reunión de Economía Mundial, Jaén, 2012, 1-20.
9. F. Randelli, An integrated analysis of production costs and net energy balance of biofuels, *Regional Environmental Change*, 9 (3), 221-229, 2009.
10. H. He; X. Guo; S. Zhu, Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production, *Journal Of The American Oil Chemists' Society* , 83(5), 457-460, 2006.

11. A. Demirbas, Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion And Management* , 50, 14–34, 2009.
12. E. Lotero, *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 5353–5363, 2005.
13. D. M. Caye; N. Nghiem; T. Walker, *Biofuels engineering process technology*, McGraw-Hill, New York, 2008, 197-207.
14. D. Leung; X. Wu; M. Leung, *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*, *Applied Energy* , 87, 1083–1095, 2010.
15. N. Hashemi; M. Tabatabaie; Y. Mansourpanah; M. Hatamifar, Glycerin ultra purification; a key to economize biodiesel production, Third International Symposium On Energy From Biomass And Waste, Venice, November 2010, 8-11.
16. National Renewable Energy Laboratory Innovation For Our Energy Future, Biodiesel handling and use guide (fourth edition). NREL/TP-540-43672, 8-12, DECEMBER 2009.
17. I.M. Atadashi; M.K. Aroua; A. Abdul A., Biodiesel separation and purification: A review, *Renewable Energy*, 36,437-443, 2011.
18. Assessorament Industrial Agrari S.L. (ASSIA, S.L). *Proyecto técnico para la producción de biodiesel partiendo de grasas animales y ó aceites vegetales*. Barcelona, España, 2004.
19. J. Saleh; M. Dube; A. Tremblay, Effect of soap, methanol, and water on glycerol particle size in biodiesel purification, *Energy Fuels*, 24,6179–6186, 2010.
20. T. Krawczyk, Biodiesel alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *American Oil Chemists Society*, 8, 801-815, 1996.
21. W. Von, Technical handbook for marine biodiesel in recreational boats, *prepared for the national renewable energy laboratory*, *Renewable Energy Laboratory*, Us Department of Energy, 1-32, 1999.

22. S. Ampaipetin; T. Tetsuo, A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock, *Energy*, 35, 2493-2504, 2010.
23. M. Hájek; F. Skopal, Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production, *Bioresource Technology*, 101, 3242–3245, 2010.
24. C. Zhanyou; P. Denver; W. Zhiyou; F. Craig, A laboratory study of producing docosaheptaenoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation, *Process Biochemistry*, 42, 1537–1545, 2007.
25. J. Raška; F. Skopal; K. Komers; J. Machek, Kinetics of glycerol biotransformation to dihydroxyacetone by immobilized gluconobacter oxydans and effect of reaction conditions, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 72, 1269–1283, 2007.
26. M. Dasari; P. Kiatsimkul; W. Sutterlin, Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol, *Applied Catalysis A: General*, 281, 225–231, 2005.
27. R. Karinen; O. Krause, New biocomponents from glycerol, *Applied Catalysis*, 306, 128–133, 2006.
28. T. Valliappan; N. Bakhshi; A. Dalai, Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas, *Bioresource Technology*, 99, 4476–4483, 2008.
29. J. Boneta; J. Costaa; R. Sireb; J.M. Reneaumeb; A. E. Ples; V. Ples; G. Bozgac, Revalorization of glycerol: comestible oil from biodiesel synthesis, *Food And Bioproducts Processing*, 87, 171–178, 2009.
30. S. Adhikari; S. Fernando; K. Kota; Bandi, R, Glycerol based automotive fuels from future biorefineries, *Fuel Processing Technology*, 86, 2806–2809, 2007.
31. A. Singhabhandhu; T. Tezuka, A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock, *Energy*, 35, 2493-2504, 2010.

32. T. V. R. Alicieo; E.S. Mendes; N.C. Pereira; O.C. Motta, Membrane ultrafiltration of crude soybean oil, *Desalination*, 148, 99–102, 2002.
33. J. Saleh; A. Tremblay; M.A. Dubé, Separation of glycerol from fame using ceramic membranes, *Fuel Processing Technology*, 92, 1305-1310, 2011.
34. Y. Wang; W. Xingguo; L. Yuanfa; O. Shiyi; T. Yanlai; T. Shuze, Refining of biodiesel by ceramic membrane separation, *Fuel Process Technology*, 90, 422–7, 2009.
35. S. Murphy; D. Kanani; A. Zydney, Polymeric microfiltration membranes for biodiesel production. in: chemical energy storage and conversion, Department of Chemical Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, Pa 16802. Department of Chemical Engineering, University of Florida, 2010.
36. M. Mulder, Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers*, Netherlands, 1951, 40-61.
37. B. N. Ochoa; A. C. Pagliero; B. J. Marchese; M. Mattea, Ultrafiltration of vegetable oils degumming by polymeric membranes, *Separation And Purification Technology*, 22-23, 417–42, 2001.
38. *Radel resins design guide*, Solvay Advanced Polymers, L.L.C, 2, 2004.
39. R. W. Baker, *Membrane Technology And Applications*, John Wiley & Sons LTD, England, 2004, 96.
40. K. Scott. *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier Science Publishers LTD, Oxford, 2006, 96-99, 191, 207.
41. A. Basile; F. Gallucci, *Membranes For Membrane Reactors Preparation, Optimization And Selection*, John Wiley & Sons LTD, United Kingdom, 2011, 508.
42. K. Khulbe; C. Feng; T. Matsuura, *Synthetic Polymeric Membranes: Characterization By Atomic Force Microscopy*, Springer Laboratory, Canada, 2010, 22.
43. J. M. Henis; M.K. Tripodi, Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach, *Journal of Membrane Science*, 8, 223-246, 1981.

44. J. Wagner, *Membrane Filtration Handbook Practical Tips And Hints*, Osmonics Inc, Minnesota, 2001, 8.
45. O.W. Reif, Microfiltration membranes: characteristics and manufacturing, *Adv Biochem Eng Biotechnol*, 98, 73-103,2006.
46. M. S. Bin Masduki, Fabrication of polysulfone membrane,the effect of cooling process, Bachelor of Chemical Engineering, Faculty of Chemical And Natural Resources Engineering University College Of Engineering And Technology, Malaysia, November 2006.
47. K. G. Asim; J. H. Byeong ; H. Xiaofei; M. V. H. Eric, *Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties*. 2008, *Journal of Membrane Science*, 311, 34–45.
48. H. Yasuda; J. T. Tsai, Pore size of microporous polymer membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 18, 805–819, 1974.
49. A. Mansourizadeh; A. Fauzi, Effects of fabrication parameters on the morphology of porous polysulfone hollow fiber membranes, *Jurnal Teknologi*, 49, 81–89, 2008.
50. M.E. Balam Chi, Producción de biodiesel a partir de aceites residuales, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, Yucatán, 2009.
51. A. Hernández; F. Tejerina; J. I. Arribas; L. Martínez; F. Martínez, *Microfiltración, Ultrafiltración Y Ósmosis Inversa*, Lerko Print ,S.A, Madrid,1990; Vol. 4,39-47.
52. S.H. Chen; R.M. Liou; Y.Y. Lin; C.L. Lai; J.Y. Lai, Preparation and characterizations of asymmetric sulfonated polysulfone membranes by wet phase inversion method, *European Polymer Journal*, 45,1293–1301,2009.
53. L. Sierra; B. López; M. Mesa; C. Bernal; S. Urrego, Caracterización de materiales sólidos porosos mediante termoporometria, *Scientia Et Technica Año XIII*, 36, 561-567, 2007.

54. M. R. Landry, Thermoporometry by differential scanning calorimetry: experimental considerations and applications, *Thermochimica Acta*, 433, 27-50, 2005.
55. M. Brun; A. Lallemand; J. F. Quinson; C. Eyraud, A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, 21, 59 – 88, 1977.
56. K. Ishikiriyama; M. Todoki; K. Motomura, Pore size distribution (psd) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry, *Journal of Colloid And Interface Science*, 171, 92-102, 1995.
57. K. Ishikiriyama; M. Todoki, Pore size distribution (psd) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry, *Journal of Colloid And Interface Science*, 171, 103-111, 1995.
58. M. Iza; S. Woerly; C. Danumah; S. Kaliaguine, , Determination of pore size distribution for mesoporous materials and polymeric gels by means of DSC measurements: thermoporometry, *Polymer*, 41, 5885-5893, 2000.
59. S.I. Nakao, Review: Determination of pore size and pore size distribution 3. Filtration membranes, *Journal of Membrane Science*, 96,131-165, 1994.
60. G. N. B. Baroña; J. Lim; B. Jung; High performance thin film composite polyamide reverse osmosis membrane prepared via m-phenylenediamine and 2,2'-benzidinedisulfonic acid, *Desalination*, INPRESS, 2012.
61. P. Mou; P. Ho Bum; B. D.Freeman; R. Abhishek; J. E. Mcgrath; J.S. Riffle, Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes, *Polymer*, 49, 2243-2252, 2008.
62. D6584-00, ASTM STANDARS. Test Metod For Determination Of Free And Total Glycerine In B-100 Biodiesel Methyl Ester By Gas Chromatography. 2000. Vol. 4, 2.

63. A. Rahimpour; S.S. Madaeni, *Polyethersulfone (pes)/cellulose acetate phthalate (cap) blend ultrafiltration membranes: preparation, morphology, performance and antifouling properties*, *Journal of Membrane Science* , 305, 299–312, 2007.
64. M. Porter, *Handbook Of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publications, California, 1990, 27-35.
65. H. Strathmann; K. Kock, The formation mechanism of phase inversion membranes, *Desalination*, 21, 241-255, 1977.
66. M. M. Dal-Cin; M. D. Guiver; C. M. Tam; T. A Tweddle, *Polysulfone membranes. v. poly (phenyl sulfone) (radel r)-poly(vinyl pyrrolidone) membranes*, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 783–792, 1994.
67. J. Atkins. *Principios de química. Los caminos del descubrimiento*. Editorial medica panamericana, España, 2006, 289.
68. M. Wulff, Pore size determination by thermoporometry using acetonitrile, *Thermochimica Acta*, 419, 291–294, 2004.
69. J. N. Hay; P. R. Laity, Observations of water migration during thermoporometry studies of cellulose films, *Polymer* , 41, 6171-6180, 2000.
70. F. P. Cuperus; D. Bargeman; C. A. Smolders, Critical points in the analysis of membrane pore structures by thermoporometry, *Journal of Membrane Science* , 66, 45-53, 1992 .
71. V. A. Tuan; S. Li; J. L. Falconer; R. D. Noble, *In Situ Crystallization of Beta Zeolite Membranes and Their Permeation and Separation Properties*, *Chemistry of Materials*, 14, 489-492, 2002.
72. F. E. Teruel; R. Uddin, Characterization of a porous medium employing numerical tools: permeability and pressure-drop from darcy to turbulence, *International Journal of Heat And Mass Transfer*, 52, 5878–5888, 2009.

73. J. Min; T. Hu, Moisture permeation through porous membranes, *Journal of Membrane Science*, 379, 496–503, 2011.
74. D. M. Kania; W. H. Fissell; S. Royd; A. Dubnishevac; A. Fleischman; A.L. Zydney, Permeability–selectivity analysis for ultrafiltration: effect of pore geometry, *Journal Of Membrane Science*, 349, 405–410, 2010.
75. A. P. Broek; D. Bargeman; E. D. Sprengers; C. A. Smolders, Characterization of hemophan hemodialysis membranes by thermoporometry, *International Journal of Artificial Organs*, 15, 25-28, 1992.
76. C. Li-Hua; C. Ya-Fang; Y. Shih-Yang; C. Junhui, Ultrafiltration of triglyceride from biodiesel using the phase diagram of oil–fame–meoh, *Journal Of Membrane Science*, 330, 156–165, 2009.
77. S. C. Low; K. T. Cheong, Polymeric membrane application for bio-diesel transesterification, *1st AUN/ SEED-Net Regional Workshop*, 11-13, 2009.
78. P. J. Wan; M.K. Dowd; A. E. Thomas; B. H. Butler, Trimethylsilyl derivatization/gas chromatography as a method to determine the free fatty acid content of vegetable oils, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84, 701–708, 2007.
79. P.C. Narváez; J.A. Torres; F. Sánchez; L.F. Ponce, Determinación por cromatografía de gases de alquil ésteres (metílico y etílico) de ácidos grasos, en presencia de mono-, di-, y triglicéridos, *Revista Ingeniería E Investigación*, 57, 58-62, 2005.
80. C. Plank; L. Eberhard, Simultaneous determination of glicerol, and mono-di- and triglicerides in vegetable oil methyl ester by capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 697, 461-468, 1995.

Anexos.

Curvas de calibración de los estándares de gliceroles de acuerdo a la norma de ASTMD-6584.

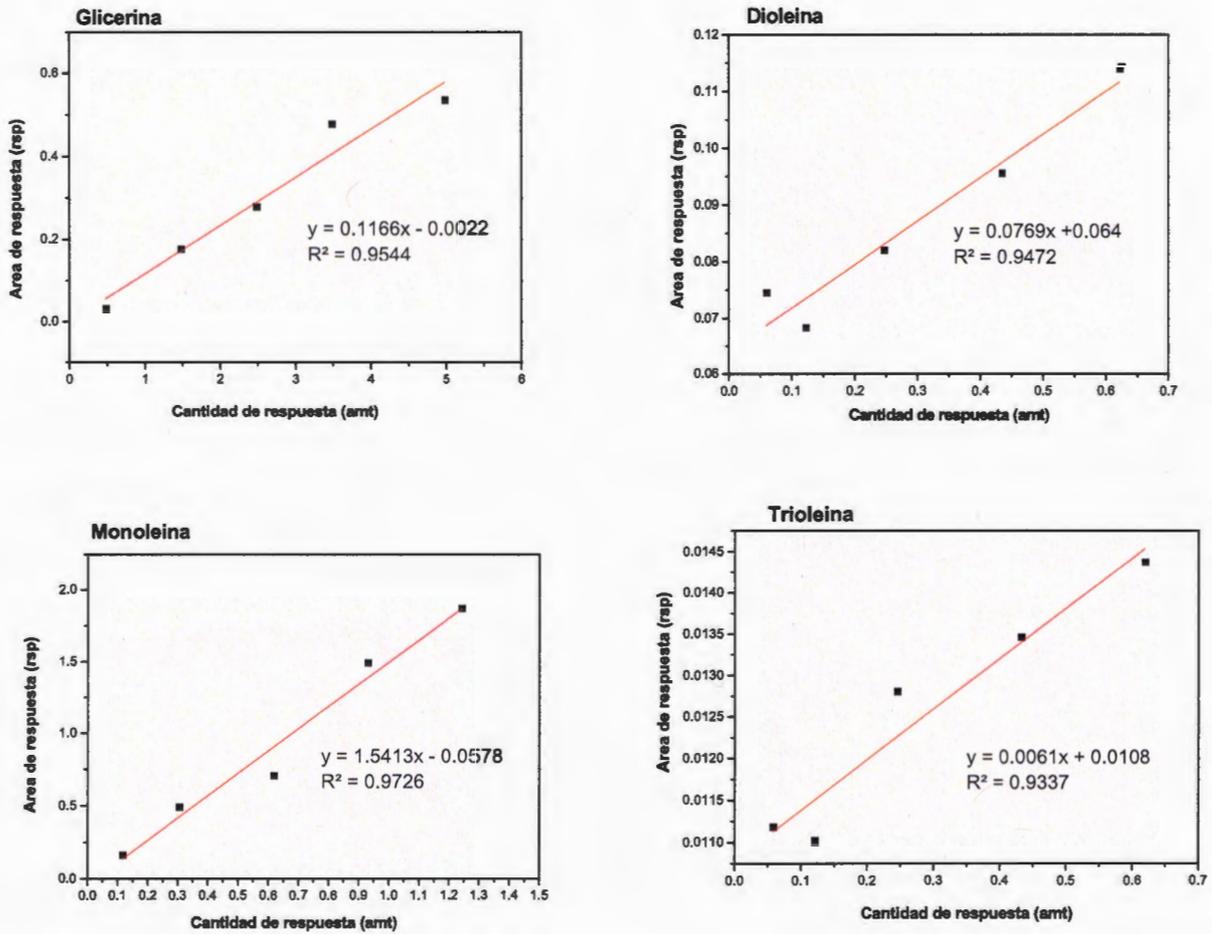


Figura 4. 1. Curvas de calibración para los diferentes compuestos.

Superior izquierdo: curva de calibración para la glicerina. Superior derecho: curva de calibración para la dioleína. Inferior izquierdo curva de calibración para la monoleína, Inferior derecho: curva de calibración para la trioleína.

