



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

Elaboración de membranas catalíticas para producción  
de biodiésel a partir de aceite de cocina usado

Tesis que presenta

I. E. Emmanuelle Gómez Trejo López

En opción al título de

**MAESTRA EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE**

Sierra Papacal, Yucatán, Agosto, 2020.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca No. 887962 otorgada para la realización de este trabajo y al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C. por las instalaciones donde se llevó a cabo este proyecto de tesis.

Agradezco al proyecto de Ciencia Básica CONACYT No. 286973 por el apoyo económico brindado para la elaboración de la parte experimental de este proyecto.

También agradezco a mis directores de tesis, el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega y la Dra. María Ortencia González Díaz, por su orientación y consejos, por enseñarme que uno aprende más de los errores siempre que lo analice de la forma correcta y quienes también me inspiran a seguir el camino de la investigación.

Agradezco a mis tutores, el Dr. Luis Felipe Barahona Pérez y la Dra. Yamile Pérez Padilla, por sus comentarios, consejos y preguntas que ayudaron a formar y fortalecer mi proyecto de tesis.

Agradezco a mis revisoras, la Dra. Daniella Pacheco Catalán y la Dra. Bianca Yadira Pérez Sariñana cuyos comentarios permiten la mejora de la tesis aquí presentada.

Agradezco a la M. C. María Isabel Loría Bastarrachea por su apoyo en el laboratorio, a la Dra. Rita del Rosario Sulub Sulub por su apoyo en el laboratorio, a la M. C. Fabiola Escalante Erosa por la ayuda brindada en la centrifugación de las muestras de biodiésel y en el FT-IR y al M. C. Santiago Duarte Aranda por las micrografías en MEB y EDX.

Agradezco al Dr. Emmanuel Hernández Núñez y la Dra. Patricia Quintana por las mediciones de NMR llevadas a cabo en el laboratorio LANNBIO Cinvestav-Mérida, FOMIX-Yucatán 2008-108140, CONACYT LAB-2009-01-123913, CONACYT No: 3 188345 y 204822.

Agradezco a mi madre, Norma López Gutiérrez, que siempre me apoya en todos los sentidos y me inspira a seguir mis objetivos.

Agradezco también a mi padre, Raúl Fernando Gómez Trejo y Nocedal, que me enseñó a ser quien soy y a hacer lo que me llenara más.

Agradezco a mis amigos de generación, Ileana, Grisel, Chayo, Maricarmen, Rigoberto, Estefanía y Katia, con quienes disfruté este camino y formé lazos muy bonitos.

Agradezco a mis amigos y compañeros de laboratorio, Vero, Cynthia, Pau, Mauricio, Joaquín, Consuelo, Mónica y Miguel, por todos los momentos de apoyo, compañía y diversión que tuvimos juntos.

A Jorge Carlos y Ado, por estar junto a mí en momentos difíciles durante el proceso.

## **Dedicatoria**

A mis padres, Norma y Raúl. Con todo mi amor: gracias.

## ÍNDICE

GLOSARIO.....	viii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT .....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I.....	2
ANTECEDENTES.....	2
1.1    Biodiésel .....	2
1.2    Producción del biodiésel .....	3
1.3    Normas para la producción de biodiésel .....	6
1.4    Materia prima para producción de biodiésel .....	6
1.4.1    Aceites de cocina usados .....	8
1.5    Membranas .....	9
1.5.1    Membranas en la producción de biodiésel .....	10
1.5.1.1    Membranas catalíticas .....	10
1.5.2    Membranas de polifenilsulfona .....	12
HIPÓTESIS .....	14
OBJETIVO .....	14
CAPÍTULO II.....	15
METODOLOGÍA.....	15
2.1    Preparación de las membranas.....	15
2.1.1    Purificación de la Polifenilsulfona.....	15
2.1.2    Sulfonación de la Polifenilsulfona.....	15
2.1.3    Determinación del grado de sulfonación .....	16
2.1.4    Preparación de membranas de fibra hueca.....	17
2.1.5    Preparación de membranas asimétricas .....	19

2.1.6	Preparación de membranas compuestas.....	19
2.1.6.1.	Preparación de membranas de fibra hueca compuestas .....	20
2.1.6.2.	Preparación de membranas asimétricas compuestas.....	20
2.1.7	Preparación de membranas densas .....	21
2.2	Caracterización de las membranas .....	22
2.2.1	Capacidad de intercambio iónico .....	22
2.2.2	Capacidad de absorción y pérdida de masa .....	22
2.2.3	Microscopía electrónica de barrido .....	23
2.2.4.	Análisis por energía dispersiva de rayos X .....	23
2.3	Caracterización de aceites usados.....	23
2.3.1	Determinación de contenido de agua.....	23
2.3.2	Determinación de grupos acilo por resonancia magnética nuclear.....	24
2.3.3	Determinación de Valor de Yodo por resonancia magnética nuclear .....	26
2.3.4	Determinación de contenido de triglicéridos por resonancia magnética nuclear.....	27
2.4	Reacción de transesterificación.....	28
2.4.1.	Reacción de transesterificación por lotes.....	28
2.4.2.	Determinación de conversión de triglicéridos a biodiésel por Resonancia Magnética Nuclear .....	28
CAPÍTULO III.....		30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		30
3.1	Preparación de las membranas.....	30
3.1.1.	Purificación y sulfonación de la Polifenilsulfona .....	30
3.1.2.	Preparación de membranas de fibra hueca.....	30
3.1.2.1.	Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Dispersiva de rayos X .....	32
3.1.3.	Preparación de membranas asimétricas.....	34

3.1.4.	Preparación de membranas compuestas.....	35
3.1.4.1	Preparación de membranas de fibra hueca compuestas .....	36
3.1.4.2.	Preparación de membranas asimétricas compuestas.....	36
3.1.5.	Preparación de membranas densas .....	38
3.2.	Caracterización de las membranas .....	38
3.2.1.	Capacidad de intercambio iónico .....	38
3.2.2.	Capacidad de absorción de reactivos y pérdida de masa .....	42
3.3	Caracterización de los aceites de cocina usados .....	47
3.3.1	Determinación del contenido de humedad.....	47
3.3.2	Determinación de contenido de grupos acilo y triglicéridos por resonancia magnética nuclear.....	47
3.4	Reacción de transesterificación.....	49
3.4.1	Reacción de transesterificación por lotes.....	49
CONCLUSIONES.....		54
RECOMENDACIONES.....		56
ANEXO.....		57
REFERENCIAS .....		60

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Especificaciones según las normas ASTM-D-6751-06 y EN 14214 para biodiésel. .....	7
<b>Tabla 2.1</b> Cantidades usadas para las reacciones de sulfonación.....	16
<b>Tabla 2.2</b> Condiciones para la extrusión de las membranas de fibra hueca. ....	18
<b>Tabla 2.3</b> Condiciones de formación de las membranas asimétricas.....	19
<b>Tabla 2.4</b> Relaciones poliméricas de las membranas densas.....	21
<b>Tabla 3.1</b> Porcentajes de contenido de azufre en las diferentes secciones de las membranas de fibra hueca.....	34
<b>Tabla 3.2</b> Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas de fibra hueca .....	39
<b>Tabla 3.3</b> Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas compuestas de PFS-DPM40 .....	39
<b>Tabla 3.4</b> Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas densas de PFS-PFSS. ....	40
<b>Tabla 3.5</b> Capacidad de intercambio iónico antes y después del entrecruzamiento y grado de entrecruzamiento de las membranas densas de PFS-PFSS .....	40
<b>Tabla 3.6</b> Capacidad de intercambio iónico y pérdida de masa de membranas sumergidas en metanol por 24 h. ....	41
<b>Tabla 3.7</b> Proporción existente de grupos acilo y número de yodo en el aceite de cocina usado. ....	48
<b>Tabla 3.8</b> Resultados del contenido de triglicéridos en el aceite de cocina usado de acuerdo con la consideración de protones presentes en la molécula de los triglicéridos.....	49
<b>Tabla 3.9</b> Proporción existente de grupos acilo y valor de yodo del producto de transesterificación a 250 h.....	52
<b>Tabla 3.10</b> Asignación de señales de espectro de glicéridos en una muestra a 250 h de transesterificación. ....	52

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Esquema representativo de la catálisis ácida heterogénea. Donde $R^1$ , $R^2$ y $R^3$ son cadenas de ácidos grasos y R es el grupo alquilo del alcohol. ....	5
<b>Figura 2.1</b> Esquema de reacción de sulfonación de la Polifenilsulfona. ....	16
<b>Figura 2.2</b> Esquema de la preparación de membranas de fibra hueca, 1) Bomba de solución polimérica, 2) Bomba de fluido perforante, 3) Dado de extrusión 3.1) Interior del dado de extrusión, 3.2) Solución polimérica, 3.3) Solución perforante, 4) Baño coagulante.....	18
<b>Figura 2.3</b> Estructura de la copoliáida sulfonada DPM40 que se depositó en las membranas de PFS. ....	20
<b>Figura 2.4</b> Espectro de resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ del aceite de cocina usado, donde A corresponde a los protones metílicos de los grupos saturados, oleicos y linoléicos; B, a los protones metílicos de los grupos linoléicos; C, a los protones alílicos; D, a los protones $\alpha$ metilénicos con respecto al grupo carboxílico y E a los protones bisalílicos. ....	24
<b>Figura 2.5</b> Molécula de triglicérido con: a) un grupo saturado; b) un grupo oleico y c) un grupo linoléico. ....	25
<b>Figura 2.6</b> Señal característica de los protones olefínicos en el espectro del aceite de cocina usado. ....	26
<b>Figura 2.7</b> Espectro del aceite de cocina usado con una ampliación de las señales de los metilenos del grupo glicerol. ....	28
<b>Figura 2.8</b> Señales correspondientes a los protones del grupo $\text{OCH}_3$ de los ésteres metílicos ( $A_1$ ) y los protones del grupo $\text{CH}_2$ de los triglicéridos ( $A_2$ ). ....	29
<b>Figura 3.1</b> Polifenilsulfona purificada (a) y sulfonada al 32 % (b) y al 56 % (c). ....	30
<b>Figura 3.2</b> Membranas de fibra hueca de mezclas PFS-PFSS <b>Membrana de Fibra Hueca 2 y Membrana de Fibra Hueca 3</b> . ....	31
<b>Figura 3.3</b> Micrografías de la <b>Membrana de Fibra Hueca 2</b> . ....	33
<b>Figura 3.4</b> Micrografías de la <b>Membrana de Fibra Hueca 3</b> . ....	33
<b>Figura 3.5</b> Membranas de fibra hueca compuestas con impregnado superficial de DPM40 con ayuda de a) un pincel y b) un aerógrafo. ....	36

<b>Figura 3.6</b> Membrana asimétrica compuesta por método de impregnado superficial. ....	37
<b>Figura 3.7</b> Membrana asimétrica compuesta por método de extrusión: a) membrana completa; b) acercamiento de la membrana.....	37
<b>Figura 3.8</b> Porcentajes de absorción de metanol, etanol y aceite de cocina usado en las <b>Membranas de Fibra Hueca 2 y 3</b> . ....	42
<b>Figura 3.9</b> Porcentajes de pérdida de masa de las <b>Membranas de Fibra Hueca 2 y 3</b> provocada por la interacción con metanol, etanol y aceite de cocina usado. ....	43
<b>Figura 3.10</b> Porcentajes de absorción de metanol en las <b>Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada y 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada</b> . ....	44
<b>Figura 3.11</b> Porcentajes de absorción de aceite de cocina usado en las <b>Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada</b> . ....	45
<b>Figura 3.12</b> Porcentajes de pérdida de masa en metanol en las <b>Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada</b> . ....	46
<b>Figura 3.13</b> Porcentajes de pérdida de masa en aceite de cocina usado en las <b>Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4, 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada</b> . ....	47
<b>Figura 3.14</b> Conversión a biodiésel del aceite de cocina usado usando la <b>Membrana Densa 3 entrecruzada</b> . ....	50
<b>Figura 3.15</b> Espectro normalizados de las señales pertenecientes a los metilenos del grupo glicerol a) 0 h; b) 250 h.....	51
<b>Figura 3.16</b> Señales pertenecientes a los protones olefínicos y metinos de los triglicéridos a) 0 h; b) 250 h.....	51
<b>Figura 3.17</b> Espectro de glicéridos en una muestra a 250 h de transesterificación. ....	53
<b>Figura A.1</b> a) Molécula de triglicéridos con una cadena de 1) ácido saturado; 2) ácido oleico y 3) ácido linolénico y b) sus respectivos ésteres metílicos. ....	57
<b>Figura A.2</b> Espectros de <sup>1</sup> H-RMN a diferentes horas de la reacción de transesterificación usando la MD 3 entrecruzada como catalizador. ....	58

**Figura A.3** Disminución con respecto del tiempo de las señales de los metilenos y metinos pertenecientes al grupo glicerol de los triglicéridos..... 59

## GLOSARIO

A	Agua
Ac	Acetona
ACU	Aceites de Cocina Usados
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
CISTMS	Clorosulfonato de trimetilsililo
DG	Diglicéridos
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsufóxido
DPM40	copoli-(4,4'-diaminofenilmetano-5-hidroxi-isoftaloil)amida-co-(etilenbencen- disulfoniato-5-hidroxiisoftaloil) amida
EDX	Energía Dispersiva de rayos X
I	Isopropanol
IEC	Capacidad de Intercambio Iónica
Iv	Valor de Yodo
MA	Membranas Asimétricas
MAC	Membranas Asimétricas Compuestas
MD	Membranas Densas
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MFH	Membranas de Fibra Hueca
MFHC	Membranas de Fibra Hueca Compuesta
MG	Monoglicéridos
NMP	N-Metil-2-Pirrolidona
PFS	Polifenilsulfona
PFSS	Polifenilsulfona sulfonada
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

TCE	1,1,2,2-Tetracloroetano
TG	Triglicéridos

## RESUMEN

En la actualidad la producción de biodiésel está ligada al precio de la materia prima y al gasto de agua, ambos muy elevados, debido al uso de catalizadores homogéneos, además, estos catalizadores no pueden ser reutilizados. Los catalizadores heterogéneos son una tecnología emergente que propone disminuir los costos del biodiésel al presentar una solución a estos problemas y la posibilidad de reusar el catalizador.

En este estudio se desarrolló el uso de mezclas de polifenilsulfona (PFS) y la polifenilsulfona sulfonada (PFSS) para la preparación de membranas catalíticas con potencial aplicación en la producción de biodiésel gracias a las características que las identifican. Las membranas obtenidas fueron caracterizadas de acuerdo a su capacidad de intercambio iónico, con resultados entre 0.49 a 1.42 meq/g. La absorción de metanol y la pérdida de masa se estabilizaron de 2550 a 328 % y de 60 a 39 %, respectivamente, en la membrana con grado de sulfonación del 56 % de PFSS pura, que sufrió un tratamiento térmico a 180 °C por 12 h.

Asimismo, se propuso el uso de aceites de cocina usados (ACU), con un 0.24 % de humedad, un 90 % de triglicéridos y valor de yodo igual a 68, como materia prima debido a su bajo costo. El uso de la membrana de PFSS pura fue altamente efectivo como catalizador heterogéneo en la transesterificación de los ACU. Los resultados indicaron una conversión del 85 % en 250 h de reacción, con un periodo de inducción de 100 h, y el índice de yodo se redujo a 63, lo que mantiene al producto dentro de los parámetros permitidos por las normas ASTM D 6751-06 y EN 14214.

## ABSTRACT

Nowadays biodiesel production is considered to have a high raw material costs and the process produces a large amount of wastewater due to the use of homogeneous catalysts. Furthermore, the catalyst cannot be reused. Heterogeneous catalysts are an emerging technology that is proposed to decrease biodiesel production cost while at the same time shows a solution to excess waste water and the possibility of catalyst reuse.

In this work it is explored the use of polyphenylsulfone (PFS) and sulfonated polyphenylsulfone (PFSS) blends to elaborate catalytic membranes with potential application in biodiesel production. The obtained membranes were characterized according to their Ion Exchange Capacity (IEC), exhibiting values in the range of 0.49 - 1.42 meq/g, Their methanol absorption and weight loss capacity, were stabilized from 2550 to 328 % and from 60 to 39 %, respectively, for pure PFSS membrane with a sulfonation degree of 56 % thermally treated at 180 °C for 12 h.

Moreover, waste cooking oil containing 0.24 wt % humidity, triglycerides 90 %, and an iodine value equal to 68 was proposed as a raw material due to its low cost. Pure PFS-PFSS membrane was highly effective as heterogeneous catalyst for the transesterification waste cooking oil. The results indicated a biodiesel conversion of 85 % in 250 h with an induction period of 100 h, and the iodine value decreased to 63, which are acceptable parameters for biodiesel in accordance the ASTM D 6751-06 and EN 14214.

## INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de mejorar la producción del biodiésel no sólo en un ámbito económico, sino de manera amigable con el ambiente, se han desarrollado nuevos catalizadores heterogéneos que llevan a cabo la transesterificación de los triglicéridos de manera eficiente. Como es bien sabido, los catalizadores homogéneos generan residuos contaminantes, así como mayores costos de producción.

Los aceites de cocina usados (ACU) son una problemática importante en la actualidad debido a la contaminación que generan, y su conversión a biodiésel es una alternativa para el uso de estos desechos. Sin embargo, los ácidos grasos libres, presentes en los aceites de cocina usados, pueden formar compuestos que inhiben la producción de este combustible, en particular cuando se trata de procesos de catálisis alcalina. El uso de catalizadores ácidos previene estas reacciones no deseadas debido a que son capaces de llevar a cabo esterificación y transesterificación al mismo tiempo.

En el presente trabajo, en primer lugar, se estudió la elaboración de membranas con potencial aplicación como catalizadores ácidos de tipo heterogéneo y se esperaba que contaran con características convenientes para lograr un alto rendimiento en la conversión de ACU a biodiésel. Las membranas fueron elaboradas con mezclas poliméricas de polifenilsulfona (PFS) y polifenilsulfona sulfonada (PFSS). Aunque estos polímeros no han sido reportados para la producción de biodiésel, la PFSS ha demostrado que tiene capacidades de intercambio iónico importantes cuando se ha usado en celdas de combustible, por ejemplo.

Posteriormente, las membranas fueron caracterizadas para evaluar su capacidad catalítica así como su estabilidad durante la producción de biodiésel. Para realizar la transesterificación se usó aceite de cocina usado, que fue previamente caracterizado para conocer su composición y comprobar su conversión a biodiésel. Como último punto, se determinó el desempeño de las membranas de polifenilsulfona en las reacciones de transesterificación.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

### 1.1 Biodiésel

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés) lo define como mono alquilésteres de una cadena de ácidos grasos derivados de materias primas de lípidos renovables, tales como aceites vegetales o grasas animales [1]. Es producido y comercializado como combustible para motores de combustión interna ya sea puro o en mezclas con petrodiesel, gracias a sus propiedades similares al diésel de petróleo. Su producción es promovida en muchos países debido al potencial social, ambiental y los impactos económicos positivos, sobre todo en el sector rural [2].

El biodiésel presenta propiedades similares a las del diésel derivado de petróleo, tales como su punto de ignición, su viscosidad, el índice de cetano y el contenido energético. Presenta también ventajas como la lubricidad inherente, su compatibilidad con las máquinas de compresión-ignición de petrodiesel, además de tener propiedades amigables con el medio ambiente, dado que su combustión genera menos monóxido de carbono, dióxido de azufre e hidrocarburos no quemados en comparación con el petrodiesel [3,4]. Asimismo, es un combustible que no contribuye al aumento neto de dióxido de carbono a la atmósfera, incluso en mezclas biodiésel-diesel con relaciones 20-80 y 100-0 disminuye las emisiones hasta en un 40 % [5].

Se trata de un combustible altamente biodegradable, ya que se ha reportado su degradación tanto en agua como en el suelo; entre el 90 y 98 % del biodiésel se mineraliza en un periodo de 21 a 28 días, en condiciones tanto aeróbicas como anaeróbicas. Igualmente, incrementa la biodegradación del petrodiesel: en estado puro se alcanza el 50 % de degradación después de 28 días; en mezcla con 5 % de biodiésel, disminuye el tiempo a 22 días, y con 20 %, a 16 días.

La producción de biodiésel presenta diversos retos para su optimización, entre ellos el costo de la materia prima (que llega a representar hasta el 75 % de su costo total). El uso de materia prima de menor calidad podría reducir estos costos, pero esto implicaría el uso de catalizadores menos sensibles a los ácidos grasos libres, los cuales no están implementados en la industria debido que es necesaria la optimización de diversos factores

como el efecto de la concentración del catalizador, la relación alcohol-aceite y la temperatura [6].

## **1.2 Producción del biodiésel**

El uso directo de los aceites en las máquinas de combustión interna es poco favorecida debido a su alta viscosidad y baja volatilidad; por lo tanto, para evitar que los motores se dañen, es necesaria la ruptura de los triglicéridos. Existen distintos métodos para este fin, entre ellos está la transesterificación homogénea, heterogénea, enzimática, por alcohol supercrítico, la destilación reactiva y en reactor de membrana por pervaporación; asimismo se ha reportado el uso de la pirólisis, microemulsiones, y la ultrasonicación. [7]

La transesterificación de los triglicéridos es el proceso más viable para disminuir la viscosidad inherente de los aceites, y durante la reacción diversos factores influyen. Entre los factores más importantes se encuentran: la temperatura de reacción, la relación de alcohol-aceite, la cantidad de catalizador, la intensidad de agitación, la materia prima y el catalizador [8].

Se han realizado diversos estudios evaluando la influencia de los factores anteriormente mencionados, por ejemplo: se han reportado intervalos de relación alcohol-aceite que van desde 3-1 hasta 84-1, los cuales varían de acuerdo al tipo de catalizador, materia prima o método de transesterificación. Sin embargo, Leung y Guo han sugerido que el uso de un exceso de metanol durante la reacción podría dificultar la separación de los productos debido una emulsificación provocada por el grupo polar hidroxilo presente en el metanol [9].

La humedad tiene un efecto muy importante durante la transesterificación catalítica. Se ha registrado incluso que a valores del 0.1 % de presencia de agua afectan la conversión de los aceites vegetales y, para evitarla, se ha recurrido a diferentes métodos de eliminación de la humedad; por ejemplo, Srivastava y Verma eliminaron la humedad que pudiera contener su materia prima por evaporación, calentando el aceite a 110 °C por una hora. Además, se ha observado que, los catalizadores ácidos son los más susceptibles a ser afectados por la presencia de agua, seguidos de los alcalinos [4,5].

De acuerdo a varios autores, el rango más común de temperaturas usado en la transesterificación varía entre los 45 y 65 °C, y se ha demostrado que temperaturas más altas del punto de ebullición del metanol podrían afectar negativamente el rendimiento con

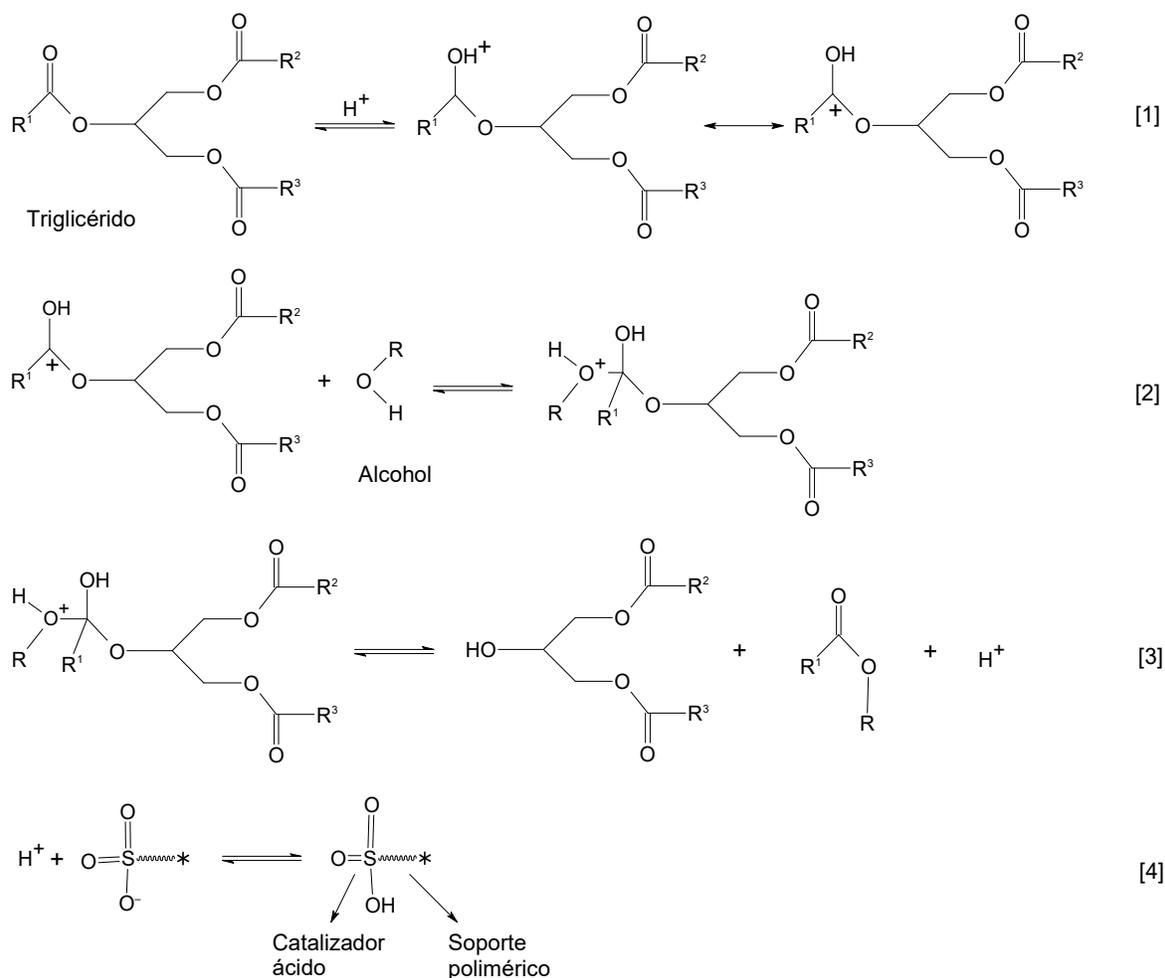
aceites puros, sin embargo, tienen un efecto positivo en aceites de desecho con viscosidades más altas [5,10].

El proceso para la obtención de biodiésel más industrializado es la catálisis alcalina homogénea, gracias a su alto porcentaje de conversión en condiciones suaves de reacción y a que es hasta 4000 veces más rápido que los catalizadores ácidos. Sin embargo, implica diversos problemas, entre ellos la imposibilidad de reutilizar el catalizador y un alto gasto de agua de hasta 300 % respecto del biodiésel producido en la purificación de los productos. Asimismo, la catálisis alcalina homogénea es una reacción reversible, por lo que tiene un límite de conversión si no existe remoción de productos [11,12]. Además, es necesario el uso de aceites con contenidos de ácidos grasos libres menores al 1 %, de lo contrario, el catalizador podría reaccionar con éstos y elegir la ruta de la saponificación, que tendrá como consecuencias una disminución en el porcentaje de conversión y una mayor dificultad para separar los productos, dado que los jabones tienden a inhibir la separación entre el biodiésel y el glicerol [3]. Entre otras consideraciones usadas para este tipo de reacción están la relación molar alcohol-aceite, siendo 6-1 la más usada; la temperatura de reacción que se encuentra en rangos entre 25 y 120 °C; y la pureza de los reactivos.

La transesterificación también puede ser llevada a cabo con catalizadores ácidos, los cuales son generalmente ácidos sulfúricos o sulfónicos, en concentraciones molares que van de 0.5 a 3.5 mol %, con condiciones de temperatura (55 a 80 °C) y presiones bajas a moderadas y un exceso de alcohol. Estas condiciones permiten obtener un alto rendimiento de la reacción. El mecanismo de reacción para esta catálisis, representado en la **Figura 1.1**, cuenta con los siguientes pasos:

1. El grupo carbonilo de los triglicéridos es protonado por el catalizador ácido;
2. El grupo carbonilo sufre un ataque nucleofílico por una molécula de alcohol y forma un intermediario tetrahédrico;
3. El intermediario se desprende produciendo un alquiléster y una molécula de diglicérido;
4. Finalmente, el protón es transferido de vuelta al catalizador ácido [12].

Los catalizadores ácidos son ampliamente utilizados en las reacciones con altos contenidos de ácidos grasos libres, ya que estos pueden realizar la esterificación y la transesterificación de manera simultánea [12,13]. Sin embargo, el agua contenida en los ACU presenta un problema para este método ya que puede desactivar el catalizador.



**Figura 1.1** Esquema representativo de la catálisis ácida heterogénea. Donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cadenas de ácidos grasos y  $R$  es el grupo alquilo del alcohol.

La transesterificación heterogénea ha llamado la atención de los científicos pues puede minimizar los costos de producción de la purificación de los productos y la neutralización de los medios de reacción. En la actualidad, este método se encuentra en pruebas a nivel laboratorio, aunque productos comerciales como Nafion® y Amberlist15® [14] ya se han probado como catalizadores en la reacción de transesterificación. Entre los catalizadores ácidos heterogéneos que han sido usados se encuentran las zeolitas, heteropoliácidos, catalizadores de circonia sulfatada, circonia sulfonada, óxidos de tungsteno y polímeros sulfonados [12]. Shu y Cols. reportaron que el uso de catalizadores hidrofóbicos podría

mejorar el rendimiento de la reacción y evitaría que compuestos polares, como el glicerol y el agua, se adsorban en los sitios catalíticos y se desactiven [13,15].

Los catalizadores heterogéneos tienen por ventaja la facilidad de separación al término de la reacción y su posterior reuso. Entre sus desventajas se encuentra la limitación de transferencia de masa, que deriva en una menor velocidad de reacción. Esto puede solucionarse usando otros solventes que aumenten la miscibilidad de los reactivos y aumentando la porosidad y, por tanto, el área de contacto entre los catalizadores y los reactivos.

### **1.3 Normas para la producción de biodiésel**

Para la comercialización del biodiésel en mezclas con petrodiesel con concentraciones menores al 5 %, se debe cumplir con ciertas especificaciones definidas en las normas ASTM-D-6751 y EN-14214. Para mezclas que van del 6 al 20 % se utiliza la norma ASTM-D-7467.

Cuando el biodiésel cumple con las especificaciones de las normas ASTM-D-6751-06 o EN14214 se considera de buena calidad, característica que puede ser afectada por parámetros como la materia prima, el proceso de producción, su refinamiento, entre otros. A manera de resumen, la **Tabla 1.1** muestra distintas propiedades que debe cumplir el biodiésel para ser considerado de buena calidad.

### **1.4 Materia prima para producción de biodiésel**

La producción mundial de biodiésel tiene como materia prima principal los aceites comestibles como el aceite de soya y girasol, cuya producción cuenta con desventajas competitivas debido al uso de tierras fértiles que podrían ser usadas para producción de alimentos, así como el hecho de ser un alimento en sí mismo, provocando un aumento en el costo de esta materia prima. Al producto obtenido de los aceites comestibles se le conoce como biodiésel de primera generación.

También pueden usarse cultivos energéticos como materia prima, que son cultivos no comestibles dedicados específicamente a la producción de biocombustibles y cuentan con la ventaja de no competir directamente en el consumo de estos cultivos, sin embargo, el uso de tierras fértiles como insumo para promover el crecimiento de los mismos representa

un problema para su producción. El biodiésel obtenido con esta materia prima entra en la definición de biodiésel de segunda generación [16].

**Tabla 1.1** Especificaciones según las normas ASTM-D-6751-06 y EN 14214 para biodiésel.

<b>Propiedades</b>	<b>ASTM D-6751-06</b>	<b>EN 14214</b>	<b>Unidades</b>
<b>Punto de inflamabilidad</b>	130 mín.	>101 mín.	°C
<b>Sedimentos y agua</b>	0.050 máx.	0.050 máx.	vol. %
<b>Viscosidad cinemática</b>	1.9 - 6.0 @ 40 °C	3.5-5.0 @ 40 °C	mm <sup>2</sup> /s
<b>Ceniza sulfatada</b>	0.020 máx.	0.020 máx.	masa %
<b>Grado S 15</b>	15 máx.	-	ppm
<b>Grado S 500</b>	500 máx.	-	-
<b>Corrosión de tira de cobre</b>	Razón clase 3	Razón clase 1	-
<b>Número de cetano</b>	47 mín.	51 mín.	-
<b>Residuo de carbono</b>	0.050 máx.	0.30 % máx.	masa %
<b>Valor ácido</b>	0.50 máx.	0.50	mg KOH/g
<b>Glicerina libre</b>	0.020 máx.	0.02 máx.	masa %
<b>Glicerina total</b>	0.240 máx.	0.25	masa %
<b>Contenido de fósforo</b>	0.001 máx.	0.001 máx.	masa %
<b>Densidad a 15 °C</b>	-	860-900	kg/m <sup>3</sup>
<b>Contenido de metanol</b>	-	0.20 % máx.	m/m
<b>Calcio y Magnesio</b>	-	5 máx.	ppm
<b>Temperatura de destilación, a temperatura equivalente a la atmosférica, 90 % de recuperación</b>	360 máx.	-	°C
<b>Sodio/potasio</b>	5 máx.	5 máx.	ppm
<b>Estabilidad de oxidación</b>	-	6 mín.	h
<b>Número de Yodo</b>	-	120 máx.	g/100 g

**Fuente:** Elaboración propia con datos de las normas ASTM-D-6751 y EN 14214.

El biodiésel de tercera generación es aquel obtenido gracias al cultivo de microalgas, que cuenta con la ventaja del uso de agua no apta para el consumo humano como medio de cultivo y que las microalgas pueden ayudar a descontaminarla. Además, después de extraer los ácidos grasos, los residuos pueden ser utilizados como fertilizantes gracias a su alto contenido de nitrógeno y fósforo, aumentando el valor agregado al uso de las microalgas [17]. También se ha reportado que tiene un índice de producción de aceite mayor por cada hectárea usada en contraste con los cultivos comestibles o cultivos energéticos, siendo que las algas producen aproximadamente 38,000 L mientras que los aceites vegetales solo alcanzan 7,600 L.

Otra materia prima usada para la producción de biodiésel son cultivos genéticamente modificados que elevan su contenido de aceite [18]. Esta tecnología y la de las microalgas se encuentran en vías de desarrollo pues requiere de pruebas y adaptaciones de las materias primas, así como evaluaciones regulatorias y aprobaciones para el producto obtenido.

#### **1.4.1 Aceites de cocina usados**

El biodiésel de segunda generación también contempla como materia prima a los ACU, aceites que no son aprovechables para el consumo humano pues ya han cumplido esta función, por lo tanto, no compiten con la industria alimentaria, además, tienen un bajo costo de obtención y proporcionan una solución a la contaminación producida por este desecho [19].

Debido a su alta estabilidad química, una correcta disposición de los ACU es un problema ambiental; por ejemplo, el desecharlo en el drenaje, produce bloqueos en las tuberías que desencadenan en malos olores, plagas, contaminación de recursos naturales de agua y la alteración de la vida silvestre [20,21].

De acuerdo con Mata y Cols. en los últimos años se ha dado especial importancia a la producción de biodiésel con este tipo de materia prima debido a su bajo costo de adquisición que llega a ser hasta tres veces menor que los aceites vírgenes, haciendo que los costos de producción sean rentables sin importar su baja pureza [22].

Una forma de aprovechar esta materia prima y a su vez no invertir mucho en la producción del biodiésel debido a la baja pureza de los ACU, es usando catalizadores ácidos

heterogéneos. Estos son capaces de realizar las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente y tienen la ventaja de poder ser recuperados y usados nuevamente, lo cual conlleva la eliminación del proceso de neutralización que es requerido al usar catalizadores homogéneos.

## **1.5 Membranas**

Una membrana es definida como una barrera selectiva ente dos fases, y un proceso de membrana siempre debe ser asociado con su aplicación de acuerdo a su definición, que pueden ser de separación de gases, pervaporación, desalinización, nanofiltración, ultrafiltración, microfiltración, membranas de extracción, membranas de destilación, entre otras [23]. Existe una clasificación para las membranas con base en su estructura y principios de separación [24], estas son:

- Membranas porosas: llevan a cabo la separación gracias a la diferencia de tamaño de las partículas, por ejemplo las membranas de microfiltración y ultrafiltración. Pueden ser altamente selectivas al haber una gran diferencia entre el tamaño de partícula y el tamaño de poro.
- Membranas no porosas: la separación se basa en las diferencias de solubilidad o difusión de las partículas en la matriz de la membrana, por lo tanto las propiedades intrínsecas del material polimérico determinan la selectividad de la membrana. Estas membranas son mayormente usadas en sistemas de pervaporación, permeación de gases y diálisis.
- Membranas portadoras: el transporte a través de estas membranas no depende de la membrana en sí, sino de alguna molécula portadora específica presente en la membrana que lo facilite. De esta manera, pueden distinguirse dos efectos diferentes, el portador está colocado en la matriz de la membrana o el portador es móvil al estar disuelto en un líquido, el cual generalmente está presente en los poros de una membrana porosa. La permeabilidad y selectividad de estas membranas dependerá principalmente de la molécula portadora, que puede ser gaseosa, líquida, iónica o no iónica.

### **1.5.1 Membranas en la producción de biodiésel**

En la actualidad las membranas son una tecnología en desarrollo dentro de la producción del biodiésel, y se usan tanto en la transesterificación como en la purificación del biodiésel. Las membranas usadas en la purificación del biodiésel han sido investigadas gracias a las múltiples ventajas que presentan en este proceso, por ejemplo, tienen un bajo o nulo consumo de agua y por lo tanto no originan residuos de este tipo, además, consumen muy poca energía. El estudio de esta tecnología puede clasificarse de acuerdo a distintas características, entre ellas:

- La configuración (fibra hueca, planas, tubulares);
- El proceso de membrana (microfiltración, ultrafiltración, etc.);
- La estructura (asimétrica o compuesta);
- Y el material que la compone (orgánico, inorgánico o híbrida).

Las membranas que son estudiadas con mayor frecuencia son las de origen inorgánico dado que son químicamente inertes, tienen buena resistencia antimicrobiana y resisten condiciones de operación extremas, como altas temperaturas y solventes orgánicos. No obstante, también cuentan con diversas desventajas, por ejemplo fragilidad, baja selectividad, dificultad en su escalamiento, y un alto costo de inversión y mantenimiento.

Diversos autores han reportado el uso exitoso de las membranas en la extracción del glicerol del biodiésel crudo, por ejemplo, Saleh y Cols. reportaron el uso de una membrana de ultrafiltración de PAN para la separación del glicerol y el biodiésel, ellos describen que el agua, el jabón y el metanol juegan papeles importantes durante el proceso de purificación debido a las emulsiones que pueden provocar entre el glicerol y los ésteres metílicos; sin embargo, en sus experimentos lograron eliminar cerca del 70 % del glicerol con ayuda de la membrana de PAN utilizando únicamente 2 g de agua por cada litro de biodiésel purificado, cuando en el proceso industrial llegan a usarse hasta 10 L de agua por cada litro de biodiésel [25].

#### **1.5.1.1 Membranas catalíticas**

Una membrana puede ser considerada catalíticamente activa cuando sitios activos son inmovilizados en la estructura de la membrana, sin embargo, esta puede no realizar la

separación de materiales, sino, facilitar el contacto entre catalizador y reactivos. Además, la elección del polímero base de la membrana puede hacerla selectiva a la absorción de ciertos productos [26].

Existen las membranas usadas como catalizadores alcalinos como la obtenida por Nasef y Cols. injertando metacrilato de glicidilo en una hoja no tejida de fibras de polietileno/polipropileno mediante radiación inducida, la que posteriormente aminaron y alcalizaron con NaOH. Mediante un análisis estadístico calcularon que la conversión máxima de la triacetina sería de 86.2 % a 62.8 °C, relación molar de metanol-triacetina 12-1, 5.01 % de catalizador y 8 horas de reacción; al llevar a cabo el experimento alcanzaron una conversión máxima del 85 % [27].

Las membranas poliméricas usadas como catalizadores ácidos contienen grupos ácidos fuertes o débiles, por ejemplo el ácido sulfónico y el ácido carboxílico, respectivamente. Además, durante su elaboración se tiene como objetivo que posean una capacidad de intercambio iónica (IEC, por sus siglas en inglés) alta, dado que esta determinará la capacidad de producción de biodiésel. Saengprachum y Cols. reportaron membranas de quitosano entrecruzadas con ácido sulfosuccínico con IEC de 4.62 meq/g, que es ligeramente menor a la del catalizador Amberlyst-15, y con conversiones del ácido oleico a biodiésel de 98.76 % después de 120 min de reacción [28]. Zhu y Cols. prepararon membranas de mezclas de poliestireno sulfonado/polialcohol vinílico (PSSA/PVA) y la entrecruzaron a 80, 120 y 150 °C, obtuvieron IEC entre 1.26 y 0.97 meq/g y al realizar la esterificación del aceite ácido se alcanzó una conversión de más del 90 % después de 480 min de reacción [29].

Aca-Aca y Cols. prepararon tres tipos de membrana, una con PVA hidrolizado al 99 %, otra con PVA hidrolizado al 88 %, ambas entrecruzadas con ácido sulfosuccínico a 100 °C, y la última con ácido poliacrílico y ácido 4,4'-diamina-2,2'-bifenilsulfónico (PAAc/BDSA) entrecruzada a 190 °C, con IEC de 0.72, 0.68 y 0.62 meq/g, respectivamente. Al llevar a cabo la reacción de transesterificación describen distintos factores que afectan la reacción, entre ellos la materia soluble, la cual da una falsa respuesta en el tiempo de reacción, dado que una parte del catalizador se desprende de la membrana solubilizándose en el medio, y lo que está fijado disminuye, y con él, la velocidad de reacción en usos posteriores. Además, detallan la importancia de la IEC durante la reacción comparando la reacción de una membrana con IEC de 0.38 meq/g contra una de 0.68 meq/g, donde la segunda alcanzó

una conversión de aproximadamente el 90 % después de 750 h, mientras la primera no superaba el 70 % de conversión después de 1050 h [30].

Corzo-Gonzalez y Cols. prepararon membranas a partir de mezclas de PVA y poli(acido-2-acriloamido-2-metilpropanosulfónico) con relaciones de 90-10, 80-20 y 70-30 entrecruzadas con ácido succínico con capacidades de intercambio iónico de 0.5, 0.94 y 1.47 meq/g, respectivamente. Se observó que la temperatura de entrecruzamiento era muy importante pues mientras más alta era la temperatura más se entrecruzaban las membranas y perdían menos masa al estar inmersas en agua, sin embargo, el metanol que absorbían era considerablemente menor a las menos entrecruzadas y esto podría dificultar que los reactivos alcanzaran los grupos sulfónicos dentro de la membrana ralentizando la reacción de transesterificación. En este estudio también se observó que la IEC es un factor muy importante durante la reacción de transesterificación al observar que las membranas con 0.5 meq/g se obtuvo 23 % de conversión después de 432 h, en cambio, con las membranas de 0.94 y 1.47 meq/g se obtuvo el 94 y 97 % de conversión respectivamente durante el mismo lapso [31].

### **1.5.2 Membranas de polifenilsulfona**

La polifenilsulfona ha sido usada en la preparación de membranas gracias a su buena resistencia química y mecánica, aunado a su estabilidad hidrolítica [32]. Se le pueden agregar grupos sulfónicos, los cuales además de aumentar su hidrofiliidad, funcionan como intercambiadores iónicos, capacidad que se ha explorado en las celdas de combustible reportando resultados de hasta 3.2 meq de  $H^+$ /g de membrana seca [33], y que podría ser usado también como un elemento catalítico en la transesterificación. Existen distintos métodos para agregar grupos sulfónicos a la cadena de la PFS, entre ellos está la sulfonación directa con ácido sulfúrico [34] y con clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) [35,36], la diferencia más notable es una menor variación en el grado de sulfonación del polímero obtenido, siendo que el CISTMS es un sulfonante más preciso.

Actualmente, no se ha reportado el uso de membranas de PFS/PFSS para la producción de biodiésel, sin embargo, han demostrado su potencial en el intercambio protónico por lo que se propone que los grupos sulfónicos que contienen las cadenas poliméricas de la PFSS podrían realizar el trabajo catalítico de manera eficiente para la transesterificación similar a otros polímeros sulfonados que ya han sido reportados y que su uso permitirá la

esterificación y transesterificación de los ácidos grasos presentes en los ACU; además, las propiedades inherentes de la PFS podrían ayudar a crear un catalizador que sea altamente reutilizable sin perder su capacidad catalítica.

## **HIPÓTESIS**

El uso de membranas de mezclas de polifenilsulfona (PFS) y polifenilsulfona sulfonada (PFSS) permitirá obtener biodiésel con alta eficiencia a partir de aceites de cocina usados.

## **OBJETIVO**

General:

Obtener membranas a partir de mezclas poliméricas de polifenilsulfona (PFS) y polifenilsulfona sulfonada (PFSS) con diferentes contenidos de grupos sulfónicos y determinar su capacidad de producción de biodiésel.

Específicos:

1. Elaborar membranas de mezclas poliméricas de polifenilsulfona/polifenilsulfona sulfonada (PFS/PFSS) con diferentes contenidos de grupos sulfónicos.
2. Caracterizar las membranas obtenidas de acuerdo a su capacidad de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y morfología (MEB).
3. Caracterizar los aceites de cocina usados que serán materia prima para la producción de biodiésel.
4. Evaluar la capacidad de las membranas para la producción de biodiésel a partir de aceites de cocina usados en un reactor por lotes.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA

#### 2.1 Preparación de las membranas

##### 2.1.1 Purificación de la Polifenilsulfona

La polifenilsulfona es un polímero comercial conocido como Radel® en forma de pellets y contiene diversas impurezas resultantes de su producción, debido a esto fue necesario llevar a cabo su purificación. Para ello, por cada gramo de polifenilsulfona a purificar se usaron 15.75 mL de diclorometano para su disolución y se agitó a temperatura ambiente por dos horas. La disolución se precipitó con ayuda de una mezcla de isopropanol-metanol 50-50 (% v/v) y una mezcladora mecánica de la siguiente manera: se colocaron 250 mL de mezcla isopropanol-metanol en la mezcladora se agitó de forma suave y vertió lentamente la disolución polimérica hasta que las cuchillas se detenían por completo debido al polímero solidificado; el procedimiento anterior se repitió las veces necesarias hasta que la solución polimérica se hubiera precipitado por completo. Posteriormente esta mezcla heterogénea se filtró y el polímero obtenido se colocó en una caja Petri dentro de una campana de extracción por 24 h, seguido de ello se secó en un horno de vacío a 100 °C por 24 h.

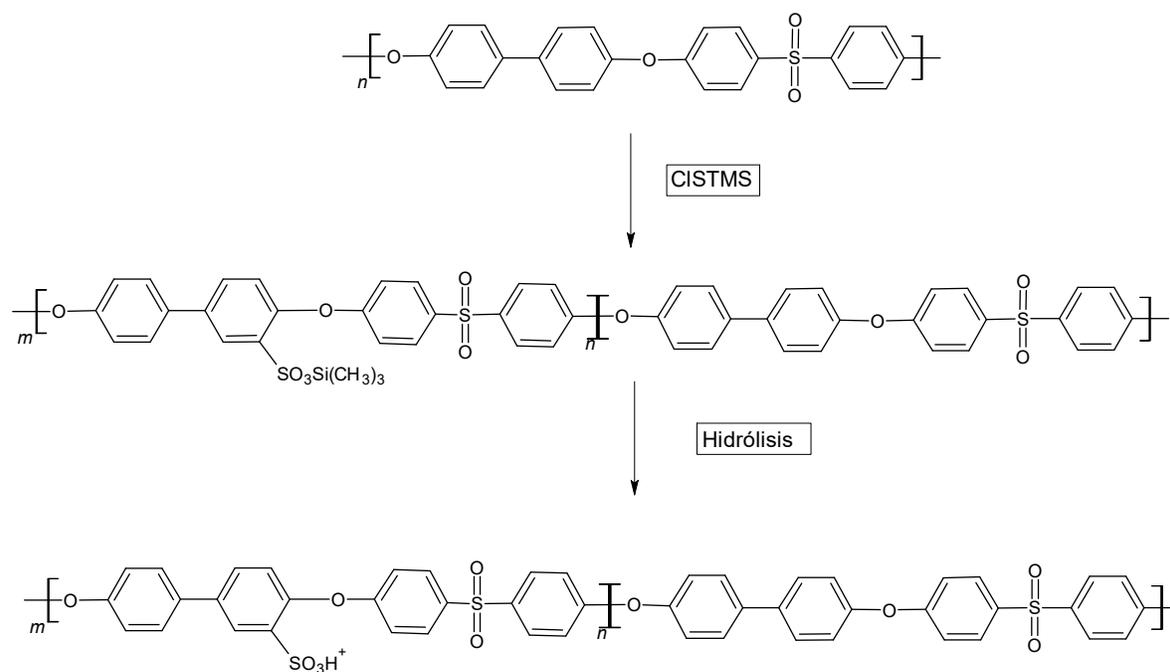
##### 2.1.2 Sulfonación de la Polifenilsulfona

La modificación del polímero purificado se llevó a cabo siguiendo el método de sulfonación directa reportado por Yam-Cervantes y Cols. y que se ilustra en la **Figura 2.1**. En este método se empleó clorosulfonato de trimetilsililo (CISTMS) como agente sulfonante y 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) como disolvente [37]. Primero, de acuerdo a la **Tabla 2.1**, una cierta cantidad de polifenilsulfona se disolvió en TCE a temperatura ambiente en un matraz de tres bocas equipado con agitador mecánico y condensador por 24 h. Posteriormente, de acuerdo al porcentaje de sulfonación requerido, se agregó la cantidad de solución sulfonante CISTMS/TCE señalada en la **Tabla 2.1** gota a gota; al término de su adición, se agitó por 48 h en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se obtuvieron soluciones de tonalidades que iban del ámbar al café oscuro según el grado de sulfonación, y el polímero fue precipitado en una mezcla de acetona-isopropanol 1-1. El polímero se

recuperó por filtración y luego se lavó con una mezcla de acetona-isopropanol 1-1 y finalmente se secó en una estufa de vacío a 100 °C por 24 h.

**Tabla 2.1** Cantidades usadas para las reacciones de sulfonación

Lote	PFS (g)	TCE (mL)	Solución sulfonante CISTMS (mL)/TCE (mL)	Grado de sulfonación (%)
<b>PFSS 32</b>	9.6	182	8.35 / 21.4	32 ± 3
<b>PFSS 56</b>	9.6	182	15 / 38.4	56 ± 1
<b>PFSS 66</b>	7.8	176	14.5 / 37.2	66 ± 1



**Figura 2.1** Esquema de reacción de sulfonación de la Polifenilsulfona.

### 2.1.3 Determinación del grado de sulfonación

El grado de sulfonación es el porcentaje de grupos sulfónicos existentes respecto a la unidad repetitiva del polímero y depende de la cantidad de CISTMS que se agregue a la solución [38], sin embargo para conocer el grado real de sulfonación es necesario llevar a cabo una titulación ácido-base, con al menos dos réplicas; para ello se diluyó 0.5 g de PFSS en dimetilformamida, que se tituló con una solución de NaOH 0.01 N y se usó fenolftaleína

como indicador. Se registró el consumo de NaOH y se obtuvo el grado de sulfonación con la ecuación 2.1:

$$GS (\%) = \frac{PM (M_{NaOH})(V_{NaOH})}{P \text{ de la muestra} * 1000 - (81(M_{NaOH})(V_{NaOH}))} \cdot 100 \quad [2.1]$$

Donde  $PM$  es el peso molecular de la unidad repetitiva del polímero,  $M_{NaOH}$  es la molaridad de la disolución de hidróxido de sodio,  $P$  es el peso de la muestra,  $V_{NaOH}$  es el volumen de hidróxido de sodio utilizado, 1000 es el factor de conversión de litros a mililitros y 81 es el peso molecular de los grupos sulfónicos.

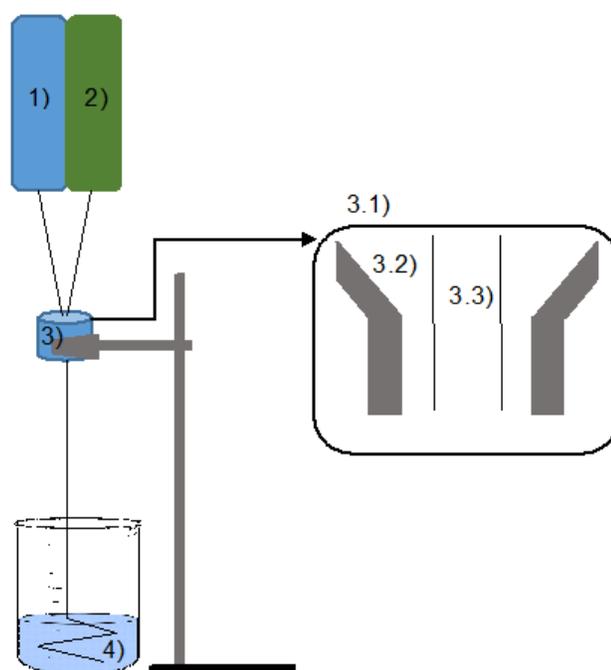
#### 2.1.4 Preparación de membranas de fibra hueca

Se realizaron membranas, de acuerdo a los procedimientos de la literatura [37,39,40], con soluciones de 20 % de concentración de solución polimérica de PFS/PFSS. Las fibras huecas fueron preparadas con el método de hilado húmedo-seco, para ello se usó un sistema compuesto por dos bombas de perfusión cuyas vertientes son unidas por un dado de extrusión que se mantuvo a 40 °C; la solución polimérica de PFS/PFSS a diferentes concentraciones fue extruída por el anillo externo y diferentes mezclas de fluidos perforantes, detallados en la **Tabla 2.2**, fueron inyectadas por el canal interno. La solución extruída tuvo contacto con el aire, a lo largo de una distancia de 17 cm, hasta entrar a un baño coagulante conformado por una mezcla de acetona-isopropanol 1-1 para ayudar a la formación de la membrana. En la **Figura 2.2** se muestra un esquema de la preparación de las membranas de fibra hueca.

**Tabla 2.2** Condiciones para la extrusión de las membranas de fibra hueca.

Lote	Sol.	Fluido Perforante	Baño coagulante	Almacenamiento
	Polimérica PFS-PFSS	A-Ac-I	Ac-I	posterior
MFH 1	100-0	90-10*	100**	---
MFH 2	50-50	50-25-25	50-50	Agua
MFH 3	60-40	50-25-25	50-50	Agua
MFH 4	50-50	30-35-35	50-50	---
MFH 5	50-50	10-45-45	50-50	---
MFH 6	50-50	50-25-25***	50-50	---

\*A-NMP; \*\*Agua; \*\*\*DMF-Ac (Acetona)-I (Isopropanol)



**Figura 2.2** Esquema de la preparación de membranas de fibra hueca, 1) Bomba de solución polimérica, 2) Bomba de fluido perforante, 3) Dado de extrusión 3.1) Interior del dado de extrusión, 3.2) Solución polimérica, 3.3) Solución perforante, 4) Baño coagulante.

### 2.1.5 Preparación de membranas asimétricas

Se prepararon membranas asimétricas por el método de inversión de fases por inmersión, para ello una cantidad de PFS se diluyó en NMP al 20 % p/v por 12 h, posteriormente se calentó a 40 °C, para el baño coagulante se probaron distintas mezclas de no solventes. La solución polimérica fue vertida en una placa de aluminio y con ayuda de una cuchilla se extendió con un grosor de 100 µm; la placa fue sumergida lentamente en baño coagulante y se mantuvo dentro hasta el término de la formación de la membrana. En la **Tabla 2.3** se muestra más detalladamente las condiciones de preparación de las membranas.

**Tabla 2.3** Condiciones de formación de las membranas asimétricas

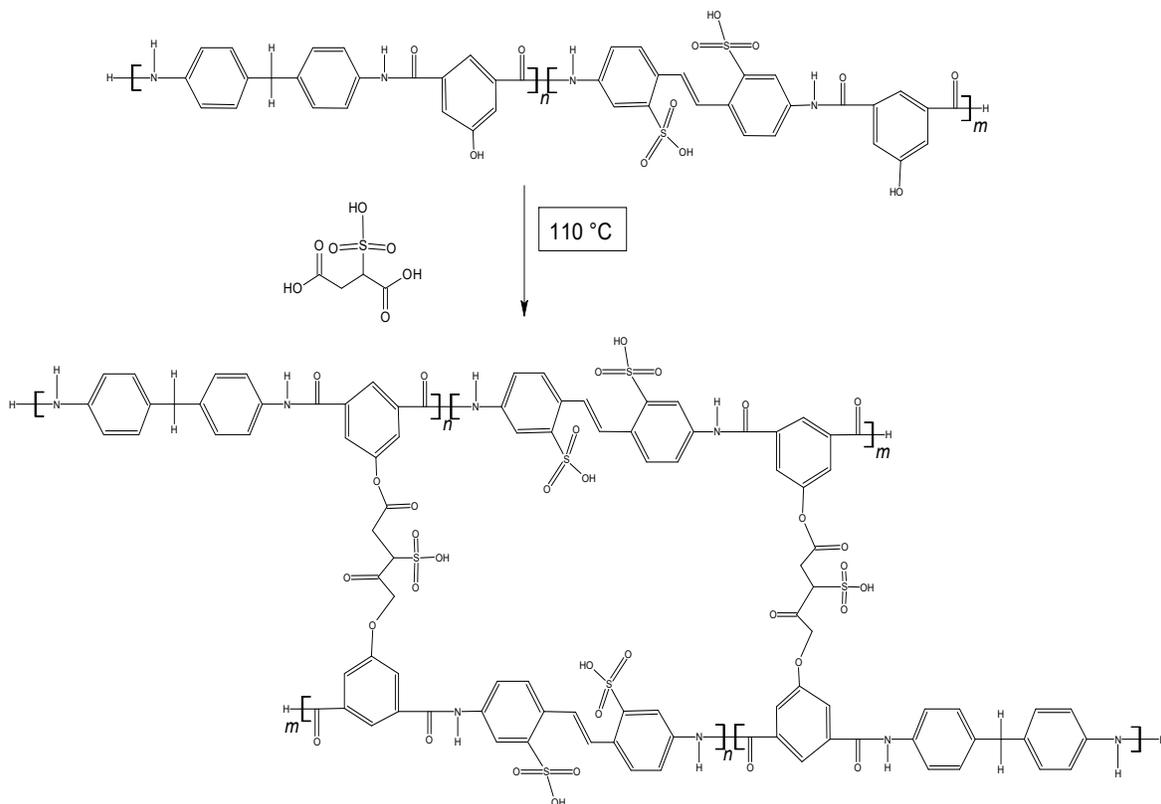
Lote	Sol. Polimérica	Concentración	No solvente	Temp. No solvente (°C)	Temp. Placa (°C)
MA 1	PFS-NMP	20 % p/v	A-NMP 90-10	25	25
MA 2	PFS-NMP	20 % p/v	A-Ac-I 50-25-25	25	25
MA 3	PFS-NMP	20 % p/v	A-Ac-I 50-25-25	25	40
MA 4	PFS-NMP	20 % p/v	A-Ac-I 50-25-25	40	40
MA 5	PFS-NMP	20 % p/v	Ac-I 50-50	40	40
MA 6	PFSS32-NMP	13 % p/p	Ac-I 50-50	40	40

Tabla construida con datos obtenidos de [38,41].

### 2.1.6 Preparación de membranas compuestas

Se hizo el depósito de una copoliamida copoli-(4,4'-diaminofenilmetano-5-hidroxi-isoftaloil) amida-co-(etilenbencendisulfoniato-5-hidroxiisoftaloil)amida, llamada DPM40 obtenida con 4,4'-diaminofenilmetano (DPM), 4,4'-diamino-2,2'-ácido estilbenedisulfónico (DSD) y ácido 5-hidroxiisoftálico (HIA), y entrecruzada con ácido sulfosuccínico (SSA) sobre muestras de la **MFH 1** y la **MA 5**, en la **Figura 2.3** se ilustra la estructura de la copoliamida entrecruzada.

Para poder impregnar las membranas con la copoliamida, la DPM40 se diluyó en DMSO por dos horas, se le agregó un 3 % de SSA con respecto del peso de la copoliamida y se sonicó por 1 h.



**Figura 2.3** Estructura de la copoliámida sulfonada DPM40 que se depositó en las membranas de PFS.

### 2.1.6.1. Preparación de membranas de fibra hueca compuestas

Se cortaron muestras de 20 cm de la **MFH 1** y se depositó la DPM40 con dos herramientas diferentes, pero usando casi el mismo procedimiento. Se usó un aerógrafo y un pincel, con los cuales se hicieron 3 depósitos en cada muestra, entre cada uno de los depósitos se hizo un secado a 100 °C por 20 minutos; después del último depósito se entrecruzó la membrana a 110 °C en una estufa por una hora.

### 2.1.6.2. Preparación de membranas asimétricas compuestas

Se cortaron muestras de 10x10 cm de la **MA 2** y se depositó la DPM40 con dos métodos distintos; el primero fue similar al descrito en la sección anterior, ya que se realizó con ayuda de un pincel, se hicieron tres impregnaciones con un secado de 20 minutos entre cada uno y después del tercero se dejó entrecruzar la copoliámida en la estufa a 110 °C por una hora.

El otro método fue verter cierta cantidad de solución DPM40-DMSO en un extremo de la membrana y se extruyó a través de esta con ayuda de un rodillo, posteriormente se llevó a entrecruzamiento en una estufa a 110 °C.

### 2.1.7 Preparación de membranas densas

Se prepararon membranas densas (**MD 1 a MD 4**) a partir de mezclas de PFS-PFSS a distintas concentraciones y distintos grados de sulfonación como se describen en la **Tabla 2.4**. Para ello, se pesó una cierta cantidad de polímero y se diluyó en NMP a una concentración del 13 % por 12 h. Posteriormente, la solución se filtró y se colocó en una caja de Petri a 70 °C por 24 h. Finalmente, las membranas se secaron a 100 °C en una estufa de vacío por 24 h para eliminar el solvente restante.

Las MD 3, 4, 5 y 6 fueron entrecruzadas por 13 h a 180 °C, y para el cálculo del grado de entrecruzamiento, se utilizó la ecuación 2.2:

$$D_c = \frac{IEC_a - IEC_b}{IEC_a} \quad [2.2]$$

Donde  $D_c$  es el grado de entrecruzamiento,  $IEC_a$  es la capacidad de intercambio iónico de la membrana antes del entrecruzamiento y  $IEC_b$  es la capacidad de intercambio iónico después del entrecruzamiento. [34]

**Tabla 2.4** Relaciones poliméricas de las membranas densas.

Lote	PFS-PFSS	Grado de Sulfonación de la PFSS (%)
<b>MD 1</b>	0-100	32
<b>MD 2</b>	30-70	32
<b>MD 3</b>	0-100	56
<b>MD 4</b>	30-70	56
<b>MD 5</b>	0-100	66
<b>MD 6</b>	15-85	66

## 2.2 Caracterización de las membranas

### 2.2.1 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) se determinan la cantidad de protones libres disponibles [42] debido a los grupos sulfónicos ligados a las cadenas poliméricas de las membranas, y que ayudan a catalizar la reacción de transesterificación. Se determinó la IEC sumergiendo una cantidad conocida de membrana, previamente secada en un horno de vacío a 100 °C por 24 h, en vasos de precipitados con 15 mL de disolución de NaCl 1 M para reemplazar los protones por iones sodio. Después de 24 h, la membrana se extrajo de la solución y esta se tituló con otra solución de NaOH 0.01 N y fenolftaleína como indicador, además de un potenciómetro para ubicar el punto de vire de acuerdo al cambio de pH, de una forma más exacta, al alcanzarlo se registró el volumen de NaOH consumido. Para obtener el valor de la IEC se utilizó la ecuación 2.3:

$$IEC = \frac{C_{NaOH} * V_{NaOH}}{m_s} \quad [2.3]$$

Donde  $C_{NaOH}$  es la concentración de la solución de NaOH,  $V_{NaOH}$  es el volumen de solución de NaOH gastado y  $m_s$  es la masa de la membrana seca.

Asimismo, se calculó el contenido de masa soluble en las membranas densas; para ello se pesaron muestras de las membranas de 0.1 g, se colocaron en metanol por 24 h a 60 °C, se secaron a vacío por 24 h a 100 °C, se pesaron nuevamente y se repitió el procedimiento descrito para el cálculo de IEC en cada muestra.

### 2.2.2 Capacidad de absorción y pérdida de masa

Esta prueba permite conocer la estabilidad de la membrana a los compuestos presentes en la transesterificación, lo cual ayuda a que entren en contacto con los grupos sulfónicos contenidos en la membrana y puedan llevar a cabo la reacción de transesterificación. Para realizar la prueba, las membranas se secaron al vacío por 24 h a 100 °C para eliminar todo rastro de humedad presente, se pesaron en una balanza de precisión y se sumergieron en viales con 5 mL de solvente puro (metanol, etanol y aceite de cocina usado); los viales se colocaron en un baño para mantenerlos a 60 °C, temperatura a la que se lleva a cabo la transesterificación. Cada 24 h, las membranas se extrajeron de los viales, y fueron secadas cuidadosamente con papel filtro y pesadas, este procedimiento se repitió hasta que se

alcanzaron un peso promedio constante. Finalmente, las membranas se secaron en un horno a 100 °C por 24 h y posteriormente, se pesaron. La capacidad de absorción y la pérdida de masa se calcularon con las ecuaciones 2.4 y 2.5, respectivamente:

$$Q = \frac{m_h - m_{sh}}{m_{sh}} * 100 \quad [2.4]$$

$$WL = \frac{m_s - m_{sh}}{m_s} * 100 \quad [2.5]$$

Donde  $Q$  es el porcentaje de absorción de metanol, etanol y aceite de cocina usado,  $m_h$  es la masa húmeda,  $m_{sh}$  es la masa seca después del hinchamiento,  $WL$  es la pérdida de masa y  $m_s$  es la masa seca antes del hinchamiento.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido**

Para determinar la morfología obtenida en las membranas de fibra hueca se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), esto permitió observar la morfología obtenida en las membranas gracias a la acción de los no solventes. Para ello las membranas fueron secadas a 100 °C por 24 h y, posteriormente, sumergidas en nitrógeno líquido para poder romperlas transversalmente; finalmente, se metalizaron para observar su morfología.

### **2.2.4. Análisis por energía dispersiva de rayos X**

Acoplado al análisis por MEB, se encuentra la técnica de análisis por Energía Dispersiva de rayos X (EDX) que determinó la composición elemental en la membrana haciendo un análisis en las secciones de las membranas. Esta técnica permitió conocer la ubicación de la mayor concentración de grupos sulfónicos evaluando la parte interna; intermedia y externa de la membrana.

## **2.3 Caracterización de aceites usados**

### **2.3.1 Determinación de contenido de agua**

Es importante conocer la cantidad de agua presente en la materia prima antes de realizar la transesterificación, pues esta puede provocar una baja conversión de los triglicéridos a biodiésel. De acuerdo con Odoom y Cols. es posible cuantificar la humedad en una muestra de aceite mediante un análisis gravimétrico, para ello se colocaron 2 g del ACU recolectado

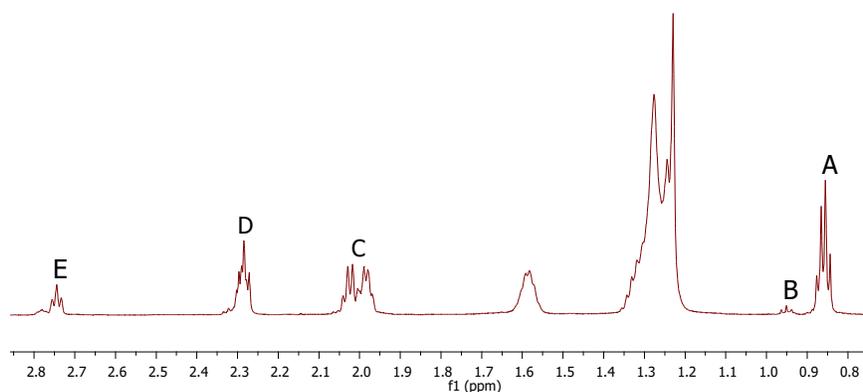
en una placa seca y pre-pesada, después, se introdujo en una estufa de aire caliente a 104 °C, pasadas cuatro horas se enfrió en un desecador y se volvió a pesar. El contenido de humedad se calculó usando la ecuación 2.6:

$$\text{Humedad}(\%) = \frac{(W_C + W_S) - (W_C + D_S)}{W_S} \times 100 \quad [2.6]$$

Donde  $W_C$  es el peso de la placa,  $W_S$  es el peso de la muestra húmeda y  $D_S$  es el peso de la muestra seca [43].

### 2.3.2 Determinación de grupos acilo por resonancia magnética nuclear

Según Guillén y Cols. es posible obtener el porcentaje de los grupos acilos existentes en una muestra de aceite analizándola por resonancia magnética nuclear. En la **Figura 2.4** se muestra cada una de las señales identificadas que producen ciertos protones existentes en las moléculas de triglicéridos, cuya área es proporcional al número de átomos de hidrógeno presentes en la muestra.



**Figura 2.4** Espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  del aceite de cocina usado, donde A corresponde a los protones metílicos de los grupos saturados, oleicos y linolécicos; B, a los protones metílicos de los grupos linolénicos; C, a los protones alílicos; D, a los protones  $\alpha$  metilénicos con respecto al grupo carboxílico y E a los protones bisalílicos.

Después de haber identificado las señales, se calcula el área de cada una y posteriormente se puede calcular el porcentaje de cada grupo acilo con las ecuaciones 2.7 a 2.10:

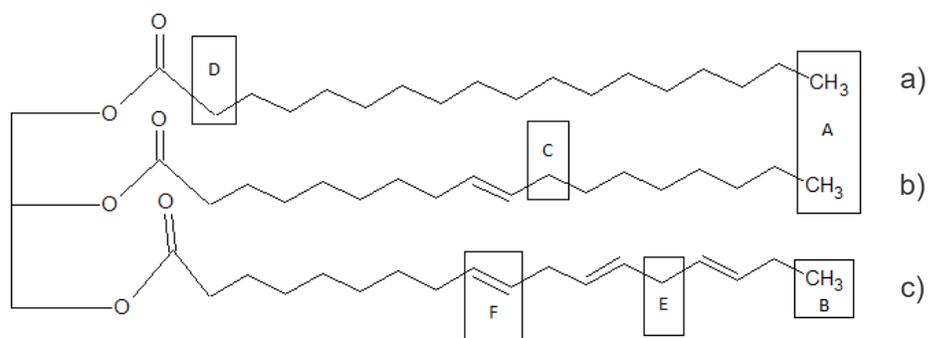
$$Ln(\%) = 100 * \left( \frac{B}{A + B} \right) \quad [2.7]$$

$$L(\%) = 100 * \left( \frac{E}{D} - 2 * \left( \frac{B}{A + B} \right) \right) \quad [2.8]$$

$$O(\%) = 100 * \left( \left( \frac{C}{2D} \right) - \left( \frac{E}{D} \right) + \left( \frac{B}{A + B} \right) \right) \quad [2.9]$$

$$S(\%) = 100 * \left( 1 - \left( \frac{C}{2D} \right) \right) \quad [2.10]$$

Donde *Ln*, *L*, *O* y *S* son las proporciones de los grupos acilo linolénico, linoléico, oléico y saturado, respectivamente, *A* es la integración de la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno del metilo de los grupos saturados, oleicos y linolécicos, *B* es la integración de la señal de los átomos de hidrógeno del metilo perteneciente a los grupos linolénicos, *C* es la integración de la señal de los protones del  $\alpha$  metileno en relación a un doble enlace (o protones alílicos), *D* es la integración de la señal de los átomos de hidrógeno del  $\alpha$  metileno en relación con el grupo carboxílico y *E* es la integración de la señal de los protones del  $\alpha$  metileno con respecto de dos dobles enlaces (o protones bisalílicos) [44]. La ubicación de los protones mencionados en una molécula de triglicéridos está señalada en la **Figura 2.5**.



**Figura 2.5** Molécula de triglicérido con: a) un grupo saturado; b) un grupo oleico y c) un grupo linolénico.

Para obtener el espectro del ACU se colocó una gota de este en un tubo de resonancia y se diluyó en 0.6 mL de cloroformo deuterado.

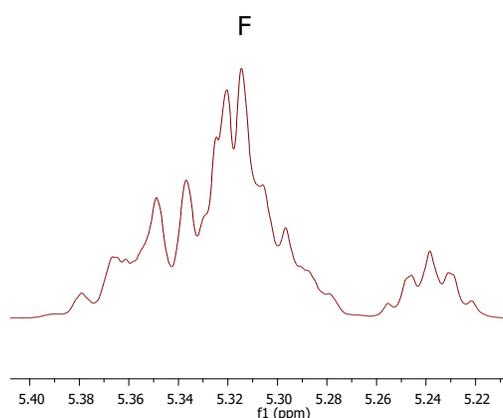
### 2.3.3 Determinación de Valor de Yodo por resonancia magnética nuclear

El valor de yodo es una medición del grado de insaturación del aceite y por definición, está directamente relacionado a la proporción de átomos de hidrógeno olefínicos presentes en el aceite [44]. En la **Figura 2.6** se puede observar la señal emitida por los protones olefínicos presentes en los ACU, marcados con la letra *F*. Después de haber calculado el área total del espectro y de la señal *F*, es posible obtener el valor de yodo con ayuda de la ecuación 2.11:

$$IV = \frac{12691 * F}{(120.0 + 7.013 * T + 6.006 * F)} \quad [2.11]$$

Donde *IV* es el valor de yodo, *F* es la integración de la señal de los protones olefínicos y *T* es la integración total de las señales emitidas en el espectro.

Para obtener el espectro por medio de la técnica de RMN, se colocó una gota de ACU en un tubo de resonancia y se diluyó en 0.6 mL de cloroformo deuterado.



**Figura 2.6** Señal característica de los protones olefínicos en el espectro del aceite de cocina usado.

### 2.3.4 Determinación de contenido de triglicéridos por resonancia magnética nuclear

Según Kumar y Cols. es posible calcular el porcentaje de triglicéridos con ayuda de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) al integrar ciertos picos característicos con la ecuación 2.13:

$$TG(\%) = \frac{I_{OS}}{I_{OR}} * 100 \quad [2.12]$$

Donde  $TG$  es el porcentaje de triglicéridos presente;  $I_{OS}$  es el porcentaje correspondiente a los protones del grupo  $-OCH_2$  de la sección del glicerol de la muestra dado por

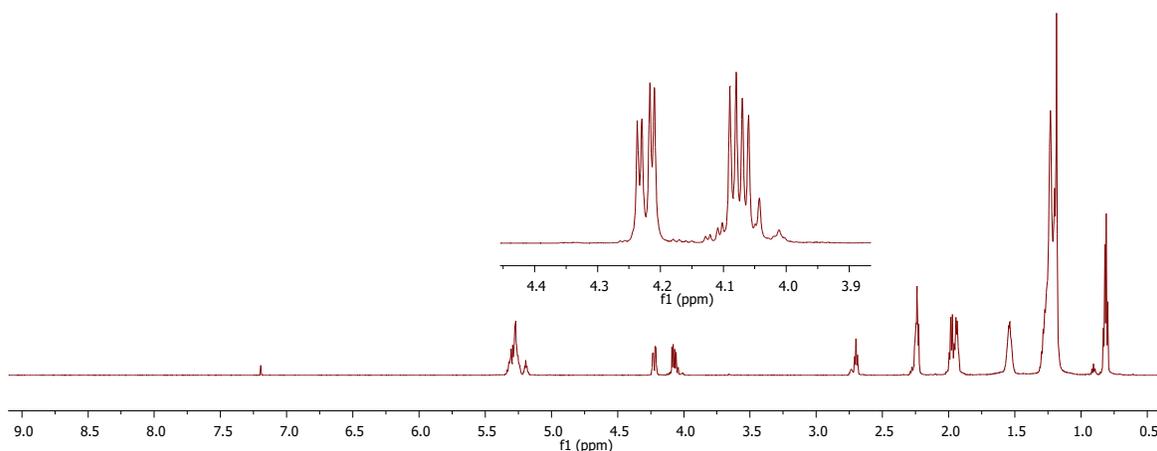
$$I_{OS}(\%) = \frac{I_f}{I_T} * 100 \quad [2.13]$$

Los términos  $I_f$  y  $I_T$  son los valores integrales de la señales éster de los grupos terminales  $-OCH_2-$  del glicerol dados entre 4.10-4.40 ppm, y la señal del espectro total entre 0.5-9.0 ppm, respectivamente.

El término  $I_{OR}$  deriva del promedio del largo de la cadena de los ácidos grasos de los glicéridos que, bajo el estudio realizado a 15 aceites vegetales diferentes [45], se obtuvieron valores entre 17.4 y 18.3. Por lo tanto, para hacer una ecuación universalmente aplicable, se consideró el valor de R como C-18 para una estimación precisa del contenido de los triglicéridos (TG). Así mismo, se tomó en cuenta un doble enlace, siendo la cantidad de protones existentes en la región de 0.5-9.0 ppm igual a 104, y los protones del grupo  $-OCH_2$  en la sección del grupo de glicerol igual a 4. La ecuación 2.14 es la que define al término  $I_{OR}$ :

$$I_{OR} = \frac{4}{104} * 100 = 3.85 \quad [2.14]$$

Para obtener el espectro por medio de la técnica de RMN, se colocó una gota de ACU en un tubo de resonancia y se diluyó en 0.6 mL de cloroformo deuterado.



**Figura 2.7** Espectro del aceite de cocina usado con una ampliación de las señales de los metilenos del grupo glicerol.

## 2.4 Reacción de transesterificación

### 2.4.1. Reacción de transesterificación por lotes

Se llevó a cabo la reacción de transesterificación con las membranas elegidas en un lote de viales en los que se colocaron cantidades conocidas de catalizador, metanol y aceite en un baño de agua y aceite a 60 °C. Antes de iniciar la reacción, las membranas fueron cortadas en piezas pequeñas e hinchadas en metanol para facilitar el acceso a los grupos sulfónicos presentes en la matriz de la membrana. Pasadas 24 h, se agregó el aceite a cada vial y se mantuvo en agitación continua con ayuda de agitadores magnéticos; y se monitoreó la temperatura de trabajo con ayuda de un termómetro. Para registrar la cinética de la reacción, cada cierto tiempo se extrajo un vial y se almacenó a baja temperatura hasta realizar su evaluación por resonancia magnética nuclear.

### 2.4.2. Determinación de conversión de triglicéridos a biodiésel por Resonancia Magnética Nuclear

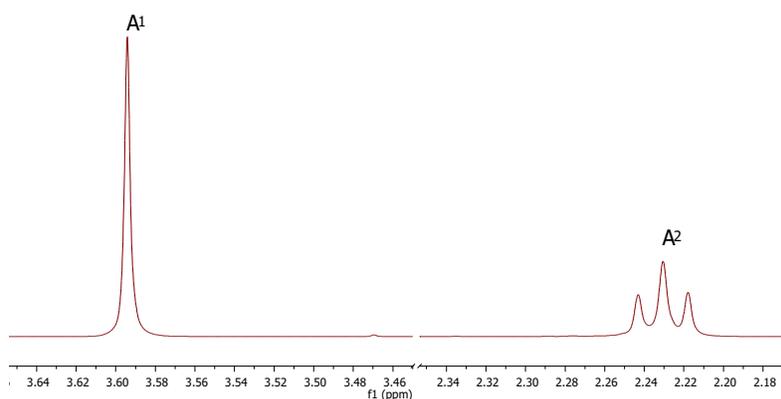
De acuerdo con la metodología descrita por Aca-Aca cada muestra tomada se enfrió y posteriormente fue purificada con un método de lavado simple con agua a 50 °C, esto con la intención de separar el glicerol y metanol que contiene cada muestra. El biodiésel purificado se centrifugó a 10,000 rpm por 10 min para separar los residuos que aún pudiera

contener; finalmente se prepararon muestras en tubos de resonancia colocando una gota de la muestra obtenida del reactor y agregando 0.6 mL de cloroformo deuterado [46].

Estas muestras fueron evaluadas con la técnica de resonancia magnética nuclear, la cual ayudó a identificar las señales propias de los grupos metoxi  $-\text{OCH}_3-$  de los ésteres metílicos emitida a los 3.7 ppm y las de los grupos  $\alpha$ -carbonil metileno  $-\text{CH}_2-$  derivadas de los ésteres grasos, a los 2.3 ppm. El porcentaje de conversión fue calculado gracias al área bajo la curva de los picos emitidos por estas señales y se determinó con ayuda de la ecuación 2.15:

$$Y \% = 100 * \left( \frac{2A_1}{3A_2} \right) \quad [2.15]$$

Donde  $A_1$  y  $A_2$  son las áreas bajo la curva de los picos de los protones metoxi y metileno, respectivamente.



**Figura 2.8** Señales correspondientes a los protones del grupo  $\text{OCH}_3$  de los ésteres metílicos ( $A_1$ ) y los protones del grupo  $\text{CH}_2$  de los triglicéridos ( $A_2$ ).

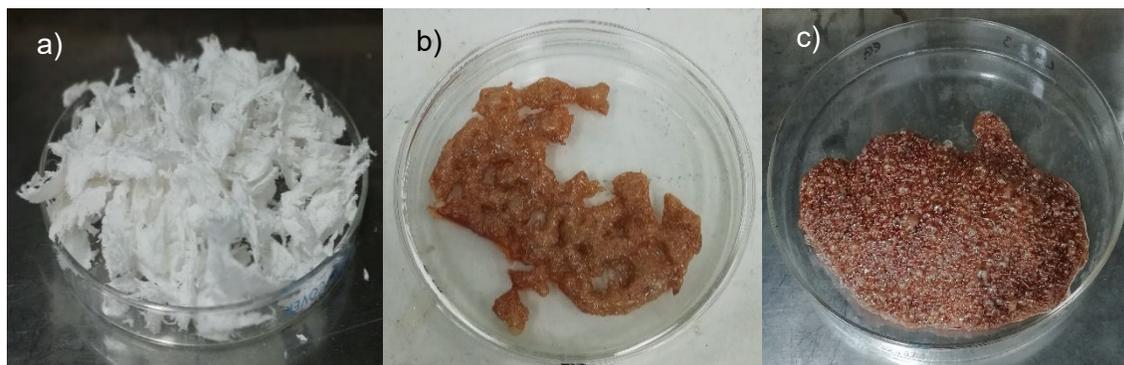
## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Preparación de las membranas

##### 3.1.1. Purificación y sulfonación de la Polifenilsulfona

Se purificaron diversos lotes de polifenilsulfona Radel ® de acuerdo con la metodología descrita anteriormente, se obtuvo polímero blanquecino y conformado por pequeñas fibras blancas como el presentado en la **Figura 3.1(a)**, a diferencia de su presentación en pellets, que es amarilla translúcida. Posteriormente se hicieron varias pruebas aumentando el grado de sulfonación del polímero y se observó que al aumentar cantidad de grupos sulfónicos presentes se obtenía un material más oscuro, como puede observarse en las **Figuras 3.1(b)** y **(c)**. Esto puede deberse a un posible entrecruzamiento o interacción tipo puente de hidrógeno en el polímero, debido a la mayor concentración de grupos sulfónicos.

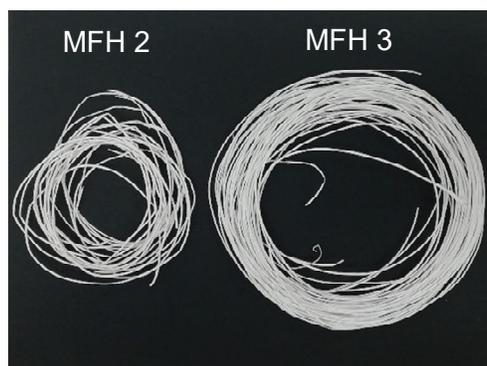


**Figura 3.1** Polifenilsulfona purificada (a) y sulfonada al 32 % (b) y al 56 % (c).

##### 3.1.2. Preparación de membranas de fibra hueca

Las membranas de fibra hueca han sido usadas en la purificación de biodiésel. Este tipo de membranas presenta una mayor superficie por unidad de volumen en el dispositivo de separación, lo cual es conveniente para aumentar el área de contacto del catalizador con los reactivos durante la reacción de transesterificación y en el proceso de separación del biodiésel y subproductos.

Se preparó una membrana de fibra hueca (**MFH**) por el método de hilado húmedo-seco de PFS y PFSS a una de relación 50-50 (**MFH 2**), y se observó que al ser manipulada era frágil, por lo que se decidió hacer una segunda con relación 60-40 de PFS-PFSS (**MFH 3**) para mejorar su estabilidad. Ambas membranas se presentan en la **Figura 3.2**, es notable la diferencia en el diámetro del círculo en la que la membrana se acomoda naturalmente durante su formación. Además, al obtener una membrana menos sulfonada, se logró una mayor firmeza como se había deseado.



**Figura 3.2** Membranas de fibra hueca de mezclas PFS-PFSS **Membrana de Fibra Hueca 2 y Membrana de Fibra Hueca 3.**

De acuerdo con los resultados obtenidos en las caracterizaciones de estas dos membranas, se decidió realizar otras pruebas modificando el fluido perforante. El agua es uno de los disolventes más utilizados como baño de coagulación para las membranas de PFS, sin embargo, la velocidad de formación de las membranas es muy rápida, permitiendo la formación de macroporos. Además, es importante la disminución de las interacciones de tipo polar y de puentes de hidrógeno en los grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{H}$  con el agua para disminuir la pérdida de polímero sulfonado por dilución. Por lo tanto, la cantidad de agua se redujo y las mezclas se prepararon a relaciones de fluido perforante A-Ac-I de 30-35-35 y 10-45-45, de las cuales, la primera permitió la formación de una fibra muy quebradiza y poco uniforme, y la segunda no permitió la formación de fibra hueca, sino de esferas que se adherían entre sí. Esto sucedía debido a que el fluido perforante con mayor cantidad de acetona e isopropanol induce una inversión de fases más lenta que la primera mezcla que

se usó y derivó en una membrana poco uniforme (**MFH 4**), para el caso de la mezcla A-Ac-I 30-35-35, o no logró formar un hilo sino esferas, para el de la mezcla 10-45-45.

Otra alternativa que se tomó en cuenta fue cambiar el agua presente en el fluido perforante por dimetilformamida, DMF, la cual podría precipitar la PFS formando el inicio de una MFH que terminaría su formación en el baño coagulante, de una manera similar al trabajo que realizaba el agua en la mezcla anteriormente mencionada. En contraste de lo esperado, se obtuvieron esferas desiguales, por lo que estas relaciones de disolventes en el fluido perforante no permiten la formación de fibras huecas.

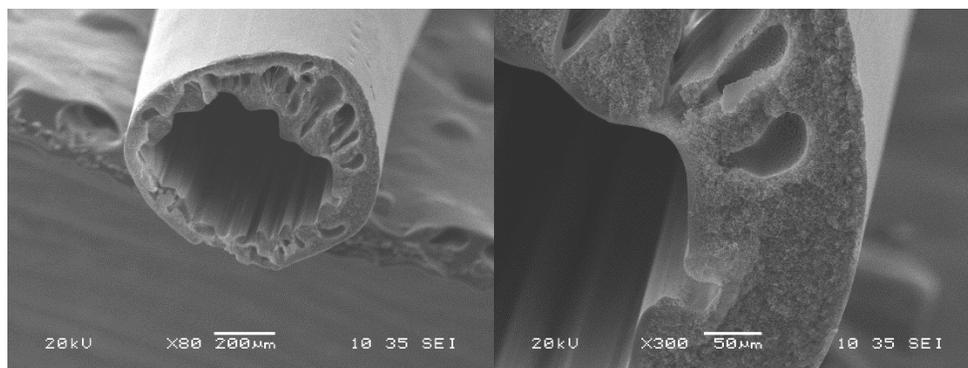
### **3.1.2.1. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía Dispersiva de rayos X**

Se analizaron las únicas fibras obtenidas a partir de mezclas PFS-PFSS, **MFH 2 y 3**, en un microscopio electrónico de barrido. Estas no presentaron una circunferencia totalmente uniforme, se observa en la pared interna la formación de una capa densa y la presencia de macroporos, lo cual es debido a la rápida inversión de fase del polímero provocada por el agua, que aún se encuentra en mayor proporción en el baño de coagulación. A pesar de que se requiere una membrana porosa, es necesario el uso del agua para la adecuada formación de la membrana, sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, esto provoca una pérdida importante del polímero sulfonado [47].

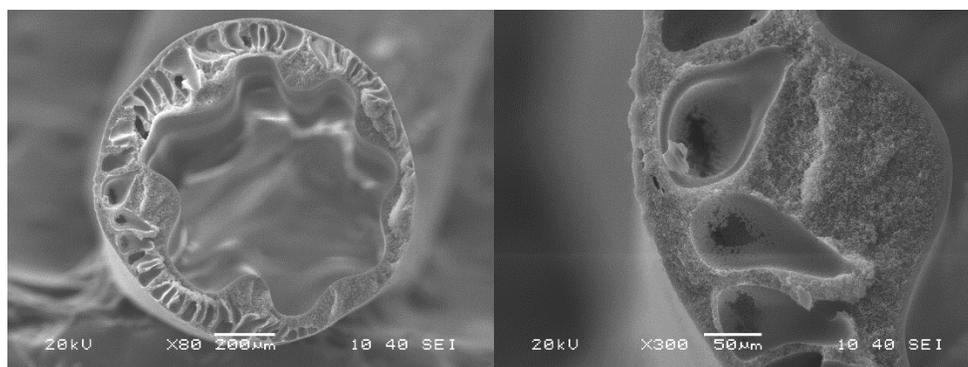
También es posible observar la formación de una matriz porosa mientras más se acerca a la pared externa de la membrana; esto se debe a una inversión de fase más lenta debida a la acción del baño coagulante de Ac-I, los cuales interaccionan menos con el polímero, permitiendo la formación de los poros requeridos.

En las **Figuras 3.3 y 3.4** se puede observar la sección transversal de las membranas de las **MFH 2 y 3**, respectivamente. Se aprecia que en la membrana con una menor concentración de polímero sulfonado, **MFH 3**, presenta una mayor presencia de macrohuecos probablemente debido a la baja afinidad del polímero no sulfonado con el agua, que deriva en una extracción más rápida del solvente respecto de la membrana más sulfonada, cuya estructura esponjosa sugiere una inversión de fase más lenta [41]. Además, se ha reportado que en la inversión de fases, varios parámetros afectan la precipitación del polímero y por ende, la morfología de la membrana; estos factores son: la concentración de la solución

polimérica, el uso de aditivos, el disolvente, la composición y temperatura del baño de coagulación, entre otros [23].



**Figura 3.3** Micrografías de la **Membrana de Fibra Hueca 2**.



**Figura 3.4** Micrografías de la **Membrana de Fibra Hueca 3**.

Asimismo, se llevó a cabo el estudio de la composición elemental de la membrana con la técnica de EDX descrita en la sección 2.2.4, para ello, las secciones transversales de las membranas se dividieron en interior, intermedia y exterior, para determinar la mayor concentración de azufre en la membrana y los resultados obtenidos se aprecian en la **Tabla 3.1**. Se apreció, como era esperado, que la membrana con una mayor concentración de polímero sulfonado, **MFH 2**, cuenta con un mayor porcentaje de azufre; además, pudo observarse que la mayor concentración de este elemento se encuentra en la parte interna de la fibra, lo que podría derivar en un acceso más difícil a los grupos sulfónicos que permitirán al aceite llevar a cabo la reacción. Asimismo, una mayor presencia de azufre en

la parte interna de la membrana sugiere que el agua contenida en el fluido perforante atrae las moléculas de PFSS, y que la concentración de los grupos sulfónicos en esta sección fue el resultado de su migración debido a la inversión de fase lenta de la membrana. [48]

**Tabla 3.1** Porcentajes de contenido de azufre en las diferentes secciones de las membranas de fibra hueca.

<b>Lote</b>	<b>Interior</b>	<b>Intermedia</b>	<b>Exterior</b>
<b>MFH 2</b>	24.8 %	12.2 %	10.2 %
<b>MFH 3</b>	5.8 %	7.8 %	9.5 %

La membrana que contiene menos polímero sulfonado, **MFH 3**, presenta unos porcentajes más bajos de azufre, para lo que podría esperarse según la mezcla polimérica usada. Esto parece sugerir que la mayor parte de la PFSS se disolvió en el agua y solo una mínima parte se mantuvo embebida en la membrana, pues al comparar los porcentajes de azufre con los reportados para una membrana no sulfonada [48], únicamente la sección exterior muestra porcentajes más altos de azufre.

### 3.1.3. Preparación de membranas asimétricas

La formación de las membranas asimétricas (**MA**) se realizó con la finalidad de obtener una membrana compuesta con la copoliámidas DPM40 descrita en la sección 2.1.6 e incrementar la IEC de las membranas a un rango similar al reportado para su uso en la reacción de transesterificación.

Después de realizar distintas pruebas, se observó que la formación de las membranas asimétricas es influenciada por diversos factores, como la temperatura del baño coagulante y de la placa donde se realiza la solución polimérica. Durante la formación de la **MA 1** y **MA 2** el baño coagulante y la placa de formación se mantuvieron a temperatura ambiente. Se observó que al entrar en contacto la solución polimérica con la placa de rizado se iniciaba la inversión de fases, probablemente influenciada por la diferencia de temperatura entre ambas. Al sumergir la placa con la solución polimérica en el baño, la membrana se formaba en menos de 10 minutos pero su morfología era poco uniforme. Para la **MA 3**, se decidió calentar la placa de rizado previo a la inmersión, lo cual redujo la inversión de fases inicial y hubo cambios menores en la morfología, pero el tiempo de formación durante la inmersión

en el baño de coagulado continuaba siendo de 10 minutos lo cual provocaba una deformación de la membrana. Al calentar el baño coagulante (**MA 4**) se retrasó la inversión de fases, tomando aproximadamente 1 h y se observó más homogénea que las anteriores; sin embargo, la membrana continuaba siendo rugosa debido a la acción del agua presente en el baño, que precipita a la PFS rápidamente por ser hidrofóbica.

La **MA 5** fue la membrana con mayor homogeneidad y se obtuvo en un baño coagulante a partir de una mezcla Ac-I, el cual se mantuvo a 40 °C con ayuda de una placa de calentamiento, la misma temperatura a la que se encontraba la solución polimérica y la placa de razado. El tiempo que requirieron las membranas para alcanzar la totalidad de su formación fue de 2 h; la extensión del tiempo a comparación de las pruebas anteriores se debe a la ausencia de agua en la mezcla del baño coagulante, ya que, como se explicó anteriormente, el agua actúa como un no solvente muy efectivo para la PFS.

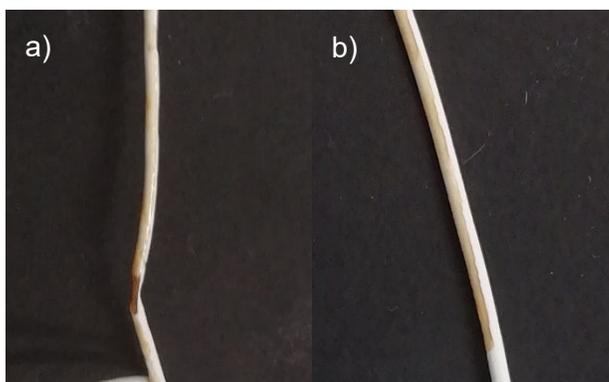
Se realizó también una prueba para una solución de PFSS32-NMP realizando una inversión de fases en una mezcla de disolventes Ac-I 50-50; sin embargo, la membrana obtenida no se separó de la placa de formación y tuvo que retirarse de manera forzada después de 6 h de inmersión y resultó ser poco manejable, además, se observó polímero disuelto en el baño coagulante, siendo este último de un tono blanquecino después de la extracción de la membrana, lo cual podría verse reflejado en una IEC baja de las membranas de la misma forma que en las **MFH**, mostrándose no aptas para su uso en la transesterificación. Es necesario un estudio más a fondo de los no solventes que permitan conservar el polímero sulfonado mientras se realiza la inversión de fases y para lograr aprovechar la morfología porosa de estas membranas.

#### **3.1.4. Preparación de membranas compuestas**

Debido a las bajas IEC obtenidas con las membranas de fibra hueca preparadas con base en mezclas de PFS-PFSS (y que se mencionará a detalle más adelante), se realizaron pruebas de recubrimiento en la **MFH 1** y la **MA 5** con la copoliámidas DPM40 esperando incrementar la capacidad de intercambio iónico. A continuación, se describen las características que presentaron las membranas compuestas.

#### 3.1.4.1 Preparación de membranas de fibra hueca compuestas

Las membranas de fibra hueca compuesta (**MFHC**) no obtuvieron un recubrimiento uniforme por ninguno de los dos métodos probados, además, presentaron secciones donde se depositaba una cantidad suficiente de solución de DPM40 para que el DMSO presente hiciera colapsar la morfología de las membranas, como se aprecia en la **Figura 3.5a**, esto se hizo más evidente en las membranas soportadas con ayuda del pincel, el cual depositaba una mayor cantidad de la solución. Las membranas obtenidas con ayuda del aerógrafo, ejemplificadas en la **Figura 3.5b**, solo se vieron afectadas en la parte externa de la fibra hueca, y debido a esto fue que se eligieron para llevar a cabo su caracterización por IEC.



**Figura 3.5** Membranas de fibra hueca compuestas con impregnado superficial de DPM40 con ayuda de a) un pincel y b) un aerógrafo.

#### 3.1.4.2. Preparación de membranas asimétricas compuestas

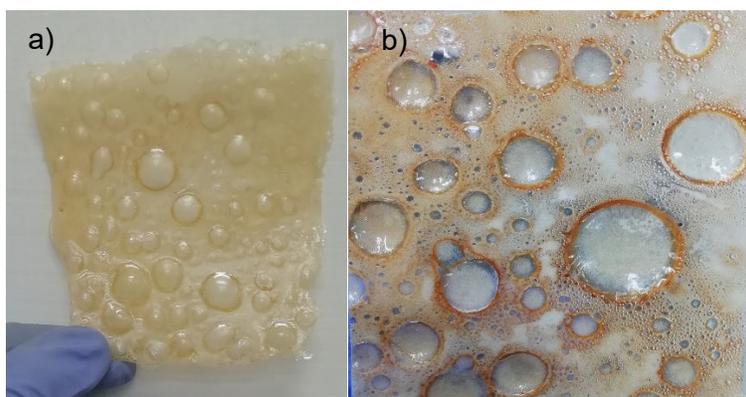
El recubrimiento con ayuda del pincel de DPM40 en las membranas asimétricas compuestas (**MAC**) se comportó de manera diferente que en las **MFHC** (debido a que las membranas asimétricas cuentan con un grosor mayor al de las **MFH**), el DMSO, en que estaba disuelta la copoliámidas, afectó parcialmente a la membrana disolviendo ciertas secciones superficiales de la PFS, modificando su textura. Además, el entrecruzamiento del copolímero deformó la membrana y la rigidizó, como se observa en la **Figura 3.6**, esto debido a la inmovilización de las cadenas de DPM40 al entrecruzarse.

En la **Figura 3.7a** se observa la **MAC**, se obtuvo con la extrusión de DPM40, la cual es flexible, a simple vista podría parecer una membrana densa y de una sola fase, haciendo

parecer que los polímeros se mezclaron gracias a la acción del DMSO. Sin embargo, al ser observada con un mayor detenimiento puede notarse que la PFS se diferencia de la copoliamida en las secciones de color blanco, como se ve en la **Figura 3.7b**. Las deformaciones semiesféricas que presenta parecen ser consecuencia de la extracción violenta del solvente debido al cambio de temperatura extremo que sufrió la membrana al ser introducida directamente en la estufa a 110 °C para el entrecruzamiento de la copoliamida.



**Figura 3.6** Membrana asimétrica compuesta por método de impregnado superficial.



**Figura 3.7** Membrana asimétrica compuesta por método de extrusión: a) membrana completa; b) acercamiento de la membrana.

### 3.1.5. Preparación de membranas densas

Este tipo de membranas permitieron conservar una mayor concentración de grupos ácidos debido a que no hubo arrastre con solventes que pudieran disminuir la cantidad existente de los sitios activos al preparar la membrana como sucedía con las **MFH**, donde el agua usada en la formación de la membrana diluía la PFSS y que se refleja en los resultados de EDX y de IEC, presentados más adelante.

Todas las membranas obtenidas por este método son películas delgadas y manejables al tacto y las tonalidades van del café claro y translúcido al café oscuro dependiendo de la cantidad de polímero sulfonado que contienen. Cualitativamente, las membranas no tuvieron cambios que demostraran la absorción de humedad ambiental, mostrándose físicamente estables, incluso si se componían de PFSS con alto grado de sulfonación.

La membrana **MD 6** tiene una relación de mezcla de PFS-PFSS diferente a las otras membranas, esto es debido a que se trató de obtener una membrana con el mismo contenido de grupos sulfónicos presentes en la **MD 3**; no obstante, al llevar a cabo las caracterizaciones se observó una diferencia notable en el comportamiento de las membranas de acuerdo a los resultados obtenidos de las respectivas caracterizaciones entre la **MD 3** y **MD 6**.

## 3.2. Caracterización de las membranas

### 3.2.1. Capacidad de intercambio iónico

La IEC teórica de las membranas con PFSS fue determinada con un despeje de la ecuación 2.1 del grado de sulfonación, y se obtuvo la ecuación 3.1:

$$IEC_t = \frac{GS * 1000}{PM + GS * 81} \quad [3.1]$$

Esto fue necesario para comparar la IEC experimental obtenida en las membranas y observar qué tan significativa fue la pérdida de la PFSS o el efecto de la presencia de la PFS en la membrana sobre la IEC.

La IEC obtenida en las **MFH** se presenta en la **Tabla 3.2**, donde es posible observar que se perdió más del 50 % del polímero sulfonado que se refleja en la diferencia entre la IEC teórica y la experimental en las **MFH 2, 3, y 6**, esto debido a la presencia de agua y DMF en los fluidos perforantes, ya que ambos actúan como solvente para la PFSS. En el caso

de las **MFH 4** y **5** se observa una mejoría en la IEC, sin embargo, el valor obtenido no las hace competitivas para su uso en la transesterificación, como ya se ha mencionado.

Además, en las membranas de fibra hueca compuestas con DPM40 no se esperaba una mejoría notable en la IEC, pues el porcentaje de la copoliámidas en la membrana era muy bajo, y esto quedó demostrado con los resultados de IEC en la **Tabla 3.3**, donde se observa que la **MFHC** tiene una IEC que corresponde casi con la teórica y que es apenas mayor que la **MFH 6**. Para el caso de la **MAC** por extrusión no se pudo determinar el porcentaje en peso de la copoliámidas por lo cual no se cuenta con el valor de IEC teórica, sin embargo, se esperaba una IEC más alta de acuerdo a que la membrana aparentaba tener una gran cantidad de DPM40. Por el contrario, los resultados obtenidos indican que la membrana **MAC** fue la que presentó una menor IEC alcanzando únicamente 0.011 meq H<sup>+</sup>/g.

**Tabla 3.2** Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas de fibra hueca

Lote	IEC teórica (meq H <sup>+</sup> /g)	IEC experimental (meq H <sup>+</sup> /g)
<b>MFH 2</b>	0.439	0.118 ± 0.04
<b>MFH 3</b>	0.351	0.044 ± 0.018
<b>MFH 4</b>	0.439	0.296 ± 0.011
<b>MFH 5</b>	0.439	0.288 ± 0.013
<b>MFH 6</b>	0.439	0.013 ± 0.007

**Tabla 3.3** Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas compuestas de PFS-DPM40

Lote	IEC teórica (meq H <sup>+</sup> /g)	IEC experimental (meq H <sup>+</sup> /g)
<b>MFHC</b>	0.0198	0.018 ± 0.007
<b>MAC</b>	-	0.011 ± 0.002

Finalmente, las membranas que conservaron una IEC experimental más cercana a la teórica fueron las membranas densas, lo cual se debe a que no existe el contacto con algún

solvente que pueda extraer la PFSS de la membrana. De las membranas densas, las que presentaron mejores resultados de IEC son las **MD 5 y 6**, tal como se observa en la **Tabla 3.4**. Sin embargo; hay que tomar en cuenta la capacidad de hinchamiento y la posible pérdida de masa que puedan presentar cuando se encuentren en contacto con los alcoholes, ya que los grupos sulfónicos presentes en el polímero son susceptibles a solubilizarse en disolventes polares como alcoholes y agua conllevando a su extracción de las membranas.

**Tabla 3.4** Capacidad de intercambio iónico teórica y experimental de las membranas densas de PFS-PFSS.

Lote	IEC teórica (meq H <sup>+</sup> /g)	IEC experimental (meq H <sup>+</sup> /g)
<b>MD 1</b>	0.88	0.49 ± 0.04
<b>MD 2</b>	0.61	0.32 ± 0.03
<b>MD 3</b>	1.31	1.14 ± 0.07
<b>MD 4</b>	0.92	0.79 ± 0.02
<b>MD 5</b>	1.58	1.42 ± 0.015
<b>MD 6</b>	1.41	1.19 ± 0.01

Asimismo, se realizaron pruebas de entrecruzamiento térmico de los grupos sulfónicos y se calculó el grado de entrecruzamiento de las membranas **MD 3, 4, 5 y 6**, resultados que se muestran en la **Tabla 3.5**.

**Tabla 3.5** Capacidad de intercambio iónico antes y después del entrecruzamiento y grado de entrecruzamiento de las membranas densas de PFS-PFSS

Lote	IEC <sub>a</sub> (meq H <sup>+</sup> /g)	IEC <sub>b</sub> (meq H <sup>+</sup> /g)	D <sub>c</sub>
<b>MD 3</b>	1.14 ± 0.07	1.00 ± 0.015	0.12 ± 0.01
<b>MD 4</b>	0.79 ± 0.02	0.65 ± 0.02	0.11 ± 0.02
<b>MD 5</b>	1.42 ± 0.015	1.26 ± 0.015	0.11 ± 0.01
<b>MD 6</b>	1.19 ± 0.01	1.19 ± 0.02	0

a: antes del entrecruzamiento; b: después del entrecruzamiento.

Es posible observar que tres de las cuatro membranas obtuvieron un promedio de grado de entrecruzamiento ( $D_c$ ) entre 0.11 y 0.12, a excepción de la **MD 6**, la cual no presentó una disminución del IEC después de recibir el tratamiento térmico, esto puede deberse a que el tratamiento ayudó a la extracción del solvente que pudiera estar presente en la membrana.

Para la determinación de contenido de masa soluble se realizaron los cálculos de pérdida de masa y de IEC posterior a una inmersión en metanol por 24 h a 60 °C, las cantidades de masa soluble, WL(%), obtenidas se presentan en la **Tabla 3.6**.

**Tabla 3.6** Capacidad de intercambio iónico y pérdida de masa de membranas sumergidas en metanol por 24 h.

Lote	IEC <sub>c</sub> (meq H <sup>+</sup> /g)	WL (%)
<b>MD 3</b>	0.99 ± 0.03	19.51 ± 3.98
<b>MD 3a</b>	0.91 ± 0.04	10.62 ± 2.08
<b>MD 4</b>	0.64 ± 0.03	19.36 ± 2.67
<b>MD 4a</b>	0.56 ± 0.008	8.06 ± 0.03

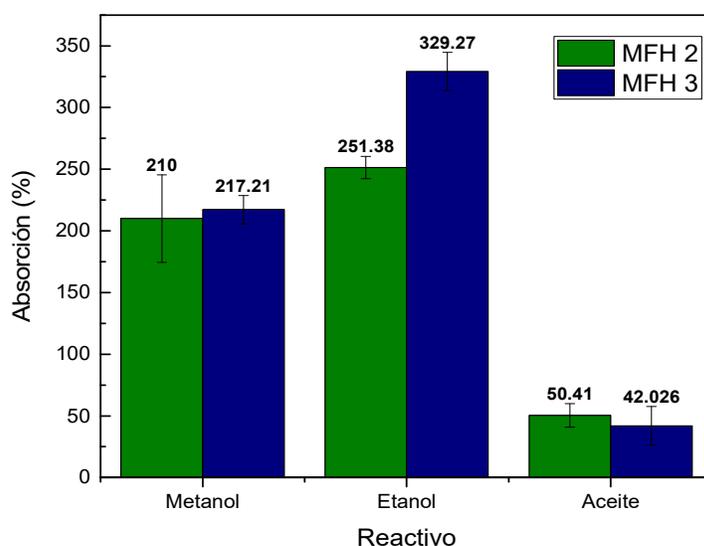
a: membranas entrecruzadas; c: IEC sin masa soluble.

Se observa que en ambas membranas no entrecruzadas se pierde poco más del 19 % de masa, el cual se reduce a un intervalo del 8 al 10.6 % con el tratamiento térmico; asimismo, la **MD 3a** sufre una disminución en la pérdida de IEC del 13.16 a un 9 %, y la **MD 4a**, del 18.99 al 13.85 %, respecto de la IEC calculada para las membranas que no fueron sometidas al tratamiento con metanol.

Estos resultados demuestran que el entrecruzamiento de las membranas ayuda a estabilizar la membrana disminuyendo la masa soluble presente y, por ende, la pérdida de IEC que sufren las membranas catalíticas al ser sometidos al metanol. Esta información es importante ya que, en ocasiones, la membrana es hinchada en metanol antes de llevar a cabo la reacción de transesterificación para que el alcohol abra la matriz polimérica, facilitando así el acceso a los grupos sulfónicos y que la reacción se lleve a cabo al permitir el contacto de los reactivos con los grupos ácidos.

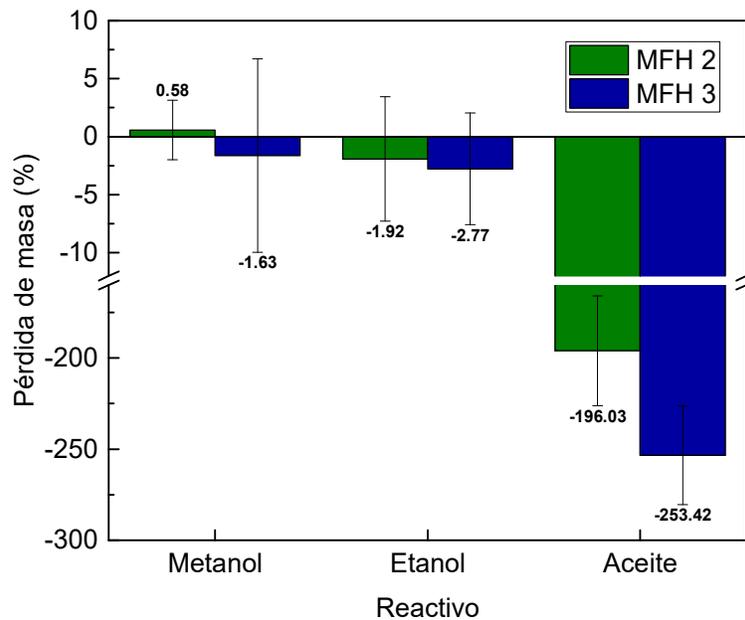
### 3.2.2. Capacidad de absorción de reactivos y pérdida de masa

Las **MFH 2** y **3** fueron caracterizadas de acuerdo a su capacidad de absorción de alcohol y ACU y pérdida de masa. Los resultados se muestran en las **Figuras 3.8** y **3.9**. Se puede observar que las membranas tienen una fuerte interacción con los reactivos, alcanzando una adsorción de hasta el 329 % de etanol en el caso de la **MFH 3**. Ambas membranas, **MFH 2** y **MFH 3**, presentan un porcentaje de adsorción de metanol de aproximadamente 200 % que, en conjunto con la absorción del aceite, podría beneficiar a la transesterificación aumentando el contacto con los grupos ácido sulfónico presentes en la membrana.



**Figura 3.8** Porcentajes de absorción de metanol, etanol y aceite de cocina usado en las **Membranas de Fibra Hueca 2 y 3**.

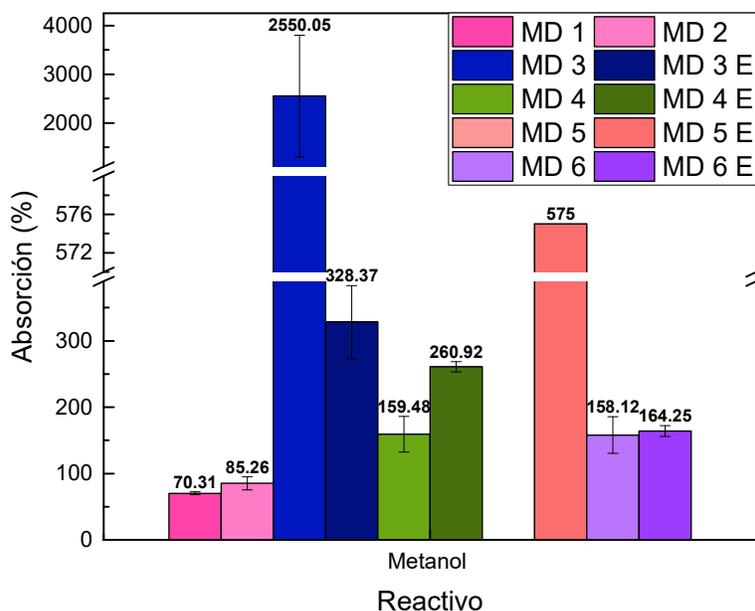
Además, se observó que las **MHF** son muy estables, pues a pesar de estar sumergidas en los reactivos hasta 14 días, presentaron un mínimo de pérdida de masa (debido a fracturas mínimas) o, en algunos casos, una ganancia de masa, debido al reactivo adsorbido en su estructura, representada en la **Figura 3.9** con signo negativo. Esto era un resultado esperado, pues la composición de las membranas huecas en su mayoría es de PFS, demostrado por los resultados de IEC, por lo tanto, la estabilidad química de este polímero beneficia a la estabilidad de las membranas de fibra hueca hacia los reactivos.



**Figura 3.9** Porcentajes de pérdida de masa de las **Membranas de Fibra Hueca 2 y 3** provocada por la interacción con metanol, etanol y aceite de cocina usado.

Las membranas densas también fueron caracterizadas de acuerdo a su capacidad de absorción y pérdida de masa. Los resultados se presentan en las **Figuras 3.10 a 3.13**. Es posible observar que la absorción de metanol en las membranas se relaciona directamente con la cantidad de polímero sulfonado presente, así como el grado de sulfonación del mismo. Es interesante observar que la **MD 3** tiene una absorción de metanol del 2550 % y al ser entrecruzada esta se reduce hasta 328 %. Así mismo la desviación estándar con respecto al promedio se ve reducida lo que indica que el entrecruzamiento mejora la estabilidad de la membrana, sin sufrir una pérdida importante de la IEC el cual es el indicador de su capacidad catalítica. Para el caso de la **MD 5** no se obtuvo un resultado comparativo pues en un promedio de 4 días las muestras fueron solubilizadas en su totalidad; al entrecruzarse se logró mantener una muestra hasta el final del experimento y su resultado se encuentra en la **Figura 3.10**. Además, mientras las membranas permanecieron inmersas en metanol se observó que su morfología sufría cambios, perdiendo su transparencia, lo que podría revelar una inversión de fases provocada por una solubilización parcial o total del polímero sulfonado. Esta prueba también es interesante para las **MD 6 y 6 entrecruzada** dado que no hay una diferencia significativa entre ambas

para en su absorción de metanol, lo que podría confirmar que realmente no hubo un entrecruzamiento.

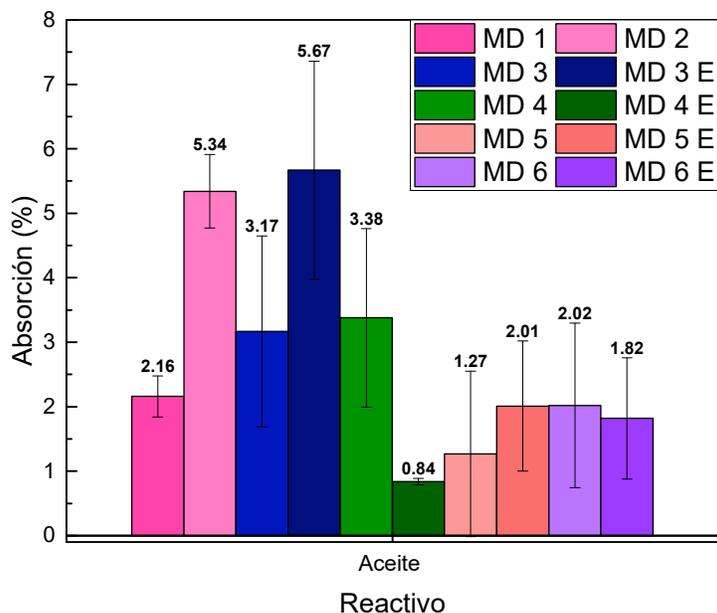


**Figura 3.10** Porcentajes de absorción de metanol en las **Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada y 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada.**

La absorción en aceite fue, en todos los casos, menor al 10 %, para las membranas densas, los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 3.11**. La **MD 3** entrecruzada fue la que presentó una mayor absorción de este reactivo, lo cual puede ser una característica deseada, debido a que presenta una absorción considerable de metanol, así como una IEC dentro del rango que se reporta para su uso como membrana catalítica en la transesterificación para la producción de biodiésel.

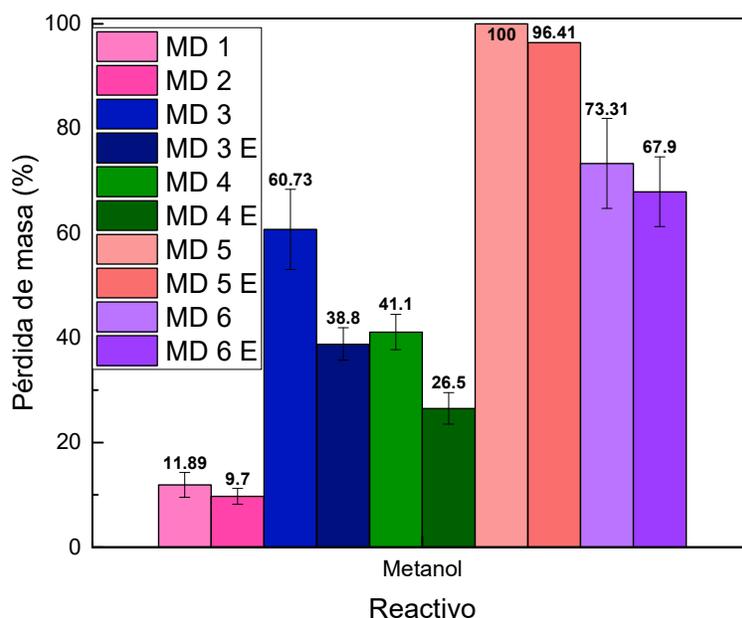
Después de 14 días de inmersión en metanol, es evidente que las membranas sufren una solubilización, desde parcial hasta total, como se planteó anteriormente, y se demostró que la pérdida de masa es proporcional a la cantidad de grupos sulfónicos, por ejemplo, la **MD 5** presenta una pérdida de masa total, dato que se ve disminuido proporcionalmente en las **MD 4** y **MD 3**, como puede observarse en la **Figura 3.12**. La solubilización de las membranas es contraproducente si se desea reutilizarlas como catalizador heterogéneo en futuras reacciones de transesterificación; sin embargo, el entrecruzamiento que se realizó

a las membranas, permite una disminución en la pérdida de masa, mejorando las propiedades de las membranas que pueden ser candidatas para la transesterificación. Las **MD 6** y **6 entrecruzada** nuevamente son la excepción dado que apenas tienen una diferencia significativa confirmando la ausencia de su entrecruzamiento.



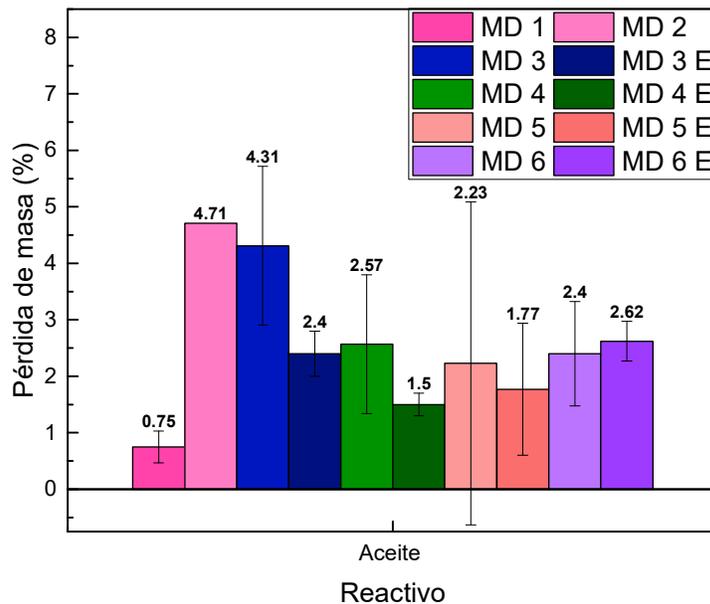
**Figura 3.11** Porcentajes de absorción de aceite de cocina usado en las **Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada.**

Los resultados obtenidos de pérdida de masa en las membranas debido a la interacción con el ACU eran los esperados después de lo que se observó en la gráfica de absorción. Todas las membranas presentan un promedio de pérdidas de masa menores al 5 % y el entrecruzamiento ayuda a que las membranas tengan una estructura más homogénea que produce resultados con una menor desviación.



**Figura 3.12** Porcentajes de pérdida de masa en metanol en las **Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4 y 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada.**

También es interesante observar en las **Figuras 3.12 y 3.13** que las pérdidas de masa debido a la interacción con metanol y ACU, la **MD 3** entrecruzada y la **MD 4** tienen comportamientos similares, sin embargo la IEC que presentan son muy diferentes, lo que postularía finalmente como mejor opción para una reacción de transesterificación a la **MD 3** entrecruzada.



**Figura 3.13** Porcentajes de pérdida de masa en aceite de cocina usado en las Membranas Densas 1, 2, 3, 3 entrecruzada, 4, 4 entrecruzada, 5, 5 entrecruzada, 6 y 6 entrecruzada.

### 3.3 Caracterización de los aceites de cocina usados

#### 3.3.1 Determinación del contenido de humedad

Se realizó el contenido de humedad en los ACU, donados por Energía Girón, de acuerdo con lo descrito en la sección 2.3.2, y se obtuvo que el porcentaje en peso contenido es de  $0.24 \pm 0.04$  %, el cual es un valor muy alto para el máximo reportado en la transesterificación; diversos autores reportan que un contenido de agua muy pequeño (desde el 0.1%) podría afectar seriamente la reacción [49,50], sin embargo, para evitarlo se colocó cloruro de calcio en el recipiente donde se almacenó la materia prima.

#### 3.3.2 Determinación de contenido de grupos acilo y triglicéridos por resonancia magnética nuclear.

Después de identificar las señales emitidas por los grupos metilo de los grupos saturados, oleicos, linolécicos y linolénicos, las señales de los protones alílicos, de los  $\alpha$  metilenos respecto a los grupos carboxílicos y de los protones bisalílicos, se llevó a cabo la integración

del área de cada señal y el cálculo de la proporción existente de grupos acilo en el aceite de cocina usado se realizó con ayuda de las ecuaciones 2.7 a 2.11, para ello fue necesario ajustar el área del espectro de RMN a un valor de 100. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 3.7**.

**Tabla 3.7** Proporción existente de grupos acilo y número de yodo en el aceite de cocina usado.

	<b>Saturado</b>	<b>Oléico</b>	<b>Linoléico</b>	<b>Linolénico</b>	<b>Valor de Yodo</b>
<b>ACU</b>	14.1 %	44.8 %	31.2 %	9.8 %	68.0 g/100 g

Los resultados demuestran que el ACU está compuesto principalmente por tres grupos acilo que, de acuerdo con su porcentaje, son los grupos oléicos, linoléicos y saturados, respectivamente; lo cual se confirmó con su espectro de <sup>1</sup>H-RMN, donde la señal A, que abarca a estos tres tipos de grupos, es más intensa en comparación con la B, que corresponde a los grupos linolénicos. Así mismo, las señales C y F nos permiten conocer que los grupos insaturados están presentes, por lo tanto, se puede deducir que los grupos oléicos y linoléicos representan una fracción importante en la composición del aceite.

A pesar de la presencia notable de la señal F, el valor de yodo no es realmente tan alto en comparación con lo reportado para aceites de soya que obtienen valores de yodo de aproximadamente 128.7 g/100 g [44], por ejemplo. Esto puede deberse a un porcentaje importante de grupos oléicos, que tiene una baja aportación al valor de yodo.

Para el cálculo de los triglicéridos existentes en el aceite se tomaron dos consideraciones, la que se reporta en la literatura [45], considerando que se cuenta con 104 protones en todas las moléculas de triglicéridos, y haciendo un cálculo de la cantidad de protones existentes en la muestra con respecto a los resultados obtenidos del cálculo de grupos acilo, tomando en cuenta el porcentaje de cada uno multiplicado por los 4 protones del grupo –OCH<sub>2</sub>– y dividiéndolo en la cantidad de protones que contiene cada tipo de cadena. Los resultados se muestran a continuación en la **Tabla 3.8**.

Se observa que el resultado de ambos procedimientos deriva en resultados muy similares, esto podría ayudar a validar la suposición de Kumar y Cols. de tomar en cuenta el número promedio de protones en las moléculas de triglicéridos igual a 104. [45]

**Tabla 3.8** Resultados del contenido de triglicéridos en el aceite de cocina usado de acuerdo con la consideración de protones presentes en la molécula de los triglicéridos.

	Oleico	Porcentaje existente de grupos acilo
I <sub>OR</sub>	3.85	3.94
TG	93	90.8

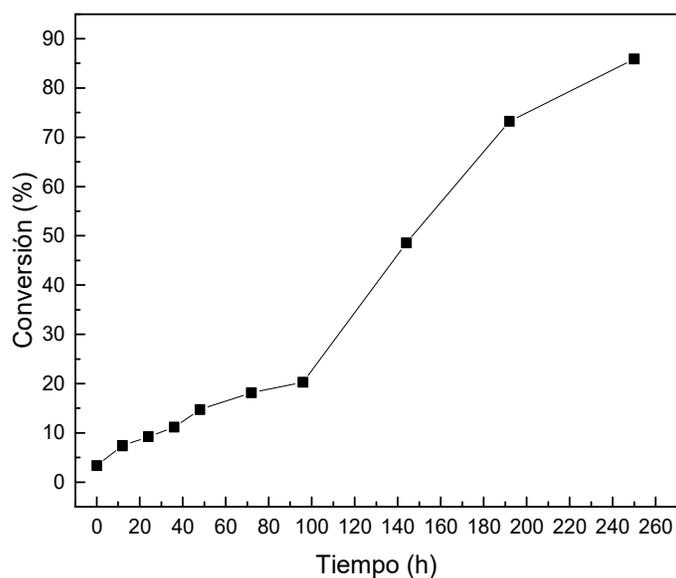
I<sub>OR</sub>: Relación entre los protones de los metilenos del grupo glicerol de los triglicéridos y los protones totales de los triglicéridos.

### 3.4 Reacción de transesterificación

#### 3.4.1 Reacción de transesterificación por lotes

Los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización de las membranas determinaron que la **MD 3** entrecruzada era la mejor opción para llevar a cabo la reacción de transesterificación. Para ello se utilizó una concentración de catalizador del 7 % con respecto al peso del aceite, una relación alcohol-aceite de 60-5 y el tiempo de reacción de 250 h.

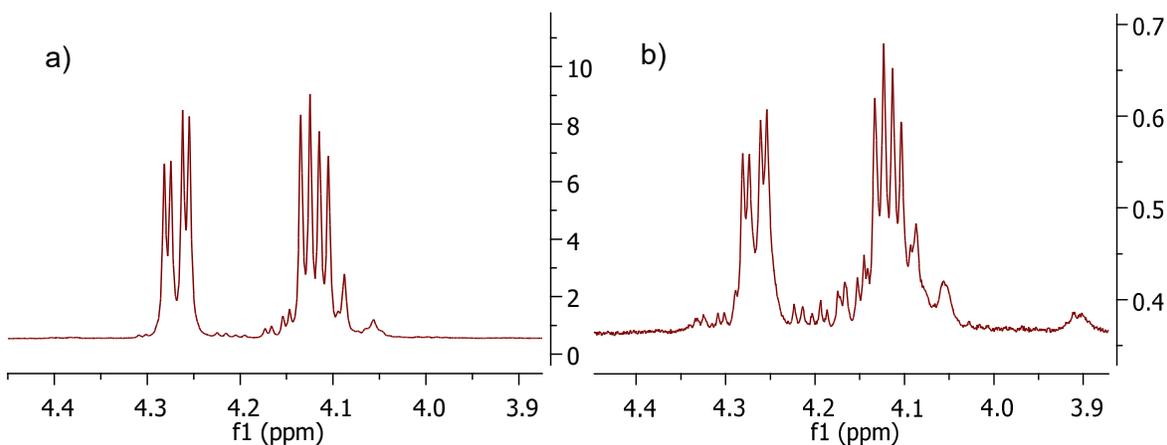
En la **Figura 3.14**, se observa que la velocidad de reacción de transesterificación en las primeras 100 h fue lenta (menor al 20 %) lo cual se atribuye al periodo de absorción máxima de metanol y su estabilización en la membrana, proceso que podría verse afectado por la presencia del aceite limitando aún más la reacción. Posteriormente, la velocidad de reacción se eleva y a las 250 h la reacción ha alcanzado el 86 % de conversión, sin haber alcanzado el punto de conversión máxima a biodiésel, ya que sería necesario extender el tiempo de reacción para poder determinarlo. En el **Anexo** puede observarse el crecimiento de la señal de los protones del grupo metoxilo perteneciente a los ésteres metílicos.



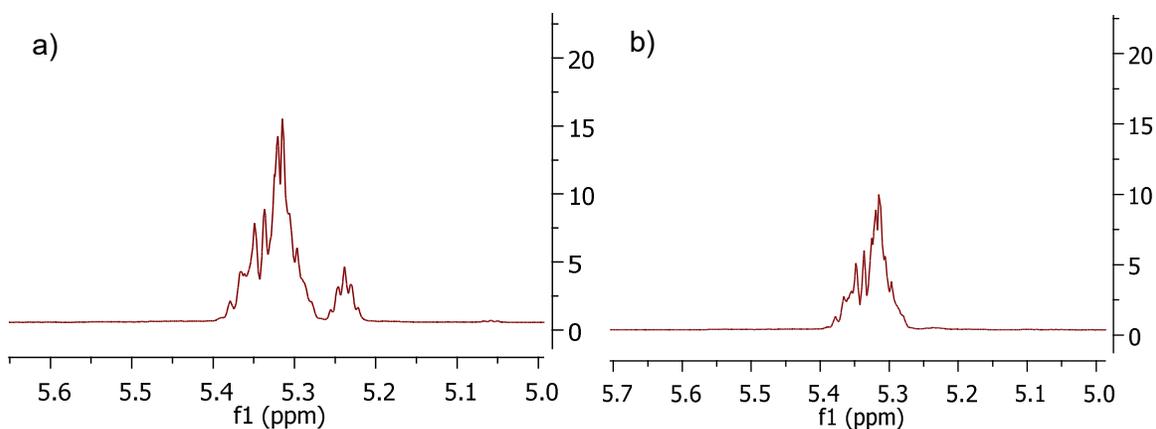
**Figura 3.14** Conversión a biodiésel del aceite de cocina usado usando la **Membrana Densa 3** entrecruzada.

Al comparar el espectro de la última muestra de la reacción de transesterificación (a 250 h) con el de la muestra inicial de ACU, detalladas en la **Figura 3.15**, se pudo observar que la señal de los metilenos del grupo glicerol disminuyó de forma considerable, asimismo, se hicieron más notorios algunos picos adyacentes a las señales principales, lo cual podría indicar un aumento de los mono y diglicéridos. Es un resultado esperado, pues ambos son productos intermedios de la transesterificación de los ACU.

En la **Figura 3.16**, se observa que la señal perteneciente a los protones olefínicos se observa ligeramente disminuida después de 250 h de reacción, lo cual indica una disminución en el *I<sub>v</sub>*, como se muestra en la **Tabla 3.9**; la señal que se observa entre 5.27 y 5.21 ppm, perteneciente al metino del grupo glicerol de los triglicéridos ha sido eliminado casi en su totalidad, lo cual apoya lo mencionado anteriormente, donde la concentración de triglicéridos ha sido reducida de una forma importante.



**Figura 3.15** Espectro normalizados de las señales pertenecientes a los metilenos del grupo glicerol a) 0 h; b) 250 h.



**Figura 3.16** Señales pertenecientes a los protones olefínicos y metinos de los triglicéridos a) 0 h; b) 250 h

Se llevaron a cabo los cálculos para determinar los grupos acilos, el valor de yodo y el porcentaje de triglicéridos restantes en el producto de transesterificación después de reaccionar por 250 h. En la **Tabla 3.9** se registraron los grupos acilo y el valor de yodo que se obtuvieron. Tal como muestra en los espectros de la **Figura 3.16**, la señal de los protones olefínicos disminuyó, lo cual se interpreta como una disminución en la concentración de grupos insaturados y el valor de yodo, esto se comprobó al realizar los cálculos correspondientes.

**Tabla 3.9** Proporción existente de grupos acilo y valor de yodo del producto de transesterificación a 250 h.

	<b>Saturado</b>	<b>Oléico</b>	<b>Linoléico</b>	<b>Linolénico</b>	<b>Valor de Yodo</b>
<b>ACU</b>	15.10 %	47.52 %	28.23 %	9.15 %	63.87 g/100 g

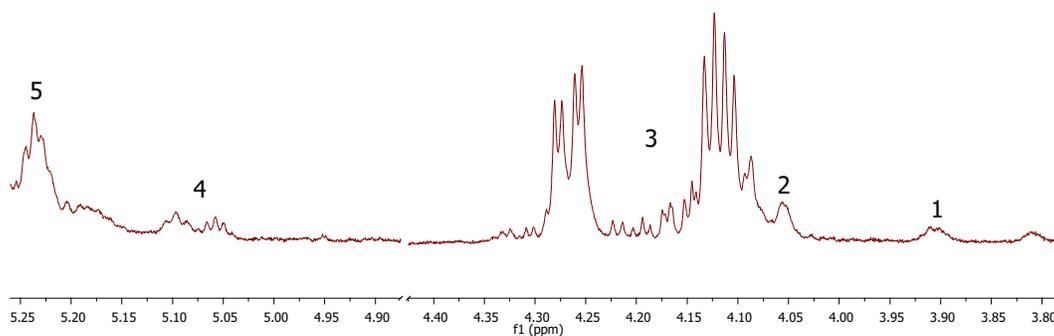
En el caso del cálculo de triglicéridos residuales después de 250 h se obtiene un resultado de 30.16 %, tomando en cuenta la aportación de protones de cada uno de los grupos acilo. En principio, este resultado no corresponde a la cantidad de conversión a ésteres metílicos de acuerdo con la cinética de reacción; sin embargo, la señal usada para el cálculo de ese porcentaje engloba la presencia de monoglicéridos (**MG**), diglicéridos (**DG**) que son productos intermedios durante la transesterificación, y no necesariamente indica los **TG** remanentes del **ACU** que no reaccionaron. Esta deducción se apoya en los espectros reportados por Anderson y Cols., donde se describen que las señales emitidas por los metilenos del grupo glicérido de los **MG** y **DG** están en la misma región (4.4-4.0 ppm) que la señal de los metilenos del grupo glicérido de los **TG**. Además, es posible confirmar la presencia de estos gracias a las señales que presentan los metinos de los **MG** y **DG**, información que se detalla en la **Figura 3.16** y la **Tabla 3.10**. [51]

**Tabla 3.10** Asignación de señales de espectro de glicéridos en una muestra a 250 h de transesterificación.

<b>Señal</b>	<b>Molécula</b>	<b>Protones del glicérido</b>	<b>ppm</b>
<b>1</b>	<b>1-MG</b>	-CH-	3.93-3.88
<b>2</b>	<b>1,3-DG</b>	-CH-	4.065-4.035
<b>4</b>	<b>1,2 DG</b>	-CH-	5.073-4.99
<b>5</b>	<b>TG</b>	-CH-	5.22-5.16

**Fuente:** Elaboración propia con datos obtenidos de Anderson y Cols. [51]

En la **Tabla 3.10** no se describió la señal 3 de la **Figura 3.17** dado que esta es una superposición de las señales de los metilenos de los **TG**, **1,2-DG**, **1,3-DG** y **1(3)-MG**, como ya se mencionó anteriormente.



**Figura 3.17** Espectro de glicéridos en una muestra a 250 h de transesterificación.

La presencia de las señales de los metinos puede ayudar a confirmar que el porcentaje calculado de triglicéridos residuales presentes después de 250 h de reacción no es exclusivo de los **TG**, dado que la señal 3 se ve superpuesta por la presencia de los metilenos de los **DG** y **MG**, elevando el resultado de triglicéridos en el cálculo realizado.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible afirmar que las membranas de fibra hueca a base de mezclas de PFS-PFSS no son una opción viable para su uso como membranas catalíticas en la transesterificación de ACU a ésteres metílicos debido a su baja IEC ocasionada por la acción de los fluidos perforantes que arrastran el polímero sulfonado.

La membrana asimétrica obtenida de PFSS demostró que es necesario el uso de una mezcla de polímero sulfonado y no sulfonado cuando se pretende hacer la inversión de fases por inmersión, pues al ser utilizada únicamente la PFSS se obtuvo una membrana poco manejable, requirió un tiempo prolongado para su formación y se observó la pérdida de polímero en el baño coagulante, que afecta la IEC, como se observó en las membranas de fibra hueca.

El uso del DMSO como solvente para la DPM40 afecta la morfología de las membranas de fibra hueca y asimétricas de PFS, que se usaron como base; además, no mejora los valores de IEC en las membranas debido a que agrega un porcentaje mínimo de material sulfonado.

Las membranas densas de mezclas PFS-PFSS demuestran ser una mejor opción para el objetivo a alcanzar, gracias a que presentan una mayor IEC respecto a las anteriores, aspecto importante al considerar que la membrana catalítica requiere la mayor cantidad posible de grupos ácidos para lograr la transesterificación. Por otra parte, el tratamiento térmico que se aplicó a algunas membranas mejoró su estabilidad en presencia de metanol, reduciendo significativamente las pérdidas de masa de la membrana. Asimismo, se observó que la IEC no fue afectada gravemente, disminuyendo un 10 % aproximadamente.

La determinación del contenido de humedad en el ACU demostró que la materia prima contiene una elevada cantidad de agua debido a su previo uso como aceite de cocina, la cual fue eliminada con cloruro de calcio para evitar su presencia durante la transesterificación.

Se calculó el contenido de triglicéridos en la materia prima mediante resonancia magnética nuclear y se obtuvo un resultado de 90.79 %. Asimismo, para este cálculo se realizó previamente la cuantificación de los grupos acilo, de acuerdo a los resultados, se podría tratar de un aceite de canola o de soya, que son los más comunes en la industria alimenticia y que contienen una mayor cantidad de ácidos linolénicos en comparación con otros

aceites. Debido a la cantidad de grupos insaturados presentes, se obtuvo que el valor de yodo en la materia prima era igual a 68.

Para la reacción de transesterificación se usó la membrana densa **MD 3** y se obtuvo una conversión del 85.88 % después de 250 h de reacción, sin embargo no fue posible observar si esta ya había alcanzado el máximo posible de conversión.

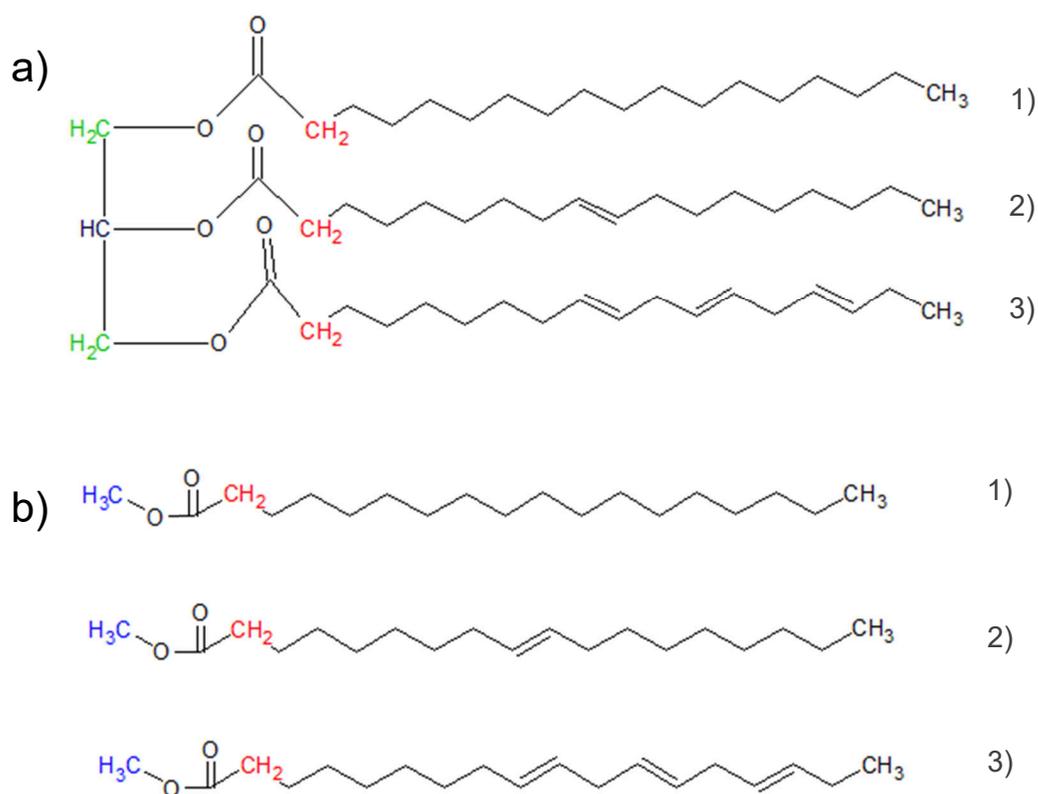
El producto después de 250 h de la reacción de transesterificación fue evaluado para determinar su contenido de triglicéridos, el porcentaje de los grupos acilo y el valor de yodo; se obtuvo un 30 % de contenido de triglicéridos en el producto final; sin embargo, la señal está afectada por la presencia de mono y diglicéridos. Los porcentajes de los grupos acilo cambiaron, viéndose disminuidos los grupos linolénicos y linoléicos y aumentados los oléicos y saturados. El valor de yodo final disminuyó un 5 %, lo cual coloca al producto de la transesterificación dentro de los valores de yodo aceptados por la EN 14214.

## RECOMENDACIONES

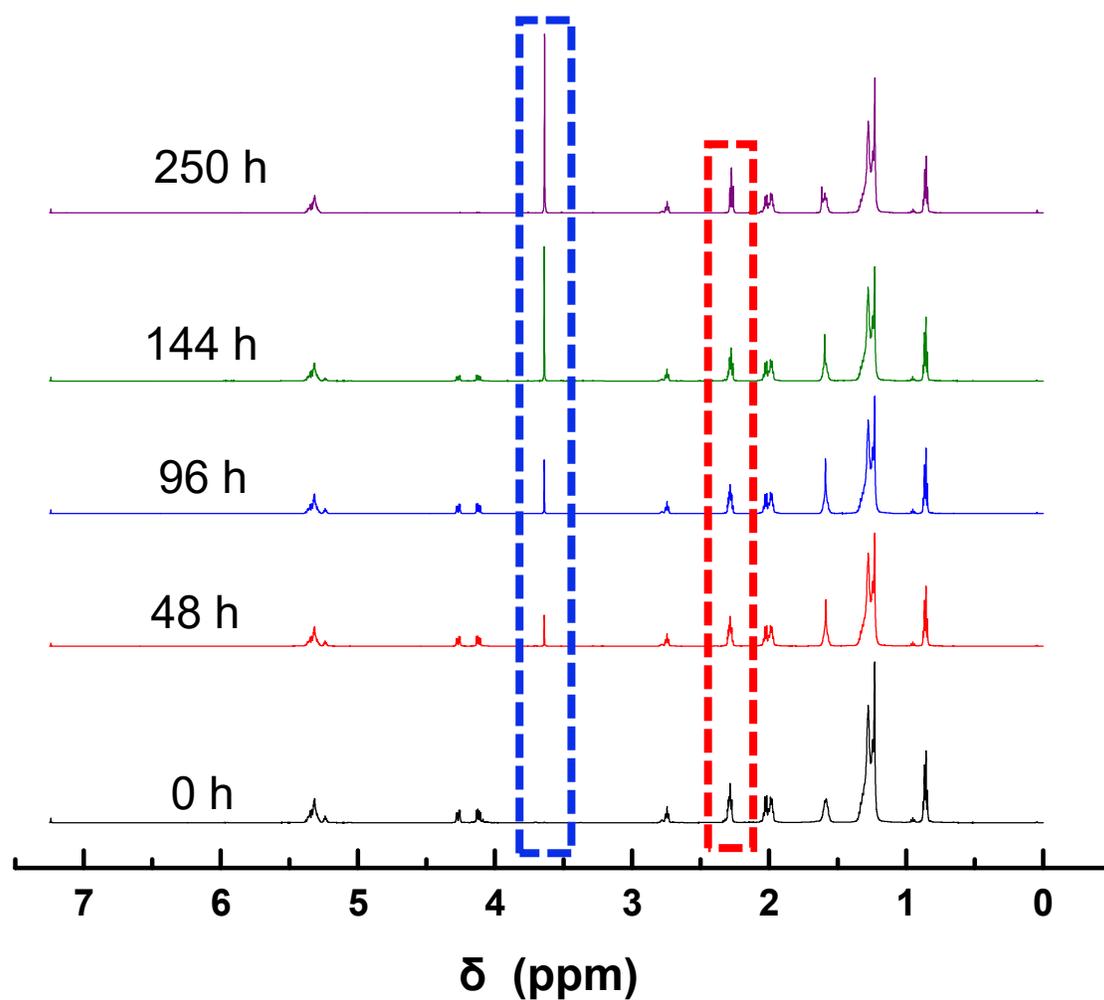
- Llevar a cabo un estudio de solventes y no solventes adecuados para la formación de membranas de fibra hueca para PFSS pura o mezclas de PFS-PFSS.
- Evaluar la cantidad de humedad en el ACU después de ser expuesto al cloruro de calcio y comprobar su efectividad.
- Realizar resonancia magnética nuclear por  $^{13}\text{C}$  o cromatografía de gases para determinar con mayor confiabilidad el contenido de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos en la materia prima y en el producto final de la transesterificación.
- Llevar a cabo la transesterificación con membranas entrecruzadas de mezcla PFS-PFSS 0-100 con grado de sulfonación 56 %, recuperar el catalizador y realizar la reacción de nueva cuenta para evaluar su reusabilidad.

## ANEXO

En la **Figura A.1** se muestran ejemplos de una molécula de triglicérido y tres moléculas de ésteres metílicos correspondientes. Los protones del grupo metoxi de los ésteres metílicos y de los  $\alpha$ -carbonil metilenos de ambas moléculas se encuentran marcadas con algunos colores en conjunto con sus desplazamientos químicos que se observan en la  $^1\text{H-RMN}$  de la **Figura A.2** y que permiten observar el aumento de la concentración de los ésteres metílicos conforme avanza el tiempo de reacción.

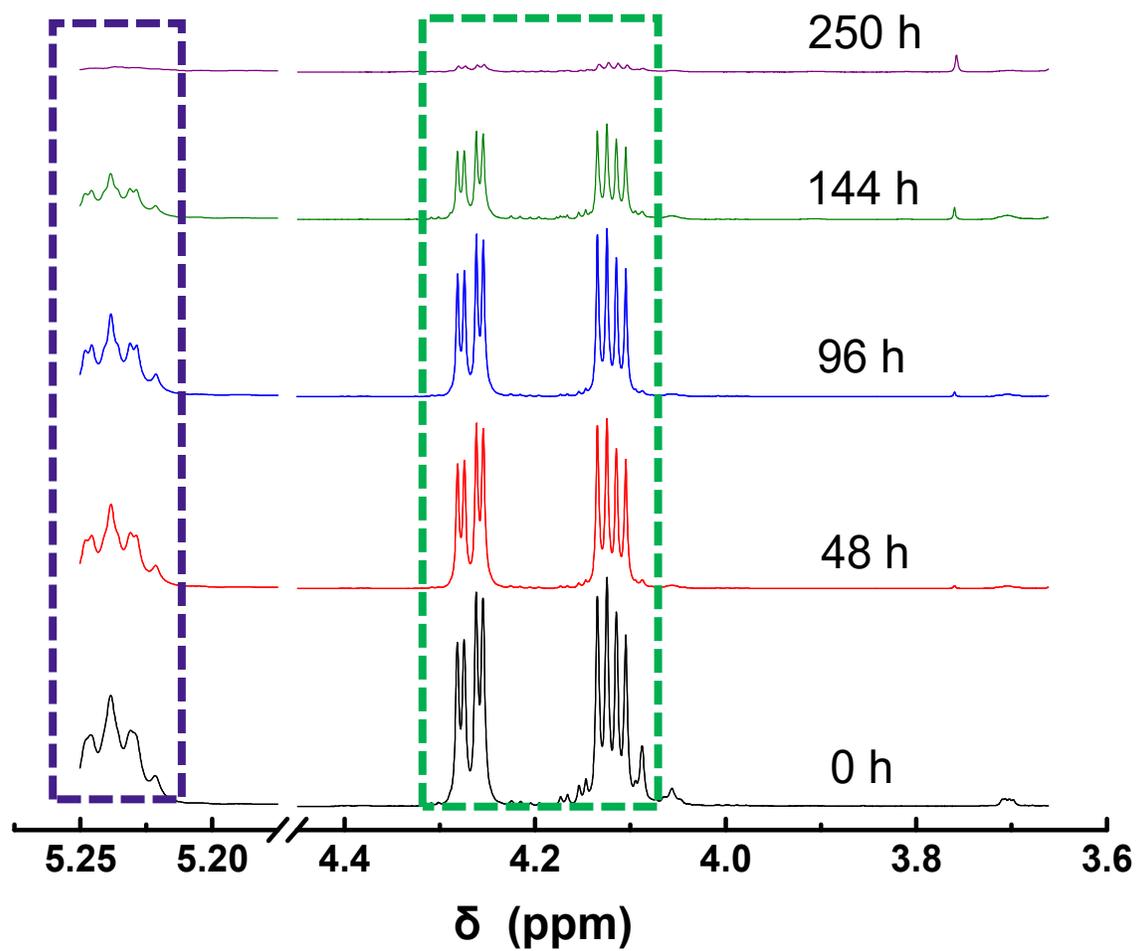


**Figura A.1** a) Molécula de triglicéridos con una cadena de 1) ácido saturado; 2) ácido oleico y 3) ácido linolénico y b) sus respectivos ésteres metílicos.



**Figura A.2** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN a diferentes horas de la reacción de transesterificación usando la MD 3 entrecruzada como catalizador.

Asimismo, los protones del metino y de los metilenos del grupo glicerol del triglicérido están marcados de colores en conjunto con sus desplazamientos químicos en la <sup>1</sup>H-RMN de la **Figura A.3** cuya disminución comprueba que los triglicéridos se consumen conforme avanza la reacción de transesterificación.



**Figura A.3** Disminución con respecto del tiempo de las señales de los metilenos y metinos pertenecientes al grupo glicerol de los triglicéridos.

## REFERENCIAS

- [1] Saleh, J., Tremblay, A. Y., and Dubé, M. A., (2010) Glycerol Removal from Biodiesel Using Membrane Separation Technology, *Fuel*, **89**(9), pp. 2260–2266.
- [2] Bello, N., Narváez, P. C., Cadavid, J. G., Habert, A. C., Carreño, L. D., and Noriega, M. A., (2016) Characterization and Evaluation of Poly(Ether Sulfone) Membranes in Biodiesel Production Using Liquid–Liquid Film Reactors, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **108**, pp. 226–232.
- [3] Thangaraj, B., Solomon, P. R., Muniyandi, B., Ranganathan, S., and Lin, L., (2019) Catalysis in Biodiesel Production—a Review, *Clean Energy*, **3**(1), pp. 2–23.
- [4] Srivastava, P. K., and Verma, M., (2008) Methyl Ester of Karanja Oil as an Alternative Renewable Source Energy, *Fuel*, **87**(8–9), pp. 1673–1677.
- [5] Sharma, Y. C., Singh, B., and Upadhyay, S. N., (2008) Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review, *Fuel*, **87**(12), pp. 2355–2373.
- [6] Baskar, G., and Aiswarya, R., (2016) Trends in Catalytic Production of Biodiesel from Various Feedstocks, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **57**, pp. 496–504.
- [7] Hou, R., Zhang, D., Duan, X., Wang, X., Wang, S., and Sun, Z., (2016) Fabrication of H 3 PW 12 O 40 /Agarose Membrane for Catalytic Production of Biodiesel through Esterification and Transesterification, *RSC Adv.*, **6**(85), pp. 81794–81801.
- [8] Marchetti, J. M., Miguel, V. U., and Errazu, A. F., (2007) Possible Methods for Biodiesel Production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **11**(6), pp. 1300–1311.
- [9] Leung, D. Y. C., and Guo, Y., (2006) Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production, *Fuel Process. Technol.*, **87**(10), pp. 883–890.
- [10] Meher, L. C., Dharmagadda, V. S. S., and Naik, S. N., (2006) Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Pongamia Pinnata Oil for Production of Biodiesel, *Bioresour. Technol.*, **97**(12), pp. 1392–1397.
- [11] Vares, M., Emami Reza Sarmasti, M., and Tahvildari, K., (2014) A Novel Membrane Reactor for the Continuous Production of Biodiesel, *Environ. Agric. Energy Sci.*, **3**(3), pp. 421–426.
- [12] Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J., and Fernando, W. J. N., (2009) Solid Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol: A Review, *Appl. Catal. A Gen.*, **363**(1–2), pp. 1–10.
- [13] Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C., and Dalai, A. K., (2006) Solid Acid

- Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Transesterification, *Green Chem.*, **8**(12), pp. 1056–1062.
- [14] Lin, Y. K., Nguyen, V. H., Yu, J. C. C., Lee, C. W., Deng, Y. H., Wu, J. C. S., Wu, K. C. W., Tung, K. L., and Chen, C. L., (2017) Biodiesel Production by Pervaporation-Assisted Esterification and Pre-Esterification Using Graphene Oxide/Chitosan Composite Membranes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **79**, pp. 23–30.
- [15] Shu, Q., Nawaz, Z., Gao, J., Liao, Y., Zhang, Q., Wang, D., and Wang, J., (2010) Synthesis of Biodiesel from a Model Waste Oil Feedstock Using a Carbon-Based Solid Acid Catalyst: Reaction and Separation, *Bioresour. Technol.*, **101**(14), pp. 5374–5384.
- [16] Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., and Ghanavati, H., (2017) A Review on the Prospects of Sustainable Biodiesel Production: A Global Scenario with an Emphasis on Waste-Oil Biodiesel Utilization, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **72**, pp. 445–464.
- [17] Abomohra, A. E. F., Jin, W., Tu, R., Han, S. F., Eid, M., and Eladel, H., (2016) Microalgal Biomass Production as a Sustainable Feedstock for Biodiesel: Current Status and Perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **64**, pp. 596–606.
- [18] Moser, B. R., (2009) Biodiesel Production, Properties, and Feedstocks, *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, **45**(3), pp. 229–266.
- [19] Pérez-Cisneros, E. S., Mena-Espino, X., Rodríguez-López, V., Sales-Cruz, M., Viveros-García, T., and Lobo-Oehmichen, R., (2016) An Integrated Reactive Distillation Process for Biodiesel Production, *Comput. Chem. Eng.*, **91**, pp. 233–246.
- [20] Sheinbaum, C., Balam, M. V, Robles, G., Lelo de Larrea, S., and Mendoza, R., (2015) Biodiesel from Waste Cooking Oil in Mexico City, *Waste Manag. Res.*, **33**(8), pp. 730–739.
- [21] Atabani, A. E., Shobana, S., Mohammed, M. N., Uğuz, G., Kumar, G., Arvindnarayan, S., Aslam, M., and Al-Muhtaseb, A. H., (2019) Integrated Valorization of Waste Cooking Oil and Spent Coffee Grounds for Biodiesel Production: Blending with Higher Alcohols, FT–IR, TGA, DSC and NMR Characterizations, *Fuel*, **244**, pp. 419–430.
- [22] Mata, T. M., Martins, A. A., and Caetano, N. S., (2013) Valorization of Waste Frying Oils and Animal Fats for Biodiesel Production, *Advanced Biofuels and Bioproducts*, J. Lee, ed., Springer, New York, NY, pp. 671–693.
- [23] Ren, J., and Wang, R., (2011) Preparation of Polymeric Membranes, *Handbook of*

- Environmental Engineering: Membrane and Desalination Technologies*, pp. 47–100.
- [24] Marcel, M., (1991) *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Enschede.
- [25] Saleh, J., Tremblay, A. Y., and Dubé, M. A., (2010) Glycerol Removal from Biodiesel Using Membrane Separation Technology, *Fuel*, **89**(9), pp. 2260–2266.
- [26] Buonomenna, M. G., Choi, S. H., and Drioli, E., (2010) Catalysis in Polymeric Membrane Reactors : The Membrane Role, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, **5**(August 2009), pp. 26–34.
- [27] Nasef, M. M., Alinezhad, S. S., Mat, R., Yusof, R., Zakeri, M., and Farag, H., (2016) Preparation of Alkaline Polymer Catalyst by Radiation Induced Grafting for Transesterification of Triacetin under Neural Network Optimized Conditions, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, **53**(August), pp. 557–565.
- [28] Saengprachum, N., Cai, D., Li, M., Li, L., Lin, X., and Qiu, T., (2019) Acidic Chitosan Membrane as an Efficient Catalyst for Biodiesel Production from Oleic Acid, *Renew. Energy*, **143**, pp. 1488–1499.
- [29] Zhu, M., He, B., Shi, W., Feng, Y., Ding, J., Li, J., and Zeng, F., (2010) Preparation and Characterization of PSSA/PVA Catalytic Membrane for Biodiesel Production, *Fuel*, **89**, pp. 2299–2304.
- [30] Aca-Aca, G., Loria-Bastarrachea, M. I., Ruiz-Treviño, F. A., and Aguilar-Vega, M., (2017) Transesterification of Soybean Oil by PAAc Catalytic Membrane: Sorption Properties and Reactive Performance for Biodiesel Production, *Renew. Energy*, **116**, pp. 250–257.
- [31] Corzo-González, Z., Loria-Bastarrachea, M. I., Hernández-Nuñez, E., Aguilar-Vega, M., and González-Díaz, M. O., (2017) Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/PAMPS Blends Catalytic Membranes for Biodiesel Production, *Polym. Bull.*, **74**(7), pp. 2741–2754.
- [32] Feng, Y., Han, G., Zhang, L., Chen, S. B., Chung, T. S., Weber, M., Staudt, C., and Maletzko, C., (2016) Rheology and Phase Inversion Behavior of Polyphenylenesulfone (PPSU) and Sulfonated PPSU for Membrane Formation, *Polymer (Guildf)*, **99**, pp. 72–82.
- [33] Kim, J., Donnadio, A., Jun, M., Luisa, M., and Vona, D., (2012) Crosslinked SPES-SPPSU Membranes for High Temperature PEMFCs, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(3), pp. 1517–1523.

- [34] Kim, J., and Ghil, L., (2016) Annealing Effect of Highly Sulfonated Polyphenylsulfone Polymer, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(27), pp. 11794–11800.
- [35] Parceró, E., Herrera, R., and Nunes, S. P., (2006) Phosphonated and Sulfonated Polyphenylsulfone Membranes for Fuel Cell Application, **285**, pp. 206–213.
- [36] Dyck, A., Fritsch, D., and Nunes, S. P., (2002) Proton-Conductive Membranes of Sulfonated Polyphenylsulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**(2002), pp. 2820–2827.
- [37] Yam-Cervantes, M. A., Santiago-García, J. L., Loría-Bastarrachea, M. I., Duarte-Aranda, S., Alberto Ruiz-Treviño, F., and Aguilar-Vega, M., (2017) Sulfonated Polyphenylsulfone Asymmetric Membranes: Effect of Coagulation Bath (Acetic Acid-NaHCO<sub>3</sub>/Isopropanol) on Morphology and Antifouling Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**(8), pp. 1–10.
- [38] Yam-Cervantes, M. A., (2016) Membranas Basadas En Polisulfona Sulfonada Para Ultrafiltración y Ósmosis Inversa. Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., México.
- [39] Amelio, A., Loise, L., Azhandeh, R., Darvishmanesh, S., Calabró, V., Degreève, J., Luis, P., and Van Der Bruggen, B., (2016) Purification of Biodiesel Using a Membrane Contactor: Liquid-Liquid Extraction, *Fuel Process. Technol.*, **142**, pp. 352–360.
- [40] Lawrence Arockiasamy, D., Alhoshan, M., Alam, J., Muthumareeswaran, M. R., Figoli, A., and Arun Kumar, S., (2017) Separation of Proteins and Antifouling Properties of Polyphenylsulfone Based Mixed Matrix Hollow Fiber Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, **174**, pp. 529–543.
- [41] Widjojo, N., Chung, T. S., Weber, M., Maletzko, C., and Warzelhan, V., (2013) A Sulfonated Polyphenylenesulfone (SPPSU) as the Supporting Substrate in Thin Film Composite (TFC) Membranes with Enhanced Performance for Forward Osmosis (FO), *Chem. Eng. J.*, **220**, pp. 15–23.
- [42] Mazzapioda, L., Panero, S., and Navarra, M. A., (2019) Polymer Electrolyte Membranes Based on Nafion and a Superacidic Inorganic Additive for Fuel Cell Applications, *Polymers (Basel)*, **11**, pp. 914–924.
- [43] Odoom, W., Bart-Plange, A., Darko, J., and Addo, A., (2014) Quality Assessment of Moistur Content, Free Fatty Acids and Acid Value of Coconut Oil Produced in the Jomoro District of the Western Region of Ghana, *J. Res. Agric.*, **3**(May 2015), pp. 205–210.
- [44] Guillén, M. D., and Ruiz, A., (2003) Rapid Simultaneous Determination by Proton

- NMR of Unsaturation and Composition of Acyl Groups in Vegetable Oils, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **105**(11), pp. 688–696.
- [45] Kumar, R., and Bansal, V., (2011) Estimation of Glycerides and Free Fatty Acid in Oils Extracted From Various Seeds from the Indian Region by NMR Spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **88**, pp. 1675–1685.
- [46] Aca Aca, M. G., (2017) Elaboración de Una Membrana Catalíticamente Activa Para Producir Biodiesel. Tesis de Doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
- [47] Yu, X., Shen, L., Zhu, Y., Li, X., Yang, Y., Wang, X., Zhu, M., and Hsiao, B. S., (2017) High Performance Thin-Film Nanofibrous Composite Hemodialysis Membranes with Efficient Middle-Molecule Uremic Toxin Removal, *J. Memb. Sci.*, **523**(May 2016), pp. 173–184.
- [48] Huhn-Ibarra, M. J., (2019) Preparación y Caracterización de Membranas de Fibra Hueca Para UF a Partir de Polifenilsulfona Sulfonada. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C.
- [49] Canakci, M., and Gerpen, J. Van, (1999) Biodiesel Production Via Acid Catalysis, *Trans. ASAE (American Soc. Agric. Eng.)*, **42**(1984), pp. 1203–1210.
- [50] Sharma, Y. C., Singh, B., and Korstad, J., (2011) Advancements in Solid Acid Catalysts for Ecofriendly and Economically Viable Synthesis of Biodiesel, *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, **5**(3), pp. 69–92.
- [51] Anderson, L. A., and Franz, A. K., (2012) Real-Time Monitoring of Transesterification by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy: Catalyst Comparison and Improved Calculation for Biodiesel Conversion, *Energy & Fuels*, **26**, pp. 6404–6410.