



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA  
CATALÍTICAMENTE ACTIVA PARA PRODUCIR  
BIODIÉSEL**

Tesis que presenta

**MARÍA GLORIA ACA ACA**

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**(MATERIALES POLIMÉRICOS)**

Mérida, Yucatán, México

**Noviembre 2017**

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.*

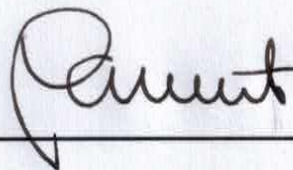
*POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



### **RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **MARIA GLORIA ACA ACA** titulado **ELABORACIÓN DE UNA MEMBRANA CATALÍTICAMENTE ACTIVA PARA PRODUCIR BIODIÉSEL** fue realizado en la Unidad de Materiales, dentro de la línea de investigación Materiales para Aplicación Especializada del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, perteneciente al Programa de Doctorado en Ciencias del Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente.



---

Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 24 de Noviembre de 2017

Este trabajo se llevó a cabo en la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. y forma parte del proyecto titulado L2.2 Desarrollo de membranas catalíticamente activas para producir biodiesel de CONACYT-SENER CEMIBIO-BDA 250014 en el que participe bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega.

## **AGRADECIMIENTOS**

Expreso mi más sincero agradecimiento a Dios por darme la vida y la fortaleza necesaria para culminar esta nueva meta en mi vida.

En especial agradezco a mi hermosa familia: a mi esposo Sergio Baz y mis dos hijos Sergio Hiram y Diego Antonio que fueron y son en conjunto el mejor soporte que Dios pudo haberme regalado. Por ser los mejores motivadores para concluir con éxito este trabajo y por ayudarme a crecer como persona cada día más y sobre todo por ser parte de mi vida.

A mis papás Federico Aca y Hortencia Aca por todo el amor, la confianza y apoyo que siempre me han brindado lo cual me ha ayudado a seguir creciendo y formándome como mejor persona, así como a cada uno de los miembros de mi familia en Puebla.

A mis suegros Juan Baz y Beatriz Rodríguez por apoyarme en los momentos necesarios para desarrollar este trabajo.

También agradezco a mi asesor el Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega por todo el apoyo y la confianza brindada a lo largo del desarrollo del trabajo, por cada una de las asesorías dadas, en las que hubo una retroalimentación con su conocimiento para mejorar este trabajo, por la paciencia en la elaboración de este trabajo, así como por todos los consejos brindados los cuales ayudaron a enriquecer mi formación académica y personal.

Agradezco a mis sinodales el Dr. Juan Valerio Cauich Rodríguez y al Dr. Alberto Ruiz Treviño, por sus comentarios y observaciones acertadas durante todo el desarrollo de este trabajo las cuales permitieron la mejora del mismo.

Agradezco a mi comité revisor el Dr. Humberto Vázquez Torres y la Dra. Ortencia González Díaz por sus comentarios y observaciones aportadas a este trabajo las cuales ayudaron a su mejora.

Agradezco a M. C. María I. Loria Bastarrachea por todo el apoyo proporcionado en las caracterizaciones, así como las facilidades brindadas para el mejor y pronto desempeño de este trabajo, además de su grata amistad.

Agradezco también a L. Q. B. Ligia Guadalupe Brito Argáez por la ayuda brindada en la centrifugación de las muestras de biodiesel.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca No. 354938 otorgada para la realización de este trabajo.

Agradezco el apoyo económico a este trabajo por parte de CONACYT-SENER CEMIBIO-BDA 250014.

Agradezco al Dr. Emmanuel Hernández Núñez y la Dr. Patricia Quintana por las mediciones de NMR llevadas a cabo en el laboratorio LANNBIO Cinvestav-Mérida, 2 FOMIX-Yucatán 2008-108140, CONACYT LAB-2009-01-123913, CONACYT No: 3 188345 y 204822.

Esta fue una etapa fructífera y enriquecedora, que me ha dejado muchas enseñanzas y aprendizajes, y en la que no puede faltar agradecer a cada uno de mis amigos y compañeros (José Manuel, Marcial, Zujey, Rodrigo, Yanet, Rita, Wilbert, Alejandra, Paulina, Cintia y Mauricio) del laboratorio de membranas con los que compartí momentos gratos, alegres e inolvidables. Al grupo de memelas, a los amigos de generación y a todas aquellas personas que se mantuvieron cerca, y no tan cerca pero siempre pendiente de lo que pasaba conmigo. A todos ustedes que me ayudaron a tener una estancia en el CICY más agradable y placentera. Gracias.

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado muy especialmente a mi esposo Sergio y mis hijos Sergito y Tony porque este logro no solo es mío sino más bien es nuestro. Los amo con todo mí ser.

## Contenido

Resumen.....	viii
Abstract .....	ix
Introducción .....	1
Hipótesis.....	5
Objetivos .....	5
a. Objetivo General .....	5
b. Objetivos Específicos.....	5
1. Capítulo 1 .....	6
Antecedentes .....	6
1.1 Biodiésel y reacciones presentes en su producción.....	6
1.1.1 <i>Mecanismo de reacción con catalizadores ácidos</i> .....	9
1.1.2 <i>Procesos de Obtención de Biodiésel</i> .....	11
1.1.3 <i>Estándares de calidad de Biodiésel</i> .....	13
1.2 Membranas para producción de biodiésel.....	13
1.2.1 <i>Clasificación de membranas para producción de biodiésel</i> .....	13
1.2.1.1 Membranas para separación por pervaporación .....	14
1.2.1.2 Membranas para separación basadas en el tamaño molecular de los reactivos o productos .	14
1.2.1.3 Membranas catalíticamente activas .....	15
1.2.1.4 Membranas porosas catalíticamente activas como catalizadores .....	15
1.2.1.5 Membranas catalíticamente activas para reacción y separación simultánea.....	16
1.3 Membranas catalíticamente activas usadas en <i>PVCMR</i> .....	18
1.3.1 <i>Esterificación de ácidos orgánicos con alcoholes</i> .....	18
1.4 Entrecruzamiento y funcionalización de membranas catalíticas.....	23
1.5 Funcionamiento de una Membrana Catalíticamente Activa .....	26

1.6	Transporte en membranas densas planas.....	27
1.7	Monitoreo experimental de la conversión a ésteres metílicos.....	29
2.	Capítulo 2.....	32
	Metodología .....	32
2.1	Materiales y reactivos.....	32
2.2	Preparación de membranas.....	32
2.2.1	<i>Preparación de membranas de PVA-99-SSA y PVA-88.....</i>	32
2.2.2	<i>Preparación de membranas de PAAc-BDSA .....</i>	33
2.2.3	<i>Variación de la temperatura de formación .....</i>	33
2.3	Caracterización de las membranas .....	34
2.3.1	<i>Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	34
2.3.2	<i>Grado de hinchamiento y pérdida de masa soluble .....</i>	34
2.3.3	<i>Capacidad de intercambio iónico (IEC) .....</i>	35
2.4	Coeficiente de difusión efectiva a través de método de absorción.....	36
2.5	Reacción de transesterificación por lotes .....	37
2.6	Determinación de la conversión a ésteres metílicos.....	37
2.7	Obtención de la constante cinética de reacción efectiva .....	38
3.	Capítulo 3.....	39
	Resultados y discusiones.....	39
3.1	Apariencia estructural de las membranas.....	39
3.2	Caracterización de las membranas de PVA-99-SSA y PVA-88-SSA.....	40
3.2.1	<i>FTIR y ATR de PVA-99-SSA y PVA-88-SSA .....</i>	40
3.2.2	<i>Grado de hinchamiento en metanol y aceite de membranas de PVA-SSA.....</i>	44
3.2.3	<i>Capacidad de intercambio iónico (IEC) de PVA-SSA .....</i>	46
3.2.4	<i>Variación de la temperatura de formación en membranas de PVA-SSA.....</i>	48
3.3	Caracterización de las membranas de PAAc-BDSA .....	49



3.3.1	<i>FTIR y ATR de PAAc-BDSA</i> .....	49
3.3.2	<i>Grado de hinchamiento en metanol y aceite de la membranas de PAAc-BDSA</i> .....	52
3.3.3	<i>Capacidad de intercambio iónico (IEC) de PAAc-BDSA</i> .....	55
3.4	Membranas elegidas con mejores características .....	56
3.5	Coefficiente de difusión en metanol y metanol-glicerol de las membranas elegidas de cada sistema en estudio .....	56
3.6	Pruebas catalíticas .....	58
3.6.1	<i>Reacción por lotes usando agentes de entrecruzamiento como catalizadores</i> .....	58
3.6.2	<i>Reacción por lotes usando PVA-99-SSA-20%-100°C</i> .....	60
3.6.3	<i>Reacción por lotes usando PVA-88-SSA-20%-100°C</i> .....	62
3.6.4	<i>Reacción por lotes usando PAAc-BDSA-190°C-4h</i> .....	62
3.6.5	<i>Constantes cinéticas de reacción de los tres sistemas de estudio</i> .....	64
	Conclusiones .....	67
	Recomendaciones.....	69
	Bibliografía .....	71
A.	Anexo A .....	81
B.	Anexo B .....	82
B.1	Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PVA-99-SSA-20%-100°C(60)... ..	82
B.2	Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PVA-88-SSA-20%-100°C(60)... ..	83
B.3	Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PAAc-BDSA-190°C-4h.....	85
C.	Anexo C .....	87

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Comparación de diferentes tecnologías para producir biodiésel. ....	12
<b>Tabla 3.1.</b> Capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento en diferentes disolventes y pérdida de materia soluble en metanol de membranas catalíticas elegidas de <i>PVA-88-SSA</i> , <i>PVA-99-SSA</i> y <i>PAAc-BDSA</i> para pruebas de reacción de transesterificación. ....	48
<b>Tabla 3.2.</b> Capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento en diferentes disolventes y pérdida de materia soluble en metanol de membranas catalíticas elegidas de <i>PVA-88-SSA</i> , <i>PVA-99-SSA</i> y <i>PAAc-BDSA</i> para pruebas de reacción de transesterificación. ....	56
<b>Tabla 3.3.</b> Coeficiente de difusión efectivo para las membranas de <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i> , <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> y <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> . ....	58
<b>Tabla 3.4.</b> Constantes de rapidez de reacción de membranas de <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i> , <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> y <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> . ....	65
<b>Tabla B.1.</b> Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol–glicerol en la membrana <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> . ....	83
<b>Tabla B.2.</b> Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol–glicerol en la membrana <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60°C)</i> ....	84
<b>Tabla B.3.</b> Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol–glicerol en la membrana <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> . ....	86

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el metanol. ....	7
<b>Figura 1.2.</b> Reacción de saponificación de un ácido graso libre y el hidróxido de sodio .....	7
<b>Figura 1.3.</b> Reacción de esterificación de un ácido graso libre y un alcohol de cadena corta .....	8
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de reacción de transesterificación con catalizador ácido de un triglicérido y un alcohol. Donde $R_1$ , $R_2$ y $R_3$ son diferentes cadenas de carbón de ácido graso y $R_4$ representa el grupo alquilo del alcohol utilizado, ya sea $-CH_3$ o $-C_2H_5$ . ....	10
<b>Figura 1.5.</b> Ruta sintética del PVA con ácido sulfosuccínico, PVA-SSA. ....	25
<b>Figura 1.6.</b> Ruta sintética y funcionalización de una membrana de PVA con ácido succínico más 5-ácido sulfosalicílico, PVA-SA. ....	25
<b>Figura 1.7.</b> Diagrama esquemático del módulo de PVCMR .....	26
<b>Figura 1.8.</b> Esquema de funcionamiento ideal de una membrana densa catalíticamente activa en un PVCMR. ....	27
<b>Figura 3.1.</b> Muestras de membranas de PVA-88-SSA, PVA-99-SSA y PAAc-BDSA secas y entrecruzadas. ....	40
<b>Figura 3.2.</b> Espectros de FTIR de películas de PVA-99: SSA (1), PVA-99 (2) puros y membranas de PVA-99-SSA entrecruzadas a 100 y 130°C: PVA-99-SSA-10%-100°C (3), PVA-99-SSA-10%-130°C (4) y PVA-99-SSA-20%-100°C (5). ....	41
<b>Figura 3.3.</b> Espectros de FTIR de películas de PVA-88: SSA (1), PVA-88 (2) puros y membranas de PVA-88-SSA entrecruzadas a 100 y 130°C: PVA-88-SSA-10%-100°C (3), PVA-88-SSA-10%-130°C (4) y PVA-88-SSA-20%-100°C (5). ....	43
<b>Figura 3.4.</b> a) Grado de hinchamiento en metanol; b) Grado de hinchamiento en aceite y c) Pérdida de materia soluble en membranas de a) PVA-99-SSA y PVA-88-SSA a diferentes contenidos de SSA y temperaturas de entrecruzamiento. ....	45
<b>Figura 3.5.</b> Valores de IEC de las membranas PVA-SSA-99 y PVA-SSA-88 a diferentes temperaturas de entrecruzamiento. ....	47
<b>Figura 3.6.</b> Posible mecanismo de reacción de entrecruzamiento propuesto entre la mezcla de PAAc con diferentes pesos moleculares y el BDSA. ....	50
<b>Figura 3.7.</b> a) Espectros FTIR del BDSA (1), la mezcla de PAAcs entrecruzados a 180°C (2) y PAAc-BDSA entrecruzados a diferentes temperaturas de entrecruzamiento: 150°C (3), 180°C (4) y 190°C (5). ....	51

<b>Figura 3.8.</b> a) Grado de hinchamiento en metanol; b) Grado de hinchamiento en aceite y c) Materia soluble perdida en membranas de <i>PAAc-BDSA</i> a diferentes tiempos y temperaturas de entrecruzamiento. ....	54
<b>Figura 3.9.</b> Valores de <i>IEC</i> de las membranas a) <i>PVA-SSA-99</i> y <i>PVA-SSA-88</i> ; b) membranas <i>PAAc-BDSA</i> a diferentes temperaturas de entrecruzamiento. ....	55
<b>Figura 3.10.</b> Conversión a ésteres metílicos usando <i>SSA</i> y <i>BDSA</i> como catalizadores.....	59
<b>Figura 3.11.</b> Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. a) Membranas catalíticas con materia soluble y diferente <i>IEC</i> : <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(50)</i> (■, <i>IEC</i> =0.52) and <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> (▲, <i>IEC</i> =0.72). b) Membranas de <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> con igual <i>IEC</i> de 0.72 sin(▲) y con (●) materia soluble; <i>SSA</i> al 70% p en agua como catalizador homogéneo (■, <i>IEC</i> =0.7). ....	60
<b>Figura 3.12.</b> Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. Membranas catalíticas con diferente <i>IEC</i> y sin materia soluble: <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(40)</i> (■, <i>IEC</i> =0.38) y <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i> (●, <i>IEC</i> =0.68).....	62
<b>Figura 3.13.</b> Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. Membrana catalítica de <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> : hinchamiento inicial en aceite (▲) y metanol (●).....	63
<b>Figura 3.14.</b> Conversión a ésteres metílicos en función del tiempo de reacción para membranas catalíticas prehinchadas en metanol (sin materia soluble): <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> (▲, <i>IEC</i> =0.72), <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i> (●, <i>IEC</i> =0.68) y <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> (■, <i>IEC</i> =0.62).....	64
<b>Figura A.1.</b> a) Deconvolución del espectro de <i>PAAc-80/20-180°C</i> y <i>PAAc-BDSA-5%-190°C-4h</i> de las absorciones en un intervalo de 1850 a 1400 $\text{cm}^{-1}$ . Los principales picos característicos se asignaron de la siguiente manera: (1) vibraciones <i>C = O</i> de los carbonilos de anhídridos (1760 $\text{cm}^{-1}$ ); (2) <i>C = O</i> (1710 $\text{cm}^{-1}$ ); (3) <i>N - H</i> (1569 $\text{cm}^{-1}$ ); (4) vibraciones de estiramiento <i>C-H<sub>2</sub></i> ; (5) <i>C = O</i> (1677 $\text{cm}^{-1}$ ); (6) <i>C = C</i> (1632 $\text{cm}^{-1}$ ) y (7) <i>C = C</i> (1478 $\text{cm}^{-1}$ ) .....	81
<b>Figura B.1.</b> Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta $M_t / M_\infty \leq 0.5$ para la membrana <i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i> .....	82
<b>Figura B.2.</b> Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta $M_t / M_\infty \leq 0.5$ para la membrana <i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i> .....	84

<b>Figura B.3.</b> Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta $M_t / M_\infty \leq 0.5$ para la membrana <i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i> .....	85
<b>Figura C.1.</b> a) Estructura de triglicéridos y b) los respectivos ésteres metílicos con sus desplazamientos químicos.....	87
<b>Figura C.2.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PVA-99-SSA-100°C(60) como catalizador. ....	88
<b>Figura C.3.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PVA-88-SSA-100°C(60) como catalizador. ....	89
<b>Figura C.4.</b> Espectros de $^1\text{H}$ -RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PAAc-BDSA-190°C-4h como catalizador.....	90

## Resumen

En el presente estudio se obtuvo una serie de membranas catalíticamente activas con grupos sulfónicos como sitios activos. Los polímeros de poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, 88% (*PVA-88*) y poli(alcohol vinílico) 99% hidrolizado (*PVA-99*), fueron entrecruzados con ácido sulfosuccínico (*SSA*), variando la cantidad de *SSA* (5, 10 y 20 % mol) y la temperatura de entrecruzamiento (80, 100, 120 y 130°C). Otra serie de membranas catalíticamente activas se obtuvieron al entrecruzar el ácido poliacrílico (*PAAc*), con ácido 4,4'-diamina-2,2'-bifenilsulfónico (*BDSA*) variando el tiempo (2 y 4 h) y la temperatura de entrecruzamiento (150, 170, 180 y 190°C). A partir de espectroscopia de FTIR se verificó que el entrecruzamiento se llevó a cabo en las membranas de PVA con *SSA* por esterificación, mientras que el entrecruzamiento de *PAAc-BDSA* fue por amidación y formación de anhídridos. A todas las membranas se les midió su capacidad de intercambio iónico (*IEC* por sus siglas en Inglés) y capacidad de hinchamiento en metanol y aceite de soya. Las membranas que presentaron el mejor equilibrio entre las propiedades de hinchamiento en metanol, aceite y *IEC* fueron: *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* (53.4%, 3.7% y 0.68 mmol/g), *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* (39.2%, 5.4% y 0.72mmol/g) y *PAAc-BDSA-190°C-4h* (74.9%, 15.9 y 0.62mmol/g).

A éstas tres membranas se les realizaron pruebas de absorción en metanol y una mezcla metanol-glicerol (1:292), para determinar el coeficiente de difusión en dichos disolventes. Además, se realizaron pruebas sobre el desempeño reactivo y la cinética de reacción de las membranas catalíticas para la producción de biodiésel en un reactor por lotes. Las membranas *PAAc-BDSA-190°C-4h* (*IEC*=0.61) presentaron dos veces el grado de hinchamiento (*Q*) en aceite de soya y metanol en comparación con las membranas de *PVA-99-SSA-20%100°C(60)* (*IEC*=0.72) y *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* (*IEC*=0.68). El coeficiente de difusión efectivo de *PAAc-BDSA-190°C-4h* en metanol y la mezcla metanol-glicerol mostró que la difusión en esta membrana es de 4 a 6 veces más rápida que en *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*. Así mismo, la rapidez de reacción de transesterificación del aceite de soya se ajustó a una cinética de pseudo-primer orden y la conversión alcanzada a ésteres metílicos para la producción de biodiésel sigue el orden 90, 92 y 73% para *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h* respectivamente.

El coeficiente de difusión más alto y la alta absorción en metanol y glicerol por la membrana *PAAc-BDSA-190°C-4h* la convierten en candidata para su aplicación en reactores de membrana para la producción de biodiésel y la separación de glicerol simultáneamente.

### Abstract

In the present study a series of catalytically active membranes with sulfonic groups as active sites. Partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol), 88% (*PVA-88*), and poly(vinyl alcohol) 99% hydrolyzed (*PVA-99*) were crosslinked with sulfosuccinic acid (*SSA*), varying the amount of *SSA* (5, 10 y 20%) and the crosslinking temperature (80, 100, 120 y 130°C). Another series of catalytically active membranes were obtained by crosslinking poly(acrylic acid) (*PAAc*) with 4,4'-diamine-2,2'-biphenylsulfonic acid (*BDSA*) at different crosslinking times (2 y 4 h) and crosslinking temperature (150, 170, 180 y 190°C). From the FTIR spectroscopy was verified that the crosslinking of the *PVA* membranes with *SSA* was carried out by esterification, whereas the crosslinking of *PAAc-BDSA* was by amidation and formation of anhydrides. Ion exchange capacity (*IEC*) and swelling degree (*Q*) in methanol and soybean oil for all membranes were assessed. Among all the catalytically active membranes those showing the best balance between swelling properties in methanol, oil and *IEC* were: *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* (53.4%, 3.7% and 0.68 mmol/g), *PVA-99-SSA-20%100°C(60)* (39.2%, 5.4% and 0.72mmol/g) and *PAAc-BDSA-190°C-4h* (74.9%, 15.9 and 0.62mmol/g).

The latter membranes were tested for absorption in methanol and a methanol-glycerol mixture (1: 292), in order to know the diffusion coefficient in each solvent. Also, the reactive performance and reaction kinetic of the catalytic membranes were assessed for the production of biodiésel in a batch reactor. *PAAc-BDSA-190°C-4h* membranes (*IEC*=0.61) presented twice the swelling degree (*Q*) for soybean oil and methanol than *PVA-99-SSA-20%100°C(60)* (*IEC*=0.72) and *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* (*IEC*=0.68) membranes. Effective diffusion coefficients of *PAAc-BDSA-190°C-4h* in methanol and a mixture of methanol-glycerol shows that in this membrane the diffusion is at least 4 to 6 times faster than in *PVA-99-SSA-20%100°C(60)* and *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*. Soybean oil transesterification reaction rate fits to pseudo-first order kinetics, and methyl ester yield follows the order 90, 92 and 73% for *PVA-99-SSA-20%100°C(60)*, *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, and *PAAc-BDSA-*

*190°C-4h*, respectively. Higher diffusion coefficients and sorption of methanol and glycerol by *PAAc-BDSA* membrane make it a candidate for application in membrane reactors for simultaneous biodiesel production and glycerol separation.



## Introducción

En la actualidad, el desarrollo de tecnologías en la producción de biodiésel que pueden tratar materias primas de baja calidad como aceites no comestibles, aceites de cocina usados con alto contenido en ácidos grasos libres, (*FFA*, por su siglas en inglés) han atraído una atención significativa [1,2]. Se espera que la producción de biodiésel aumente de 31 billones (billón: miles de millones en el sistema de conteo estadounidense) de litros en 2015 a 41.4 billones de litros en 2025 [3]. Sin embargo, el alto contenido de agua y *FFA* en los aceites tiene efectos negativos en los procesos convencionales de transesterificación basados en catálisis alcalina homogénea [4,5]. La transesterificación de los aceites por catálisis ácida homogénea supera algunas de las limitaciones del proceso alcalino, ya que promueven simultáneamente la esterificación de *FFA* y la transesterificación de triglicéridos [6]. Sin embargo, algunos de los inconvenientes al usar catalizadores ácidos homogéneos es que tienen una menor rapidez de reacción de transesterificación, presentan dificultades para eliminarlos del medio de reacción y la alta acidez puede generar corrosión de los equipos, lo cual reduce el ciclo de vida de los mismos [4,6]. En este contexto, la transesterificación de aceites con alto contenido de *FFA*, tales como aceites de cocina usados, que sean catalizados por ácidos heterogéneos podría ser una opción interesante para la producción de biodiésel. En particular, los reactores de membrana catalítica con catalizadores ácidos es una tecnología prometedora en la transesterificación y esterificación de aceites vegetales y grasas para la producción de biodiésel [7–11].

Un ejemplo de reactor de membrana catalítica utilizado para la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel es el reactor de membrana catalítica con pervaporación, (*PVCMR*) [11–16]. En un *PVCMR*, la membrana integra las funciones del soporte del catalizador para la reacción y permite la separación de los reactivos o productos de reacción a través de la pervaporación en una sola unidad [11–16]. Varios autores [12,14] han demostrado que la principal ventaja que ofrece el *PVCMR* con una membrana catalíticamente activa es la capacidad de acoplar la actividad catalítica y realizar la eliminación selectiva de uno o más productos después de su formación.

En principio, el catalizador en una membrana catalíticamente activa puede depositarse en [12,13] o incrustarse dentro [11–17] de una membrana polimérica o cerámica. Los reactivos que entran en la membrana catalíticamente activa tienden a convertirse en productos en las proximidades del catalizador, y si se elige un adecuado entorno polimérico y sí se utiliza la pervaporación después de que se forman los productos, algunos de ellos podrían eliminarse selectivamente en el permeado, lo que podría evitar pasos de filtración [18].

Entre los catalizadores que se han inmovilizado en una membrana para hacerla catalíticamente activa para producir biodiésel utilizando *PVCMR* se encuentran: el cesio [15], polímeros iónicos tales como poliestireno sulfonado con ácido sulfónico (*PSSH*), poliestireno sulfonato sódico (*PSSNa*), *PAAc* [16], ácido tungstofosfórico (*HPW*) [11], resinas de intercambio iónico (poliestireno sulfonado con divinil benceno) [12], Nafion [15,17], resinas ácidas (Dowex), ácido sulfosucínico (*SSA*) y ácido 5-sulfosalicílico [17]. Las matrices poliméricas utilizadas deben ser preferiblemente hidrofílicas porque favorecen la separación al permitir el transporte de componentes hidrofílicos tales como el metanol, glicerol y agua. Las matrices frecuentemente empleadas son: Nafion [15,17], poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, 88% (*PVA-88*), [16], poli(alcohol vinílico) totalmente hidrolizado 99% (*PVA-99*) [12,16,17] y agarosa [11].

Estos tipos de membranas en *PVCMR* han sido utilizadas para llevar a cabo principalmente reacciones de esterificación encontrando que el desplazamiento al equilibrio se incrementa debido a que el agua generada como un subproducto es eliminada por pervaporación [12,15,16]. Sólo algunos autores han utilizado membranas catalíticamente activas para la transesterificación de aceites [11,17,19]. En estos últimos trabajos se estudió el rendimiento reactivo de las membranas catalíticas en una reacción por lotes (pequeñas piezas suspendidas en la mezcla reactiva) y en reactor de membrana. Se encontró que es posible obtener una buena conversión y biodiésel de alta calidad. También, se encontró que la rapidez de reacción se redujo utilizando el reactor de membrana, mostrando que es posible separar agua y glicerol a través de la membrana. Sólo Guerreiro y colaboradores [20] reportaron el estudio de la variación en las propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas de varias membranas catalíticamente activas de *PVA* cargadas con hidrotalcita y su influencia como catalizador en la

transesterificación del aceite de soya. Aunque no realizaron estudios sobre las propiedades de separación de la membrana.

Por otra parte, el entrecruzamiento es una técnica aplicada para mejorar la estabilidad térmica y mecánica de las membranas catalíticas hechas a partir de polímeros hidrófilos [21]. Para la producción de biodiésel, en algunos casos el uso de agentes de entrecruzamiento que contienen grupos sulfónicos tiene una doble función: hace a la membrana más estable y a su vez proporciona los sitios activos catalíticos para llevar a cabo la reacción. Sin embargo, un alto porcentaje del agente de entrecruzamiento conduce a un alto grado de entrecruzamiento de la matriz, reduciendo a su vez la capacidad de hinchamiento de la matriz polimérica, al aumentar la rigidez de la membrana. Una creciente rigidez de la membrana conlleva a una baja rapidez de transporte de especies, disminuyendo la conversión a biodiésel debido a la dificultad de los reactivos para difundirse en la membrana y acceder a los sitios activos catalíticos. De ahí que el uso de membrana catalítica entrecruzada con estos tipos de agentes de entrecruzamiento para la producción de biodiésel requiere un equilibrio entre el grado de hinchamiento y la cantidad de grupos de ácido sulfónico disponibles. Tanto los reactivos como los productos idealmente deben difundirse en la membrana lo suficientemente lento para conseguir una alta conversión y la mejor separación de los productos, sin embargo, para ser competitivos en la producción de biodiésel a partir de triglicéridos y *FFA*, la difusión de los componentes no debe ser excesivamente lenta [13].

En este trabajo, se prepararon membranas catalíticamente activas de ácido poliacrílico (*PAAc*), entrecruzado con ácido 4,4'-diamina-2,2'-bifenilsulfónico, *BDSA*, que contiene dos grupos de ácido sulfónico por molécula que pueden actuar como catalizadores ácidos. Se realizó una comparación con membranas catalíticas preparadas con poli(alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, 88% (*PVA-88*), (un copolímero con 12% de acetato de polivinilo) y poli(alcohol vinílico) 99% hidrolizado (*PVA-99*) las cuales fueron entrecruzadas con ácido sulfosuccínico, *SSA*. El grado de hidrofiliidad sigue la tendencia *PVA-88* < *PVA-99* < *PAAc*. Se midió la capacidad de hinchamiento en metanol y aceite, la pérdida de materia soluble y la capacidad de intercambio iónico de membrana (*IEC*) para correlacionarlos con el rendimiento catalítico de las membranas en la transesterificación del aceite de soya. Además,

se determinó experimentalmente el coeficiente de difusión efectivo de las membranas en metanol y una mezcla metanol-glicerol. Con el fin de determinar la idoneidad para su uso en *PVCMR*, se realizaron mediciones de cinética de reacción para diferentes grados de hinchamiento inicial y condiciones de ensayo.

## **Hipótesis**

Las membranas preparadas con una matriz de mayor hidrofiliidad entrecruzadas con agentes portadores de sitios activos ácidos para transesterificación de aceites vegetales aumentan la absorción de solventes polares, la actividad catalítica y el rendimiento en la producción de biodiesel.

## **Objetivos**

### **a. Objetivo General**

- Elaboración de membranas con diferentes grados de hidrofiliidad y determinación de su capacidad de catalizar la transesterificación de aceites vegetales para la producción de biodiésel.

### **b. Objetivos Específicos**

- Obtener membranas poliméricas a partir de diferentes polímeros: *PVA 99%* hidrolizado, *PVA 88%* hidrolizado y *PAAc* con diferentes porcentajes de agente de entrecruzamiento (*SSA* y *BDSA*).
- Caracterizar las membranas con *FTIR*, capacidad de hinchamiento y capacidad de intercambio iónico (*IEC*).
- Elegir una membrana de cada sistema de membranas que presenten el mejor equilibrio entre el *IEC* y capacidad de hinchamiento y medir el coeficiente de difusión efectivo en metanol y una mezcla metanol-glicerol
- Evaluar el rendimiento de las membranas elegidas con mejores propiedades en la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales en un reactor por lotes.

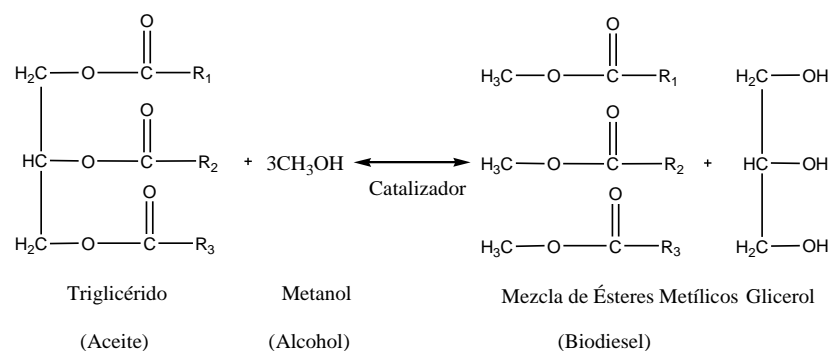
# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1 Biodiésel y reacciones presentes en su producción

El biodiésel es una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y puede ser utilizado en los motores de compresión-ignición (motores diésel) con poco o ninguna modificación. A pesar de que posee diferencias en las estructuras químicas de sus compuestos (ésteres alquílicos de ácidos grasos) en comparación con el diésel (parafínicos, naftalénicos y aromáticos), sus propiedades fisicoquímicas como el contenido energético, el índice de cetano (medida de la calidad de encendido o del retardo del encendido de un combustible líquido después de la inyección en un motor de encendido por compresión) [22] y la viscosidad son similares al de los combustibles diésel a base de petróleo [23].

El biodiésel comercial es producido principalmente mediante la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcoholes de cadena corta por catálisis homogénea ácida o alcalina. Los triglicéridos son los principales componentes de los aceites vegetales y de las grasas animales, estos consisten en tres cadenas largas de ácidos grasos esterificados e integradas a la estructura del glicerol. Cuando los triglicéridos reaccionan con metanol (alcohol preferido para producir biodiésel debido a su bajo costo) [24] en presencia de un catalizador ácido o alcalino, como se muestra en Figura 1.1, las tres cadenas de ácidos grasos son liberadas de la estructura del glicerol y se combinan con el metanol para formar una mezcla de ésteres metílicos que es mejor conocido como biodiésel, obteniéndose glicerol como subproducto [25]. Donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son diferentes cadenas de ácidos grasos esterificados en la molécula de glicerol. Cuando los triglicéridos son convertidos paso a paso a diglicérido, monoglicérido y finalmente glicerol, 1 mol de éster metílico es liberado en cada paso.



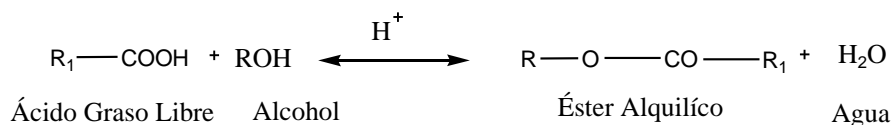
**Figura 1.1.** Reacción de transesterificación entre un triglicérido y el metanol.

Sin embargo, al utilizar la catálisis homogénea ácida o alcalina se requiere una alta pureza de la materia prima (*MP*) y la separación del catalizador del producto final. Pues la *MP* aun cuando contienen pequeñas cantidades de agua y ácidos grasos libres (>2.5% p de FFA) como impurezas, éstas impurezas, pueden desarrollar productos indeseables provenientes de reacciones secundarias. Por ejemplo, cuando la reacción de transesterificación se lleva a cabo con un catalizador alcalino como el hidróxido de sodio, *NaOH*, el catalizador puede producir jabón y agua por la reacción de saponificación del *NaOH* con los ácidos grasos libres, como se presenta en la Figura 1.2. Dicha reacción de saponificación consume parcialmente el catalizador y produce emulsiones, dificultando las etapas de separación y purificación, además se produce una gran cantidad de agua residual en la separación de dicho catalizador del biodiésel, todo esto disminuye el rendimiento de biodiésel [1,26]. Así que esto puede vincularse con la necesidad de una mayor cantidad de catalizador, y por tanto que el proceso incremente su costo [24].



**Figura 1.2.** Reacción de saponificación de un ácido graso libre y el hidróxido de sodio

En la Figura 1.3 se muestra que los ácidos grasos libres presentes en los aceites en presencia de catalizadores ácidos podrían reaccionar con el metanol para formar ésteres metílicos (biodiésel) por una reacción de esterificación [24]. Esta reacción es deseable al manejar aceites o grasas con un alto contenido de ácidos grasos (0.5 a 15% p de *FFA*) [5].



**Figura 1.3.** Reacción de esterificación de un ácido graso libre y un alcohol de cadena corta

Cuando se llevan a cabo procesos catalizados con ácidos solo ocurren la reacción de transesterificación y esterificación.

A partir de un análisis de costos de producción reportado por Lam y colaboradores [27], se encontró que existen dos factores principales que definen el costo del biodiésel: el costo de la materia prima (MP) –tan sólo el 80% del costo de producción del biodiésel es atribuido a la refinación de los aceites vegetales– y el costo de la operación de reacción y purificación. Estos costos se pueden reducir usando tecnologías que puedan tratar aceites quemados que contengan entre 0.5 y 15% en peso de ácidos grasos libres [5] o desarrollando tecnologías que lleven a cabo reacción y separación en una misma unidad.

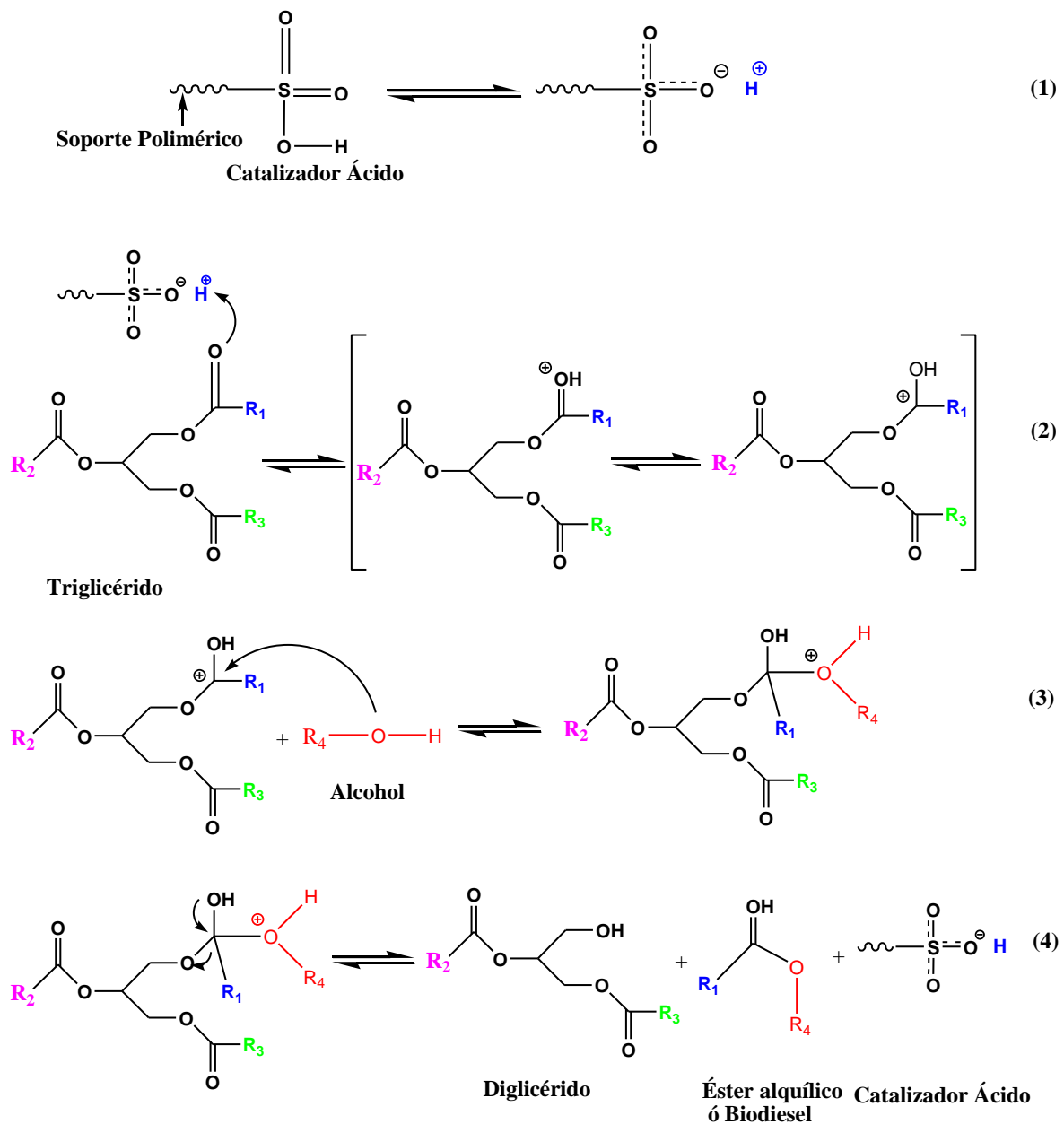
El proceso de transesterificación catalizada por ácidos líquidos no tiene la misma popularidad en procesos comerciales de producción de biodiésel como la catalizada con bases. Una de las razones principales es que la reacción catalizada con un ácido homogéneo es mucho más lenta que la reacción catalizada con una base homogénea. Sin embargo, la transesterificación catalizada con ácido tiene una ventaja importante con respecto a la básica: el rendimiento del catalizador ácido no es fuertemente afectado por la presencia de ácidos grasos libres en los aceites o grasas. Además, los catalizadores ácidos pueden catalizar simultáneamente tanto esterificación y transesterificación. Lo que permite producir biodiésel a partir de materias primas (aceites o grasas) de bajo costo, como son los aceites quemados o sin refinar [5]. Recientemente, se ha demostrado cómo la producción de biodiésel catalizada por ácidos puede competir económicamente con los procesos catalizados por una base que utiliza aceites vírgenes, especialmente cuando el primero utiliza materias primas de bajo costo [2]. Además, si los catalizadores ácidos heterogéneos pueden reemplazar a los catalizadores líquidos, los problemas ambientales y de corrosión que estos provocan se podrían evitar y también los procesos de purificación de los productos podrían reducirse, haciendo posible que los costos de producción del biodiésel disminuyan aún más.



### 1.1.1 *Mecanismo de reacción con catalizadores ácidos*

El mecanismo de reacción de transesterificación con catalizadores ácidos en forma general se presenta en la Figura 1.4 y se describe a continuación [28,29]:

- 1) Primero, por resonancia el grupo sulfónico soportado en el polímero se ioniza positivamente como lo muestra el (paso 1)
- 2) Posteriormente, se transfiere un protón del catalizador ácido al oxígeno del grupo carbonilo en el triglicérido. Conduciendo a la formación de un carbocatión (paso 2).
- 3) El carbocatión formado sufre un ataque nucleófilo por el átomo del oxígeno del alcohol generando un compuesto con hibridación  $sp^3$  (paso 3),
- 4) El compuesto producido, elimina el glicerol para formar el nuevo éster alquílico o biodiésel, el desprendimiento del intermediario, en este caso el diglicérido y la regeneración del catalizador ácido.



**Figura 1.4.** Esquema de reacción de transesterificación con catalizador ácido de un triglicérido y un alcohol. Donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son diferentes cadenas de carbón de ácido graso y  $R_4$  representa el grupo alquilo del alcohol utilizado, ya sea  $-CH_3$  o  $-C_2H_5$ .

Los diglicéridos y monoglicéridos son convertidos por el mismo mecanismo a una mezcla de ésteres alquílicos y finalmente glicerina.

La ruta química mostrada en la Figura 1.4, indica como la interacción protón del catalizador ácido y el oxígeno del grupo carbonilo del triglicérido son un paso clave, ya que esto incrementa el carácter electrófilo del carbono carbonilo, haciéndolo más susceptible al ataque nucleófilo [28].

La esterificación catalizada con ácidos sigue un mecanismo muy similar a la transesterificación. Sólo que en vez de empezar con una molécula de triglicérido como en la transesterificación, se empieza con una molécula de ácido graso y en vez de tener diglicérido obtenemos agua como subproducto.

### *1.1.2 Procesos de Obtención de Biodiésel*

Dependiendo del tipo y la calidad de la *MP*, existen diferentes procesos para obtener el biodiésel vía transesterificación; estos pueden ser procesos convencionales o no convencionales. Los procesos convencionales (uso de equipos por separado para cada etapa del proceso) se pueden clasificar de acuerdo al tipo de catalizador con que se lleva a cabo la reacción de transesterificación: si utilizan catalizadores ácidos, catalizadores alcalinos o catalizadores enzimáticos [24]. Los procesos no convencionales están en proceso de estudio y sus aplicaciones industriales son escasas, entre ellos están el proceso en condiciones supercríticas sin catalizador, la destilación reactiva y reactor de membranas por pervaporación [11,30,31] por mencionar algunos. En la Tabla 1.1 se presentan algunas tecnologías para obtener biodiésel, haciéndose la comparación de las principales características de éstas.

**Tabla 1.1.** Comparación de diferentes tecnologías para producir biodiésel.

Variable	Catalizador Alcalino	Catalizador Ácido	Catalizado con Lipasa	Destilación reactiva	Alcohol Supercrítico	Reactor de membrana por pervaporación 65
Temperatura de reacción (°C)	60-70	55-80	30-40	130-450	239-385	
Presencia de ácidos grasos libres en MP	Productos saponificados	Ésteres	Ésteres metílicos	Ésteres metílicos	Ésteres	Ésteres metílicos
Presencia de agua en MP	Interferencia con la reacción	Interferencia con reacción	No influye	Interferencia en la separación y con el catalizador	No influye	No influye
Producción de ésteres metílicos	Normal	Normal	Muy alta	Alta	Buena	Alta
Recuperación del glicerol	Difícil	Difícil	Muy fácil	Fácil	Fácil	Muy fácil
Purificación de ésteres metílicos	Varios lavados	Varios lavados	Nada	En el mismo equipo	Nada	En el mismo equipo
Relación molar alcohol-aceite	6:1	30:1		25:1	>40:1	95:1
Reacciones presentes	Transesterificación	Transesterificación Esterificación	Transesterificación	Transesterificación Esterificación	Transesterificación Esterificación Hidrólisis	Transesterificación Esterificación
Cantidad de catalizador	1% peso	1-5% peso		3% peso		5% peso
Tiempo de reacción	1 h	3-20 h			4 min	14 h
Fuente	[24,32]	[24,32]	[24,32]	[31,33]	[30]	[11]

Analizando la Tabla 1.1 se puede observar que los procesos convencionales presentan más desventajas comparadas con los procesos no convencionales, entre las que destacan ésta la interferencia de las impurezas de la *MP* y la difícil separación de los catalizadores y productos de reacción. Con los procesos no convencionales sí es posible tratar materias primas con altas impurezas, es posible eliminar pasos de separación en algunos casos lo que los hacen más atractivos; además, si se usan catalizadores ácidos, las reacciones de esterificación y transesterificación se pueden llevar a cabo simultáneamente. Sin embargo, se necesitan más estudios para su implementación a nivel industrial.

### 1.1.3 Estándares de calidad de Biodiésel

Actualmente existen dos estándares principales usados para el control de la calidad del biodiésel 100% puro: The American Society for Testing and Material (*ASTM D6751*) y el Estándar Europeo para el biodiésel (*DIN EN 14214*). Éstas de forma general requieren las siguientes especificaciones

Glicerol libre y total	Monoglicéridos	Diglicéridos	Triglicéridos	Metanol
<0.02 y <0.24% peso	<0.8% peso	<0.2% peso	<0.2% peso	<0.2% peso

Por lo tanto, se deberán tomar en cuenta estas especificaciones para que el producto final obtenido no sobrepase estas especificaciones; ya que, si se sobrepasan traerá problemas en el buen funcionamiento de los motores.

## 1.2 Membranas para producción de biodiésel

Una membrana es una barrera permeoselectiva entre dos medios, es decir, es una barrera que permite la transferencia, desde un medio a otro y a través de ella, de ciertos componentes, mientras que impide, o restringe, el paso de otros componentes [34,35]. Los procesos basados en membranas son operaciones de separación con una interfase física distinta a los medios que separa (es decir, la propia la membrana) en los que la separación se produce porque un componente o componentes pasan en mayor proporción que otros a través de la membrana. Por esta definición, una membrana puede ser gaseosa, líquida o sólida, o combinación de éstas.

### 1.2.1 Clasificación de membranas para producción de biodiésel

En general, existe una amplia clasificación de membranas según el criterio que se elija. Las diferentes clasificaciones de membranas son consecuencia de numerosos factores ligados a los tipos de materiales utilizados, a su modo de preparación, a su estructura y al modo de transporte de materia en la membrana. Las membranas utilizadas en la producción de biodiésel se podrían clasificar principalmente de acuerdo a su composición, -inorgánicas, orgánicas o poliméricas y mixtas-, a su morfología, -homogéneas, asimétricas y compuestas-

y de acuerdo a los principios de funcionamiento, –membrana para separación por pervaporación, membrana para separación por tamaño molecular de los reactivos o productos como es el caso del tamaño de gotitas de aceite [36,37] y membrana catalíticamente activa [17,20,38]-, que tiene que ver con la capacidad para llevar a cabo reacción, separación o ambas simultáneamente dentro de la membrana.

#### **1.2.1.1 Membranas para separación por pervaporación**

Estas membranas suelen ser densas no porosas hechas de un polímero o una zeolita, [39] y son utilizadas sólo con fines de separación. Con la técnica de pervaporación se aprovecha la compatibilidad química de un componente en la mezcla líquida con la membrana de modo que éste se disuelva en ella. Manteniendo una presión baja en el permeado, el líquido atravesara la membrana y pasará al permeado en fase vapor. El principio de funcionamiento se puede resumir en tres etapas fundamentales: la adsorción selectiva de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, la difusión también selectiva de los compuestos adsorbidos y la desorción en el lado del permeado [40]. La absorción de solutos en la membrana depende de la interacción entre los solutos y los grupos poliméricos en la membrana. Por lo tanto, si se usan polímeros hidrofílicos, las moléculas de glicerol tienen una alta probabilidad de ser separadas selectivamente por la membrana porque se forman enlaces de hidrógeno entre las moléculas de glicerol y los grupos OH de la membrana polimérica [17]. La fuerza impulsora en este proceso es el gradiente de potencial químico del componente que permea a través de la membrana desde el lado del líquido de alimentación hacia el lado del permeado en fase vapor y, generalmente, se expresa como gradiente de presiones parciales o de actividad de dicho compuesto. Esta fuerza impulsora se puede inducir de dos maneras: aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre.

#### **1.2.1.2 Membranas para separación basadas en el tamaño molecular de los reactivos o productos**

Estas membranas también son conocidas como membranas catalíticamente inertes o membranas de separación en base al tamaño de las gotitas de aceite (este último de la traducción del inglés: membrane separation based on oil droplet size). Son membranas microporosas (tamaños de poro entre 0.02-0.05  $\mu\text{m}$ ). Principalmente son de tipo cerámica o

de carbono pirolítico debido a que la separación es en base al tamaño de las gotitas de aceite [41–43]. Este tipo de membranas son utilizadas en un reactor de membrana catalíticamente inerte (*CIMR*). La membrana se utiliza sólo con fines de separación de reactivos o productos de la reacción, pues en dicho reactor el catalizador {ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) [41], el hidróxido de potasio o de sodio ( $KOH/NaOH$ ) [36,37,43]} se agrega al medio de reacción, pero no es embebido en la membrana [44]. El principio de funcionamiento es el siguiente: debido a la diferencia de polaridad, el metanol es inmiscible con aceites y lípidos [36]. Por lo tanto, se obtiene una mezcla de metanol y aceite en un sistema de dos fases o como emulsión de gotitas de aceite suspendidas en la fase rica en metanol [41–43]. En el sistema emulsionado, se cree que la transesterificación ocurre en la interfase entre las gotitas de aceite y la fase continua de metanol en la que están dispersas [45]. El aceite que no ha reaccionado es suspendido y dispersado en una mezcla de metanol, biodiésel, glicerol y catalizador (ácidos o alcalinos) en el lado retenido de la membrana [36]. Debido a su menor tamaño molecular, el metanol y otros componentes solubles, tales como biodiésel, glicerol y catalizadores, son capaces de pasar a través de la membrana microporosa a la corriente de permeado cuando la presión transmembrana se incrementa [43].

#### **1.2.1.3 Membranas catalíticamente activas**

Estas membranas son conocidas como membranas catalíticamente activas, ya que incorporan el catalizador por inmovilización del catalizador en la matriz polimérica. Una membrana puede hacerse catalíticamente activa al impregnar catalizadores homogéneos a la cadena polimérica ya sea por reacción con ésta o la incorporación de catalizadores heterogéneos dentro de la matriz polimérica [44]. Dentro de esta clasificación existe otra subdivisión de acuerdo a la capacidad para llevar a cabo sólo reacción o reacción y separación simultáneas:

#### **1.2.1.4 Membranas porosas catalíticamente activas como catalizadores**

Este tipo de membrana se hace catalíticamente activa a partir de que el catalizador se inmoviliza en los poros de la membrana, pues la membrana se utiliza exclusivamente como una microestructura portadora de catalizador. La membrana no posee propiedades de separación molecular, más bien facilita el contacto entre los reactivos y los sitios catalíticos situados en los trayectos de flujo de la membrana [8–10,46]. Principalmente se utilizan

membranas poliméricas porosas de microfiltración (tamaño de poro 0.1–1 mm), como polietersulfona [8–10,46,47]. Los portadores de sitios activos o catalizadores más utilizados son poliestireno sulfonado y polietersulfona sulfonada [8–10,46,47], los cuales se agregan por injerto a la matriz de polietersulfona. Este tipo de membranas suele usarse en un reactor de membrana catalítica de flujo continuo (*FTCMR*), que es la configuración de reactor de membrana más utilizada para la reacción de esterificación y transesterificación [8–10,46,47]. En *FTCMR*, los reactantes son forzados a fluir a través de los poros de la membrana. Cada poro podría ser considerado como un micro reactor, ya que la reacción tiene lugar dentro de los poros de la membrana. El intenso contacto entre los reactivos y los sitios catalíticos en la membrana da lugar a una alta actividad catalítica, que al emplear un gradiente de presión asegura el transporte por convección y proporciona un tiempo de residencia estrecho [10,44,48]

#### **1.2.1.5 Membranas catalíticamente activas para reacción y separación simultánea**

Al usar una membrana catalíticamente activa en un reactor de membrana con pervaporación, *PVCMR*, la membrana es capaz de integrar las funciones de reacción y separación de reactivos y/o productos en una sola unidad [11–17]. Varios autores han demostrado que la eliminación de un producto mediante el uso de membranas catalíticamente activas en *PVCMR* puede aumentar la conversión en reacciones de equilibrio limitado (reversibles) como es el caso de la transesterificación y esterificación [11–17]. En un *PVCMR* los reactivos que entran en la membrana catalíticamente activa tienden a convertirse en productos en las proximidades del catalizador y al usarse la pervaporación, después de que se forman los productos, algunos de ellos pueden eliminarse selectivamente en el permeado. Pues el catalizador embebido en la membrana promueve la reacción para producir biodiésel y la pervaporación promueve la separación (absorción selectiva, difusión selectiva y desorción) aprovechando la compatibilidad química de la membrana con los solutos (agua, metanol y glicerol). Así que el control de las estructuras químicas y físicas de las membranas es de suma importancia para la absorción selectiva de reactivos y productos, con un efecto benéfico sobre el rendimiento del catalizador [18].



Los factores más relevantes por analizar en una membrana catalíticamente activa que lleva a cabo reacción y separación, en una misma unidad, son la actividad catalítica y las propiedades de transporte de masa al interior de la misma. Las propiedades de transporte de una membrana catalítica pueden medirse aisladamente alimentando una mezcla sintética de reactivos y/o productos de la reacción de transesterificación o esterificación en un *PVCMR* [12,16], obteniendo el flujo de permeado y el factor de separación. Las propiedades de transporte de la membrana también pueden estimarse a partir de la capacidad de absorción en agua, metanol y glicerol, la cual se evalúa mediante mediciones de grado de hinchamiento ( $Q$ ) y coeficientes de difusión de los componentes implicados en la reacción de transesterificación o esterificación, debido a que la capacidad de absorción de la membrana en estos disolventes define la capacidad de transporte de las moléculas del disolvente a través de membrana y la capacidad de acceder a los sitios activos en la membrana para la producción de biodiésel. Por otra parte, la capacidad catalítica de una membrana catalíticamente activa se puede predecir indirectamente a partir del *IEC*, ya que éste nos indica la cantidad de sitios activos disponibles que podrían ser utilizados para catalizar la reacción de transesterificación del aceite vegetal. En algunos casos cuando la membrana es entrecruzada con agentes de entrecruzamiento (*SSA*) que poseen los sitios ácidos activos, la acidez de cada membrana es afectada positivamente a mayor cantidad de agente de entrecruzamiento [17,49,50]. Una aproximación más cercana de la actividad catalítica de una membrana se obtiene a partir de una reacción con un reactor por lotes. Pues en el reactor por lotes la membrana se corta en pedazos pequeños y se agrega a la mezcla de reacción, donde se van tomando alícuotas cada determinado tiempo las cuales son analizadas para monitorear la rapidez de formación de ésteres metílicos. Al cortar las membranas en pedazos se pretende eliminar la influencia de la difusión. A partir del conocimiento de las propiedades de transporte y rapidez de formación de ésteres metílicos de la membrana catalíticamente activa, podrían elegirse los parámetros que muestren un mejor balance para elegir una membrana de este tipo.

La función catalítica y de separación se pueden integrar en una membrana de una sola capa con una estructura densa [11,15–17,44], o pueden integrarse las características selectivas y catalíticas en dos capas diferentes que estén en estrecho contacto físico como es el caso de las membranas compuestas [12,13]. La optimización de la membrana se facilitaría si se

podiera modificar progresivamente los siguientes parámetros: i) la densidad y distribución de los sitios activos, ii) el tamaño de malla de la matriz polimérica, y iii) la hidrofilia de la matriz. En la siguiente sección se presentan los reportes de este tipo de membranas catalíticas usadas en *PVCMR*.

### **1.3 Membranas catalíticamente activas usadas en *PVCMR***

#### *1.3.1 Esterificación de ácidos orgánicos con alcoholes*

Existe un mayor número de trabajos reportados sobre la esterificación de ácidos grasos para producir biodiésel con membranas catalíticamente activas en *PVCMR*, encontrando que el desplazamiento del equilibrio se incrementa debido a que el agua generada como un subproducto es eliminada por pervaporación [12,15,16].

Bagnell y colaboradores [15], usaron una membrana densa de Nafion modificada (los protones ácidos fueron sustituidos parcial o completamente por iones cesio) y Nafion en forma de pellet como catalizadores de la reacción de esterificación de ácido acético con metanol y n-butanol. Se reportó un incremento en la conversión a acetato de metilo de 73 a 77% y el acetato de n-butilo de 70 a 95% respectivamente eliminando selectivamente productos, principalmente agua, de la mezcla de reacción de esterificación. La mejora fue más pronunciada para el acetato de n-butilo debido a la mayor permeabilidad de la membrana para el agua sobre el n-butanol, en comparación con el agua sobre metanol. Se demostró que la actividad catalítica de la membrana de Nafion contribuía a aumentar su permeabilidad a los productos de reacción por encima del valor intrínseco, manteniendo o aumentando el flujo del producto.

Así también Bernal y colaboradores [14], reportó una membrana catalíticamente activa de zeolita (*H-ZSM-5*) preparada sobre alúmina y soportada en un tubo de acero inoxidable (con 7 mm d. i. y 10 mm d. e.) para llevar a cabo la esterificación del ácido acético con etanol separando el agua por permeación. Se compararon tres configuraciones de reactores: (i) Reactor de lecho empacado (*FBR*), en el cual el catalizador *H-ZSM-5* fue empacado como polvo dentro de un tubo impermeable. (ii) Reactor de membrana de zeolita (*ZMR*), con el catalizador *H-ZSM-5* envasado en forma de polvo dentro de una membrana tubular

*Na-ZSM-5*, (iii) *AZMR*, donde no había catalizador distinto de la propia membrana catalítica de *H-ZSM-5*. Al usarse la misma cantidad de catalizador y la misma rapidez de alimentación en los diferentes reactores se obtuvo una menor conversión a acetato de etilo cuando se utilizaba un reactor *FBR* (49.4 %) o uno *AZR* (56.9 %) en comparación con la conversión alcanzada usando *AZMR* (63.1%), esto fue atribuido a que en este último reactor hubo un acoplamiento más eficaz de reacción y separación.

Nguyen y colaboradores [16], elaboraron diferentes membranas densas iónicas a partir de la mezcla de *PVA*, con polímeros iónicos como poliestireno sulfonado con ácido sulfónico (*PSSH*), poliestireno sulfonato sódico (*PSSNa*) o *PAAc*, cada mezcla fue tratada térmicamente a 180°C, dando como resultado una red de polímeros semi-interpenetrados. Soló la membrana de *PVA/PSSH 33/67* fue seleccionada para el estudio del efecto catalítico de la membrana en la reacción de esterificación de ácido propanoico y propanol, debido a su mayor estabilidad en mezclas agua-orgánicas (Agua-ácido propanoico/éster) y su alto contenido en *PSSH*, que es el componente catalítico. Las pruebas de permeación realizadas con esta membrana seleccionada mostraron baja selectividad, pues el permeado extraído contenía gran cantidad de agua pero también de éster. Para evitar la pérdida del éster en el proceso, se preparó una membrana compuesta depositando una capa de 40 µm de mezcla *PVA/PSSH 33/67* sobre una membrana de capa densa de *PVA Sulzer-GFTTM*, obteniendo con esta última membrana una conversión hasta del 90% en peso de éster. Además, el permeado fue principalmente agua (>95% en peso) y las pérdidas de éster y ácido propanoico en el permeado fueron despreciables.

Peter y colaboradores [13], reportaron una membrana compuesta para llevar a cabo la reacción de esterificación de ácido acético y butanol con *PVCMR*. Se depositaron varias películas de Amberlyst 15 como catalizador sobre una membrana compuesta cerámica *TNO/PVA*, por una técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coat) usando Aculyn1 como modificador de reología. Se observó que la membrana catalítica fue capaz de acoplar la actividad catalítica y la eliminación de agua. Además que la actividad catalítica que presenta la membrana es igual a la actividad del mismo catalizador no soportado. Debido a la alta actividad del catalizador de Amberlyst, la conversión de la reacción de esterificación estuvo

limitada por la rapidez de eliminación de agua a través de la membrana. La técnica de recubrimiento por inmersión les permitió ajustar el espesor de la capa de catalizador y, a su vez, la relación de las velocidades de producción y eliminación del agua.

Zangh y colaboradores [12], también utilizaron una membrana compuesta para estudiar su desempeño en la esterificación de ácido acético y n-butanol como modelo de reacción. La membrana catalíticamente activa se obtuvo usando la técnica de inversión de fase de inmersión. La membrana se preparó por recubrimiento de una capa catalítica porosa de *PVA* y resinas de intercambio iónico sobre una membrana de separación de *PVA*/polietersulfona (*PES*). Se compararon las actividades catalíticas de las membranas mediante experimentos por lotes y experimentos de pervaporación. Los resultados de reacción en lote mostraron que su actividad catalítica es comparable a la de las perlas de catalizador. La conversión del ácido acético fue del 91.4% en 20 h a 85°C utilizando la membrana catalíticamente activa en el *PVCMR*, mientras que la conversión de equilibrio es de alrededor del 71.9% en las mismas condiciones.

### *1.3.2 Transesterificación de aceites vegetales con alcoholes.*

Los reportes sobre el estudio de membranas catalíticamente activas para producir biodiésel a partir de aceite son más escasos. Guerrero y colaboradores [17], estudiaron el rendimiento de varios catalizadores ácidos sólidos en la transesterificación de aceite de soya con metanol. Los catalizadores que utilizaron fueron membranas de Nafion, resinas de intercambio iónico y membranas de *PVA* entrecruzadas, una con ácido succínico y funcionalizada con ácido 5-sulfosalicílico (*SA*) la cual es nombrada como *PVA-SA*, y otra membrana de *PVA* entrecruzada con 5 y 20% de *SSA*. La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor por lotes utilizando todos los catalizadores en forma de gránulos o piezas pequeñas de membrana, y además se usaron membranas de Nafion y *PVA* en forma de película en un reactor de membrana. La membrana de *PVA-SSA* fue, en ambos casos, el catalizador más activo. Los perfiles de concentración obtenidos con los catalizadores en forma de gránulos exhibieron un período de inducción inicial, que desaparece cuando se realiza la reacción en el reactor de membrana. La membrana de *SA* presentó menor actividad catalítica que *SSA*, una posible explicación de estas observaciones es la menor fuerza ácida del grupo sulfónico

presente en la molécula de SA, debido a los efectos de resonancia causada por el grupo hidroxilo unido al anillo del benceno.

Recientemente Hou y colaboradores [11], obtuvieron una membrana catalíticamente activa mediante la incorporación ácido tungstofosfórico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , *HPW*), sobre la red tridimensional de agarosa, a través de una fuerte interacción entre los sitios polihidroxilo de la agarosa y el oxígeno de *HPW*. La actividad catalítica ácida de la membrana se evaluó en la esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de aceite vegetal de eruca sativa (*ESGs*), con metanol en un reactor por lotes y un *PVCMR*. Se encontró que la membrana de *HPW*/agarosa con 38% en peso de *HPW* mostró la mayor eficiencia en ambas reacciones. La conversión que se alcanzó usando un reactor por lotes fue de 96.8% para la esterificación del ácido palmítico, *PA*, y del 97.2% para la transesterificación del aceite de *ESGs*. Además, la membrana *HPW*/agarosa se separó fácilmente de la mezcla de reacción en un reactor por lotes y puede reutilizarse hasta diez veces con una pérdida de actividad insignificante. En un reactor de membrana, las velocidades de reacción pueden aumentarse casi dos veces de las de un reactor por lotes debido a la eliminación de agua o glicerol de la mezcla de reacción.

Con miras a conocer la influencia de las propiedades hidrofílicas e hidrófobas de la membrana en la transesterificación del aceite de soya para producir biodiésel, Guerreiro y colaboradores [20], obtuvieron diferentes membranas catalíticamente activas las cuales tienen como base polimérica el *PVA*. Se elaboraron siete membranas diferentes: *PVA* puro (*M1*), *PVA* con ácido succínico como agente de entrecruzamiento a diferentes porcentajes (*M2* (5%) y *M3* (10%)), *PVA* tratado con anhídrido acético en diferentes porcentajes (*M4* (20%), *M5* (60%) y *M6* (100%)) para incrementar su hidrofobicidad y una última con anhídrido succínico al 20% (*M7*) para incrementar su hidrofiliidad. En todas las membranas se incorporó hidrotalcita ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3^{2-})_4H_2O$ ) como catalizador al 1% en peso. Ellos encontraron que la membrana más hidrofílica (*M7*) y la más hidrófoba (*M6*) presentaban mejor actividad catalítica. Aunque ambas membranas mostraron propiedades aparentemente opuestas, la explicación era la misma. En *M6* la completa acetilación dificultaba el cierre de la estructura de la matriz por puente de hidrógeno entre las cadenas, lo que llevaba a mejores propiedades de transporte en comparación con *PVA* puro (*M1*). Por otro lado, en *M7* los

grupos succínicos voluminosos (ya que probablemente el anhídrido succínico esterifica a los grupos *OH* del polímero solo en uno de sus extremos carboxílicos) mantienen alejadas las cadenas de polímero unas de otras, evitando también el cierre de la estructura de la matriz por enlaces de hidrógeno entre cadenas. Pero las propiedades de transporte de *M7* fueron mejores que las de *M6*. Con la membrana más hidrofílica (*M7*) que era la más activa obtuvieron un rendimiento de biodiésel mayor al 95%. Otro punto importante que encontraron fue que al realizar diferentes corridas de reacción en las mismas condiciones con *M7*, hubo una disminución en la actividad catalítica de la primera a la tercera corrida (aunque se alcanzó la misma conversión en cada corrida). Por otro lado, también detectaron un ligero aumento en la actividad catalítica de la cuarta a la séptima corrida. La desactivación observada inicialmente se atribuyó a la pérdida de carbonato de la hidrotalcita, y el incremento en la actividad se puede explicar por las interacciones entre las moléculas de glicerol acumulado en la membrana durante las diferentes corridas y los grupos *OH* del *PVA*, como se observó en un trabajo previo [17]. Así que, la acumulación de moléculas de glicerol mejora la actividad catalítica, ya que previene la formación de los enlaces de hidrógeno entre cadenas de polímero y, por consiguiente, el transporte de triglicéridos en la membrana se mejora, dando mayores actividades catalíticas [20].

Recientemente Corzo-González y colaboradores [19] obtuvieron membranas catalíticas a partir de mezclas de *PVA* con ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (PAMPS; 10, 20 y 30% p) las cuales fueron entrecruzadas térmicamente (100 y 120°C) con SA (5 y 10% peso). Se estudió la actividad catalítica de la membrana en la reacción de transesterificación de aceite de soya con metanol en un reactor por lotes. Las membranas de *PVA/PAMPS* entrecruzadas con 10% p de SA a 100 °C durante 1 h presentaron el mejor equilibrio entre la actividad catalítica y la estabilidad de las membranas. Estas mismas membranas presentaron una alta actividad catalítica con conversión a ésteres metílicos de entre el 90 y el 94% en 432 h.

Como puede observarse los catalizadores preferidos son los ácidos con alta actividad catalítica, ya que estos catalizan ambas reacciones: esterificación y transesterificación

simultáneamente. Las matrices poliméricas más utilizadas para *PVCMR* son preferiblemente hidrofílicas.

#### **1.4 Entrecruzamiento y funcionalización de membranas catalíticas**

Como se ha venido comentando el uso de polímeros hidrofílicos para elaborar membranas que lleven a cabo reacción y separación simultáneamente son preferibles, ya que los grupos hidrofílicos que lo componen promueven la separación del metanol, glicerol y agua, por la buena interacción entre todos ellos. Sin embargo, esta buena interacción también puede generar que el polímero se solubilizce en dichos disolventes, por lo que es necesario ajustar y controlar las propiedades de equilibrio hidrofílicas/hidrófobas de una membrana catalítica para mejorar su estabilidad térmica y mecánica. Con este fin es que se han utilizado diversas técnicas tales como mezclado, entrecruzamiento, injerto y copolimerización [21]. La aplicación de dichas técnicas también puede, a su vez, dar el carácter catalítico a la membrana, pues existen componentes (polímeros, agentes de entrecruzamiento, etc.) utilizados que poseen en su estructura grupos ácidos. En el presente trabajo nos centraremos en el entrecruzamiento de los polímeros hidrofílicos a partir de agentes de entrecruzamiento con grupos ácidos.

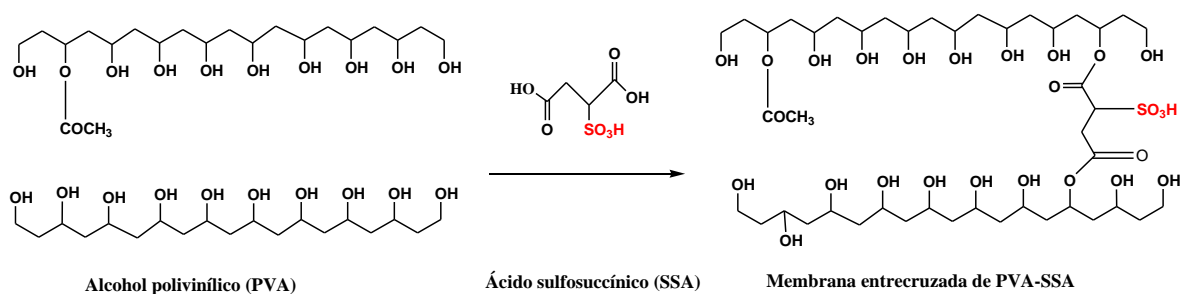
Se dice que un polímero se entrecruza cuando las moléculas de polímero están unidas entre sí en puntos distintos de sus extremos, ya sea por enlaces químicos covalentes o enlaces físicos (como puente de hidrógeno) para constituir una red tridimensional. Estos “entrecruzamientos” acercan las cadenas del polímero manteniendo su posición y evitando que se deslicen o se alejen manteniendo la red tridimensional [51,52]. Existen dos tipos de entrecruzamiento: unión directa entre las mismas cadenas del polímero o mediante una tercera molécula conocida como agente de entrecruzamiento. Los agentes de entrecruzamiento pueden ser simples compuestos inorgánicos tales como el azufre usado para la vulcanización, o pueden ser compuestos orgánicos más complejos tales como el divinil-benceno usado en una amplia variedad de plásticos. La cantidad de agente de entrecruzamiento añadido, la rapidez a la que se realiza la reacción de entrecruzamiento y la densidad de los grupos químicos funcionales entrecruzables presentes en las cadenas del polímero, contribuyen a las propiedades físicas y químicas del polímero resultante final [52].

Los polímeros entrecruzados son duros, rígidos y frágiles, debido a su estructura de red, pero también pueden ser más estables térmicamente. El entrecruzamiento del polímero disminuye el volumen libre y aumenta la  $T_g$  del polímero [51].

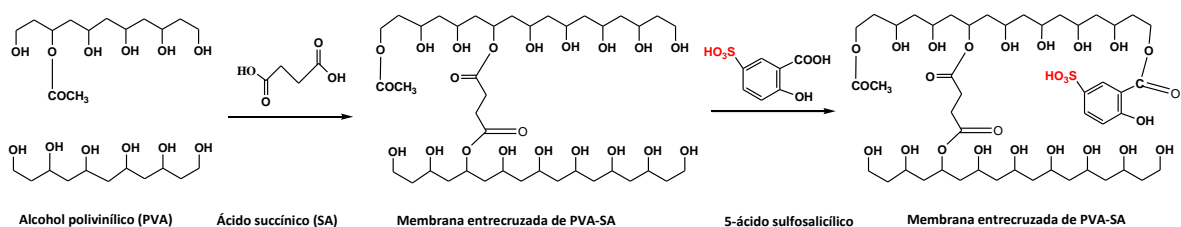
En la actualidad, las membranas de *PVA* son de las más utilizadas en la producción de biodiésel, debido a su alta hidrofiliidad, buenas propiedades térmicas y buena resistencia química [53]. Los agentes de entrecruzamiento más utilizados para el *PVA* son: el ácido sulfosuccínico, el ácido succínico, el ácido fumárico, el ácido maleico y el glutaraldehído. Para la producción de biodiésel las membranas de *PVA* se han entrecruzado con agentes que contienen grupos sulfónicos, obteniendo así un doble beneficio que sirva como agente de entrecruzamiento y portador de sitios activos (grupos sulfónicos) [17,49,54].

Castanheiro y colaboradores [54], reportaron el esquema de reacción de entrecruzamiento por tratamiento térmico del *PVA* con *SSA*. En la Figura 1.5 se muestra que el entrecruzamiento se lleva a cabo por una reacción de esterificación entre los grupos carboxílicos del *SSA* y los *-OH* del *PVA* y la membrana resultante es nombrada *PVA-SSA*. Así mismo como lo muestra la Figura 1.6, estos mismos autores presentaron el entrecruzamiento del *PVA* por esterificación del ácido succínico con los grupos *OH* del *PVA* y funcionalización con el 5-ácido sulfosalicílico (*SA*) la cual nombran membrana *PVA-SA*. El ácido succínico sirve como espaciador en la membrana al menos a bajos grados de entrecruzamiento (1-10%) permitiendo el hinchamiento y mejorando las propiedades de transporte de la membrana catalítica [54]. De estos dos casos se ha reportado que la membrana funcionalizada con *SSA* es más activa que con *SA*, esto se atribuyó a los efectos de resonancia causados por los grupos *OH* en el anillo aromático del *SA*. La membrana de *PVA* con un 5% de *SSA* para entrecruzamiento se prefiere sobre una membrana con 20% de *SSA*, ya que presenta mejores propiedades mecánicas y de transporte.





**Figura 1.5.** Ruta sintética del PVA con ácido sulfosuccínico, PVA-SSA.



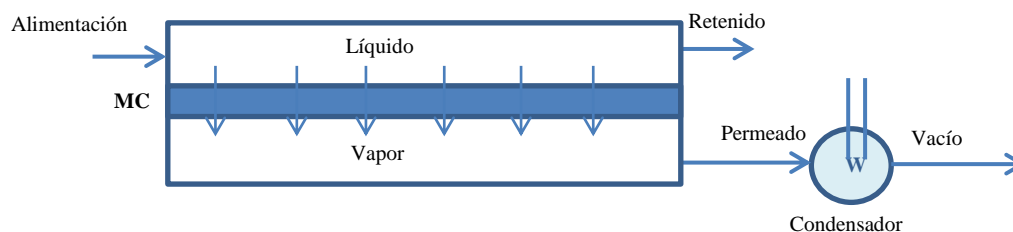
**Figura 1.6.** Ruta sintética y funcionalización de una membrana de PVA con ácido succínico más 5-ácido sulfosalicílico, PVA-SA.

Guerreiro y colaboradores [17], reportaron las mismas membranas catalíticas de PVA-SA y PVA-SSA para producir biodiésel por transesterificación de aceite de soya. Se observó que a mayores cantidades de SA o SSA las membranas presentaron un mayor IEC, indicando que la actividad catalítica de la membrana se puede incrementar. En el caso de la membrana de PVA-SSA se encontró un límite, ya que un entrecruzamiento entre 30-40% de SSA la membrana ya no presentaba un cambio significativo en su actividad catalítica, debido a que la membrana era más rígida y, por tanto, la difusión de los reactivos en la membrana se veía restringida.

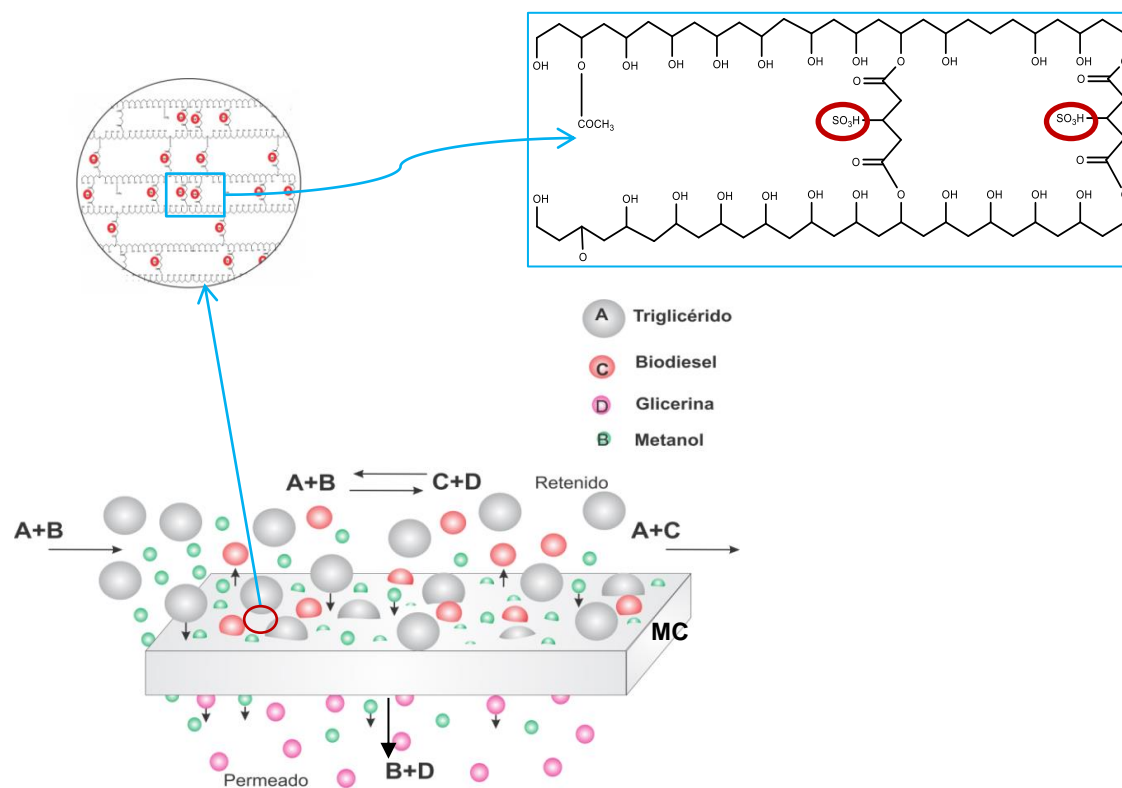
Un alto grado de entrecruzamiento de las membranas puede mejorar la estabilidad térmica de la membrana, pero también pueden causar que la membrana sea menos hidrófila, más frágil y rígida. Además que disminuye la capacidad de hinchamiento, ya que inhibe la difusión de los reactivos (aceite y metanol) en la membrana debido a la disminución del volumen libre, reduciendo de este modo la producción de biodiésel.

## 1.5 Funcionamiento de una Membrana Catalíticamente Activa

El principio de funcionamiento general de un módulo con membrana catalíticamente activa se puede describir de la manera siguiente. Un líquido de alimentación con una cierta composición y una cierta rapidez entra al módulo (Figura 1.7) para entrar en contacto tangencialmente con la membrana. Al interior del módulo el flujo de alimentación se divide en dos flujos secundarios. El primero se conoce como permeado, que corresponde al líquido que pasa a través de la membrana mientras que el flujo restante, llamado retenido, sale del módulo. El retenido puede ser reciclado en el mismo módulo o se puede enviar a otro módulo dispuesto en serie. El permeado contiene a las especies que pasan a través de la membrana mientras que el retenido contiene a las especies retenidas por la membrana. De manera más gráfica, la Figura 1.8 muestra el esquema de funcionamiento ideal de una membrana densa catalíticamente activa de una sola capa en un *PVCMR*. Como ejemplo se describe la reacción de transesterificación de aceite y metanol en presencia de una membrana catalíticamente activa de *PVA-SSA*. Inicialmente se alimenta en la parte superior de la membrana (retenido) triglicéridos y metanol. Estos se absorben en la membrana accediendo así a los sitios activos (grupos  $SO_3H$ ) que se encuentran embebidos en la matriz polimérica los cuales catalizaran la reacción de transesterificación. Al llevarse a cabo la reacción se producen biodiésel y glicerol, el biodiésel es desorbido de la membrana a la corriente de retenido, debido a poca afinidad con la membrana. Mientras que el glicerol después de producirse, junto con el metanol en exceso se difunden y transportan a través de la membrana por formación de puentes de hidrógeno, debido al gradiente de potencial químico a través de la membrana entre el líquido de alimentación y el vapor de permeado, generando su desorción de la membrana en el permeado.



**Figura 1.7.** Diagrama esquemático del módulo de *PVCMR*



**Figura 1.8.** Esquema de funcionamiento ideal de una membrana densa catalíticamente activa en un *PVCMR*

## 1.6 Transporte en membranas densas planas

Con el paso de los años, se han propuesto muchos métodos de medición y varias técnicas estándar para la determinación de transporte de masa en polímeros. El método más adecuado dependerá del tipo de muestra, las especies químicas que penetran y la tasa probable de permeación de la especie. Los métodos más apropiados dependerán del tipo y espesor de la muestra.

Los principales métodos de medición para el transporte de masa en polímeros se pueden dividir en dos clases generales: a) los que determinan el transporte de masa dentro de un material mediante la detección de la distribución dependiente del tiempo de las moléculas en el material de muestra y b) aquellos que determinan las propiedades de transporte de masa a partir de la rapidez a la cual las moléculas permean a través del material. La concentración

del permeante se puede medir directamente (por ejemplo, usando una técnica espectroscópica cuantitativa) o indirectamente (por ejemplo, utilizando determinaciones gravimétricas) [55].

Bajo procesos de estado transitorio, en los que el penetrante se acumula en cierto elemento del sistema, la segunda ley de Fick (Ecuación 1.1) puede ayudarnos a describir el proceso de difusión del penetrante en el polímero:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (1.1)$$

La ecuación 1.1 representa el cambio de la concentración del penetrante en cierto elemento del sistema con respecto al tiempo ( $t$ ), para la difusión unidimensional, por ejemplo en la dirección  $x$ . El coeficiente de difusión,  $D$ , se puede obtener después de un tratamiento matemático adecuado de los datos cinéticos. Una solución conocida fue desarrollado por Crank en la que la aproximación es más adecuada a tiempos moderados y largos [56].

La cinética de absorción es una de las técnicas experimentales más comunes para estudiar la difusión de pequeñas moléculas en polímeros. En esta técnica, una película de polímero de espesor  $2l$  se sumerge en un baño con contenido infinito del penetrante, donde las concentraciones,  $c_t$ , en cualquier lugar dentro de la película en el tiempo  $t$  viene dado por la Ecuación 1.2 (Comyn, 1985).

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \times \cos \left[ \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \right] \quad (1.2)$$

Donde  $c_\infty$  es la cantidad de penetrante acumulado en el equilibrio, es decir, la concentración de saturación de equilibrio dentro del sistema.  $L=2l$  es la distancia entre dos capas límites,  $x_0$  y  $x_l$ . De la integración de la Ecuación 1.2 se obtiene la Ecuación 1.3 dando la masa del penetrante absorbido por la película como función del tiempo  $t$ ,  $M_t$ , comparada con la masa en el equilibrio,  $M_\infty$ .

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right] \quad (1.3)$$

Para los procesos que tienen lugar en tiempos cortos, la Ecuación 1.3 se puede reescribir, para espesores de  $L=2l$ , como

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{l} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (1.4)$$

Al graficar  $M_t / M_\infty$  contra una función de  $\sqrt{t}$  dividido por el espesor de la membrana ( $l$ ) podemos conocer el coeficiente de difusión por el método de absorción. La porción inicial de la curva (normalmente donde  $M_t / M_\infty \leq 0.5$ ) es lineal y el coeficiente de difusión ( $D$ ) es determinado de la pendiente. El tiempo requerido para alcanzar la saturación depende de  $l^2$ . Por lo que se recomienda que la muestra tenga un espesor máximo de 1 mm para asegurar que la duración de la prueba no exceda una semana para valores típicos de coeficientes de difusión de polímeros (ejemplo,  $10^{-12} m^2 / s$ ).

La absorción de líquidos en polímeros se puede seguir a través de medidas de absorción másica o métodos gravimétricos, dado que la densidad de los líquidos es grande en comparación con la densidad de los gases. El incremento másico es en algunos casos del orden de varias veces el porcentaje de la masa original del polímero y son típicos en sistemas con afinidad al líquido. Sin embargo, si la muestra del material es soluble en el líquido, la masa perdida debido a la lixiviación puede dar errores en las mediciones [55]. Las normas *ASTM D 570* y la *ISO 62* son los estándares más utilizados para medir la absorción de agua por inmersión. De ahí que éstas se tomaron como referencia para realizar las pruebas de absorción en metanol y metanol-glicerol en nuestras membranas. En estas normas se menciona que para evitar que la masa perdida soluble afecte los resultados de medición, las muestras deben reacondicionarse secando las muestras después de que la masa hinchada sea constante ( $m_c$ ) y comparar con la masa original ( $m_0$ ) y en el caso de que no haya masa perdida soluble se debe cumplir que  $m_c = m_0$ .

## 1.7 Monitoreo experimental de la conversión a ésteres metílicos

Para optimizar las condiciones de reacción y mejorar la calidad del biodiésel, es de gran importancia controlar el progreso de la reacción. Como indicador, se puede medir la rapidez

de conversión de triglicéridos a ésteres metílicos. Investigaciones recientes de biodiésel se han centrado en el uso de cromatografía de gases (*GC*) [57–59] o cromatografía líquida de alta resolución (*HPLC*) [60,61] para analizar las muestras de biodiésel, sin embargo, éstas técnicas son más complicadas y consumen mucho tiempo para obtener los análisis. Para acortar el tiempo de análisis, se ha aplicado espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1H$ -*NMR* por su acrónimo en Inglés) para la medición en la producción de biodiésel [62,63]. Los rendimientos se han determinado utilizando análisis de  $^1H$ -*NMR* por medio de ecuaciones simples [62,63], construyendo una curva de calibración [64] o utilizando un estándar interno [65]. Gelbard y colaboradores [62], reportaron la utilización de  $^1H$ -*RMN* para monitorear la conversión a ésteres metílicos (*Y%*) a partir de la transesterificación de aceite de colza. Los picos del grupo metileno adyacentes a la porción éster de los triglicéridos ( $\alpha$ - $CH_2$ , 2.3 ppm, triplete) y el grupo metoxi en los ésteres formados ( $OCH_3$ , 3.7 ppm, singulete) se usaron para seguir el progreso de la reacción. El cual estimaron a partir de la integración de señales seleccionadas, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Y\% = 100 \times (2A_1 / 3A_2) \quad (1.5)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son las áreas de los protones metoxi y metileno, respectivamente.

Knothe [63] monitoreó el progreso de la transesterificación del aceite de soya por  $^1H$ -*RMN* usando la Ecuación 1.6 y realizó una correlación de los resultados obtenidos con los obtenidos con espectroscopía de fibra óptica. En este caso para seguir el progreso de la reacción por  $^1H$ -*RMN* se usaron los picos de los grupos gliceril metilenos de los triglicéridos ( $CH_2$ , 4.10-4.33 ppm, doblete) y el grupo metoxi en los ésteres formados ( $OCH_3$ , 3,7 ppm, singulete).

$$Y(\%) = 5A_1 / 5A_1 + 9A_3 \quad (1.6)$$

Donde  $A_1$  y  $A_3$  son las áreas de los protones metoxi y gliceril metilenos respectivamente.

Knothe asignó incorrectamente cinco protones a los gliceril metilenos en lugar de cuatro protones debido a la falta de resolución en los espectros. Aunque hay cinco protones totales de glicerilo, la señal para el glicerilmetino se sitúa en el campo bajo a 5.27 ppm.

Anderson y Franz [66] proponen otra ecuación (Ecuación 1.7) para el cálculo de la conversión de biodiésel que utiliza la señal del acilglicerol metino de los triglicéridos a 5.27 ppm, además de la señal del grupo metoxi a 3.67 ppm. Se dice que esta ecuación evita la superposición de señales y la posibilidad de una integración imprecisa que puede efectuar cálculos de conversión.

$$Y(\%) = 5A_1 / (5A_1 + 9A_4) \quad (1.7)$$

Donde  $A_1$  y  $A_3$  son las áreas de los protones metoxi y acilglicerol metino respectivamente. Como puede notarse las ecuaciones 1.5, 1.6 y 1.7 usan el pico singulete del éster metílico formado a 3.67 ppm.

## Capítulo 2

### Metodología

#### 2.1 Materiales y reactivos

Los siguientes polímeros se adquirieron de Sigma Aldrich Co.: poli(alcohol vinílico) 88% hidrolizado (*PVA-88*,  $M_w = 85000-124000$ ), poli(alcohol vinílico) 99% hidrolizado (*PVA-99*,  $M_w = 89000-98000$ ) y ácido poliacrílico de alto peso molecular (*PAAc-450*,  $M_v = 450000$ ). Además se adquirió de Polysciences Inc. un ácido poliacrílico de bajo peso molecular (*PAAc-30*,  $M_w = 30.000$ ). Los agentes de entrecruzamiento que se adquirieron fueron: ácido sulfosuccínico, *SSA* (solución al 70% en peso en agua) y ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico, *BDSA*, de Sigma Aldrich Co. y Acros Organics, respectivamente. Trietilamina como disolvente se adquirió de Sigma Aldrich Co. Finalmente, metanol, *MeOH* (Sigma Aldrich Co.) y aceite de soya comercial (*Nutrioli*®) se usaron como reactivos para la producción de biodiésel. También se utilizó agua bi-destilada y desionizada para la preparación y pruebas de las membranas.

#### 2.2 Preparación de membranas

##### 2.2.1 Preparación de membranas de *PVA-99-SSA* y *PVA-88*

El ácido sulfosuccínico, *SSA*, se utilizó como agente de entrecruzamiento en la preparación de las membranas catalíticas de *PVA* con 99 y 88% hidrólisis. Las membranas catalíticas de *PVA-99* y *PVA-88* se prepararon siguiendo una modificación del método descrito por Rhim y colaboradores [50]. Se preparó una solución acuosa al 5% de *PVA-99* o *PVA-88*, dependiendo del polímero de partida, disolviendo el *PVA* en agua a 90°C, durante 5 h usando un agitador magnético. La solución se mezcló con 5, 10 o 20% mol de *SSA* con respecto a los grupos *OH* totales presentes en el *PVA*. La mezcla final se agitó a temperatura ambiente durante 17 h y posteriormente se sónico durante 4 h para obtener una solución homogénea. Para la formación de la película, la solución a temperatura ambiente se vertió dentro de una base cuadrada de teflón. Se inició una rampa de calentamiento hasta alcanzar la temperatura del tratamiento respectivo, 30, 50 y 60°C. Para promover la evaporación completa del



disolvente (agua), la membrana formada se secó a 60°C por 18 h a presión reducida. Para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento (esterificación) y evaluar el efecto de la temperatura en esta, la membrana seca se entrecruzó a diferentes temperaturas (80, 100, 120 y 130°C) y presión reducida por 1 h. El espesor de las membranas obtenidas estuvo en un intervalo de 80-140  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.2 Preparación de membranas de PAAc-BDSA

El ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico, *BDSA*, se utilizó como agente de entrecruzamiento en la preparación de las membranas catalíticas de *PAAc*. Todas las membranas de *PAAc* se elaboraron a partir de una mezcla polimérica de 80/20 de *PAAc-450/PAAc-30*. Primero se preparó una solución al 3% de *PAAc-450*, disolviendo el *PAAc-450* en una solución de 8% vol. de trietilamina en agua, a temperatura ambiente por 3 h utilizando un agitador magnético. Después, se añadió 20% en peso de *PAAc-30* y se agitó por 1.5 h. La solución de *PAAc* se mezcló con 5% mol de *BDSA* con respecto a la mezcla *PAAc-450/PAAc-30*. El *BDSA* fue purificado previamente por recristalización de acuerdo con Miyatake y colaboradores [67]. La solución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 17 h y después se sonó durante 3 h para obtener una solución homogénea. Para la formación de la película, la solución a temperatura ambiente se vertió dentro de una base cuadrada de poliestireno. El molde se calentó con un protocolo de temperaturas como sigue: 25°C durante 17 h, 30°C durante 24 h y 45°C durante 20 h con el fin de evaporar lentamente el disolvente. Para lograr la eliminación del disolvente (trietilamina y agua), la membrana formada se secó a 80°C por 24 h, posteriormente a 110°C por 42 h a presión reducida. Para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento (amidación) y evaluar el efecto de la temperatura en esta, las membrana seca se entrecruzó a diferentes temperaturas (150, 170, 180 o 190°C) y presión reducida por 2 y 4 h. El espesor de las membranas obtenidas estuvo en un intervalo de 90-150  $\mu\text{m}$ .

### 2.2.3 Variación de la temperatura de formación

Después de analizar el efecto de la temperatura y la cantidad de agente de entrecruzamiento se encontró que las membranas de *PVA* entrecruzadas a 100°C por 1 h con 20% mol eran las

más prometedoras. Con miras a obtener mejoras en las propiedades de *IEC* e hinchamiento de las membranas de *PVA-SSA-20%* se hizo una variación de la temperatura de evaporación del disolvente al formar la membrana. Se usaron temperaturas de evaporación del disolvente al formar las membranas de 40 y 60°C para las *PVA-88-SSA-20%* y de 50 y 60°C para *PVA-99-SSA-20%*. Para las membranas de *PAAc-BDSA* no se encontraron mejoras al variar la temperatura de evaporación del disolvente al formar la membrana, ya que la reacción de entrecruzamiento en las membranas de *PAAc-BDSA* se lleva a cabo a mayores temperaturas (por arriba de 130°C).

Posterior a esta prueba las membranas elegidas de cada sistema fueron usadas para estudiar sus propiedades catalíticas y de separación.

## **2.3 Caracterización de las membranas**

### *2.3.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

Con el fin de conocer los grupos funcionales presentes en cada tipo de membrana, principalmente detectar la presencia de los grupos sulfónicos y verificar si el entrecruzamiento se estaba llevando a cabo, se obtuvieron los espectros de infrarrojo con el equipo Nicolet 8700 *FTIR*, (marca Thermo Scientific). Algunas muestras fueron analizadas en el modo transmitancia a longitudes de número de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y otros en Reflectancia Total Atenuada (*ATR*) a longitudes de onda de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para preparar las pastillas se pesó 3 mg de membrana y se mezcló con 100 mg de KBr, esta mezcla fue prensada en un pastillador y posteriormente analizadas en el *FTIR*.

### *2.3.2 Grado de hinchamiento y pérdida de masa soluble*

Las pruebas de hinchamiento se realizaron por cuadruplicado siguiendo el método descrito por Rhim y colaboradores [50]. Cada muestra de membrana analizada fue de 1x1 cm. La membrana se secó a 60°C por 24 h para eliminar la humedad, posteriormente se pesó tomando este peso como la masa seca antes de hinchar ( $m_s$ ). La muestra seca se sumergió en el disolvente puro (metanol o aceite de soya), a 60°C y se dejó hasta alcanzar el equilibrio. Los tiempos de inmersión necesarios fueron de 5 días aproximadamente. Después de alcanzar

el equilibrio, se eliminó el exceso de disolvente (medio de hinchamiento) de la superficie de la membrana con un paño de teflón para evitar adherencia de la membrana en el paño y se midió el aumento de peso ( $m_h$ ). En la etapa siguiente, la membrana hinchada se secó a 60°C por 24 h a presión reducida y se tomó su peso final que corresponde a la masa seca después del hinchamiento ( $m_{sh}$ ). El grado de hinchamiento ( $Q$ ) y la pérdida de materia soluble % ( $SM$ ) se calcularon por medio de las siguientes ecuaciones:

$$Q = \frac{m_h - m_{sh}}{m_{sh}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$SM = \frac{m_s - m_{sh}}{m_s} \times 100 \quad (2.2)$$

### 2.3.3 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La cantidad de grupos ácidos (grupos sulfónicos) disponibles en las membranas se determinó por medio de su capacidad de intercambio iónico (*IEC* por sus siglas del inglés *Ionic Exchange Capacity*), siguiendo la técnica clásica de titulación ácido-base usando fenolftaleína como indicador [68,69]. Las membranas fueron analizadas por duplicado con una masa de 0.1 g cada una. Cada membrana se secó a 60°C y presión reducida por 24 h previo al inicio de la prueba y luego se pesó. La membrana seca se sumergió en 10 ml de agua bidestilada desionizada a 60°C por 24 h. Después se retiró la muestra y se sumergió en 5 ml de una solución de ácido clorhídrico 1.0 M (*HCl*) a 60°C por 24 h, con el fin de protonar los grupos sulfónicos. Transcurrido el tiempo, la muestra se extrajo y se lavó con agua bidestilada desionizada por al menos 7 veces hasta obtener un *pH* neutro. Luego se sumergió en 5 ml de una solución de cloruro de sodio 1.0 M (*NaCl*) a 25°C por 24 h para intercambiar los protones por los iones sodio. Al final la muestra de membrana se retiró y se lavó con agua destilada y se secó a 60°C por 24 h a presión reducida. La solución restante se tituló con solución de *NaOH* 0.01 N usando fenolftaleína como indicador. El valor *IEC* (mmol/g) de cada membrana se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{M_{NaOH} V_{NaOH}}{m_{sh}} \quad (2.3)$$

donde  $V$  es el volumen añadido de  $NaOH$  en ml,  $M$ , es la molaridad ( $M$ ) de la solución de  $NaOH$  y  $m_{sh}$ , peso de la membrana seca en g.

#### 2.4 Coeficiente de difusión efectiva a través de método de absorción

El coeficiente de difusión efectiva de las membranas en metanol y la mezcla metanol-glicerol se obtuvo siguiendo un método de absorción [70]. En este método, el metanol o la mezcla metanol-glicerol se absorbieron en las membranas por inmersión a 40°C de acuerdo al método de la norma *ASTM D 570-98* [71]. Para la mezcla, se usó una relación molar metanol/glicerol de 292:1, dicha concentración de glicerol corresponde al máximo que podría producirse si se alcanza la conversión completa de triglicéridos a ésteres metílicos. La prueba de absorción se realizó por triplicado en membranas libres de materia soluble (películas de 3 cm x 5 cm) a las que se les determinó el espesor promedio tomando 20 mediciones al azar. Se repitieron las etapas de inmersión y peso en metanol o en la mezcla metanol-glicerol, hasta que las muestras de membrana alcanzaron el 50% del hinchamiento máximo ( $m_h$ ). Antes de cada toma del peso, el líquido superficial en la membrana se secó rápidamente usando un paño seco. Al menos cinco etapas de peso por inmersión se llevaron a cabo dentro de ese intervalo. La cantidad de masa absorbida en cada paso se obtuvo como la diferencia entre la masa inicial ( $m_{sh}$ ) y la masa obtenida después de la exposición en metanol o mezcla de disolventes [ $m(t)$ ]:

$$M_t = m(t) - m_{sh} \quad (2.4)$$

Además, la cantidad máxima de masa que se absorbió en el equilibrio está dada por:

$$M_\infty = m_h - m_{sh} \quad (2.5)$$

Graficando  $M_t / M_\infty$  contra  $\sqrt{t}/l$  (siendo  $t$  el tiempo de exposición a la absorción y  $l$  el espesor de la membrana) a tiempos cortos (normalmente donde  $M_t / M_\infty \leq 0.5$ ) se obtiene una pendiente lineal inicial de la curva la cual es directamente proporcional al coeficiente de difusión ( $D$ ) de acuerdo a la ecuación (1.4). La ecuación (1.4) es la solución simplificada de la segunda ley de Fick para películas a partir de la integración de esta sobre el espesor [56].

## 2.5 Reacción de transesterificación por lotes

Los experimentos catalíticos se llevaron a cabo usando un matraz de tres bocas que se maneja como un reactor por lotes. El reactor se equipó con un condensador de reflujo y agitación magnética a presión atmosférica. Además, se insertó un termómetro en el reactor para monitorizar la temperatura de reacción. El reactor se calentó con un baño de aceite mineral. Las membranas catalíticas se cortaron previamente en trozos pequeños (1.5 mm x 1.5 mm) para lograr un mejor contacto con los reactivos y para reducir la influencia de la difusión [72]. En un experimento típico, la membrana catalítica seca y el metanol se introdujeron en el reactor y se calentaron a 60°C, para permitir el hinchamiento de la membrana en metanol durante 24 h. La reacción se inició añadiendo el aceite de soya previamente calentado a 60°C al reactor, seguido de la agitación magnética [17]. Las condiciones de reacción usadas fueron una relación de 5:60 v/v de aceite/metanol y 4.39 % en peso de membrana catalítica con respecto al aceite de soya alimentado. La temperatura de reacción se mantuvo a 60±1°C y el tiempo de reacción depende de la conversión lograda por cada sistema en estudio.

## 2.6 Determinación de la conversión a ésteres metílicos

Se tomaron periódicamente muestras del reactor y se siguió la conversión de reacción de transesterificación por análisis  $^1H$ -RMN (Espectrómetro Varian VNMRS, 600 MHz) de la muestra en cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ) usando tetrametilsilano ( $TMS$ ) como patrón interno. Se retiraron alícuotas (3 ml) del reactor por lotes cada 24 o 42 h. Las muestras se enfriaron a 4°C durante 30 min para detener la reacción y promover la separación de fases. Por decantación simple se separaron la fase ligera de metanol y glicerol (subproducto) y la fase densa de biodiésel y triglicéridos. La fase densa recuperada se lavó con agua tibia destilada (50°C) [73] y el catalizador se eliminó por centrifugación (10.000 rpm, 10 min, centrífuga Eppendorf 5415 D). La muestra resultante se almacenó a 0°C en un refrigerador hasta su análisis por medio de  $^1H$ -RMN.

La asignación del desplazamiento químico de hidrógeno se realizó siguiendo el método descrito por Gelbard y colaboradores [62]. El monitoreo de la conversión a ésteres metílicos

(Y%) se estimó de la integración de señales de los protones metoxi y metileno, respectivamente, usando la Ecuación (1.5).

## 2.7 Obtención de la constante cinética de reacción efectiva

A partir de los datos de ésteres metílicos se calculó la concentración transitoria de ésteres en la mezcla reactiva. Es bien conocido que la rapidez de reacción de transesterificación depende de la concentración de reactivos [58,74]. Sin embargo, dado que la reacción de transesterificación se llevó a cabo en presencia de un alto exceso molar de metanol (292:1 metanol:glicerol), se puede suponer que la rapidez de reacción depende sólo de la concentración de triglicéridos [25,75]. Los datos experimentales se ajustaron a una ecuación cinética integrada de orden  $n$  con el fin de encontrar la constante de rapidez de reacción y el orden de la reacción:

$$r = kc_{TG}^n \quad (2.6)$$

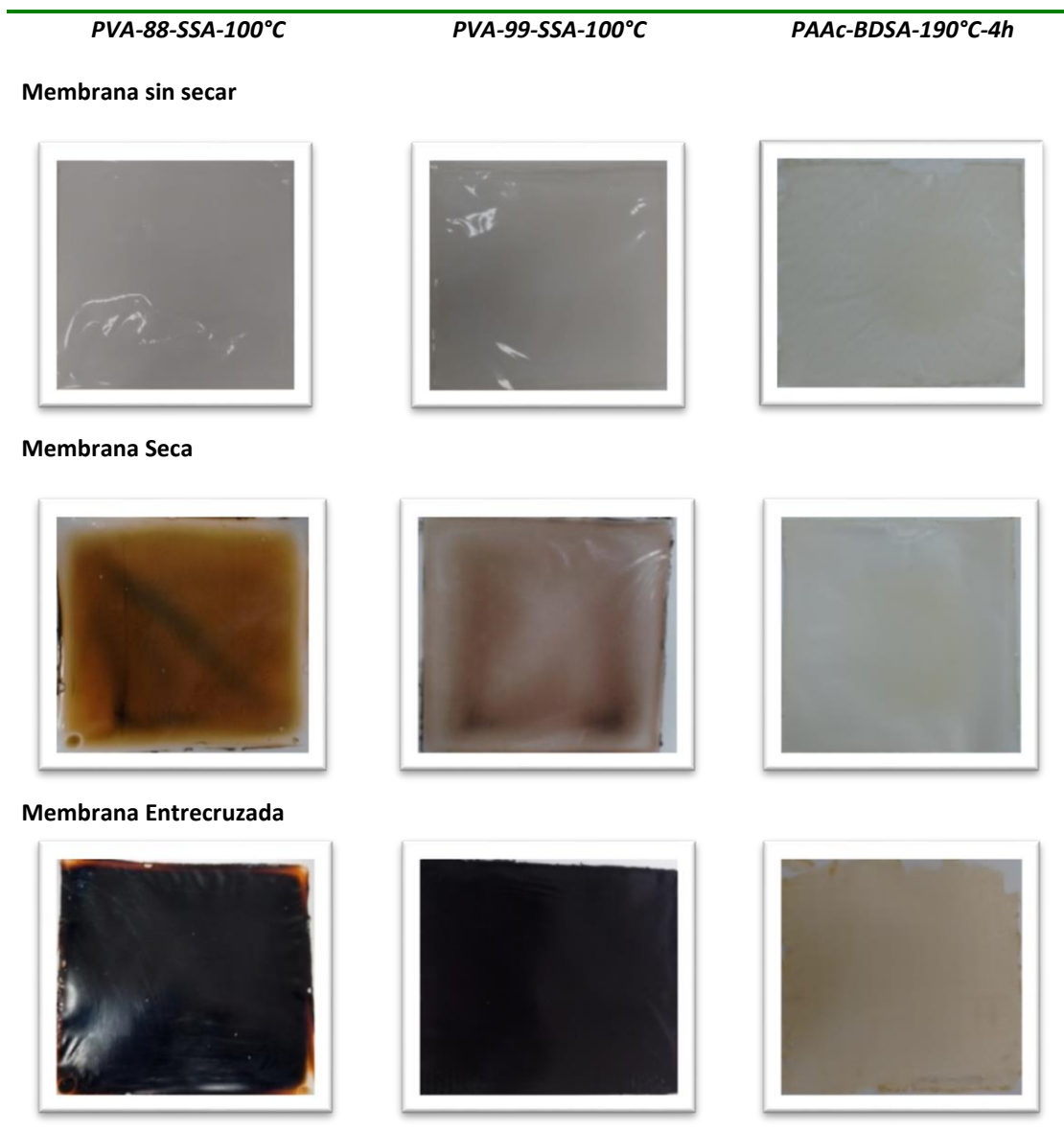
donde  $k$  es la constante de rapidez de reacción,  $C_{TG}$  es la concentración de triglicéridos en la mezcla reactiva y  $n$  es el orden de reacción. El ajuste se llevó a por mínimos cuadrados utilizando Mathcad (PTC).

## Capítulo 3

### Resultados y discusiones

#### 3.1 Apariencia estructural de las membranas

La Figura 3.1 muestra las membranas de *PVA-88-SSA*, *PVA-99-SSA* con 20% de *SSA* entrecruzadas a 100°C y *PAAc-BDSA* con 5% de *BDSA* entrecruzada a 190°C. En la parte superior de izquierda a derecha se muestran las membranas formadas sin secar, las cuales contienen todavía una alta cantidad de disolvente. En la parte media de izquierda a derecha se muestran las membranas de *PVA-SSA* secas a 60°C donde el disolvente ha sido evaporado casi en su totalidad, éstas ya presenta un tono café claro, debido a que la reacción de entrecruzamiento comienza desde 60°C, aunque los grados de entrecruzamiento son bajos, pues la membrana todavía es altamente soluble en disolventes polares. En la parte inferior de izquierda a derecha se muestran las membranas secas y entrecruzadas que se utilizaron en las pruebas catalíticas y de separación.



**Figura 3.1.** Muestras de membranas de *PVA-88-SSA*, *PVA-99-SSA* y *PAAc-BDSA* secas y entrecruzadas.

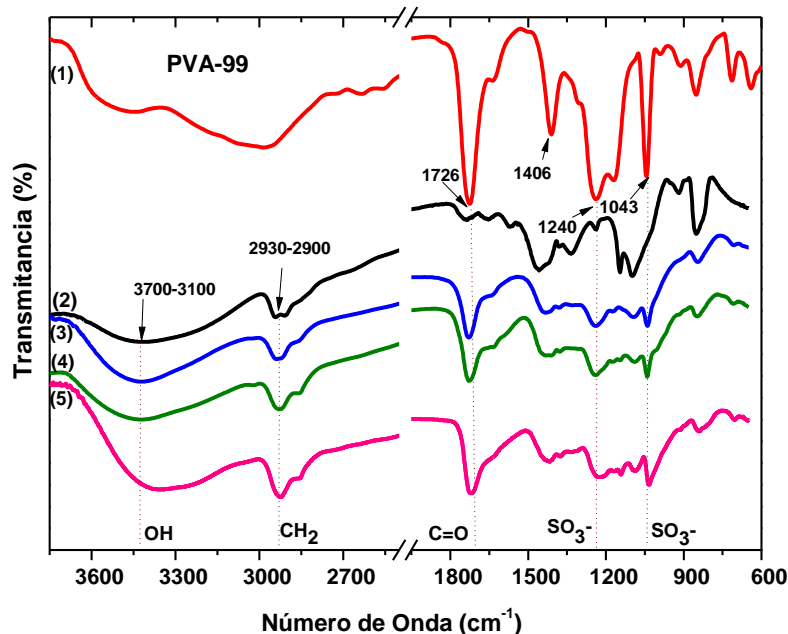
### **3.2 Caracterización de las membranas de *PVA-99-SSA* y *PVA-88-SSA***

#### **3.2.1 FTIR y ATR de *PVA-99-SSA* y *PVA-88-SSA***

En la Figura 3.2 los espectros de *FTIR* se presentan de forma descendente como sigue: espectro (1) *SSA* puro; espectro (2) *PVA-99* puro; espectro (3) y (4) las membranas *PVA-99*



entrecruzadas con 10 mol de SSA por 1 h a 100 y 130°C, respectivamente; espectro (5) la membrana de *PVA-99* entrecruzada con 20% mol de SSA por 1 h a 100°C.



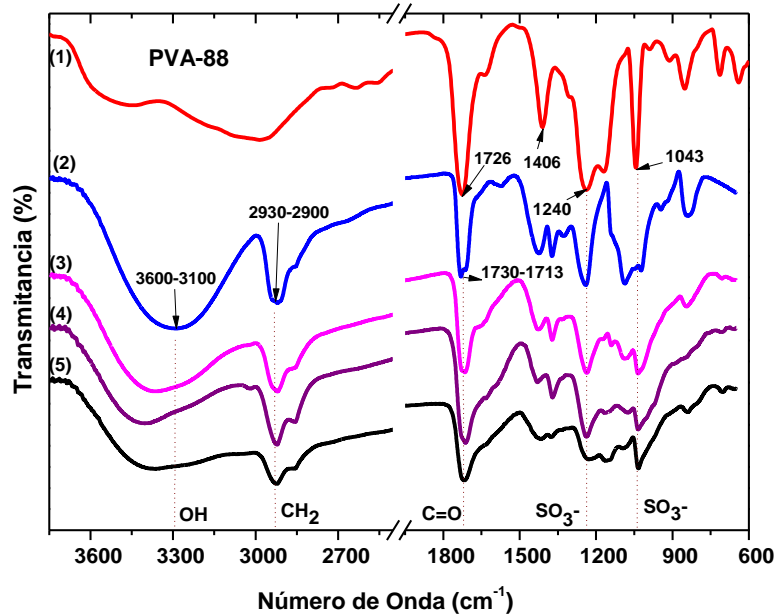
**Figura 3.2.** Espectros de *FTIR* de películas de *PVA-99*: *SSA* (1), *PVA-99* (2) puros y membranas de *PVA-99-SSA* entrecruzadas 100 y 130°C: *PVA-99-SSA-10%-100°C* (3), *PVA-99-SSA-10%-130°C* (4) y *PVA-99-SSA-20%-100°C* (5).

En el espectro (1) del *SSA* puro, se encontraron bandas en 1043 y 1240  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace  $-\text{SO}_3$  respectivamente; a 1408  $\text{cm}^{-1}$  se obtuvieron las vibraciones de balanceo características de los enlaces  $-\text{CH}_2$ . A 1726 y 1650 se encontraron los estiramientos del grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) de los ácidos dicarboxílicos asociados; la banda de 3200-2800  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de estiramientos de grupos  $-\text{OH}$  del ácido carboxílico.

En el espectro (2) del *PVA-99* encontramos una banda ancha en el intervalo 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramientos de los grupos  $-\text{OH}$  del polímero y los puentes de hidrógeno por presencia de humedad. En los espectros (3), (4) y (5) de las membranas entrecruzadas se observó que, al aumentar la temperatura de entrecruzamiento o la cantidad de *SSA*, se

produjeron varios cambios con respecto a los espectros de los componentes puros (*PVA-99* y *SSA*). La intensidad de la banda debido al estiramientos de los grupos  $-OH$  ( $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ ) decrece y se desplaza hacia número de ondas mayores (respecto a *PVA-99*) conforme se incrementa la temperatura de entrecruzamiento, esto se atribuye a que los *OH* del *PVA-99* se esterifican; además, es probable que existan grupos  $-OH$  libres del agente de entrecruzamiento *SSA* correspondientes al grupo ácido y que la presencia de grupos sulfónicos, que son hidrofílicos, permitan una mayor absorción de humedad del medio ambiente y promuevan el desplazamiento a ondas mayores. Aunque cuando se incrementa la cantidad de *SSA* sucede lo contrario, dicha banda se desplaza hacia número de ondas menores lo que indica que más grupos de *OH* están enlazados. Además, se encontró que la intensidad de la banda debida al estiramiento del grupo carbonilo en  $1726\text{ cm}^{-1}$ ,  $-C=O$  (con respecto al del *SSA*) aumenta y se va ensanchando hacia números de onda menores conforme aumenta la temperatura de entrecruzamiento (de  $100$  a  $130^{\circ}\text{C}$ ) o conforme se incrementa la cantidad de *SSA* de  $10$  a  $20\%$ . Este desplazamiento puede ser atribuido a la aparición de los grupos éster  $-C=O$  debido a la reacción de esterificación (entrecruzamiento) entre el grupo carboxilo,  $-COOH$ , en el *SSA* y el grupo hidroxilo,  $-OH$  en el *PVA*, lo que nos indica que el entrecruzamiento se está llevando a cabo. Además, la intensidad de las bandas de absorción a  $1043$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$  se incrementa por la introducción de *SSA* [50].

En la Figura 3.3 se muestra los siguientes espectros de *FTIR* de forma descendente: espectro (1) *SSA* puro; espectro (2) *PVA-88* puro; espectro (3) y (4) son de membranas *PVA-88* entrecruzadas con  $10\%$  mol de *SSA* por  $1\text{ h}$  a  $100$  y  $130^{\circ}\text{C}$ , respectivamente; espectro (5) la membrana *PVA-88* entrecruzada con  $20\%$  mol de *SSA* por  $1\text{ h}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.3.** Espectros de *FTIR* de películas de *PVA-88*: *SSA* (1), *PVA-88* (2) puros y membranas de *PVA-88-SSA* entrecruzadas a 100 y 130°C: *PVA-88-SSA-10%-100°C* (3), *PVA-88-SSA-10%-130°C* (4) y *PVA-88-SSA-20%-100°C* (5).

En el espectro (2) del *PVA-88* puro se encontró una banda ancha en el intervalo 3700-3100  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento de los grupos  $-OH$  del polímero y los picos en el intervalo de 1750-1735  $\text{cm}^{-1}$  debidos al estiramiento de grupo  $-C=O$  y  $-C-O$  de los grupos acetatos presentes en el *PVA-88* [76]. Los espectros de *FTIR* de las membranas entrecruzadas de *PVA-88-SSA* también presentaron cambios con respecto a los espectros de los componentes puros conforme se incrementa la temperatura de entrecruzamiento. En este caso es más evidente que la banda debida al estiramientos de los grupos  $-OH$  (3700-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) sufre un desplazamiento hacia la número de onda mayores respecto a *PVA-88* conforme se incrementa la temperatura de entrecruzamiento y la cantidad de *SSA*. La intensidad de la banda debida al estiramiento del grupo carbonilo en 1726  $\text{cm}^{-1}$ ,  $-C=O$  se incrementa y se ensancha conforme aumenta la temperatura de 100°C a 130°C o conforme se incrementa la cantidad de *SSA* de 10 a 20%, este ensanchamiento puede ser atribuido a la formación de los grupos éster  $-C=O$  indicando que se está llevando a cabo el entrecruzamiento. Así también la

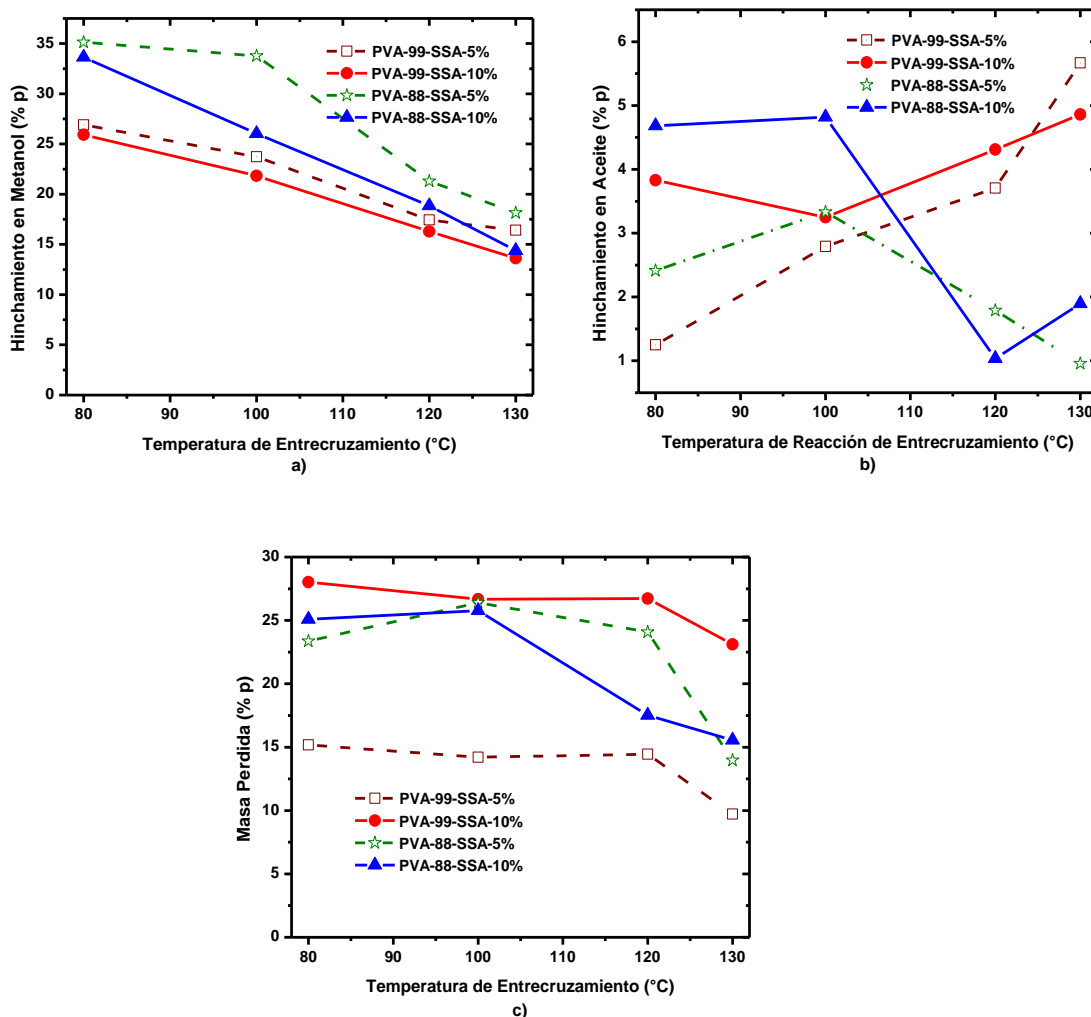
intensidad de las bandas por la presencia de los grupos sulfónicos se incrementa cuando se incrementa la temperatura de entrecruzamiento 100 a 130°C y cuando se incrementa la cantidad de SSA de 10 a 20%.

En general, los resultados de estos análisis por *FTIR* indican que la reacción de entrecruzamiento se llevó a cabo en ambas matrices en las que se formaron las membranas, además de confirmar la presencia de los grupos sulfónicos en dichas membranas.

### 3.2.2 Grado de hinchamiento en metanol y aceite de membranas de PVA-SSA

Las Figuras 3.4 muestran el grado de hinchamiento al equilibrio en metanol o aceite y la materia soluble perdida en metanol para membranas de *PVA-99-SSA* y *PVA-88-SSA* a diferentes % mol de *SSA* y temperatura de entrecruzamiento. Cada punto en las gráficas representa el valor promedio de las cuatro muestras analizadas para cada tipo de membrana.

En la Figura 3.4a se observó que la capacidad de hinchamiento en metanol de las membranas de *PVA-SSA* disminuye a medida que el contenido de *SSA* y la temperatura de entrecruzamiento aumentan. Sin embargo, el hinchamiento en metanol que se alcanza con membranas de *PVA-88-SSA* es mayor (35% a 14%) y la disminución del hinchamiento en metanol fue más pronunciada que en membranas de *PVA-99-SSA* (27% a 12%). El menor grado de hinchamiento en metanol que presentaron las membranas de *PVA-99-SSA* es atribuido principalmente a que el *PVA-99* cristaliza y los cristales pueden funcionar como nodos de entrecruzamiento lo que genera menor absorción de metanol. Pues se ha reportado que el *PVA* es uno de los pocos polímeros que puede alcanzar una alta cristalinidad (intervalo de 20% a 55%), aunque dicha cristalinidad tiende a disminuir con la disminución de la hidrólisis del polímero [77]. En el caso del *PVA-88*, el tamaño voluminoso del grupo acetato actúa como espaciador e impide que las cadenas moleculares se plieguen de cerca para formar cristales [78]. Además, se cree que existe una mayor afinidad de las moléculas de metanol hacia los grupos acetato de la matriz polimérica del *PVA-88* (polaridades similares) [79] que contribuyen a una mayor retención del alcohol dentro de las membranas entrecruzadas de *PVA-88-SSA*.



**Figura 3.4.** a) Grado de hinchamiento en metanol; b) Grado de hinchamiento en aceite y c) Pérdida de materia soluble en membranas de a) PVA-99-SSA y PVA-88-SSA a diferentes contenidos de SSA y temperaturas de entrecruzamiento.

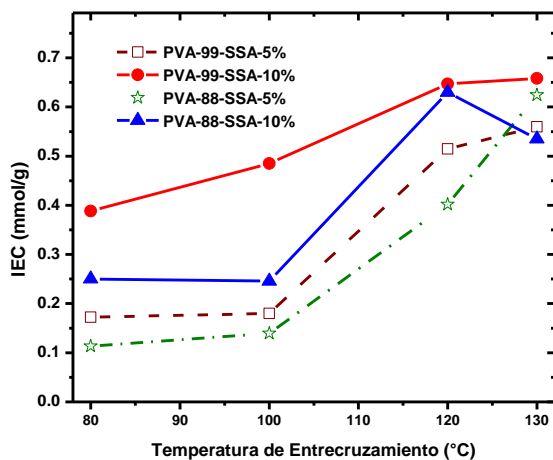
En la Figura 3.3b se muestra que el grado de hinchamiento en aceite de las membranas de PVA-99-SSA tiene un ligero incremento conforme la temperatura de entrecruzamiento y la cantidad de SSA se incrementan. Sin embargo, en el caso de las membranas de PVA-88-SSA sucede lo contrario: el hinchamiento en aceite decrece conforme la temperatura de entrecruzamiento aumenta. Esto se atribuye a que las membranas de PVA-88-SSA se encuentran más entrecruzadas que las membranas de PVA-99-SSA, pues la pérdida de materia

soluble, *SM*, (Figura 3.3c) que es atribuida al material sin entrecruzar en las membranas de *PVA-88-SSA*, es menor que en *PVA-99-SSA*.

De esta serie de membranas, las membranas de *PVA-99* y *PVA-88* entrecruzadas a 100°C con 10% de *SSA* mantuvieron su integridad física al ser manipuladas en las pruebas de hinchamiento. El grado de hinchamiento en metanol de *PVA-88-SSA-10%-100°C* fue de 26 % y *PVA-99-SSA-10%-100°C* fue de 22 %. El grado de hinchamiento en aceite de estas dos membranas es bajo (3.5-5% p), debido a que las moléculas de triglicéridos son hidrófobas y voluminosas.

### 3.2.3 Capacidad de intercambio iónico (*IEC*) de *PVA-SSA*

La Figura 3.5 muestra los valores de *IEC* promedio de las muestras de membranas de *PVA-99-SSA* y *PVA-88-SSA* a diferentes % mol de *SSA* y temperaturas de entrecruzamiento, respectivamente. En todos los casos el *IEC* se incrementó claramente conforme la temperatura de entrecruzamiento y el contenido de *SSA* se incrementó. También se puede observar que el valor de *IEC* medido experimentalmente en membranas de *PVA-88* fue menor que el obtenido en membranas de *PVA-99* a igual % mol de *SSA*. Esto fue debido a que la cantidad de *SSA* agregada fue en función del % mol de grupos *OH* del polímero, lo que significa que la cantidad de agente de entrecruzamiento disponible es diferente en cada sistema. Como ejemplo el *IEC* teórico de una membrana de *PVA-88* con 10% mol de *SSA* es de 0.76 mmol/g, mientras que el *IEC* teórico de una membrana de *PVA-99* con 10% de *SSA* es de 0.92 mmol/g.



**Figura 3.5.** Valores de *IEC* de las membranas *PVA-SSA-99* y *PVA-SSA-88* a diferentes temperaturas de entrecruzamiento.

A mayores temperaturas de entrecruzamiento la diferencia del *IEC* es menor entre ambos sistemas de membranas y más cercano a su valor teórico. Cuando las membranas de *PVA-SSA* fueron tratadas a 120°C o por encima de esta temperatura, el valor de *IEC* presentó una variación máxima de 0.2 mmol/g; sin embargo, las propiedades de las membranas al ser manipuladas se vieron comprometidas, pues éstas fueron mucho más frágiles en comparación con las membranas del mismo polímero entrecruzadas a 100°C. Un caso particular fue la membrana de *PVA-88* con 10% mol de *SSA* entrecruzada a 130°C, pues el *IEC* de esta disminuyó con respecto a la membrana del mismo polímero entrecruzada a 120°C. Esto puede atribuirse a un mayor entrecruzamiento lo que hace que la membrana sea más rígida y el acceso a los grupos sulfónicos se vea restringido. Una estructura de membrana más compacta podría convertirse en una limitación de transferencia de masa para su uso como membrana catalítica. Desde el punto de vista de la aplicación, la membrana *PVA-99-SSA* con 10% de *SSA* tratada a 100°C es la más adecuada para ser aplicada a la transesterificación de aceite con metanol sobre las de 120°C y 130°C debido a que éstas últimas son más rígidas y dificultarán su uso y manipulación en el sistema de reacción.

Se observó que el valor de *IEC* se incrementó más con el contenido de *SSA* que con el incremento de la temperatura, esto sin afectar su integridad física. Debido a que la cantidad

de *IEC* nos indica la cantidad de sitios activos disponibles, un incremento en el valor de éste es importante para las propiedades catalíticas de la membrana. Se probó incrementar el porcentaje de *SSA* al 20% mol, tomando 100°C como la mejor temperatura de entrecruzamiento, obteniéndose un aumento en *IEC* así como las propiedades de hinchamiento, como se presenta en la siguiente sección.

### 3.2.4 Variación de la temperatura de formación en membranas de PVA-SSA

La Tabla 3.1 muestra las propiedades de membranas de *PVA* entrecruzadas por 1 h con 20% mol a 100°C, pero a dos diferentes temperaturas de evaporación del disolvente al formar la membrana. El grado de hinchamiento en metanol y aceite, así como el *IEC* de las membranas de *PVA* es mayor cuando el disolvente se evapora a 60°C que al evaporar a menor temperatura, ya sea 40 o 50°C dependiendo del sistema de *PVA*. Aunque se esperaba, que estas propiedades disminuyeran con el incremento de la temperatura de formación sucedió todo lo contrario, todo indica que hay un mecanismo que permite que a mayores temperaturas de formación de la membrana se obtengan mejoras en las propiedades de la membrana y el cual requiere de un estudio más detallado.

**Tabla 3.1.** Capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento en diferentes disolventes y pérdida de materia soluble en metanol de membranas catalíticas elegidas de *PVA-88-SSA*, *PVA-99-SSA* y *PAAc-BDSA* para pruebas de reacción de transesterificación.

Membrana	T* (°C)	Capacidad de Intercambio Iónico, <i>IEC</i> , (mmol/g)		Grado de Hinchamiento, <i>Q</i> , (% p) a 60°C		Pérdida de Materia Soluble, <i>SM</i> , (% p)
		Teórico	Experimental	MeOH	Aceite	MeOH
<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(50)</i>	50	1.56	0.52	23.7	4.3	32.80
<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i>	60	1.56	0.72	39.2	5.4	44.34
<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(40)</i>	40	1.32	0.33	37.7	3.3	30.60
<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i>	60	1.32	0.68	53.4	3.7	39.34

\*Temperatura de formación de las membranas



Probablemente se deba a la restricción de movimiento molecular del *PVA* asociado a la evaporación lenta del disolvente, lo cual podría estar permitiendo una mayor formación de enlaces de hidrógeno, no sólo entre los grupos sulfónicos del *SSA*, sino también entre los grupos *-OH* del *PVA*. Este enlace de hidrógeno puede crear una resistencia adicional a la transferencia de masa [54,80], generando menores hinchamientos de las membranas formadas a baja temperatura, así como menores pérdidas de materia soluble, como se muestran en la Tabla 3.1. Cuando la evaporación del disolvente es más rápida (60°C) durante la formación de las membranas de *PVA-99-SSA* y *PVA-88-SSA*, menos formación de puentes de hidrogeno podrían estarse formando, provocando que las membranas presenten una estructura más abierta, lo que permite un acceso más fácil del metanol y el aceite a los grupos sulfónicos, aunque, a su vez, presentan una mayor pérdida de materia soluble, como se observa en la Tabla 3.1. Dado que la *IEC* es una medida de la cantidad de grupos ácidos en la membrana, se observa una correlación entre el grado de hinchamiento y *IEC* para cada matriz polimérica (*PVA-99-SSA* o *PVA-88-SSA*). Como hay más grupos sulfónicos disponibles y estos son hidrófilos, se pueden retener más moléculas metanol dentro de la membrana [49,81]. Provocando que el grado de hinchamiento en metanol de las membranas *PVA-88-SSA* y *PVA-99-SSA* aumente a medida que aumenta la cantidad de grupos ácidos disponibles.

Todas las membranas reportadas en la Tabla 3.1 fueron utilizadas en las pruebas catalíticas y de reacción para producción de biodiésel, siendo las membranas formadas a 60°C (marcadas con rojo) las elegidas que presentaron las mejores propiedades de hinchamiento y *IEC* de cada sistema a base de *PVA*.

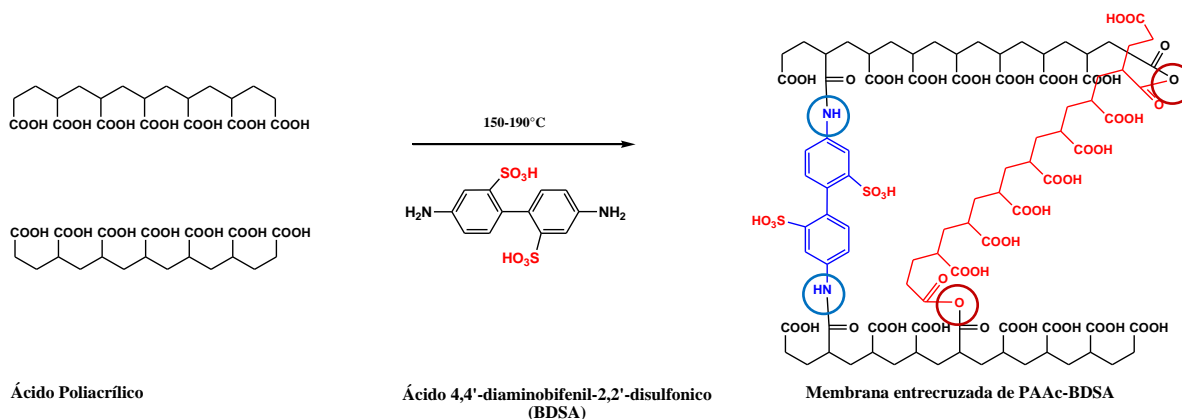
### **3.3 Caracterización de las membranas de *PAAc-BDSA***

#### **3.3.1 FTIR y ATR de *PAAc-BDSA***

No ha sido reportado en la literatura la obtención de membranas catalíticas por entrecruzamiento térmico del ácido poliacrílico, *PAAc*, con ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico, *BDSA*. Para este tipo de membranas se utilizaron dos tipos de *PAAc*, el *PAAc-30* de bajo peso molecular y el *PAAc-450* de alto peso molecular. El uso de polímeros con

alto peso molecular como el PAAc-450, puede producir membranas muy rígidas por inflexibilidad de las cadenas de polímero, debido a una alta formación de puentes de hidrogeno que no permiten una suficiente movilidad de las cadenas [82], esta rigidez puede impedir el libre acceso de la moléculas de BDSA las cuales son voluminosas. El PAAc-30 fue utilizado para dar mayor movilidad entre las cadenas de polímero y facilitar el acceso de las moléculas del agente de entrecruzamiento (BDSA), ya que éstas podrían fungir como espaciadores de cadena.

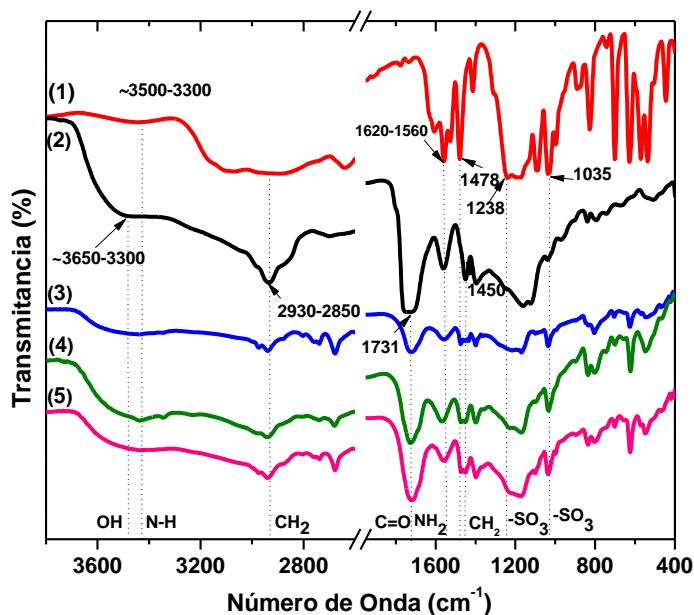
El esquema de reacción de entrecruzamiento propuesto entre la mezcla 80/20 de PAAcs y el BDSA se ilustra en la Figura 3.6, en dicha figura se puede observar dos tipos de enlaces por entrecruzamiento que podrían estar ocurriendo debido al tratamiento térmico. Los círculos rojos corresponden a la formación de anhídridos debido a la reacción de deshidratación molecular del ácido carboxílico que se puede producir a 140-200°C [16], generando así que ambos ácidos poliacrílicos, se estén entrecruzando entre sí. El otro enlace que se forma es el enlace amida que es indicado con círculos azules, debido a la reacción de amidación entre la amina de BDSA y el ácido carboxílico del PAAc.



**Figura 3.6.** Posible mecanismo de reacción de entrecruzamiento propuesto entre la mezcla de PAAc con diferentes pesos moleculares y el BDSA.

La Figura 3.7 muestra de forma descendente los siguientes espectros de FTIR: espectro (1) el BDSA puro, el espectro (2) corresponde a la membrana entrecruzada a 180°C por 2 h de una mezcla 80/20 de dos poliácidos acrílicos (PAAc-450 y PAAc-30) la cual será nombrada como PAAc-80/20. Cabe aclarar que para evitar nombres muy largos la membrana obtenida

también a partir de una mezcla 80/20 de *PAAc-450/PAAc-30* pero entrecruzada también con *BDSA* será nombrada durante todo el texto solo como *PAAc-BDSA*. El espectro (3), (4) y (5) corresponden a las membranas de *PAAc-BDSA* entrecruzadas a 150°C, 180°C y 190°C por 4 h de reacción con 5% mol de *BDSA*.



**Figura 3.7.** a) Espectros *FTIR* del *BDSA* (1), la mezcla de *PAAcs* entrecruzados a 180°C (2) y *PAAc-BDSA* entrecruzados a diferentes temperaturas de entrecruzamiento: 150°C (3), 180°C (4) y 190°C (5).

En el espectro (1) del *BDSA* se encontró la banda correspondiente al estiramiento simétrico del enlace N-H de la amina entre 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ ; de 1620-1560 $\text{cm}^{-1}$  encontramos la banda debido al estiramiento de los grupos  $-\text{NH}_2$  de la amina primaria; la banda a 1478  $\text{cm}^{-1}$  es debida al estiramiento del C=C en el anillo aromático del *BDSA*; a 1380  $\text{cm}^{-1}$  se localiza la banda debida a enlace C-N y a 1035  $\text{cm}^{-1}$  la banda de absorción es debida a los grupos sulfónicos.

En el espectro (2) de la membrana de *PAAc-80/20*, se encontró que en el intervalo de 3650-3300  $\text{cm}^{-1}$  una banda de absorción del grupo  $-\text{OH}$  del ácido carboxílico y a 1270-1160  $\text{cm}^{-1}$  el pico característico del grupo  $-\text{CO}$ . La banda intensa del carbonilo de 1766-1691  $\text{cm}^{-1}$  indica

que se han formado estructuras de anhídridos [83]. Esta formación de anhídridos fue confirmada al realizar una deconvolución del espectro de *PAAc-80/20* en el intervalo de  $1850-1400\text{ cm}^{-1}$  la cual se presenta en el Anexo A.

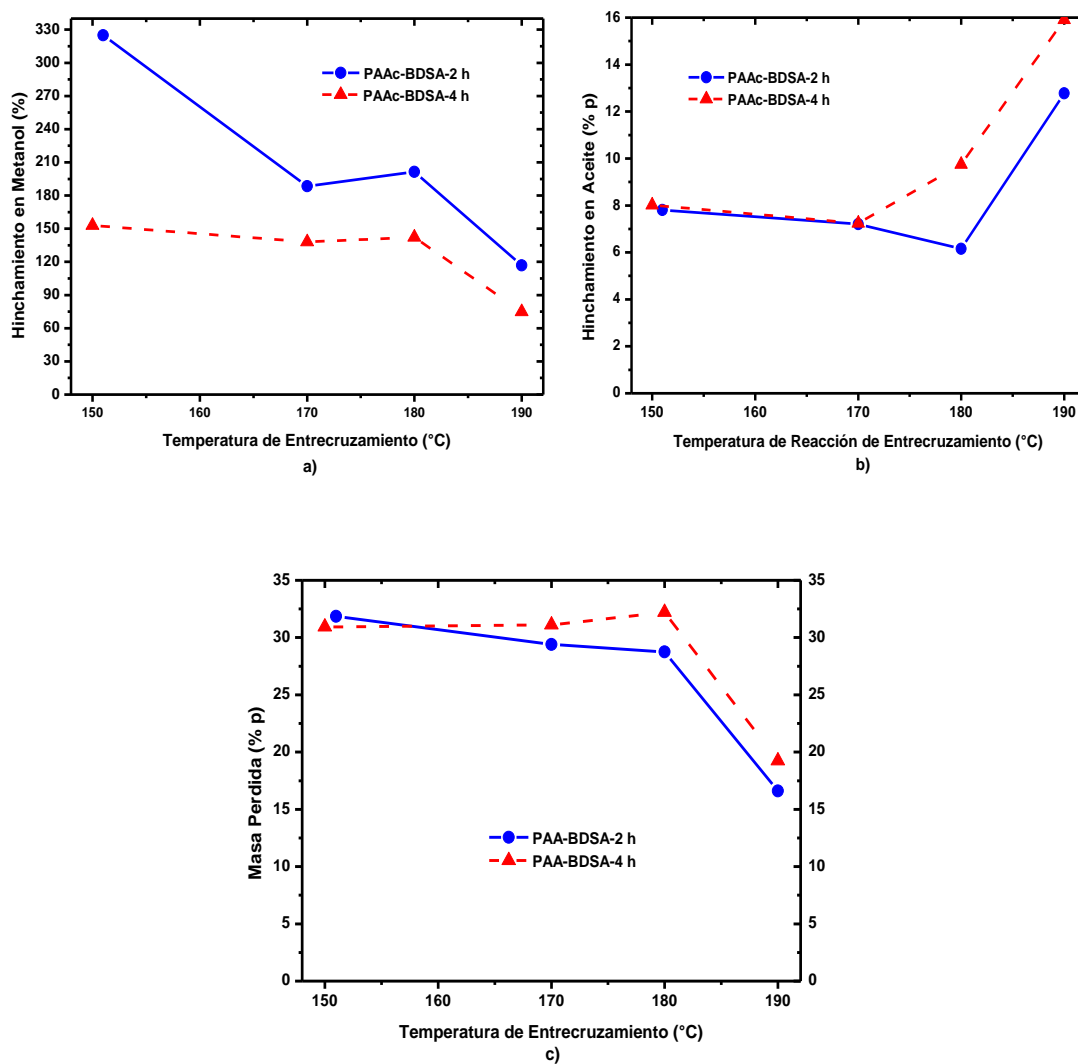
Los espectros (3), (4) y (5) de las membranas de *PAAc-BDSA* presentaron más cambios comparados con el espectro de la membrana *PAAc-80/20-180°C*. Se observó el aumento en la intensidad de la banda de absorción a  $1035\text{ cm}^{-1}$  debida a la presencia del grupo sulfónico por introducción del *BDSA*. También se observó que la intensidad de la banda a  $1731\text{ cm}^{-1}$  se incrementa conforme aumenta la temperatura de entrecruzamiento. Cuando la membrana de *PAAc-BDSA* se entrecruza a diferentes temperaturas ( $150$ ,  $180$  y  $190^\circ\text{C}$ ), la banda correspondiente al grupo carbonilo ( $-CO$ ) de *PAAc* a  $1731\text{ cm}^{-1}$  y  $1620-1560\text{ cm}^{-1}$  de la amina primaria podrían estar solapando las señales generadas por la reacción de amidación. Por lo tanto, se realizó la deconvolución del espectro en el intervalo de  $1850-1400\text{ cm}^{-1}$  (Anexo A) para el espectro de *PAAc-BDSA-5%-190°C-4h*, debido a que en esta zona se encuentra la banda del enlace amida. Se encontraron dos nuevos picos a  $1677$  y  $1478\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyeron al grupo carbonilo ( $-C=O$ ) de la amida I [84] y al estiramiento simétrico del grupo  $C=C$  en el anillo aromático de *BDSA* respectivamente y estos picos no se encontraron en los espectros de *PAAc-80/20-180°C*. Además, las vibraciones de flexión N-H de la amida II se encontraron  $1569\text{ cm}^{-1}$  [84].

Se comprobó que por tratamiento térmico las membranas de *PAAc-BDSA* fueron entrecruzadas por dos tipos de reacciones de entrecruzamiento, amidación y formación de anhídridos.

### 3.3.2 Grado de hinchamiento en metanol y aceite de la membranas de *PAAc-BDSA*

La Figura 3.8 muestra el grado de hinchamiento en metanol y aceite, además de la materia soluble perdida para membranas *PAAc-BDSA* a diferentes tiempos y temperaturas de entrecruzamiento. Cada punto en las gráficas representa el valor promedio de las cuatro muestras analizadas para cada tipo de membrana. En la Figura 3.8a se puede observar que el grado de hinchamiento en metanol, disminuye conforme aumenta el tiempo y la temperatura de entrecruzamiento, sin embargo, el grado de hinchamiento en aceite de soya se comporta

de manera contraria, pues este aumenta conforme aumenta el tiempo y la temperatura de entrecruzamiento. Una posible explicación es que la molécula de *BDSA* es más voluminosa y rígida que una molécula de *SSA*, actuando así como espaciadores manteniendo separadas las cadenas de *PAAc* unas de otras. Esta característica evita la rigidez de la matriz polimérica, permitiendo el paso del metanol así como de moléculas de triglicéridos. En la Figura 3.8c se muestra que la pérdida de materia soluble (*SM*) en *PAAc-BDSA* es casi constante ( $\approx 30\%$  en peso) de 150 a 180°C, pero disminuye hasta 20% en peso cuando la membrana es entrecruzada a 190°C, indicando que la reacción de entrecruzamiento se efectuó más eficazmente.

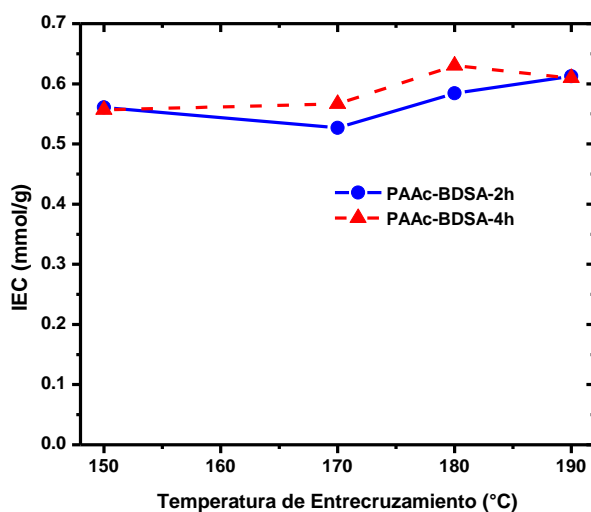


**Figura 3.8.** a) Grado de hinchamiento en metanol; b) Grado de hinchamiento en aceite y c) Materia soluble perdida en membranas de *PAAc-BDSA* a diferentes tiempos y temperaturas de entrecruzamiento.

Como se había previsto, la membrana más hidrofílica de *PAAc-BDSA* tiene un mayor grado de hinchamiento en metanol (330-70 %), en comparación con las de *PVA-SSA* (53-12%), siendo las membranas entrecruzadas por 4 h a 190°C las que mantuvieron su integridad física al ser manipuladas. Otra característica importante es que las membranas de *PAAc-BDSA* también exhibieron un mayor grado de hinchamiento en aceite de soya (16-6%) en comparación con las de *PVA-SSA* (1-6%).

### 3.3.3 Capacidad de intercambio iónico (IEC) de PAAc-BDSA

La Figura 3.9 muestra los valores de *IEC* promedio de las muestras para membranas *PAAc-BDSA* a diferentes tiempos y temperaturas de entrecruzamiento. El cambio en los valores de *IEC* en las membranas de *PAAc-BDSA* es menos pronunciado (0.1 mmol/g) conforme la temperatura o el tiempo de entrecruzamiento aumentaron comparados con la de las membranas de *PVA-SSA*. Aunque la integridad física de la membrana al manipularla se conservaba mejor conforme la temperatura y tiempo de reacción de entrecruzamiento aumentaron, debido a un mayor entrecruzamiento atribuible a la formación de anhídridos. Las membranas de *PAAc-BDSA* entrecruzadas con 5% en peso de *BDSA* a 190°C por 2 y 4 h de reacción poseen valores de *IEC* similares, 0.61 mmol/g y cercanas al valor teórico (0.62 mmol/g). Pero la membrana *PAAc-BDSA-190°C-4h* es la que mantiene el mejor equilibrio entre propiedades de hinchamiento, *IEC* y conservación de su integridad física al ser manipulada.



**Figura 3.9.** Valores de *IEC* de las membranas a) *PVA-SSA-99* y *PVA-SSA-88*; b) membranas *PAAc-BDSA* a diferentes temperaturas de entrecruzamiento.

### 3.4 Membranas elegidas con mejores características

Las membranas reportadas en la Tabla 3.2, fueron elegidas como las membranas que presentaron las mejores propiedades de hinchamiento y *IEC* de cada sistema de estudio. De las tres membranas enlistadas la de *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* fue la que presentó el mejor valor de *IEC*, pero *PAAc-BDSA-190°C-4h* fue la que presentó las mejores propiedades de hinchamiento en metanol y aceite. No obstante, *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* presentó un mayor hinchamiento en metanol y aceite en comparación con la de *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*. Estas tres membranas fueron utilizadas para llevar a cabo las pruebas catalíticas y de separación en la producción de biodiésel.

**Tabla 3.2.** Capacidad de intercambio iónico, grado de hinchamiento en diferentes disolventes y pérdida de materia soluble en metanol de membranas catalíticas elegidas de *PVA-88-SSA*, *PVA-99-SSA* y *PAAc-BDSA* para pruebas de reacción de transesterificación.

Membrana	T* (°C)	Capacidad de Intercambio Iónico, <i>IEC</i> , (mmol/g)	Grado de Hinchamiento, <i>Q</i> , (% p) a 60°C		Pérdida de Materia Soluble, <i>SM</i> , (% p)
			MeOH	Aceite	MeOH
<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i>	60	0.72	39.2	5.4	44.34
<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i>	60	0.68	53.4	3.7	39.34
<i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i>	50	0.62	74.9	15.9	19.24

\*Temperatura de formación de las membranas

### 3.5 Coeficiente de difusión en metanol y metanol-glicerol de las membranas elegidas de cada sistema en estudio

En el anexo B se presentan las gráficas de absorción en metanol y metanol-glicerol ( $M_t / M_\infty$  contra  $\sqrt{t}/l$  a tiempos cortos, donde  $M_t / M_\infty \leq 0.5$ ) con su respectivo ajuste lineal de las tres membranas catalíticas enlistadas en la Tabla 3.2. También en dicho anexo, se presentan las pendientes resultantes del ajuste lineal aplicado, así como el valor del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) y el valor del error estándar de estimación obtenido de cada ajuste.



Cabe resaltar que el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) al realizar el ajuste lineal de los datos de absorción en metanol y metanol-glicerol fueron de entre 0.95 y 1.00 lo que indica una buena correlación, y por tanto, una estimación del coeficiente de difusión efectivo a partir de la ecuación (1.4) representativa de los datos experimentales.

La Tabla 3.3 muestra los valores estimados del coeficiente de difusión efectivo en metanol y una mezcla metanol-glicerol para las membranas catalíticas con el más alto *IEC* de cada formulación. El coeficiente de difusión efectivo medido aumenta conforme aumenta la hidrofiliidad de la matriz polimérica ( $PVA-88 < PVA-99 < PAAc$ ), siguiendo el orden  $PVA-88-SSA-20\%-100^{\circ}C(60) < PVA-99-SSA-20\%-100^{\circ}C(60) < PAAc-BDSA-190^{\circ}C-4h$ , tanto para metanol como para la mezcla metanol-glicerol. El coeficiente de difusión efectivo para  $PAAc-BDSA-190^{\circ}C-4h$  fue de 4 a 6 veces más rápidos que los presentados por  $PVA-99-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$ . La presencia de glicerol disminuyó el coeficiente de difusión (una molécula más grande se difunde lentamente), pero el orden de magnitud de los coeficientes de difusión para las membranas  $PVA-88-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$ ,  $PVA-99-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$  o  $PAAc-BDSA-190^{\circ}C-4h$  no cambió. La membrana de  $PVA-88-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$ , presentó un coeficiente de difusión efectivo menor al de  $PVA-99-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$ . Estos resultados se atribuyen a la mayor cantidad de grupos  $-OH$  presentes en  $PVA-99-SSA-20\%-100^{\circ}C(60)$  que son los que promueven la difusión a través de la membrana por formación de puentes de hidrogeno con el metanol y glicerol. Para la membrana  $PAAc-BDSA-190^{\circ}C-4h$ , los valores más altos de coeficiente de difusión indican que la resistencia a la transferencia de masa es significativamente menor en comparación con las membranas de  $PVA-SSA$ . Además, su alto grado de hinchamiento permite la absorción de una mayor cantidad de mezcla reactiva.

**Tabla 3.3.** Coeficiente de difusión efectivo para las membranas de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h*.

Membrana	Capacidad de Intercambio Iónico, <i>IEC</i> , (mmol/g)	Coeficiente de Difusión Efectiva, $D \times 10^8$ , (cm <sup>2</sup> /s)	
		MeOH	MeOH-Gly
<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i>	0.72	5.22±0.62	2.56±0.13
<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i>	0.68	0.709±0.043	0.611±0.048
<i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i>	0.62	22.15±1.74	13.75±1.01

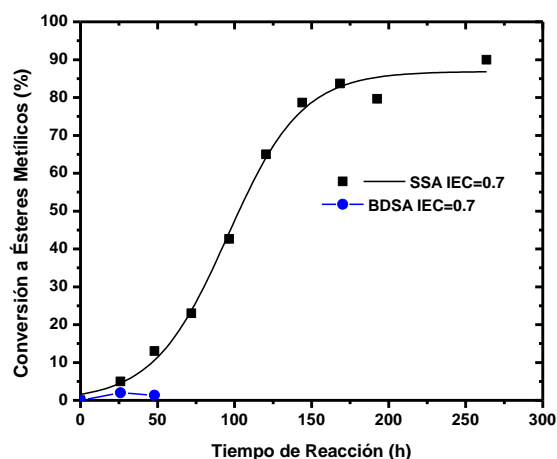
### 3.6 Pruebas catalíticas

En el anexo C se muestran ejemplos de espectros de <sup>1</sup>H-RMN obtenidos de la reacción de transesterificación del aceite de soya con metanol a diferentes tiempos de reacción, usando *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h* como catalizadores. Así como la asignación relevante de los desplazamientos químicos de los protones para triglicéridos y ésteres metílicos.

#### 3.6.1 Reacción por lotes usando agentes de entrecruzamiento como catalizadores

Con el fin de observar cual sería el comportamiento de la reacción de transesterificación al usar por sí solo cada agente de entrecruzamiento (*SSA* y *BDSA*) como portador de sitios activos sin ninguna resistencia adicional (matriz polimérica), se llevaron a cabo éstas pruebas. En la Figura 3.10 se presenta la cinética de reacción de transesterificación del aceite de soya obtenida al usar una cantidad equivalente a un valor de *IEC* de 0.7 mmol/g de estos agentes de entrecruzamiento como catalizadores. Se puede observar en la Figura 3.10 que la conversión que se alcanza usando *SSA* es de 93% en comparación con el 2% que se alcanza cuando se usa *BDSA*. Estos resultados pueden atribuirse en primera instancia a que el *SSA* está en estado líquido actuando como un catalizador homogéneo, lo que permitió un acceso directo a los sitios activos por las moléculas de aceite; mientras que el *BDSA* es un polvo que al ser agregado al sistema de reacción actuó como catalizador heterogéneo, presentando una

resistencia a la transferencia de masa y por ende, mayor dificultad para acceder a los sitios activos. Además, cuando se utilizó el *BDSA* como catalizador se observó que desde el inicio de la reacción y conforme avanzaba el tiempo de reacción la separación de las muestras para su posterior análisis con  $^1H-NMR$  se dificultó, formándose una emulsión muy estable, difícil de romper después de las 144 h. Para romper dicha emulsión se probó evaporar el alcohol y lavar con agua, como se llevó a cabo la separación de las alícuotas, además de centrifugar a mayor rapidez (20,000 rpm), sin obtener resultados favorables. También, se agregó *HCl* 0.1M para romper la emulsión pero no se obtuvieron resultados. Al analizar las primeras muestras, las conversiones a ésteres metílicos alcanzadas no fueron mayores al 2%, como ya fue mencionado; además se encontró que los espectros de resonancia presentaban muchas señales nuevas que nos indican que otros compuestos ajenos a los de nuestro interés se estaban formando.



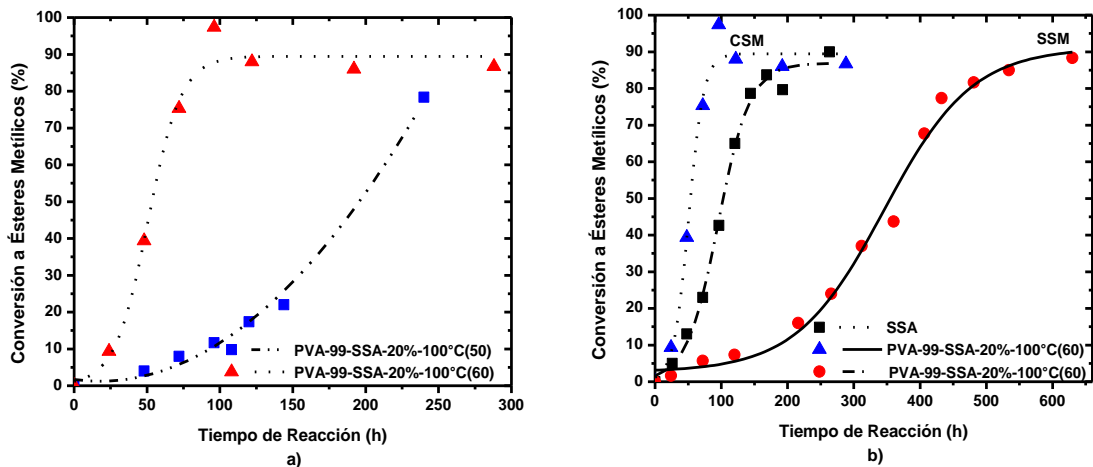
**Figura 3.10.** Conversión a ésteres metílicos usando *SSA* y *BDSA* como catalizadores.

Al comparar un mismo portador de sitios activos (*SSA*) con un valor de *IEC* equivalente de 0.7 mmol/g, pero en diferentes presentaciones: catalizador homogéneo (*SSA*) y heterogéneo (*PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*), se encontró que la rapidez de reacción de transesterificación es casi tres veces mayor cuando se usa el catalizador homogéneo. Esto debido a que el acceso a los sitios activos es directo, mientras que cuando esos sitios activos están embebidos en una

matriz polimérica existe una resistencia a la transferencia de masa que se deben vencer para acceder a estos sitios activos.

### 3.6.2 Reacción por lotes usando PVA-99-SSA-20%-100°C

Se realizaron diferentes pruebas de reacción de transesterificación de aceite de soja usando las dos membranas de PVA-99-SSA-20%-100°C reportadas en la Tabla 3.1. La Figura 3.11a muestra el efecto del IEC sobre la rapidez de reacción de transesterificación usando las membranas PVA-99-SSA-20%-100°C(50) y PVA-99-SSA-20%-100°C(60) sin eliminarles la materia soluble (CSM), éstas membranas fueron utilizadas después de ser entrecruzadas. La rapidez de reacción aumentó a medida que aumentó el IEC de la membrana. Cuando se utilizó una membrana de PVA-99-SSA-20%-100°C(60) (IEC 0.72 mmol/g), se obtuvo una conversión a ésteres metílicos del 75% en 72 h, mientras que cuando se utilizó la membrana PVA-99-SSA-20%-100°C(50) (IEC 0.52 mmol/g) tardó 150 h más en alcanzar la misma conversión.



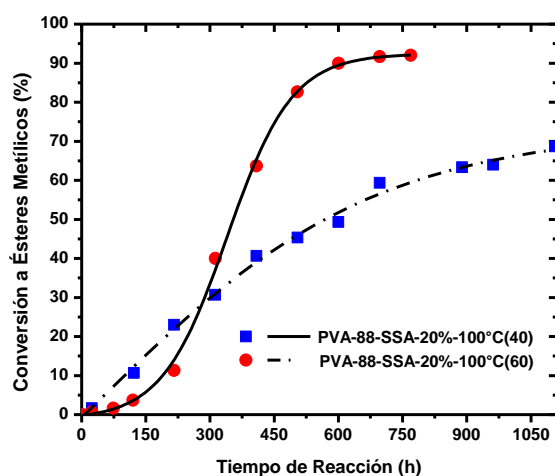
**Figura 3.11.** Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. a) Membranas catalíticas con materia soluble y diferente IEC: PVA-99-SSA-20%-100°C(50) (■, IEC=0.52) and PVA-99-SSA-20%-100°C(60) (▲, IEC=0.72). b) Membranas de PVA-99-SSA-20%-100°C(60) con igual IEC de 0.72 sin (▲) y con (●) materia soluble; SSA al 70% p en agua como catalizador homogéneo (■, IEC=0.7).

La Figura 3.11b muestra el efecto de la materia soluble presente en membranas de *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* con igual *IEC* sobre la rapidez de reacción. Se compararon dos sistemas de reacción usando dos membranas de *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* con la misma *IEC*, pero con (*CSM*) y sin (*SSM*) la presencia de materia soluble. Se observó que cuando la materia soluble no es eliminada de las membranas, la rapidez de reacción alcanzó una conversión a ésteres metílicos del 90% en 100 h, sin observarse un período de inducción. Por otra parte, cuando la materia soluble es retirada de la membrana antes de comenzar el proceso de reacción de transesterificación la rapidez de reacción fue significativamente más lenta consiguiendo la misma conversión de 90% después de 600 h (véase la Figura 3.11b). Este comportamiento indica que los grupos ácido sulfónicos se encuentran disponibles en dos formas: i) como materia soluble actuando como un catalizador homogéneo que se disuelve en el medio de reacción dando como resultado un proceso catalítico homogéneo directo y ii) como grupos sulfónicos anclados en las cadenas poliméricas actuando como catalizadores heterogéneos, estos últimos presentan una resistencia adicional a la transferencia de masa que debe superarse para acceder a los sitios activos. La reducción de la actividad catalítica de las membranas reutilizadas de *PVA-SSA* reportadas por algunos autores [17,54] se puede atribuir a la presencia de la materia soluble en el ensayo inicial y lixiviación, al menos parcial, del *SSA* no unido que disminuye los sitios activos.

En la Figura 3.11b se observa que la conversión del 80% a ésteres metílicos se obtiene a las 150 h usando sólo *SSA*, y que ésta fue tres veces más rápida comparado con la misma conversión alcanzada del 80% en 450 h usando la membrana *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)-SSM* sin materia soluble. Sin embargo, la conversión fue menor que la encontrada usando *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)-CSM* que contenía materia soluble (80% de conversión en 75 h) (véase la Figura 3.11b). Este último comportamiento se atribuyó a la presencia de agua, ya que *SSA* fue añadido como una solución que tiene 30% en peso de agua. Se sabe que la presencia de agua puede ralentizar la reacción de transesterificación debido a reacciones secundarias indeseables (por ejemplo, hidrólisis entre triglicérido y agua). Además, que el exceso de cantidad de agua podría desactivar el grupo sulfónico debido a una reacción de hidratación [85].

### 3.6.3 Reacción por lotes usando PVA-88-SSA-20%-100°C

La Figura 3.12 muestra el efecto de *IEC* (0.38 y 0.68 mmol/g) de las membranas sin materia soluble (*SSM*) de PVA-88-SSA-20%-100°C(60)-*SSM* sobre la rapidez de reacción de transesterificación. Se observa que la rapidez de reacción aumenta a medida que aumenta el valor de *IEC* de las membranas. Para alcanzar una conversión a ésteres metílicos del 63% se requirió el doble del tiempo cuando existe una diferencia en el valor de *IEC* de 0.3 mmol/g entre dos membranas de PVA-88-SSA. Los datos de las Figuras 3.11a y 3.12 indican que el valor de *IEC* de éstas membranas reactivas es un parámetro clave en la rapidez de reacción de transesterificación, ya que a mayor *IEC* la rapidez de reacción se desarrolla más rápidamente.

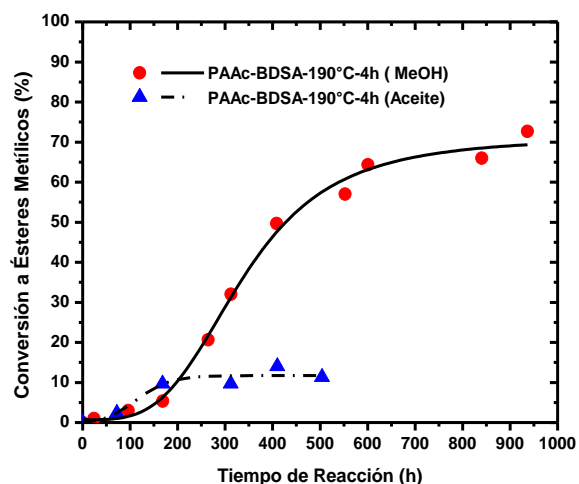


**Figura 3.12.** Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. Membranas catalíticas con diferente *IEC* y sin materia soluble: PVA-88-SSA-20%-100°C(40) (■, *IEC*=0.38) y PVA-88-SSA-20%-100°C(60) (●, *IEC*=0.68).

### 3.6.4 Reacción por lotes usando PAAc-BDSA-190°C-4h

En todas las pruebas de reacción discutidas en las secciones anteriores para PVA-88-SSA y PVA-99-SSA (Figuras 3.11 y 3.12), las membranas catalíticas fueron hinchadas en metanol antes de iniciar la reacción. Dado que el grado de hinchamiento de la membrana PAAc-BDSA-190°C-4h en metanol y aceite fue mayor en comparación con el hinchamiento de las

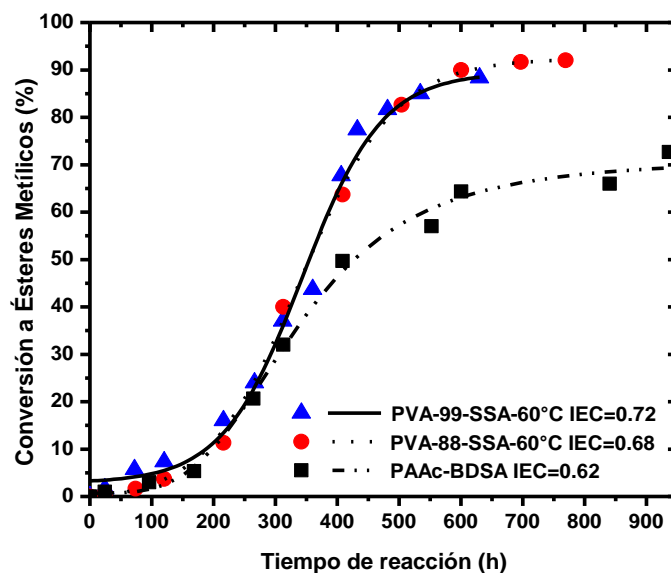
membranas de *PVA*, se utilizó esta membrana para evaluar el efecto del hinchamiento inicial de la membrana en cada especie reactiva (metanol y aceite) en la rapidez de reacción. De ahí que se estudiaron dos sistemas siguiendo la misma metodología utilizada con las membranas *PVA-SSA*. Cada prueba se llevó a cabo usando la membrana de *PAAc-BDSA-190°C-4h* sin materia soluble y seca. En la primera prueba, la membrana inicialmente antes de comenzar la reacción de transesterificación fue hinchada en aceite por 24 h y después de este tiempo fue añadido el metanol para iniciar la reacción. En la segunda prueba, la membrana inicialmente fue hinchada en metanol por 24 h y transcurrido este tiempo se añadió el aceite para iniciar la reacción. La Figura 3.13 muestra el efecto del hinchamiento inicial de la membrana *PAAc-BDSA-190°C-4h* sobre la rapidez de reacción. Se observó que cuando la membrana fue hinchada inicialmente en aceite, sólo se obtuvo una conversión del 14% a ésteres metílicos después de 700 h. Esto puede atribuirse a que el hinchamiento de la membrana en aceite aumenta la resistencia a la transferencia de masa, pues este puede estar saturando la superficie de la membrana, al quedar atrapado superficialmente entre las cadenas del polímero formando una barrera que impide una buena difusión de ambos reactivos a los sitios activos, inhibiendo así el progreso de la reacción. Cuando la membrana fue hinchada inicialmente con metanol, se obtuvo una conversión del 73% después de 700 h.



**Figura 3.13.** Conversión a ésteres metílicos versus tiempo de reacción. Membrana catalítica de *PAAc-BDSA-190°C-4h*: hinchamiento inicial en aceite (▲) y metanol (●)

### 3.6.5 Constantes cinéticas de reacción de los tres sistemas de estudio

En la Figura 3.14 se muestra la conversión a ésteres metílicos a partir de aceite de soya frente al tiempo de reacción usando las membranas catalíticas con más alto *IEC* de cada formulación [PVA-88-SSA-20%-100°C(60), PVA-99-SSA-20%-100°C(60) o PAAc-BDSA-190°C-4h, sin materia soluble]. En todos los casos, las curvas cinéticas de conversión a ésteres metílicos mostraron un período de inducción inicial seguido por un incremento en la rapidez de reacción, similar a lo reportado por Guerreiro y colaboradores [17]. Dicho periodo de inducción se atribuye al gran tamaño de las moléculas de los triglicéridos que impiden su rápido acceso a los sitios activos. A medida que la estructura de los triglicéridos disminuye convirtiéndose en mono y diglicéridos, el acceso a los sitios activos se incrementa, aumentando así la rapidez de formación de ésteres metílicos.



**Figura 3.14.** Conversión a ésteres metílicos en función del tiempo de reacción para membranas catalíticas prehinchadas en metanol (sin materia soluble): PVA-99-SSA-20%-100°C(60) ( $\blacktriangle$ , IEC=0.72), PVA-88-SSA-20%-100°C(60) ( $\bullet$ , IEC=0.68) y PAAc-BDSA-190°C-4h ( $\blacksquare$ , IEC=0.62).

Guerreiro y colaboradores [17], reportaron que hubo un efecto de supresión del periodo de inducción al usar el mismo tipo de membrana de PVA-SSA en un reactor de membrana en



comparación con el uso de ésta en un reactor por lotes. Esto puede conducir a una reducción significativa en los tiempos de reacción. La conversión a ésteres metílicos fue de cerca del 90% después de 400 h usando las membranas *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*. Sin embargo, la conversión a ésteres metílicos alcanzada cuando se usó la membrana de *PAAc-BDSA-190°C-4h* fue de aproximadamente del 73% después de 900 h. Esto se atribuye a que al ser menor el valor de *IEC* de la membrana *PAAc-BDSA-190°C-4h* en comparación con el *IEC* de las membranas *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*, hay una menor disponibilidad de sitios activos (grupos sulfónicos), lo que genera una rapidez de reacción más lenta y menores conversiones, aunque los tiempos de inducción entre los tres sistemas son comparables. Además, la formación de enlaces de hidrógeno, debido a una mayor afinidad entre los grupos carboxilos y los grupos sulfónicos, podría disminuir la disponibilidad de protones para efectuar la reacción de transesterificación retardando así la rapidez de reacción.

En todos los casos, cuando la ecuación de orden  $n$  fue ajustada a los datos cinéticos, se encontró que  $n = 1.049$  lo que coincide con cinética de reacción de pseudo-primer orden. En la Tabla 3.4, se listan las constantes de rapidez de reacción efectivas. Se obtuvieron coeficientes de correlación de Pearson entre 0.96 y 0.98 para las ecuaciones ajustadas. Las membranas *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* presentaron el mismo comportamiento cinético, debido a un valor similar de *IEC*.

**Tabla 3.4.** Constantes de rapidez de reacción de membranas de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h*

Membrana	Capacidad de Intercambio Iónico, <i>IEC</i> , (mmol/g)	Constante de rapidez de reacción, $k \times 10^4$ , ( $h^{-1}$ )
<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i>	0.72	6.18
<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i>	0.68	6.55
<i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i>	0.62	4.29

A pesar de que la membrana de *PAAc-BDSA-190°C-4h* tuvo el menor desempeño reactivo en el proceso por lotes, debido a sus buenas propiedades de hinchamiento y coeficiente de

difusión valdría la pena examinar su desempeño en procesos simultáneos de separación-reacción en los que las propiedades de transferencia de masa son cruciales. Las constantes cinéticas y los coeficientes de difusión medidos en este trabajo se utilizarán para el modelado y simulación de un proceso de reactor de membranas de pervaporación (*PVCMR*) donde la reacción y separación serían simultáneos. Además, las propiedades de absorción que se midieron a través de  $Q$  y coeficientes de difusión, junto con la disponibilidad de sitios activos (*IEC*), proporcionan los fundamentos para la evaluación de la transferencia de masa interna y la capacidad reactiva de las membranas poliméricas hidrofílicas para aplicaciones potenciales en *PVCMR*.

## Conclusiones

En el presente estudio se obtuvo una serie de membranas catalíticamente activas a partir de polímeros hidrofílicos *PVA-88*, *PVA-99* y *PAAc*, los cuales fueron entrecruzados por tratamiento térmico usando *SSA* y *BDSA* como agentes de entrecruzamiento.

A través del análisis de *FTIR* se verificó que las membranas de *PVA* fueron entrecruzadas con *SSA* por una reacción de esterificación, mientras que las membranas de *PAAc* se entrecruzaron por formación de anhídridos entre las cadenas de *PAAc* y por una reacción de amidación de éste con el *BDSA*.

Al aumentar la cantidad de agente de entrecruzamiento, la temperatura o tiempo de reacción de entrecruzamiento al obtener las membranas hay un incremento en el *IEC* de las membranas y una disminución del grado de hinchamiento de las mismas en metanol, debido a que el entrecruzamiento de las cadenas de polímero aumenta. A mayor temperatura de formación en membranas de *PVA-SSA* hay mejoras en las propiedades de *IEC* e hinchamiento de las membranas.

De las membranas obtenidas las que presentaron el mejor equilibrio entre las propiedades de hinchamiento e *IEC* de cada sistema de estudio fueron: *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h*.

La membrana de *PAAc-BDSA-190°C-4h* presenta el grado de hinchamiento en aceite y metanol al menos dos veces mayor comparado con el hinchamiento de las membranas de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*. Los coeficientes de difusión efectivos para *PAAc-BDSA-190°C-4h* en metanol y una mezcla de metanol-glicerol también son cuatro a seis veces mayores a los encontrados en las membranas *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*. Además, *PAAc-BDSA-190°C-4h* muestra una menor pérdida de materia soluble (*SM*) en comparación con las membranas de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*, indicando que la reacción de entrecruzamiento se desarrolla con mayor efectividad. Sin embargo, el valor de *IEC* en la

membrana de *PAAc-BDSA-190°C-4h* es menor que el de las membranas *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*.

La reacción de transesterificación con aceite de soya y un exceso de metanol usando las membranas de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h* como catalizadores en un reactor por lotes sigue una cinética de pseudo-primer orden con respecto a los triglicéridos. La conversión a ésteres metílicos fue de 90, 92 y 73% para *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*, *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* y *PAAc-BDSA-190°C-4h* respectivamente. Las constantes de rapidez de los sistemas analizados fueron  $6.18 \times 10^{-4}$  usando *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*,  $6.55 \times 10^{-4}$  con *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* y  $4.29 \times 10^{-4}$  con *PAAc-BDSA-190°C-4h*. La rapidez de reacción aumenta a medida que aumenta el *IEC* de la membrana.

La menor conversión a biodiésel usando *PAAc-BDSA-190°C-4h* se atribuye a una *IEC* más bajo y a la presencia de grupos carboxílicos en la matriz polimérica que promueven la formación de enlaces de hidrógeno en la membrana disminuyendo la disponibilidad de sitios activos. Debido a su mayor capacidad de hinchamiento en metanol y aceite de soya se propone a la membrana catalítica de *PAAc-BDSA-190°C-4h* como candidata para llevar a cabo la reacción y separación simultánea para la producción de biodiésel a partir de materias primas de baja calidad, ya que tiene coeficientes de difusión mayores en metanol y glicerol.

## Recomendaciones

Con miras a mejorar el desempeño catalítico de la membrana de *PAAc-BDSA* habría que incrementar la cantidad de *BDSA* variando los mismos tiempos y temperaturas de entrecruzamiento ya utilizados. Esto con el objetivo de obtener una membrana con mejor *IEC* sin comprometer su integridad física al manipularla en las pruebas de hinchamiento e *IEC*.

También valdría la pena realizar pruebas catalíticas en un reactor por lotes usando *MP* con alto contenido de *FFA*, como los aceites quemados o aceites obtenidos de microalgas. Esto con miras, a conocer la eficiencia real de este tipo de membranas catalíticas cuando existe presencia de *FFA* y triglicéridos. Pues se espera que los tiempos de reacción se vean reducidos al ser la esterificación una reacción relativamente más rápida que la transesterificación.

Sería interesante también obtener las propiedades de transporte de las membranas catalíticas usando un *PVCMR*, alimentando individualmente reactivos y/o productos de la reacción de transesterificación o esterificación o una mezcla sintética de ellos. Para ello se recomendaría disminuir el espesor de la membrana para obtener altos flujos de separación. Usar un gas de arrastre ( $N_2$ ) en la parte inferior de la celda para que transporte por arrastre el metanol y glicerol que vaya permeando, cuantificando la concentración de éste por un método cromatográfico, con miras a que éste sea menos agresivo con la membrana y promueva de manera favorable el equilibrio de transporte de masa.

Como paso principal se deberá probar obtener biodiésel usando éstas membranas catalíticamente activas en un *PVCMR*. Pues como ha sido comentado, el uso de *PVCMR* reduce casi a la mitad los tiempos de reacción, trayendo mejoras en la conversión.

Como reto a futuro habrá de pensarse en elaborar una membrana compuesta donde se acomoden las características selectivas y catalíticas en dos capas distintas, pero en contacto físico una con la otra. La capa catalítica habrá de ser principalmente porosa, de forma que el área de contacto y los flujos a través de ella sean altos, de tal forma que el acceso a los sitios

activos sea más eficiente. Mientras que la capa selectiva deberá de ser una película delgada densa altamente hidrofílica para que promueva la separación solo de componentes polares. Todo esto con miras a lograr la optimización independientemente de las propiedades selectivas y catalíticas.

## Bibliografía

- [1] A. Talebian-Kiakalaieh, N.A.S. Amin, H. Mazaheri, A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Energy*. 104 (2013) 683–710. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>.
- [2] Y. Zhang, M.A. Dubé, D.D. McLean, M. Kates, Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 1–16. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3).
- [3] OECD/FAO, OECD-FAO Agricultural Outlook 2015-2025, OECD, Paris, 2016. doi:10.1787/agr\_outlook-2015-en.
- [4] M. Canakci, J. Van Gerpen, Biodiesel production via acid catalysis, *Am. Soc. Agric. Eng.* 42 (5) (1999) 1203–1210.
- [5] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 500–518. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.03.002.
- [6] K. Jacobson, R. Gopinath, L.C. Meher, A.K. Dalai, Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil, *Appl. Catal. B Environ.* 85 (2008) 86–91. doi:10.1016/j.apcatb.2008.07.005.
- [7] S.H. Shuit, Y.T. Ong, K.T. Lee, B. Subhash, S.H. Tan, Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review, *Biotechnol. Adv.* 30 (2012) 1364–1380. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.02.009>.
- [8] T.N. Shah, S.M.C. Ritchie, Esterification catalysis using functionalized membranes, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 12–20. doi:10.1016/j.apcata.2005.06.034.
- [9] E. El-Zanati, S.M.C. Ritchie, H. Abdallah, Development of integrated catalytic membrane-based unit for biofuel production, *Pertanika J. Sci. Technol.* 24 (2016) 89–99.

- [10] T.N. Shah, J.C. Goodwin, S.M.C. Ritchie, Development and characterization of a microfiltration membrane catalyst containing sulfonated polystyrene grafts, *J. Memb. Sci.* 251 (2005) 81–89. doi:10.1016/j.memsci.2004.10.037.
- [11] R. Hou, D. Zhang, X. Duan, X. Wang, S. Wang, Z. Sun, Fabrication of H3PW12O40/agarose membrane for catalytic production of biodiesel through esterification and transesterification, *R. Soc. Chem. Adv.* 6 (2016) 81794–81801. doi:10.1039/C6RA17118D.
- [12] W. Zhang, W. Qing, N. Chen, Z. Ren, J. Chen, W. Sun, Enhancement of esterification conversion using novel composite catalytically active pervaporation membranes, *J. Memb. Sci.* 451 (2014) 285–292. doi:10.1016/j.memsci.2013.10.001.
- [13] T.A. Peters, N.E. Benes, J.T. F. Keurentjes, Preparation of Amberlyst-coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 113–119. doi:10.1016/j.apcata.2006.10.006.
- [14] M.P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Coupling of reaction and separation at the microscopic level: Esterification processes in a H-ZSM-5 membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1557–1562. doi:10.1016/S0009-2509(02)00030-1.
- [15] L. Bagnell, K. Cavell, A.M. Hodges, A.W.H. Mau, A.J. Seen, The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux, *J. Memb. Sci.* 85 (1993) 291–299. doi:10.1016/0376-7388(93)85282-2.
- [16] Q.T. Nguyen, C.O. M'Bareck, M.O. David, M. Métayer, S. Alexandre, Ion-exchange membranes made of semi-interpenetrating polymer networks, used for pervaporation-assisted esterification and ion transport, *Mater. Res. Innov.* 7 (2003) 212–219. doi:10.1007/s10019-003-0253-3.
- [17] L. Guerreiro, J.E. Castanheiro, I.M. Fonseca, R.M. Martin-Aranda, A.M. Ramos, J. Vital, Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes, *Catal. Today.* 118 (2006) 166–171.



doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.12.012>.

- [18] I.F.J. Vankelecom, Polymeric membranes in catalytic reactors, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3779–3810. doi:10.1021/cr0103468.
- [19] Z. Corzo-González, M.I. Loria-Bastarrachea, E. Hernández-Nuñez, M. Aguilar-Vega, M.O. González-Díaz, Preparation and characterization of crosslinked PVA/PAMPS blends catalytic membranes for biodiesel production, *Polym. Bull.* (2016). doi:10.1007/s00289-016-1864-3.
- [20] L. Guerreiro, P.M. Pereira, I.M. Fonseca, R.M. Martin-Aranda, A.M. Ramos, J.M.L. Dias, R. Oliveira, J. Vital, PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis, *Catal. Today.* 156 (2010) 191–197. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.046.
- [21] R.Y.M. Huang, Y.F. Xu, Pervaporation separation of acetic acid-water mixtures using modified membranes. Part II. Gammaray-induced grafted polyacrylic acid (PAA)-nylon 6 membranes, *J. Memb. Sci.* 43 (1989) 143–148. doi:10.1016/S0376-7388(00)85093-0.
- [22] A. Demirbas, *Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines*, Springer-Verlag London Limited, London, 2008. doi:10.1007/978-1-84628-995-8.
- [23] X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, P.B. Hertz, Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresour. Technol.* 80 (2001) 53–62. doi:10.1016/S0960-8524(01)00051-7.
- [24] D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Appl. Energy.* 87 (2010) 1083–1095. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- [25] A.K. Singh, S.D. Fernando, Reaction kinetics of soybean oil transesterification using heterogeneous metal oxide catalysts, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 1716–1720. doi:10.1002/ceat.200700274.
- [26] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production : a comparison of

- different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.* 92 (2004) 297–305. doi:10.1016/j.biortech.2003.08.014.
- [27] M.K. Lam, K.T. Tan, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Malaysian palm oil: Surviving the food versus fuel dispute for a sustainable future, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 1456–1464. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2008.09.009.
- [28] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363. doi:10.1021/ie049157g.
- [29] U. Schuchardt, R. Sercheli, M.R. Vargas, Transesterification of vegetable oils : a review, *J. Braz. Chem. Soc.,* 9 (1998) 199–210. doi:10.1590/S0103-50531998000300002.
- [30] T. Pinnarat, P.E. Savage, Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6801–6808. doi:10.1021/ie800542k.
- [31] F. Omota, A.C. Dimian, A. Bliet, Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3159–3174. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00165-9.
- [32] J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu, Possible methods for biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11 (2007) 1300–1311. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006.
- [33] A.A. Kiss, A.C. Dimian, G. Rothenberg, Biodiesel production by integrated reactive-separation design, in: *17th Eur. Symp. Comput. Aided Process Eng.*, 2007: pp. 1–6.
- [34] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, 2004. doi:10.1002/0470020393.
- [35] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Technomic Publishing Company, United States of America, 1998.
- [36] P. Cao, M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, High-purity fatty acid methyl ester production

- from canola, soybean, palm, and yellow grease lipids by means of a membrane reactor, *Biomass and Bioenergy*. 32 (2008) 1028–1036. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.01.020>.
- [37] P. Cao, M. a. Dubé, A.Y. Tremblay, Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor, *Fuel*. 87 (2008) 825–833. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.048.
- [38] W. Shi, B. He, J. Li, Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 5389–5393. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.074>.
- [39] P. Shao, R.Y.M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, *J. Memb. Sci.* 287 (2007) 162–179. doi:10.1016/j.memsci.2006.10.043.
- [40] S. Molina-Martínez, Preparación de membranas porosas a partir de poliamidas aromáticas hidrofílicas. Estudios de aplicación en operaciones de ultrafiltración y pervaporación, Universidad Complutense de Madrid, 2013.
- [41] M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, J. Liu, Biodiesel production using a membrane reactor, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 639–647. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.019.
- [42] P. Cao, M.A. Dubé, A.Y. Tremblay, Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor, *Fuel*. 87 (2008) 825–833. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.048.
- [43] S. Baroutian, M.K. Aroua, A.A.A. Raman, N.M.N. Sulaiman, Methanol recovery during transesterification of palm oil in a TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane reactor: Experimental study and neural network modeling, *Sep. Purif. Technol.* 76 (2010) 58–63. doi:10.1016/j.seppur.2010.09.020.
- [44] M.G. Buonomenna, S.H. Choi, E. Drioli, Catalysis in polymeric membrane reactors: the membrane role, *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* 5 (2010) 26–34. doi:10.1002/apj.379.
- [45] F. Ataya, M.A. Dubé, M. Ternan, Single-phase and two-phase base-catalyzed transesterification of canola oil to fatty acid methyl esters at ambient conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5411–5417. doi:10.1021/ie060152o.
- [46] W. Shi, B. He, Y. Cao, J. Li, F. Yan, Z. Cui, Z. Zou, S. Guo, X. Qian, Continuous

- esterification to produce biodiesel by SPES/PES/NWF composite catalytic membrane in flow-through membrane reactor: Experimental and kinetic studies, *Bioresour. Technol.* 129 (2013) 100–107. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.039>.
- [47] W. Shi, J. Li, B. He, F. Yan, Z. Cui, K. Wu, L. Lin, X. Qian, Y. Cheng, Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide, *Bioresour. Technol.* 139 (2013) 316–322. doi:[10.1016/j.biortech.2013.04.040](http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.040).
- [48] D. Fritsch, G. Bengtson, Development of catalytically reactive porous membranes for the selective hydrogenation of sunflower oil, *Catal. Today.* 118 (2006) 121–127. doi:[10.1016/j.cattod.2006.01.039](http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.039).
- [49] C.S. Caetano, L. Guerreiro, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups, *Appl. Catal. A Gen.* 359 (2009) 41–46. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.028>.
- [50] J.-W. Rhim, H.B. Park, C.-S. Lee, J.-H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee, Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: Proton and methanol transport through membranes, *J. Memb. Sci.* 238 (2004) 143–151. doi:[10.1016/j.memsci.2004.03.030](http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2004.03.030).
- [51] A.L. Gupta, *Polymer Chemistry*, Pragati Prakashan, New Delhi, 2010.
- [52] G. Odian, *Principles of polymerization*, Fourth, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [53] H.-M. Guan, T.-S. Chung, Z. Huang, M.L. Chng, S. Kulprathipanja, Poly(vinyl alcohol) multilayer mixed matrix membranes for the dehydration of ethanol–water mixture, *J. Memb. Sci.* 268 (2006) 113–122. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.032>.
- [54] J.E. Castanheiro, A.M. Ramos, I.M. Fonseca, J. Vital, Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups, *Appl. Catal. A Gen.* 311 (2006) 17–23. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.039>.

- [55] B. Duncan, J. Urquhart, S. Roberts, Review of measurement and modelling of permeation and diffusion in polymers, (2005) 73. [http://resource.npl.co.uk/materials/polyproc/iag/october2005/depc\\_mpr\\_012.pdf](http://resource.npl.co.uk/materials/polyproc/iag/october2005/depc_mpr_012.pdf).
- [56] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Second, Oxford University Press, England, 1975.
- [57] D. Darnoko, M. Cheryan, Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 1263–1267.
- [58] P.C. Narváez, S.M. Rincón, F.J. Sánchez, Kinetics of palm oil methanolysis, *JAOCS*, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 84 (2007) 971–977. doi:10.1007/s11746-007-1120-y.
- [59] K. Suwannakarn, E. Lotero, K. Ngaosuwan, J.G. Goodwin, Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2810–2818. doi:10.1021/ie800889w.
- [60] S.J. Allen, L.S. Ott, HPLC method for rapidly following biodiesel fuel transesterification reaction progress using a core-shell column, *Anal. Bioanal. Chem.* 404 (2012) 267–272. doi:10.1007/s00216-012-6094-4.
- [61] D.F. Andrade, J.L. Mazzei, L.A. D'Avila, Separation of acylglycerols from biodiesel by high performance liquid chromatography and solid-phase extraction, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 452–466.
- [62] G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239–1241. doi:10.1007/BF02540998.
- [63] G. Knothe, Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 489–493. doi:10.1007/s11746-000-0078-5.
- [64] M.H.M. Killner, Y. Garro Linck, E. Danieli, J.J.R. Rohwedder, B. Blümich, Compact

- NMR spectroscopy for real-time monitoring of a biodiesel production, *Fuel*. 139 (2015) 240–247. doi:10.1016/j.fuel.2014.08.050.
- [65] M. Morgenstern, J. Cline, S. Meyer, S. Cataldo, Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H NMR), *Energy & Fuels*. 20 (2006) 1350–1353. doi:10.1021/ef0503764.
- [66] L.A. Anderson, A.K. Franz, Real-time monitoring of transesterification by 1H NMR spectroscopy: Catalyst comparison and improved calculation for biodiesel conversion, *Energy and Fuels*. 26 (2012) 6404–6410. doi:10.1021/ef301035s.
- [67] K. Miyatake, N. Asano, M. Watanabe, Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides containing 1, 5-Naphthylene moieties, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*. 41 (2003) 3901–3907.
- [68] D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee, Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 117–126. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.011.
- [69] C.-P. Liu, C.-A. Dai, C.-Y. Chao, S.-J. Chang, Novel proton exchange membrane based on crosslinked poly(vinyl alcohol) for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 249 (2014) 285–298. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.117.
- [70] R.P. Danner, Fluid Phase Equilibria Measuring and correlating diffusivity in polymer – solvent systems using free-volume theory, *Fluid Phase Equilib*. 362 (2014) 19–27. doi:10.1016/j.fluid.2013.08.013.
- [71] ASTM D 570-98, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics 1, 1998.
- [72] H. Zhang, J. Ding, Y. Qiu, Z. Zhao, Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane, *Bioresour. Technol*. 112 (2012) 28–33. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.104.
- [73] F. Karaosmanoğlu, K.B. Cığızoğlu, M. Tüter, S. Ertekin, F. Karaosmanoglu, K. Cigizoglu, M. Tuter, S. Ertekin, Investigation of the refining step of biodiesel

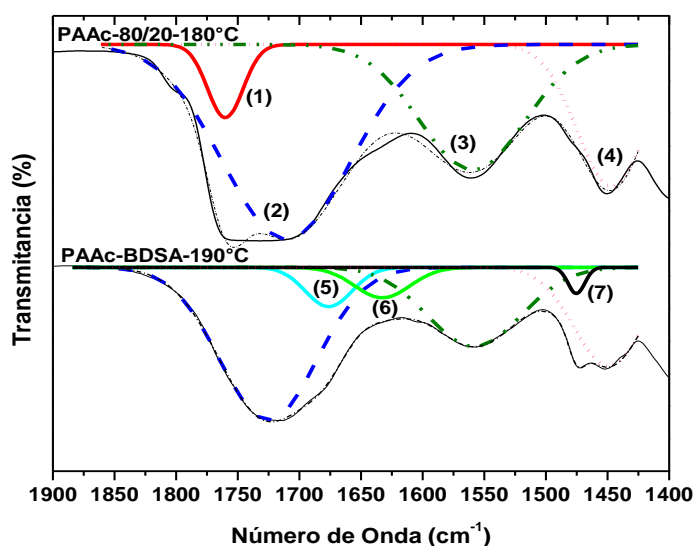
- production, *Energy & Fuels*. 10 (1996) 890–895. doi:10.1021/ef9502214.
- [74] H. Nouredini, D. Zhu, Kinetics of transesterification of soybean oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 1457–1463. doi:10.1007/s11746-997-0254-2.
- [75] B. Freedman, W.F. Kwolek, E.H. Pryde, Quantitation in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63 (1986) 1370–1375. doi:10.1007/BF02679605.
- [76] H.S. Mansur, C.M. Sadahira, A.N. Souza, A.A.P. Mansur, FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde, *Mater. Sci. Eng. C*. 28 (2008) 539–548. doi:10.1016/j.msec.2007.10.088.
- [77] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer Handbook, Fourth*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- [78] J. Tao, *Effects of molecular weight and solution concentration on electrospinning of PVA*, Worcester Polytechnic Institute, 2003.
- [79] SD106F/00/en/06.00, Relative dielectric constant  $\epsilon_r$  (dk value ) of liquids and solid materials, Deutschland, 2000.
- [80] S.I. Semenova, H. Ohya, K. Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review, *Desalination*. 1101 (1997) 251–286. doi:10.1016/S0011-9164(97)00103-3.
- [81] J. Rhim, C. Yeom, S. Kim, Modification of poly (vinyl alcohol ) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water – alcohol mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) 1717–1723. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980613)68:11<1717::AID-APP1>3.0.CO;2-M.
- [82] J.-W. Rhim, M.-Y. Sohn, H.-J. Joo, K.-H. Lee, Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. I. Characterization of the reaction between PVA and PAA, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993) 679–684. doi:10.1002/app.1993.070500413.

- [83] S. Dubinsky, G.S. Grader, G.E. Shter, M.S. Silverstein, Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 171–178. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.009.
- [84] J.H. Castorena-García, M. Rojas-López, R. Delgado-Macuil, R.R. Robles de la Torre, Análisis de pulpa y aceite de aguacate con espectroscopia infrarroja, *Concienc. Tecnológica.* (2011) 5–10.
- [85] P. Maneechakr, J. Samerjit, S. Uppakarnrod, S. Karnjanakom, Experimental design and kinetic study of ultrasonic assisted transesterification of waste cooking oil over sulfonated carbon catalyst derived from cyclodextrin, *J. Ind. Eng. Chem.* 32 (2015) 128–136. doi:10.1016/j.jiec.2015.08.008.



## Anexo A

La Figura A.1 muestra la deconvolución del espectro de *PAAc-80/20* en el intervalo de 1850-1400  $\text{cm}^{-1}$ . Se encontraron cuatro bandas a 1760, 1710, 1559 y 1446  $\text{cm}^{-1}$ , las dos primeras bandas corresponden al grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , la primera corresponde al grupo carbonilo del anhídrido que se formó por la reacción de dos ácidos carboxílicos en presencia de calor, indicando que los dos ácidos poliacrílicos se entrecruzaron entre sí, y la segunda banda corresponde al carbonilo proveniente del ácido carboxílico.



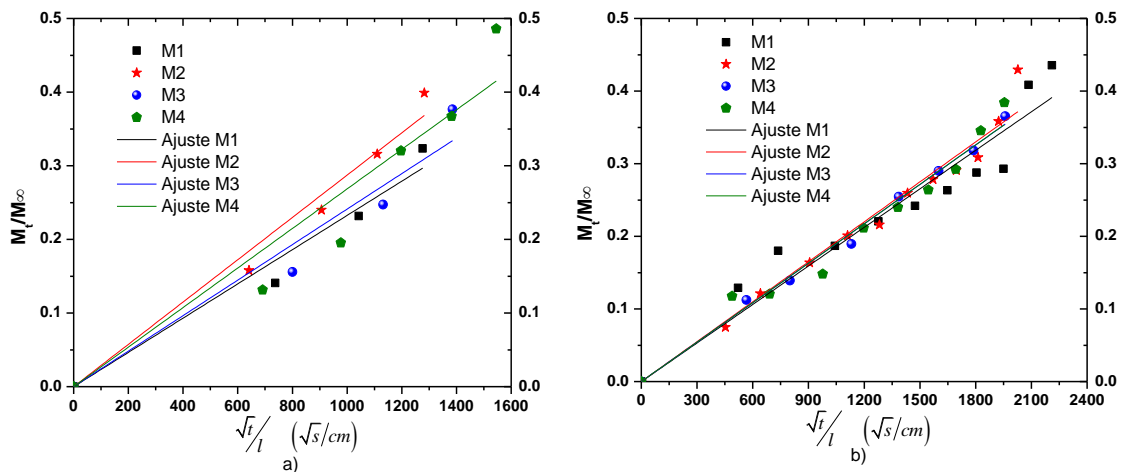
**Figura A.1.** a) Deconvolución del espectro de *PAAc-80/20-180°C* y *PAAc-BDSA-5%-190°C-4h* de las absorciones en un intervalo de 1850 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Los principales picos característicos se asignaron de la siguiente manera: (1) vibraciones  $\text{C}=\text{O}$  de los carbonilos de anhídridos (1760  $\text{cm}^{-1}$ ); (2)  $\text{C}=\text{O}$  (1710  $\text{cm}^{-1}$ ); (3)  $\text{N}-\text{H}$  (1569  $\text{cm}^{-1}$ ); (4) vibraciones de estiramiento  $\text{C}-\text{H}_2$ ; (5)  $\text{C}=\text{O}$  (1677  $\text{cm}^{-1}$ ); (6)  $\text{C}=\text{C}$  (1632  $\text{cm}^{-1}$ ) y (7)  $\text{C}=\text{C}$  (1478  $\text{cm}^{-1}$ )

Al realizar la deconvolución del espectro en el intervalo de 1850-1400  $\text{cm}^{-1}$  para el espectro de *PAAc-BDSA-5%-190°C-4h*, se encontraron dos nuevos picos a 1677 y 1478  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuyeron al grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) de la amida I [84] y al estiramiento simétrico del grupo  $\text{C}=\text{C}$  en el anillo aromático de *BDSA* respectivamente y estos picos no se encuentran en los espectros de *PAAc-80/20-180°C*. Las vibraciones de flexión  $\text{N}-\text{H}$  de la amida II se encontraron 1569  $\text{cm}^{-1}$  [84].

## Anexo B

### B.1 Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PVA-99-SSA-20%-100°C(60)

En la Figura B.1 se presenta los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol (relación molar 1:292) en una membrana de *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* con un *IEC* (0.72 mmol/g de membrana). En la Figura B.1b podemos ver que la rapidez de absorción es menor cuando hay presencia de glicerol, sin embargo, la absorción sigue siendo dominada por la absorción de metanol debido al exceso de éste. Los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error estándar de estimación de las líneas de ajuste, las pendientes y el espesor de cada muestra de membrana, así como el valor promedio de estas, se presentan en la Tabla B.1.



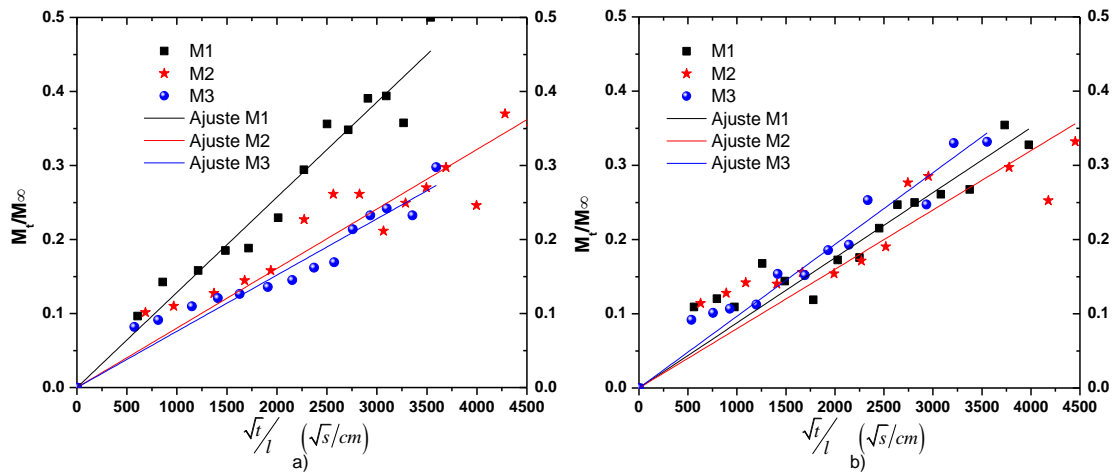
**Figura B.1.** Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta  $M_t / M_\infty \leq 0.5$  para la membrana *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*

**Tabla B.1.** Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol en la membrana *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*

<i>PVA-99-SSA-20%-100°C(60)</i>					
<b>Metanol</b>					
	<b>M1</b>	<b>M1</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>Promedio</b>
<b><math>R^2</math></b>	0.9868	0.9925	0.9775	0.9717	
<b>Error estándar</b>	1.34E-05	1.12E-05	1.82E-05	1.87E-05	1.54E-05
<b>Pendiente</b>	2.33E-04	2.87E-04	2.41E-04	2.69E-04	2.57E-04
<b>Espesor l</b>	0.011	0.012	0.010	0.011	0.011
<b>Metanol-Glicerol</b>					
	<b>M1</b>	<b>M1</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>Promedio</b>
<b><math>R^2</math></b>	0.9828	0.9931	0.9987	0.9934	
<b>Error estándar</b>	7.04E-06	4.42E-06	2.35E-06	4.68E-06	4.62E-06
<b>Pendiente</b>	1.77E-04	1.83E-04	1.81E-04	1.81E-04	1.81E-04
<b>Espesor l</b>	0.011	0.012	0.010	0.011	0.011

## **B.2 Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PVA-88-SSA-20%-100°C(60)**

En la Figura B.2 se presentan los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol (relación molar 1:292) en una membrana de *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)* con un *IEC* (0.68 mmol/g de membrana). La rapidez de absorción en esta membrana es más lenta que en *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)*, estos resultados se atribuyen a la mayor cantidad de grupos *-OH* presentes en *PVA-99-SSA-20%-100°C(60)* que son los que promueven la difusión a través de la membrana por formación de puentes de hidrogeno con el metanol y glicerol. Aquí también se observa que la presencia del glicerol disminuye la rapidez de absorción en esta membrana (Figura B.1b). En la Tabla B.2 se muestra los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error estándar de estimación de las líneas de ajuste, las pendientes y el espesor de cada muestra de membrana, así como el valor promedio de estas.



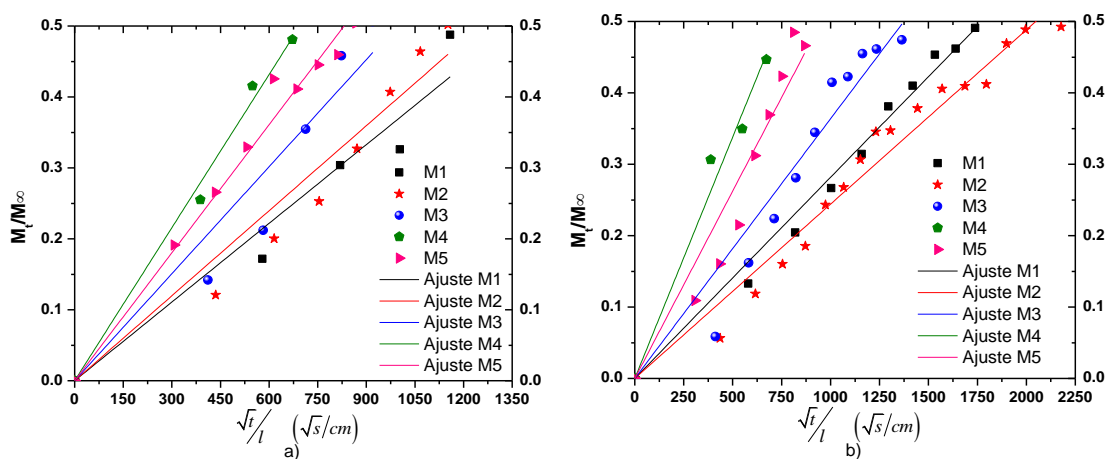
**Figura B.2.** Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta  $M_t / M_\infty \leq 0.5$  para la membrana *PVA-88-SSA-20%-100°C(60)*

**Tabla B.2.** Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol en la membrana *PVA-88-SSA-20%-100°C(60°C)*

<i>PVA-88-SSA-20%-100°C(60)</i>				
Metanol				
	M1	M2	M3	Promedio
$R^2$	0.9903	0.9780	0.9865	
Error estándar	3.39E-06	3.02E-06	2.30E-06	2.90E-06
Pendiente	1.29E-04	8.04E-05	7.60E-05	9.50E-05
Espesor l	0.014	0.012	0.014	0.014
Metanol-Glicerol				
	M1	M2	M3	Promedio
$R^2$	0.9783	0.9561	0.9875	
Error estándar	3.17E-06	4.42E-06	2.91E-06	3.50E-06
Pendiente	8.77E-05	8.00E-05	9.67E-05	8.81E-05
Espesor l	0.014	0.012	0.014	0.014

### B.3 Absorción de metanol y metanol-glicerol en membranas de PAAc-BDSA-190°C-4h

En la Figura B.3 se presenta los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol (relación molar 1:292) en una membrana de PAAc-BDSA-190°C-4h con un IEC (0.61 mmol/g de membrana). En este caso, vemos que la rapidez de absorción es mayor en comparación con las membranas de PVA-SSA-20%-100°C(60) y eso es debido a la mayor hidrofiliicidad de la matriz polimérica que la hace más afín al metanol y glicerol promoviendo así su transferencia a través de la membrana. También, en este caso la rapidez de absorción es afectada por la presencia de glicerol (Figura B.3b). Los valores del coeficiente de correlación ( $R^2$ ), el error estándar de estimación de las líneas de ajuste, las pendientes y el espesor de cada muestra de membrana, así como el valor promedio de estas, se presentan en la Tabla B.3.



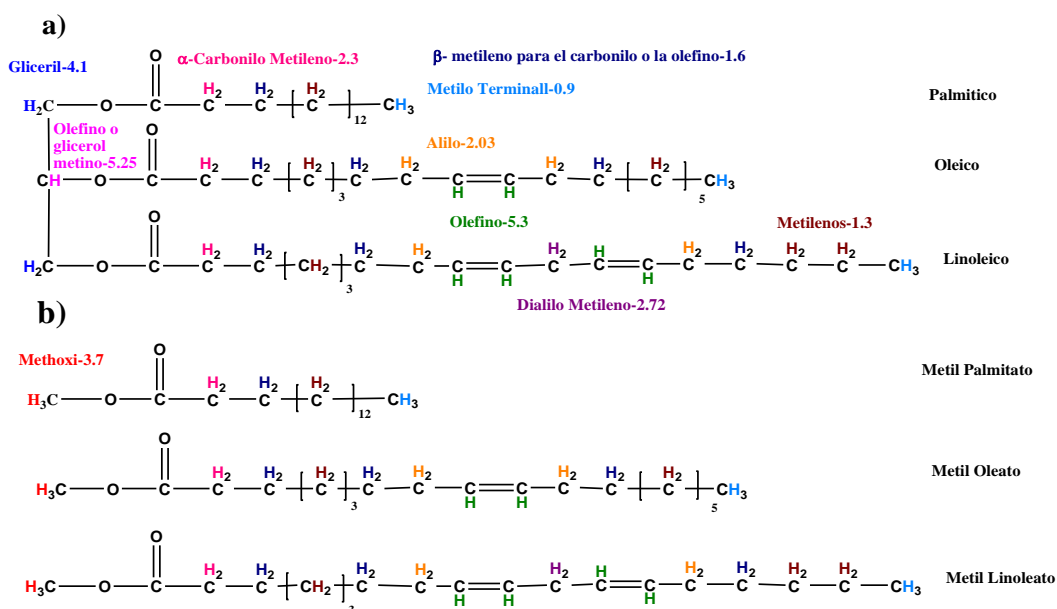
**Figura B.3.** Datos experimentales de absorción (símbolos) en a) metanol y b) metanol-glicerol y el ajuste lineal de los mismos (línea continua) hasta  $M_t / M_\infty \leq 0.5$  para la membrana PAAc-BDSA-190°C-4h

**Tabla B.3.** Valores de las pendientes y valores estadísticos del ajuste de los datos de absorción de metanol y metanol-glicerol en la membrana *PAAc-BDSA-190°C-4h*

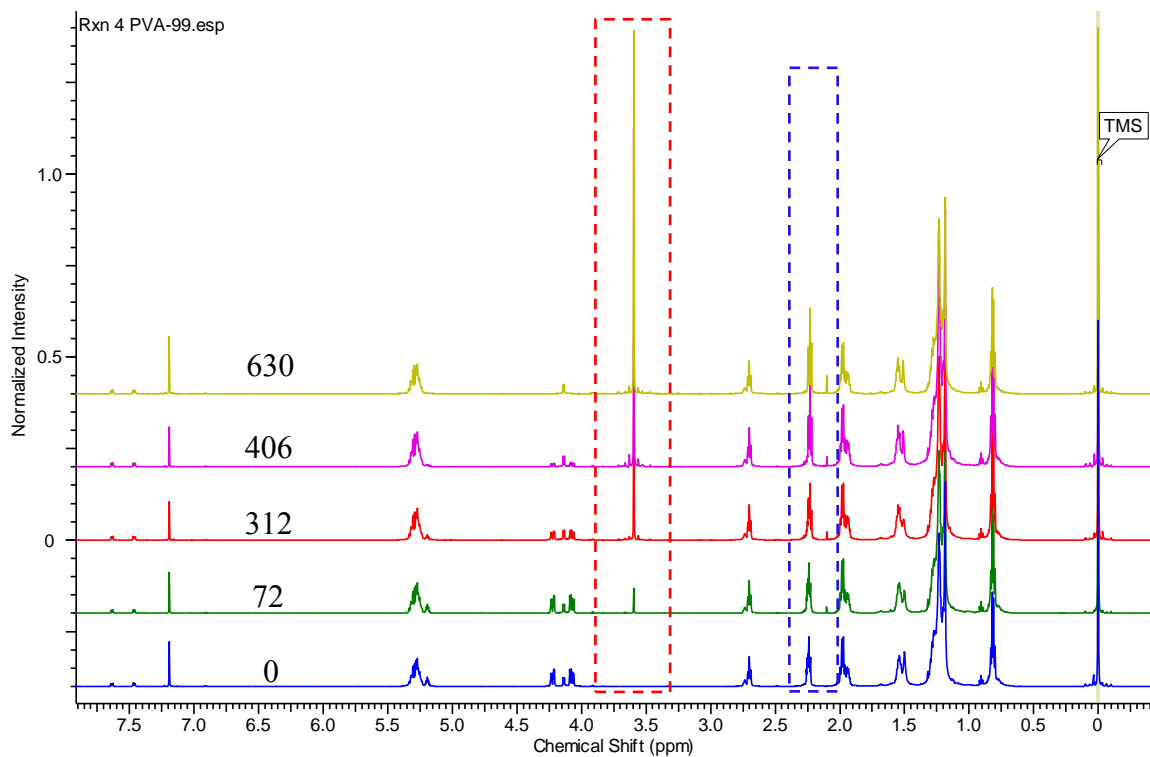
<i>PAAc-BDSA-190°C-4h</i>						
<b>Metanol</b>						
	<b>M1</b>	<b>M1</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>Promedio</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9803	0.9850	0.9733	0.9971	0.9959	
<b>Error Estándar</b>	2.34E-05	1.74E-05	3.39E-05	1.93E-05	1.29E-05	2.14E-05
<b>Pendiente</b>	3.70E-04	3.99E-04	5.03E-04	7.19E-04	6.01E-04	5.19E-04
<b>Espesor l</b>	0.009	0.013	0.013	0.014	0.018	0.013
<b>Metanol-Glicerol</b>						
	<b>M1</b>	<b>M1</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	<b>M5</b>	<b>Promedio</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	0.9974	0.9934	0.9852	0.9921	9.81E-01	
<b>Error Estándar</b>	4.57E-06	4.83E-06	1.34E-05	3.02E-05	2.42E-05	1.54E-05
<b>Pendiente</b>	2.82E-04	2.44E-04	3.64E-04	6.76E-04	5.25E-04	4.18E-04
<b>Espesor l</b>	0.009	0.013	0.013	0.014	0.018	0.013

## Anexo C

La asignación relevante de los desplazamientos químicos de protones para triglicéridos y ésteres metílicos se resume en la Figura C.1. En las Figuras C.2, C.3 y C.4 se muestran ejemplos de los espectros  $^1\text{H-RMN}$  de muestras obtenidas de la reacción de transesterificación usando PVA-99-SSA-100°C-(60), PVA-88-SSA-100°C-(60) y PAAc-BDSA-190°C-4h respectivamente. En cada Figura el primer espectro corresponde al aceite de soya puro y la numeración sobre cada espectro corresponde al número de horas que llevaba la reacción usando cada tipo de membrana como catalizador. En todos los casos las señales de los espectros a 3.7 (grupo metoxi) y de 4.7-4 ppm (gliceril metileno) fueron creciendo en la primera y decreciendo en la segunda conforme avanzaba la reacción de transesterificación, indicando que se iban formando ésteres metílicos y consumiendo triglicéridos. Las señales de los espectros usadas en la integración para conocer la conversión están encerradas en los recuadros, la primera de 2.3 ppm corresponde a la señal de grupo  $\alpha$ - carbonilo metileno (triplete), presente en todas las moléculas tanto ésteres metílicos como triglicéridos. La otra señal usada fue a 3.7 ppm correspondiente al grupo metoxi de los ésteres formados.

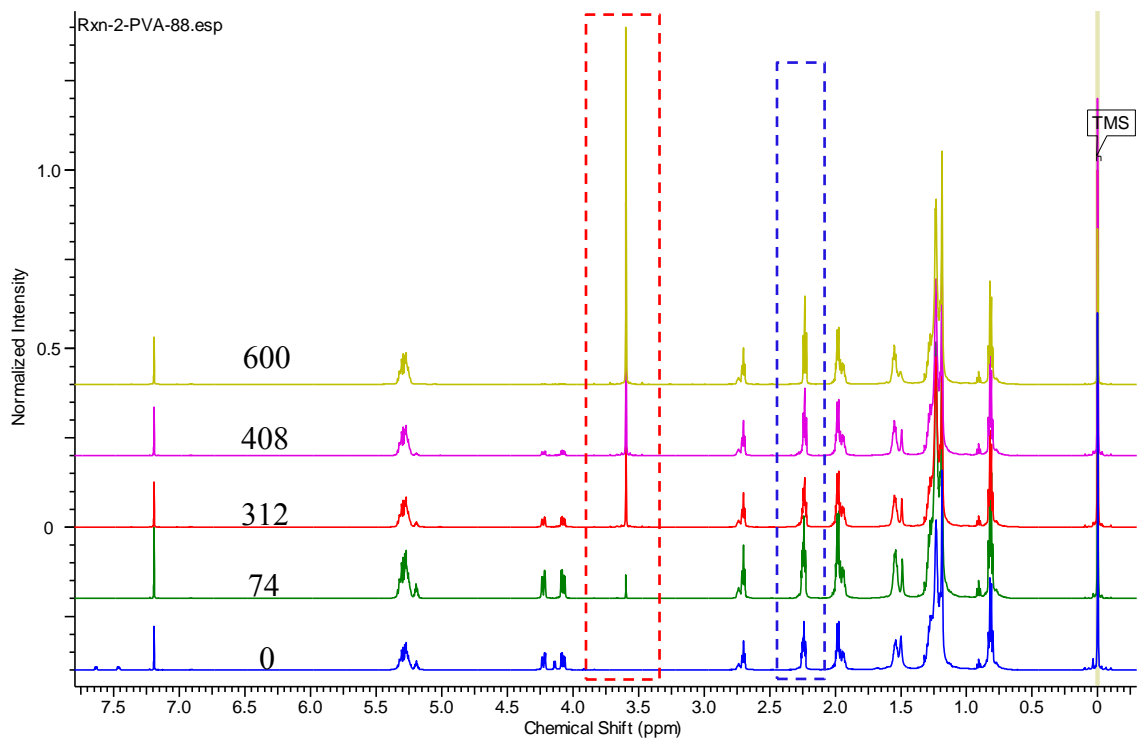


**Figura C.1.** a) Estructura de triglicéridos y b) los respectivos ésteres metílicos con sus desplazamientos químicos

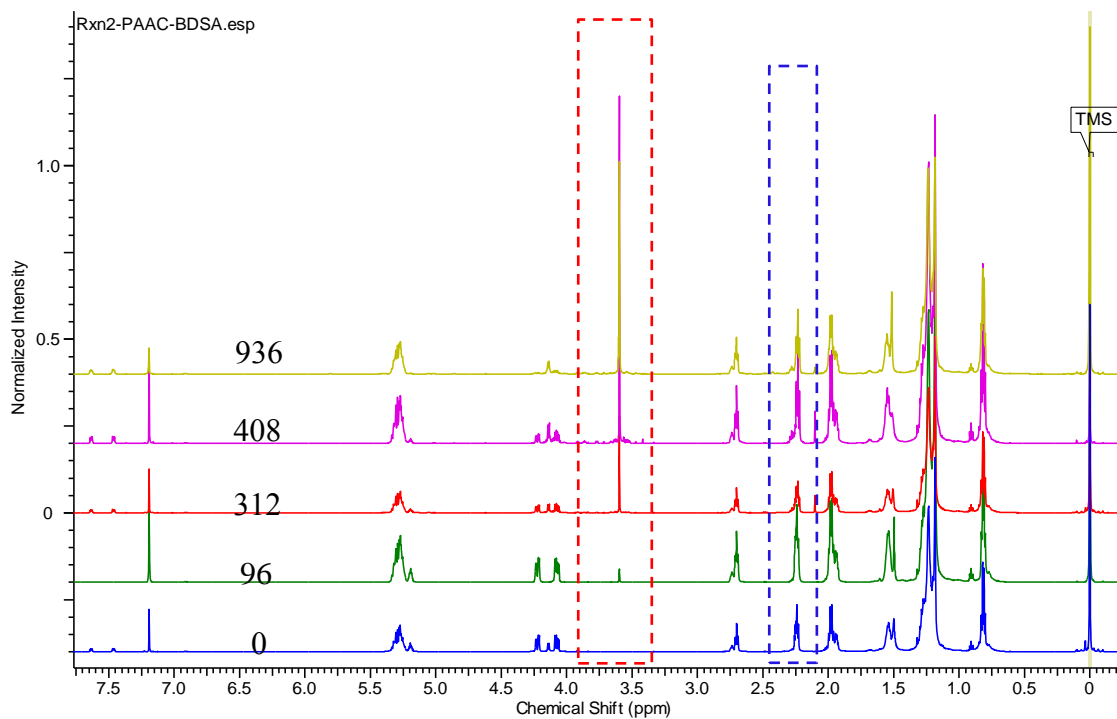


**Figura C.2.** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PVA-99-SSA-100°C(60) como catalizador.





**Figura C.3.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PVA-88-SSA-100°C(60) como catalizador.



**Figura C.4.** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de la reacción de transesterificación a diferentes horas de reacción de transesterificación usando PAAC-BDSA-190°C-4h como catalizador.