



Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Veracruz

**PURIFICACIÓN DE BIODIÉSEL OBTENIDO A PARTIR DE GRASAS Y  
ACEITES RESIDUALES EMPLEANDO TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS**

TESIS

Para obtener el grado de:

M.C. en Ingeniería Bioquímica

Presenta:

I.B.Q. Alma Rosa Gamboa Alcántara.

Asesores:

Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez

Dr. Gerardo Valerio Alfaro

H. Veracruz Ver.

Diciembre 2018

## RESUMEN

Gamboa Alcántara, Alma Rosa. Maestría en Ciencias en Ingeniería bioquímica. Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos. Instituto Tecnológico de Veracruz. Diciembre 2018. “Purificación de biodiésel obtenido a partir de grasas y aceites residuales empleando tecnología de membranas”. Asesores: Dra. Beatriz Torrestiana Sánchez, Dr. Gerardo Valerio Alfaro.

El biodiésel se considera una alternativa como fuente de energía renovable, sustentable y que contribuye a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. La materia prima utilizada para la producción de biodiésel afecta al costo final del producto en un 75%, por lo que deben usarse materias primas de bajo costo (aceites y grasas residuales). La pureza del biodiésel se mide en base al porcentaje de glicerol retenido, por ser el contaminante de mayor proporción. La purificación del biodiésel se realiza convencionalmente por medio de una serie de procesos secuenciales; que pueden reducirse de forma drástica usando tecnologías de membranas.

El objetivo de este fue evaluar la eficiencia de purificación del biodiésel obtenido por catálisis alcalina homogénea a partir de grasas y aceites residuales utilizando membranas de micro/ultrafiltración. El biodiésel fue obtenido por catálisis homogénea alcalina (KOH), a partir de una mezcla elaborada de aceites residuales de palma, de antojitos y grasa de cerdo. Estas materias primas fueron caracterizadas previamente de acuerdo a estándares establecidos por la Norma Europea y Americana (EN 14214 - ASTM). Se determinó el porcentaje de glicerol presente en BD crudo y purificado mediante el método volumétrico AOCS por análisis de glicerol libre en aceites y grasas (CA 14-56) y el contenido de esteres metílicos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se evaluó el desempeño de membranas poliméricas de Nylon (0.2 $\mu$ m), Fluoruro de polivinilideno, PVDF (0.2 y 0.1 $\mu$ m), celulosa regenerada, CR (0.05 $\mu$ m); polietersulfona, PES (10, 30 y 100), y membranas cerámicas de alúmina de óxido de titanio (0.2 $\mu$ m, 50 y 10 kDa). Además se evaluó el efecto del pH en un rango de 3-10.8. Los cambios de pH se hicieron agregando agua acidificada al biodiésel crudo antes de la purificación. En membranas cerámicas se empleó el

método de incrementos de presión transmembrana ( $\Delta P_{TM}$ ) para determinar el flux crítico y establecer condiciones hidrodinámicas de operación que permitieron mantener un flux sostenible. El biodiésel purificado se caracterizó en base a las Normas establecidas. Los resultados con la membrana PVDF de  $0.1\mu\text{m}$  a valores de pH 5 y 3 indicaron una reducción del tamaño de micela en el biodiésel crudo y una mayor retención de glicerol, lo cual afectó el desempeño de la membrana. Sin embargo, los valores de flux obtenidos con esta membrana fueron mayores a los reportados en la literatura. Las membranas cerámicas tuvieron mejor desempeño a valores de pH alcalino, cuando el potencial zeta ( $\zeta$ ) de la solución estaba cargado de forma contraria a la membrana

La retención de glicerol más importante se obtuvo con la membrana de ultrafiltración (10 kDa), el biodiésel purificado a partir de esta membrana cumplió con la Norma.

## ABSTRACT

Biodiesel is considered an alternative as a source of renewable, sustainable energy that contributes to the reduction of greenhouse gas emissions. The raw material used for the production of biodiesel affects the final cost of the product by 75%, which is why low-cost raw materials (oils and residual fats) must be used. The purity of the biodiesel is measured based on the percentage of glycerol retained, since it is the most important pollutant. The purification of biodiesel is conventionally carried out by a series of sequential processes; which can be drastically reduced using membrane technologies.

The objective of this work was to evaluate the efficiency of the purification of biodiesel obtained by homogeneous alkaline catalysis from residual fats and oils using micro / ultrafiltration membranes. Biodiesel was obtained by homogeneous alkaline catalysis (KOH), from an elaborated mixture of palm residual oils, snacks and pork fat.

These raw materials were previously characterized according to the standards established by the European and American regulations (EN 14214 - ASTM). The percentage of glycerol present in crude BD and purified by the AOCS volumetric method was determined by analysis of free glycerol in oils and fats (CA 14-56) and the content of methyl esters by gas chromatography coupled to mass spectrometry. The performance of nylon polymer membranes (0.2  $\mu\text{m}$ ), polydivinyl fluoride, PVDF (0.2 and 0.1  $\mu\text{m}$ ), regenerated cellulose, CR (0.05  $\mu\text{m}$ ); Polyethersulfone, PES (10, 30 and 100), and titanium oxide alumina ceramic membranes (0.2 $\mu\text{m}$ , 50 and 10kDa). Additionally the effect of pH was evaluated in a range of 3-10.8. The pH changes were made by adding acidified water to the crude biodiesel before purification. In the ceramic membranes, the transmembrane pressure increase method ( $\Delta\text{PTM}$ ) was used to determine the critical flow and establish hydrodynamic operating conditions that allowed maintaining a sustainable flow. The purified biodiesel was characterized based on the established norms. The results with the PVDF membrane of 0.1  $\mu\text{m}$  at pH values 5 and 3 indicated a reduction in the size of the micelles in the crude biodiesel and a higher retention of glycerol, which affected the performance of the membrane. However, the flow values obtained with this membrane were higher than those reported in the literature.

The ceramic membranes had a better performance at alkaline pH values, when the zeta potential of the solution was charged against the membrane. The most important retention of glycerol was obtained with the ultrafiltration membrane (10 kDa), the biodiesel purified from this membrane complied with the regulations.

No Copiar

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	ii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xiii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	3
2.1 Combustibles alternativos .....	3
2.2 Biodiésel (BD) .....	3
2.3 Métodos de obtención de Biodiésel .....	4
2.3.1 Reacción de transesterificación.....	4
2.3.2 Tipos de catálisis.....	5
2.4 Materias primas utilizadas para la elaboración de biodiésel .....	6
2.4.1 Biodiésel a partir de grasas y aceites residuales .....	7
2.5 Purificación de biodiésel.....	8
2.6 Norma internacional para el uso de biodiésel .....	9
2.7 Tecnología de membranas en la purificación de biodiésel .....	10
2.7.1 Purificación de biodiésel por microfiltración.....	11
2.7.2 Purificación de biodiésel por ultrafiltración.....	13
2.8 Flux crítico.....	16
2.8.1 Métodos para la determinación del flux crítico.....	17
<b>3. SÍNTESIS DE ANTECEDENTES</b> .....	20
<b>3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	21
<b>4. HIPÓTESIS</b> .....	22
<b>5. OBJETIVOS</b> .....	22
6.1 Objetivo general.....	22
6.2 Objetivos específicos .....	22
<b>6. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	23
7.1 Obtención de biodiésel crudo a partir de grasas residuales .....	24
7.1.1 Caracterización de aceites .....	24
7.1.2 Producción de biodiesel mediante catálisis homogénea alcalina.....	28
7.1.3 Caracterización de biodiésel crudo.....	30
7.2 Purificación de biodiésel crudo por micro y ultrafiltración .....	34

7.2.1 Determinación de flux crítico .....	37
7.2.2 Desempeño de la filtración .....	38
7.2.3 Protocolo de lavado .....	40
7.3 Caracterización de biodiésel purificado .....	40
<b>8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>41</b>
8.1 Recolección de grasas y aceites residuales .....	41
8.1.1 Caracterización de grasa y aceites residuales .....	41
8.1.1.1 Perfil de ácidos grasos libres de la grasa y aceites residuales.....	45
8.1.2 Obtención de biodiésel mediante catálisis homogénea alcalina .....	48
8.1.3 Caracterización de biodiésel crudo.....	49
8.2 Purificación de biodiésel crudo por micro y ultrafiltración .....	54
8.2.1 Efecto de la concentración de agua añadida y pH en el tamaño de micelas de glicerol .....	55
8.2.2 Purificación de biodiésel empleando membranas poliméricas.....	59
8.2.3 Purificación en módulo de flujo pistón con membrana polimérica de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ . 62	
8.2.3.1 Efecto de la adición de agua acidificada en el flux de permeado y retención de glicerol en la membrana polimérica de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ .....	63
8.2.3.2 ..... Estudio del desempeño de la membrana de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ en el módulo de flujo pistón a diferentes condiciones de agua acidificada.....	65
8.2.4 Filtración tangencial con membrana cerámica 0.2 $\mu\text{m}$ .....	69
8.2.4.1 Filtración tangencial con membrana cerámica 50 kDa .....	74
8.2.4.2 Filtración tangencial con membrana cerámica 10 kDa .....	75
8.3 Caracterización de biodiésel purificado por tecnología de membranas .....	81
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>86</b>
<b>10. REFERENCIAS .....</b>	<b>87</b>

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Combustibles y energías alternas .....	3
TABLA 2. Tipos de catálisis empleadas en la producción de biodiésel.....	5
TABLA 3. Materia prima para producción de biodiésel .....	6
TABLA 4. Norma EN 14214 .....	10
TABLA 5. Ventajas de la tecnología de membranas. ....	11
TABLA 6. Catálisis homogénea alcalina.....	28
TABLA 7. Variables de estudio en la purificación de biodiésel.....	36
TABLA 8. Protocolo de lavado para las membranas utilizadas.....	40
TABLA 9. Materias primas recolectadas en el estado de Veracruz y MGAR elaboradas. .....	41
TABLA 10. Caracterización de materias primas empleadas en la producción de BD. .....	43
TABLA 11. Perfil de ácidos grasos de grasa de cerdo.....	46
TABLA 12. Perfil de ácidos grasos de aceite antojitos + comida rápida.....	47
TABLA 13. Perfil de ácidos aceite de aceite de palma.....	48
TABLA 14. Perfil de ácidos grasos-esteres metílicos de biodiésel de MGAR.....	50
TABLA 15. Caracterización de Biodiésel crudo.....	53
TABLA 16. Efecto del porcentaje de agua añadida sobre el tamaño de micela (D90) y el pH del biodiésel crudo.....	55
TABLA 17. Efecto del pH manteniendo el agua acidificada añadida a dos porcentajes (10 y 15 %), sobre el tamaño de micela (D90) en biodiésel crudo.....	56
TABLA 18. Efecto del pH variando la concentración de agua acidificada sobre el tamaño de micela (D90). ....	58
TABLA 19. Flux de permeado en membranas poliméricas de microfiltración $D_p=0.2 \mu\text{m}$ de diferente material y relación de resistencias de las membranas antes ( $R_{m_o}$ ) y después ( $R_{m_L}$ ) de la purificación de biodiésel crudo (pH=10.8). ....	60

TABLA 20. Flux de permeado en membranas poliméricas de ultrafiltración de diferente material y tamaño de poro, resistencias de las membranas después de la purificación de biodiésel crudo (pH=10.8).....	62
TABLA 21. Tamaño de micela, flux, retención de glicerol y recuperación de la membrana PVDF de 0.1 $\mu\text{m}$ , adicionando de 5% de agua acidificada (pH 7) y sin acidificar (pH 10.8). .....	64
TABLA 22. Variables de estudio en membrana polimérica PVDF de 0.1 $\mu\text{m}$ y tamaño de micela a cada condición.....	66
TABLA 23. Efecto de diferentes condiciones de pH sobre el flux de permeado, retención de glicerol y resistencias de membranas poliméricas después de las pruebas de purificación. ....	67
TABLA 24. Variables de estudio en membrana cerámica de 0.2 $\mu\text{m}$ , tamaño de micela y potencial zeta a cada condición. ....	71
TABLA 25. Efecto de diferentes condiciones de pH sobre el flux de permeado, retención de glicerol y resistencias de membrana cerámica 0.2 $\mu\text{m}$ después de las pruebas de purificación.....	73
TABLA 26. Efecto de biodiésel crudo sobre el flux de permeado y resistencia de membrana cerámica 50 kDa después de la prueba de purificación. ....	75
TABLA 27. Variables de estudio en membrana cerámica de 10 kDa, tamaño de micela y potencial $\zeta$ a cada condición.....	77
TABLA 28. Efecto de biodiésel crudo sobre el flux de permeado y resistencia de membrana cerámica 10 kDa después de la prueba de purificación. ....	79
TABLA 29. Resultados obtenidos de contenido de esteres y porcentaje de glicerol libre, a partir de las condiciones exitosas utilizadas en pruebas de purificación de biodiésel por membranas poliméricas y cerámicas. ....	82
TABLA 30. Caracterización de biodiésel purificado en membrana cerámica de 10 kDa a pH 10.8 en comparación a biodiésel crudo y estándares de la Norma.....	83

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.....	4
FIGURA 2. Método de purificación convencional de biodiésel.....	9
FIGURA 3. Purificación de biodiesel con tecnología de membranas.....	10
FIGURA 4. Diferentes métodos empleados para la determinación de flux.....	17
FIGURA 5. Estrategia experimental para la purificación de biodiésel empleando tecnología de membranas.....	23
FIGURA 6. Aceites y grasas residuales recolectadas.....	24
FIGURA 7. Determinación de índice de acidez por el método de titulación.....	26
FIGURA 8. Cromatógrafo de gases Clarus SQ 8S GC acoplado a espectrómetro de masas.....	28
FIGURA 9. Montaje para llevar acabo la reacción de transesterificación alcalina.....	29
FIGURA 10. Separación de fases éster-glicerol en balón de decantación.....	30
FIGURA 11. Módulo de filtración en flujo pistón.....	34
FIGURA 12. Sistema de filtración tangencial escala laboratorio.....	35
FIGURA 13. Equipo de filtración tangencial.....	36
FIGURA 14. Determinación de flux sostenible.....	37
FIGURA 15. Separación de las fases éster-glicerol obtenidas de la transesterificación de la mezcla de grasas y aceites residuales (MGAR 4).....	49
FIGURA 16. Distribución del tamaño de micela a diferentes porcentajes de adición de agua destilada, con respecto al BD crudo.....	56
FIGURA 17. Distribución de tamaño de micela mateniendo dos porcentajes de agua añadida, variando solo el pH, con respecto a BD crudo.....	57
FIGURA 18. Distribución de tamaño de micela al cambiar la concentración y pH añadido a la mezcla, con respecto a BD crudo.....	58
FIGURA 19. Desempeño de membranas poliméricas de microfiltración durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ , $\zeta=-0.340$ ) y tamaño de micela, $D_{90}= 5480$ nm.....	60
FIGURA 20. Desempeño de membranas planas de ultrafiltración durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ , $\zeta=-0.340$ ) y tamaño de micela, $D_{90}= 5480$ nm.....	61

FIGURA 21. Estabilidad de la membrana de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ con BD crudo y tamaño de micela a esta condición y tamaño de micela, $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ .....	63
FIGURA 22. Distribución de tamaño de micela en biodiésel al añadir 5% de agua pura, 5% con agua acidificada y sin adición de agua.....	65
FIGURA 23. Desempeño de membranas poliméricas de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ durante la purificación de biodiésel a diferentes concentraciones de agua acidificada y el tamaño de micela a las diferentes condiciones.....	66
FIGURA 24. Biodiésel purificado por membranas poliméricas de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ , a diferentes condiciones de pH. ....	68
FIGURA 25. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana cerámica de 0.2 $\mu\text{m}$ durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ) y tamaño de micela, $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ . ....	69
FIGURA 26. Concentración en flux sostenible en membrana cerámica tubular de 0.22 $\mu\text{m}$ durante la purificación de biodiésel crudo .....	70
FIGURA 27. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana cerámica de 0.2 $\mu\text{m}$ para la mezcla de reacción a $\text{pH} 5$ (6.5% $\text{H}_2\text{Oac}$ ) y tamaño de micela, $D_{90}= 1340 \text{ nm}$ . ....	72
FIGURA 28. Concentración en flux sostenible en membrana cerámica tubular de 0.22 $\mu\text{m}$ durante la purificación de biodiésel a $\text{pH} 5$ (6.5% $\text{H}_2\text{Oac}$ ) en comparación con BD crudo .....	72
FIGURA 29. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de una membrana cerámica de 50 kDa durante la filtración de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ), tamaño de micela, $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ . ....	74
FIGURA 30. Concentración en flux sostenible de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ) en membrana cerámica de 50 kDa .....	75
FIGURA 31. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de una membrana cerámica de 10 kDa durante la filtración de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ), tamaño de micela, $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ . ....	76
FIGURA 32. Concentración en flux sostenible de la membrana cerámica de 10 kDa durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ). ....	77

FIGURA 33. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana de 10 kDa durante la filtración de BD con 10% agua (pH=10), tamaño de micela, D90= 848 nm. ....	78
FIGURA 34. Estabilidad de flux con la membrana cerámica de 10 kDa con 10% de agua (pH=10). ....	79
FIGURA 35. Purificación de biodiésel por membranas cerámicas de distintos tamaños de poro a diferentes condiciones.....	80

No Copiar

## NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
$\mu\text{m}$	Micrómetros	
L	litros	
kDa	Kilodaltans	
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
T	Tiempo	min, h
PTM	Presión transmembrana	bar
J	Flux	$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$
$R_{\text{glicerol}}$	Retención de glicerol	%
EO	Estabilidad oxidativa	H
IA	Índice de acidez	$\text{mg KOH}/\text{g}$
AGL	Ácidos grasos libre	%
M	Masa	G
D	Diámetro	mm
d.i	Diámetro interno	mm
P	Densidad	$\text{g}/\text{cm}^3$
$\mu$	Viscosidad	$\text{mm}^2/\text{s}$
HP	Potencia	HP
$V_x$	Velocidad media	m/s
A	Área	%
TR	Tiempo de retención	min
D90	Tamaño de micela	Nm
$R_m$	Resistencia de la membrana	$\text{m}^{-1}$
$\zeta$	Potencial zeta	mV

## 1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda de alternativas para disminuir el consumo de combustibles fósiles ha ocasionado un gran interés. El biodiésel es una opción viable como una fuente de energía renovable por su capacidad de biodegradación y por tener un bajo nivel en emisiones de contaminantes (Ardi *et al.*, 2015). El biodiésel es definido como "ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales". Al igual que el petrodiesel puede usarse en motores de diésel sin tener que modificarlos (Atadashi *et al.*, 2012b). Las principales desventajas del uso del biodiésel son el alto costo de la materia prima y la necesidad de purificar el producto. El primer inconveniente podría ser superado empleando una materia prima barata, como los aceites de cocina usados (Berrios *et al.*, 2011).

La transesterificación es la forma más común en que se produce el biodiésel, donde un triacilglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un catalizador; el alcohol que normalmente se utiliza en esta reacción es el metanol y se emplean diferentes tipos de catalizadores (Castellar *et al.*, 2014). Una vez producida la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel crudo) se debe de purificar para eliminar contaminantes como son: glicerol, catalizador, agua, alcohol, restos de mono, di y triacilglicéridos (Torres *et al.*, 2017). El biodiesel final deberá cumplir con las especificaciones prescritas por la Norma Europea EN 14214 o la Norma de la sociedad americana de pruebas y materiales, ASTM D6751 (Stojkovi *et al.*, 2014; Alves *et al.*, 2013; Ferrero *et al.*, 2014).

La purificación del biodiésel que se realiza convencionalmente consta de varias etapas (Amelio *et al.*, 2015). El método más utilizado es el lavado en húmedo en el cual se realizan lavados empleando agua pura al 50% en proporción al volumen del biodiésel, este proceso genera una gran cantidad de aguas residuales altamente contaminantes, causando problemas ambientales; además las aguas producidas deben ser tratadas aumentando las etapas y el costo del proceso (Alves *et al.*, 2013).

La tecnología de filtración por membranas se ha empleado como una alternativa para evitar los métodos convencionales, presenta varias ventajas tales como que es una

tecnología limpia, tiene un menor número de etapas, el tiempo de proceso es menor y se puede obtener una purificación mayor al 90% (Jitputti, *et al.*, 2006; Salamatinia, *et al.*, 2012; Veljkovi, *et al.*, 2015). En la literatura existen varios reportes de trabajos que utilizan, micro y ultrafiltración para purificar biodiésel (Torres *et al.*, 2017 y 2014; Sérgi *et al.*, 2015, 2013, 2011 y 2010; Alves *et al.*, 2013 y 2012; Atadashi *et al.*, 2012; Saleh *et al.*, 2010 y Wang *et al.*, 2009) en algunos de los trabajos se estudió el efecto de adición de agua acidificada para el aumento de la retención de glicerol. El problema encontrado es la caída del flux por un probable taponamiento en la membrana. Para evitar el efecto de ensuciamiento, se debe de realizar la determinación de flux crítico mediante técnicas basadas en el manejo de la presión transmembrana ( $\Delta P_{TM}$ ), el cual es el punto donde la relación flux- $\Delta P_{TM}$  deja de ser lineal, para evitar caer en una región donde el ensuciamiento fuera irreversible se debe de trabajar un punto por debajo a este denominado flux sostenible, donde el ensuciamiento es mínimo.

De acuerdo con lo anterior el objetivo de este trabajo fue llevar a cabo el proceso de purificación de biodiésel obtenido a partir de grasas y aceites residuales mediante una reacción de transesterificación homogénea alcalina optimizada por Tacias-Pascasio, (2017) empleando micro y ultrafiltración operando en condiciones que aseguren un flux sostenible.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Combustibles alternativos

Existe el interés del desarrollo de alternativas en fuentes de energías renovables debido a la creciente demanda (Ardi *et al.*, 2015) que genera una disminución en las reservas de combustibles fósiles (promoviendo problemas ambientales), ocasionando un incremento en los precios del costo en energía. Algunas de las fuentes de energías renovables exploradas son: hidráulica, eólica, geotérmica y biocombustibles (Atadashi *et al.*, 2014c). En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de energías y combustibles alternativos. Un biocombustible es obtenido a partir de biomasa “materia orgánica de fuente vegetal o animal” y posee ventajas sobre los combustibles fósiles como la reducción en la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, disminuyendo el impacto negativo de los hidrocarburos sobre el cambio climático.

TABLA 1. Combustibles y energías alternas (Vázquez, 2017).

Alternativa	Fuente	Uso
Biocarburantes “Bioalcohol”	Materias primas de origen agrícola	Sustituto de gasolina y petrodiesel
Biodiésel	Aceites vegetales y grasas animales	Sustituto de petrodiesel
Electricidad verde	Carbón, gas natural, nuclear y energías renovables	Vehículos eléctricos

Los biocombustibles más usados son el bioetanol y el biodiésel, otras alternativas son el biopropanol y el biobutanol, que hasta ahora son los menos populares (Salinas y Gasca, 2009).

### 2.2 Biodiésel (BD)

El biodiésel está definido por la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) como “Ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales” este biocombustible tiene diferentes ventajas:

- Punto de inflamación: más elevado que el petrodiesel
- Viscosidad similar al petrodiesel, proporciona la facilidad de poder ser quemado en un motor de diésel sin realizar modificaciones
- Lubricidad óptima: puede proveer una vida más larga para los componentes del motor
- Biodegradable
- No tóxico (Medina *et al.*, 2012; Sergi *et al.*, 2015).

### 2.3 Métodos de obtención de Biodiésel

Para la producción de biodiésel se han utilizado diversas metodologías como la pirolisis, emulsificación, esterificación y transesterificación; el biodiésel obtenido se emplea de forma pura o en mezcla con petrodiesel (Fernández *et al.*, 2012).

#### 2.3.1 Reacción de transesterificación

El método más utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación, la cual consiste en la conversión de triacilglicéridos a metil ésteres utilizando un alcohol de cadena corta.

En la Figura 1 se muestra la reacción de transesterificación de un triacilglicerol; debido a que la reacción es reversible se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos (Castellar *et al.*, 2014).

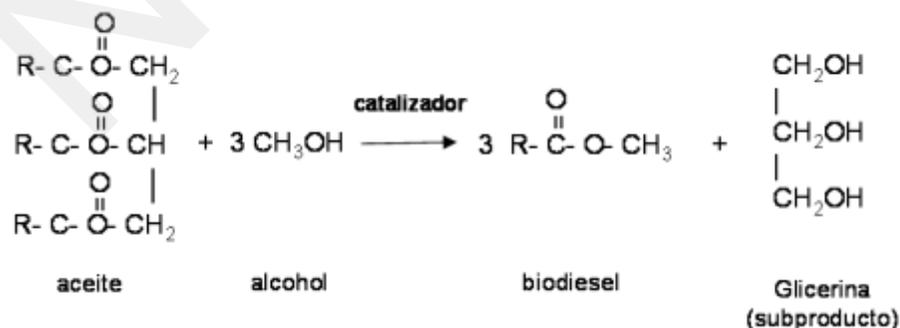


FIGURA 1. Reacción de transesterificación para la producción de biodiesel.

### 2.3.2 Tipos de catálisis

La reacción de transesterificación puede ser de tipo homogénea (catalizadores ácidos y alcalinos) o heterogénea (catalizadores ácidos, alcalinos y biológicos), los cuales se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2. Tipos de catálisis empleadas en la producción de biodiésel (Medina et al., 2015).

Catalizador	Características
Homogéneo: Ácido: $H_2SO_4$ , $HCl$ , $H_3PO_4$ , $RSO_3$	Velocidad de reacción baja, necesita relaciones de alcohol en exceso, trabaja a presión y temperatura elevadas
Base: Hidróxido de potasio $KOH$ , Hidróxido de sodio $NaOH$ , metilato de sodio $CH_3ONa$	Utilizados a escala comercial, más rápido, trabaja en condiciones moderadas
Heterogéneo: Ácido: Zeolitas, resinas sulfónicas, $SO_4/ZrO_2$ , $WO_3/ZrO_2$	Reutilizable, problemas de difusividad de reactantes en la superficie del catalizador
Base: $MgO$ , $CaO$	Reutilizable, trabaja a alta presión y temperatura
Biocatalizadores: Lipasas	Inmovilizadas facilitan las etapas de purificación y su reutilización, velocidad de reacción baja, altos costos

Los más utilizados son los catalizadores alcalinos (bases); de estos el hidróxido de sodio y de potasio son los más empleados ya que proporcionan mayor velocidad de reacción en comparación con los catalizadores ácidos para la transesterificación de triacilglicéridos en biodiésel (Zuleta *et al.*, 2007). El metanol y el etanol son los alcoholes usados con mayor frecuencia. De estos, el etanol se prefiere para la reacción de transesterificación, ya que puede generarse de productos agrícolas, es renovable y ambientalmente más amigable. Sin embargo, el metanol es el alcohol más empleado

por sus ventajas físicas, químicas (reacciona rápidamente con los triacilglicéridos y se disuelve fácilmente) y su bajo costo (Lozada *et al.*, 2009).

Como resultado de la reacción de transesterificación se obtienen dos fases, los ésteres monoalquílicos, ácidos grasos, mono, di y triacilglicéridos (que no reaccionaron completamente) componen la primera fase denominada “fase éster”, la segunda fase que se obtiene “fase glicerol”, la conforma el glicerol (subproducto principal), alcohol, catalizador y agua. Esta segunda fase, donde se encuentran los residuos de la reacción debe retirarse del biodiésel en la etapa de purificación (Ganduglia *et al.*, 2009).

La purificación determina varias de las características del biodiésel, por lo que es una etapa crítica en el proceso de producción.

#### 2.4 Materias primas utilizadas para la elaboración de biodiésel

Las materias primas utilizadas para el proceso de obtención de biodiésel se muestran en la Tabla 3 pueden ser distintos tipos de aceites vegetales y grasas animales, así como aceites reciclados (Ganduglia *et al.*, 2009).

TABLA 3. Materia prima para producción de biodiésel (Vivas, 2010).

Materia prima	Fuente
Aceites de semillas oleaginosas	Girasol, soya, canola
Aceite de Frutos oleaginosos	Palma, jatrofa, aguacate
Aceite vegetal	Oliva
Aceite de plantas	Algas
Aceite residual	Cocina, frituras
Grasa animal	Cerdo, pollo

De los aceites mencionados en la Tabla 3, solo los aceites de jatrofa y de algas son de origen no comestibles, esto causa gran polémica debido al uso de cultivos que están destinados por prioridad al sector alimenticio, como una fuente para la producción de biocombustibles. El uso intensivo de terrenos es también un factor en

contra ya que se presentan efectos negativos en la agricultura y el cambio climático: afectación del suelo por el uso de plaguicidas y agroquímicos; es por ello que se debe de seleccionar la mejor opción para la obtención de biocombustibles alternos.

#### 2.4.1 Biodiésel a partir de grasas y aceites residuales

Las principales desventajas del proceso de obtención de biodiésel son el alto costo de la materia prima y la necesidad de purificarlo, que dan como resultado un producto de alto costo en comparación con la gasolina y petrodiesel; se estima que el precio de la materia prima es el 60-75% del valor final del biodiésel (Ganduglia *et al.*, 2009).

La primera desventaja puede ser superada empleando una materia prima barata, como los aceites de cocina y las grasas residuales (Berrios *et al.*, 2011). Algunos de los trabajos reportados de obtención de biodiesel de grasas y aceites residuales se muestran a continuación.

Berrios *et al.*, 2011 Produjeron biodiesel a partir de aceites de cocina usados, empleando KOH como catalizador (1%), la relación molar metanol-aceite fue de 6:1 a 60 °C durante 30 min, Obteniendo una conversión de 88.2%.

Lubomir *et al.*, 2016 elaboraron biodiesel de grasas y aceites residuales, obtuvieron 98% de conversión en esteres metílicos a una relación molar de metanol-aceite 6:1 y 1.5% de Hidroxido de tetrametilamonio (TMAH) como catalizador, durante 2 h de tiempo de reacción a 65°C.

Chaudhry *et al.*, 2017 produjeron biodiesel a partir de aceite de cocina usado; por metanolisis enzimática (lipasa purificada). Como mejor resultado se obtuvo una conversión en esteres metílicos de 86% en relación molar metanol-aceite (3.05:1) y 0.782g de enzima añadida, durante un tiempo de reacción de 24 h a 44.2 °C y 170 rpm. La relación molar empleada fue eficiente, las desventajas son el tiempo de reacción y el costo elevado de la catálisis enzimática, debido al precio de las enzimas.

Jobbar *et al.*, 2017 emplearon un nano catalizador ( $\text{TiO}_2/\text{PrSO}_3\text{H}$ ) y metanol para la elaboración de biodiesel obtenido de aceite de cocina usado. Obtuvieron 98.3% de

conversión en relación metanol-aceite (15:1) añadiendo 4.5% en peso de catalizador, durante 9 h de reacción (60°C) a 600 rpm.

Saurabh *et al.*, 2017 emplearon un homogeneizador de alta velocidad para disminuir el tiempo de reacción de transesterificación en la producción de biodiesel elaborado de aceite de soya y aceite de cocina usado. Mediante el aceite de palma consiguieron una conversión de 84% en ésteres metílicos a una relación metanol-aceite (10:1) con 3% en peso de catalizador a 30 min de reacción (50°C) y 12000 rpm. Bajo las mismas condiciones de reacción a excepción de la adición de catalizador (1% en peso) se obtuvo una conversión de 88% para el aceite de cocina usado. Del rango de velocidades estudiado 12000 rpm fue la mejor condición disminuyendo el tiempo de reacción en comparación a los reportados en la literatura.

En el grupo de trabajo del laboratorio de Bioprocesos en la UNIDA (Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos) se llevó a cabo un proyecto de producción de biodiésel a partir de grasas y aceites residuales (GAR). Se estudiaron catalizadores químicos a diferentes condiciones de reacción, dando como mejor resultado la catálisis homogénea alcalina, 84% de conversión empleando una relación molar de metanol-aceite (7.2:1) y 1.3% en peso de KOH como catalizador, durante 1 h (60°C). Bajo seguimiento del mismo proyecto se realizaron comparativas de catalizadores enzimáticos inmovilizados en diferentes soportes. Como mejores resultados la lipasa TLL-O metacrilato, inmovilizada en soportes comerciales dio una conversión cercana a 78% en relación molar metanol-aceite (3:1) con 5% de biocatalizador durante 6h (30°C) (Tacias *et al.*, 2017).

## **2.5 Purificación de biodiésel**

La purificación del biodiésel se lleva a cabo convencionalmente mediante una serie de etapas (Figura 2) que incluyen, separación de glicerol por sedimentación o centrifugación, eliminación del alcohol usando destilación al vacío o evaporación rápida, seguido de lavados en húmedo o en seco para eliminar el glicerol, el catalizador y el jabón resultantes de la reacción (Amelio *et al.*, 2015).

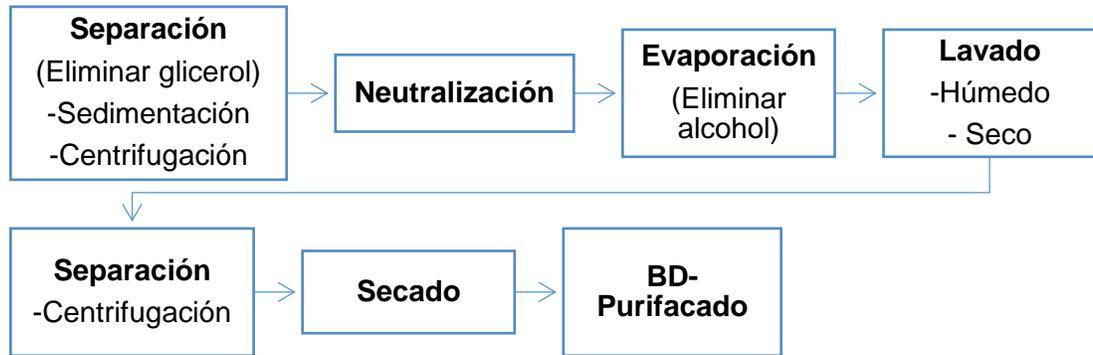


FIGURA 2. Método de purificación convencional de biodiésel (Sérji et al., 2011b; Atadashi et al., 2011a).

- Lavado húmedo: se puede lavar solo con agua destilada, ácidos más agua destilada o disolvente orgánico más agua destilada. Este método por lo general cumple las especificaciones de las Normas de calidad del biodiesel, la desventaja es la gran cantidad de aguas residuales que se generan en los lavados, lo cual tiene un efecto negativo en el medio ambiente (Stojkovi *et al.*, 2014).
- Lavado seco: se emplean diferentes materiales adsorbentes como resinas; en este método se emplea menos agua pero es menos utilizado debido a que las resinas no son reutilizables y no se obtiene un biodiesel de calidad (Veljkovi *et al.*, 2015).

Estos problemas pueden ser superados al utilizar la tecnología de membranas para purificar el biodiésel.

## 2.6 Norma internacional para el uso de biodiésel

El uso de una materia prima potencial en la producción de biodiésel depende de varios factores, como la disponibilidad, costo, almacenamiento, propiedades y rendimiento como combustible (Sérji et al., 2015d). Es por ello que normas establecen los límites de ciertas especificaciones para la calidad del biodiesel, la Norma ASTM (American Society for Testing and Materials) D6751 y la Norma Europea para Biodiésel EN14214

(European Committee for Standardization) establecen estos parámetros y se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4. Norma EN 14214 (Knothe, 2010).

Propiedad	EN 14214		ASTM D6751		Prueba
	Min	Max	Min	Max	
Contenido de éster (%)	96.5	-	-	-	EN 14103
Viscosidad cinemática (mm <sup>2</sup> /s)	3.5	5.0	1.9	6	EN ISO 3104 D445
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	860	900	860	900	EN ISO 3675 D1298
Estabilidad de oxidación (h)	8	-	6	-	EN 14112 D6751
Acidez (mg KOH/g)	-	0.5	-	0.5	EN 14214 D664
Glicerina libre (%m)	-	0.02	-	0.02	EN 14105 D6584

### 2.7 Tecnología de membranas en la purificación de biodiésel

Una membrana es una barrera selectiva semipermeable, al emplear esta tecnología de filtración en la purificación de biodiesel se reducen etapas en el proceso (Figura 3), así como el costo de la operación.



FIGURA 3. Purificación de biodiesel con tecnología de membranas.

Se obtienen ventajas sobre el método convencional más utilizado (lavado húmedo), estas se muestran en la Tabla 5 (Jitputti, *et al.*, 2006; Salamatinia, *et al.*, 2012; Veljkovi, *et al.*, 2015).

TABLA 5. Ventajas de la tecnología de membranas.

Método	Ventajas	Desventajas
Proceso convencional	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificación de 99%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Producción en gran volumen de agua residual</li> <li>• Mayo número de etapas</li> <li>• Tiempo de proceso elevado</li> <li>• Mayor costo de operación</li> </ul>
Tecnología de membranas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purificación <math>\geq 99\%</math></li> <li>• Tecnología limpia</li> <li>• Menor número de etapas</li> <li>• Tiempo menor de proceso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limpieza de membrana</li> </ul>

### 2.7.1 Purificación de biodiésel por microfiltración

Wang *et al.*, 2009, realizaron transesterificación de aceite de palma con hidróxido de potasio (KOH) y metanol, en la purificación del biodiésel emplearon tres membranas cerámicas de alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ ) de microfiltración (MF), tamaños de poro de 0.1, 0.2 y 0.6  $\mu\text{m}$  en condiciones de presión transmembrana (PTM): 0.5-2 bar y a una temperatura de 60°C, trabajando en flujo tangencial. La eficiencia de purificación fue reportada en base al porcentaje de retención de glicerol ( $R_{\text{glicerol}}$ ) debido a que este es uno de los principales contaminantes. Los mejores resultados fueron obtenidos con la membrana de 0.1  $\mu\text{m}$  a 1.5 bar  $R_{\text{glicerol}} = 94.6\%$  y un flux máximo de  $J = 353 \text{ kg/hm}^2$ . Hubo una disminución del flux de 17% durante los primeros 20 min debido a un posible ensuciamiento, después el flux fue constante hasta 40 min.

Sérgei *et al.*, 2010a, trabajaron con aceite de soya, hidróxido de sodio (NaOH) y etanol para la obtención del biodiésel, utilizando membranas cerámicas de alúmina de microfiltración de tres tamaños de poro, 0.2, 0.4 y 0.8  $\mu\text{m}$ , presiones transmembrana de 1, 2 y 3 bar, una temperatura de 60°C. Estos autores obtuvieron como mejor resultado un flux máximo de  $J = 78.4 \text{ kg/hm}^2$  y una  $R_{\text{glicerol}} = 99.4\%$  con la membrana de

0.2  $\mu\text{m}$  a 2 bar. El flux disminuye paulatinamente durante la purificación, desciende un 50% a los 90 min del experimento. También estudiaron el efecto de la concentración de alcohol residual en el biodiésel antes de ser purificado, observando que, a altas concentraciones afecta en la retención de glicerol, para tener un buen resultado la concentración de alcohol no debía de exceder el 5%.

Sérgei *et al.*, 2011b, realizaron un trabajo consecutivo en la purificación de biodiesel usando la misma materia prima. Utilizaron la membrana cerámica de alúmina de microfiltración de 0.2  $\mu\text{m}$  la cual produjo los mejores resultados en el trabajo anterior, PTM: 1, 2, 3 fueron evaluadas a T: 50 °C. Agregaron agua acidificada con HCL al 0.5% a una concentración de 20% y observaron que esto produjo un efecto positivo en la retención de glicerol; el agua acidificada forma una fase acuosa junto con la fase glicerol debido a que el glicerol se une al agua formando micelas, aumentando el tamaño y facilitando la retención por la membrana. Como mejor resultado se obtuvo una  $R_{\text{glicerol}} = 98.7\%$  a 2 bar y 20% de agua acidificada, el flux máximo fue  $J = 120 \text{ kg/hm}^2$  pero este decayó un 99% a los 20 min teniendo un flux final de  $J = 6.9 \text{ kg/hm}^2$  que se mantuvo constante hasta los 90 min.

Alves *et al.*, 2013b elaboraron biodiesel a partir de aceite de soya, KOH y metanol; emplearon membranas de éster de celulosa de 0.3 y 0.2  $\mu\text{m}$  a PTM= 1-2 bar. Con la membrana de 0.2  $\mu\text{m}$  a 2 bar se obtuvo un mejor resultado, un flux inicial de  $J = 350 \text{ kg/hm}^2$  pero disminuyó a los 2 min 30% y se seguía reduciendo paulatinamente; la purificación solo se mostró a los 14 min. El biodiesel purificado no cumplió con las especificaciones de retención de glicerol.

Sérgei *et al.*, 2013c nuevamente realizaron un trabajo de producción de biodiésel de aceite de soya con NaOH y etanol utilizaron membranas cerámicas de alúmina de 0.1, 0.2  $\mu\text{m}$  a PTM= 1, 2 y 3 bar a 50°C. Estudiaron el efecto de la adición de agua acidificada ya que se había observado en el trabajo anterior que este tenía un efecto positivo aumentando la retención; concentraciones de 10, 20 y 30 % fueron comparadas; siendo 10% la cantidad adecuada para obtener una eficiente retención de glicerol. El mejor resultado obtenido fue con 0.1  $\mu\text{m}$  a 1 bar, se obtuvo un flux inicial de  $180 \text{ kg/hm}^2$ , pero disminuyó gradualmente un 67% a los 90 min de purificación.

Ferrero *et al.*, 2014 produjeron biodiesel a partir de aceite de soya y aceite de frituras mediante carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como catalizador y metanol. Se compararon tres métodos de purificación lavado en agua, resinas y membrana cerámica ( $0.1 \mu\text{m}$ ), para la eliminación de catalizador y jabón en el biodiesel. No se especifica la presión utilizada, solo hacen alusión que la membrana de  $0.1 \mu\text{m}$  es adecuada para la obtención de un biodiesel libre de contaminantes.

De acuerdo con los estudios mencionados anteriormente las membranas de microfiltración más utilizadas son las cerámicas, de las cuales se han obtenido mejores resultados en tamaños de poro de  $0.1$  y  $0.2 \mu\text{m}$ , bajo presiones de 1 - 2 bar. El principal problema reportado es la caída de flux. La adición de agua acidificada ayuda en la retención de glicerol, pero al igual afecta en la caída del flux por un ensuciamiento más severo. Sin embargo no se encontraron reportes que profundicen sobre el efecto de la concentración de acidez empleada.

### 2.7.2 Purificación de biodiésel por ultrafiltración

Saleh *et al.*, 2010, purificaron BD a partir de aceite de canola con NaOH y metanol. Usaron una membrana de Poliacrilonitrilo (PAN) de 100 kDa, operando a PTM= 5.52 bar, T:  $25^\circ\text{C}$ . Evaluaron el efecto que tiene la concentración de agua presente en la mezcla sobre la purificación. Los mejores resultados fueron obtenidos a concentración de agua de 0.06%,  $R_{\text{glicerol}} = 71\%$  y  $J = 15 \text{ kg/hm}^2$ .

Atadashi *et al.*, 2012b, trabajaron con BD producido a partir de aceite de palma, metanol y KOH. Durante la UF estudiaron la adición de agua acidificada en el desempeño de una membrana cerámica de alúmina de  $0.02$  y  $0.05 \mu\text{m}$ . Las condiciones de operación probadas fueron PTM: 1, 2, 3 bar, T:  $50^\circ\text{C}$  y  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}} = 0.06\text{-}0.2\%$ . Ellos observaron que la adición de agua acidificada ayuda en la descomposición del jabón y en la neutralización del catalizador presente en la mezcla. Los mejores resultados se obtuvieron con la membrana de  $0.02 \mu\text{m}$  valores de  $R_{\text{glicerol}} = 94.7\%$  a PTM= 2 bar y un flux inicial de  $J = 27 \text{ kg/hm}^2$  el cual disminuyó 65% ( $J = 9.8 \text{ kg/hm}^2$ ) a los 40 min del proceso de purificación.

Alves *et al.*, 2012a realizaron la purificación de BD obtenido a partir de aceite de soya, con metanol y KOH, con una membrana cerámica de 30 kDa, PTM: 3 y 4 bar obteniendo una  $R_{\text{glicerol}} = 59\%$  a 3 bar, y un flux inicial de  $J = 135 \text{ kg/hm}^2$  que disminuyó 15% en 60 min y no se mantuvo estable.

Nuevamente Alves *et al.*, 2013b efectuaron otro trabajo de purificación de BD obtenido a partir de la misma reacción empleando membranas de Polieter-sulfona (PES) de 10 y 30 kDa, PTM: 3 - 4 bar. Con ninguna membrana se obtuvo una eficiente retención de glicerol,  $R_{\text{glicerol}} = 40\%$ . También realizaron experimentos añadiendo agua acidificada,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}} = 0.1-0.2\%$  con la membrana de 10 kDa (mejor membrana a las anteriores). Los mejores resultados con esta membrana fueron a 4 bar obteniendo una recuperación de glicerol  $R_{\text{glicerol}} = 82\%$  y un valor de flux inicial de  $J = 75 \text{ kg/hm}^2$ . Este valor de flux disminuyó gradualmente hasta un 57% durante los 60 min que duró el experimento.

Sérgi *et al.*, 2013c también realizaron trabajos con membranas de ultrafiltración (UF) en la purificación de biodiésel a partir de aceite de soya con NaOH y etanol, empleando membranas cerámicas de alúmina de 20 kDa, probaron PTM= 0.5, 1 y 2 bar a  $T=60^\circ\text{C}$ . Evaluaron el efecto de agregar agua acidificada de 10-30%. El mejor resultado fue  $R_{\text{glicerol}} = 99.7\%$  y un flux estable de  $J = 94.8 \text{ kg/hm}^2$  a 2 bar añadiendo 10% de agua acidificada. Este flux se mantuvo casi estable los 90 min del proceso.

Atadashi *et al.*, 2014c elaboran biodiesel a partir de aceite de palma, KOH y metanol; realizan la purificación mediante membranas cerámicas de alúmina de  $0.05 \mu\text{m}$ , de 1-3 bar, agregaron agua acidificada, sin especificar la cantidad añadida, y mencionaron que ayudó en la retención de glicerol, sin embargo, esta adición de agua acidificada ocasiono una caída más drástica del flux. Los mejores resultados fueron una  $R_{\text{glicerol}} = 93\%$  y un flux de  $J = 72 \text{ kg/hm}^2$  a 2 bar. Sin embargo, presentaron una caída de flux de 73% a los 30 min del proceso de purificación.

Torres *et al.*, 2014a elaboraron biodiésel a partir de aceite de soya, NaOH y etanol, para la purificación utilizaron membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 1 kDa, PTM: 15 y 20 bar;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}} = 0.2\%$  a  $T: 60^\circ\text{C}$ . También trabajaron con una

membrana de polisulfona (PSF), de 0.5 kDa, PTM= 5 y 7 bar a T: 60°C añadiendo agua acidificada al mismo porcentaje. El mejor resultado fue con la membrana de PVDF obteniendo una retención de glicerol de  $R_{\text{glicerol}} = 72\%$  y un flux  $J = 6 \text{ kg/hm}^2$ . Al añadir el agua acidificada el flux disminuyó un 20%.

Sérgi *et al.*, 2015d compararon el desempeño de las membranas de 0.05  $\mu\text{m}$  y 20 kDa a las mismas condiciones de operación del trabajo antes mencionado, pero ahora para BD producido a partir de aceite de canola. Ampliaron el rango de adición de agua acidificada,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}} = 0, 1, 3, 5, 10, 20$  y 30%. Los mejores resultados de remoción de glicerol y de flux máximo fueron similares a los obtenidos en el trabajo anterior y bajo las mismas condiciones: 10% de  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}}$ , 2 bar, 20 kDa;  $R_{\text{glicerol}} = 99.8\%$  y  $J = 96.4 \text{ kg/hm}^2$  a los 90 min, al igual que en el trabajo anterior se reportó una ligera caída en el flux ~20%. También se realizó una comparación de la purificación de biodiesel producido a partir de diferentes materias primas: aceite de canola crudo, aceite de canola refinado, aceite de soya crudo y aceite de soya refinado. Como resultado, el biodiésel elaborado de los aceites refinados presentó un flux mayor (~50  $\text{kg/hm}^2$ ) en comparación al biodiesel producido a partir de materias primas crudas. Este efecto no fue positivo sobre la retención del glicerol, ya que los aceites crudos que presentaron un menor flux ocasionado por un ensuciamiento más severo en la membrana, tuvieron buena retención de glicerol en comparación con los refinados; debido que concentración de ácidos grasos es mayor y favorece en la retención.

Torres *et al.*, 2017b obtuvieron biodiésel de aceite de soya con etanol y NaOH, utilizaron membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 7 kDa y una membrana de polisulfona (PSF) de 5 kDa, a PTM: 5, 7 bar, T: 30°C y  $\text{H}_2\text{O}_{\text{acidificada}} = 0.5\%$ . Ellos reportaron como mejores resultados: 5 bar,  $R_{\text{glicerol}} = 67\%$  y  $J = 9.5 \text{ kg/hm}^2$  con la membrana PVDF. Los resultados obtenidos fueron deficientes.

En las membranas poliméricas empleadas no se obtuvieron buenos resultados. Los valores de flux de permeado reportados son bajos y la retención de glicerol es ineficiente. En UF las membranas cerámicas de alúmina también son de las más empleadas al igual que en MF. La adición de agua acidificada ( $\geq 10\%$ ) promueve la retención de glicerol, pero ocasiona una fuerte disminución del flux.

No se encontraron reportes que profundicen sobre el efecto del nivel de acidez empleada. Tampoco se encontraron reportes de purificación de biodiesel obtenido a partir de aceites y grasas residuales por MF o UF.

## 2.8 Flux crítico

La variación del flux en un proceso de membranas no controlado muestra un rápido descenso inicial seguido de una larga y gradual disminución en función del tiempo. Esto puede deberse a una acumulación de solutos en la superficie de la membrana que puede corregirse estableciendo condiciones hidrodinámicas de operación adecuada (cambio del régimen de flujo), realizando modificaciones en la superficie de la membrana y/o limpiezas regulares. La evaluación del desempeño de una membrana se realiza mediante la caracterización de la filtración, corriendo experimentos a una presión transmembrana constante para estudiar la variación del flux con respecto al tiempo para varias condiciones hidrodinámicas (Field *et al.*, 1995).

Existen diferentes definiciones de flux crítico, pero el concepto es el mismo: “el primer flux de permeado en el cual aparece el ensuciamiento irreversible en la superficie de la membrana” (Bacchin *et al.*, 2006); “un flujo por debajo del cual no se produce una disminución del flujo con el tiempo; por encima de este se observa ensuciamiento”. (Field *et al.*, 1995); “punto en el cual el comportamiento ya no es lineal con el incremento de la presión transmembrana” (Le Clech *et al.*, 2003).

El concepto del flux crítico fue inicialmente un método para evitar el ensuciamiento, pero se ha observado que este es solo una condición para la disminución del ensuciamiento, ya que siempre existirá a una velocidad mayor con el incremento de la presión transmembrana. (Le Clech *et al.*, 2003). Por lo cual surge el término de flux sostenible siendo más apropiado para nombrar a la condición en donde el grado de ensuciamiento es el mínimo, ocasionado por el gradiente de presión transmembrana bajo ciertas condiciones de velocidad tangencial y concentración de solutos o partículas en la solución de alimentación. Entonces el flux sostenible se puede definir

como el “flujo por debajo del cual no hay ensuciamiento o el ensuciamiento es mínimo” (Bacchin et al., 2006).

### 2.8.1 Métodos para la determinación del flux crítico

Los métodos empleados en la determinación del flux crítico para posteriormente identificar el flux sostenible (Figura 4) son basados en el manejo de la presión transmembrana (PTM).

- Flux escalonado (incrementos en la PTM): La forma más simple consiste en una serie de incrementos de presión por etapas, siendo la variable de respuesta el flux en estado estacionario; registrando la tendencia lineal del flux llegando a la zona donde el ensuciamiento es más rápido y el incremento del flux será mínimo en función del gradiente de presión (Beier y Jonsson, 2010).
- Ciclación del flux (incrementos y decrementos en la PTM): Este método puede ser realizado con la variante de incrementos y decrementos sucesivos en la presión (PTM: positiva-negativa) en un determinado tiempo; realizando una serie de ciclos para verificar el momento en el cual aparece el ensuciamiento y determinar si el fenómeno es reversible o irreversible. Mayor distancia de los segmentos indica la generación de ensuciamiento (Espinasse *et al.*, 2002).

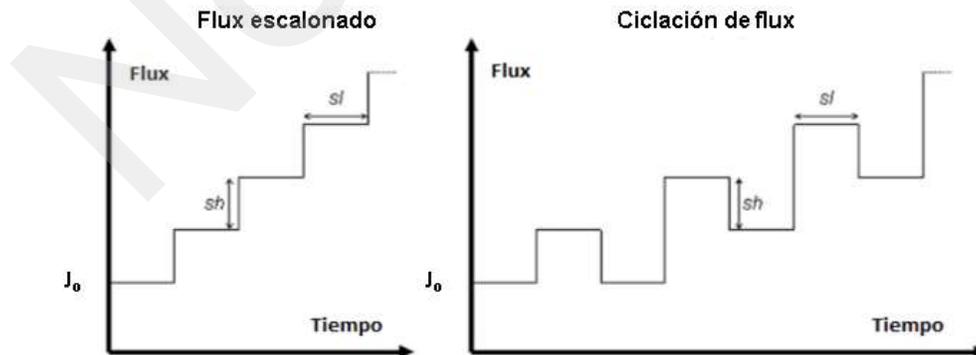


FIGURA 4. Diferentes métodos empleados para la determinación de flux (Espinasse et al., 2002).

Debido a lo anterior se considera que en la purificación de biodiésel se debe de trabajar manteniendo un flux sostenible (fuera del riesgo de caer en un ensuciamiento irreversible) siendo este un punto por debajo del flux crítico, lo cual nos asegura que el ensuciamiento ocurrirá, pero a una velocidad mínima.

No Copiar

### 3. SÍNTESIS DE ANTECEDENTES

La tecnología de membranas posee ventajas importantes respecto a los métodos convencionales utilizados para la purificación de biodiésel.

Las membranas cerámicas de alúmina han mostrado mejor desempeño que las membranas poliméricas en este proceso, sin embargo, ambas membranas solo se han usado para purificar biodiésel producido a partir de aceites puros.

Los conceptos de flux crítico y flux sostenible no se han aplicado en el proceso de purificación de biodiésel por micro/ultrafiltración.

Se ha reportado que la adición de agua antes del proceso de filtración, en algunos casos eleva el flux del permeado y la retención de glicerol. Sin embargo, falta profundizar en la relación entre la cantidad de agua acidificada y el efecto del pH en la mezcla, el tamaño de las micelas, material y diámetro de poro de las membranas.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Una de las dificultades en la producción de biodiésel es la etapa de purificación. Al término de la reacción de transesterificación, el biodiésel se encuentra mezclado con residuos de alcohol, catalizador, glicerol, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, los cuales deben ser removidos para que el biodiésel cumpla con los estándares de calidad de acuerdo con las Normas correspondientes (Cao *et al.*, 2007). Los métodos convencionales de purificación de biodiésel utilizan una secuencia de diferentes procesos, entre ellos, la centrifugación, sedimentación, lavado con agua o lavado en seco, sedimentación nuevamente y evaporación. Estos procesos requieren tiempos prolongados en operación, que consumen alta energía y generan grandes cantidades de aguas residuales que tienen que ser tratadas, incrementando los costos de procesos y reduciendo su sustentabilidad.

Nuevos procesos de purificación, tratando de eliminar los inconvenientes de los procesos convencionales han surgido; la tecnología de membranas es uno de los procesos más aceptados, ya que se obtienen buenos resultados en calidad de biodiésel, evitando la generación de residuos y disminuyendo las etapas del proceso de purificación. Las membranas cerámicas destacan por su excelente estabilidad química, térmica y mecánica que les permite resistir altas temperaturas, altas presiones, pueden utilizarse en presencia de solventes orgánicos y fluidos corrosivos (Dubé *et al.*, 2007), por lo cual estas membranas son una alternativa para la separación de mezclas glicerol-biodiésel. Sin embargo, no hay reportes de purificación de biodiésel a partir de grasas y aceites residuales empleando la tecnología de membranas. En los trabajos reportados de purificación de biodiesel mediante membranas existe una dispersión en los valores de flux, y no se han aplicado estrategias para establecer condiciones de operación que garanticen valores de flux estables por largos periodos de tiempo. Debido a lo anterior en este trabajo se plantea lo siguiente: purificación de biodiésel obtenido de grasas y aceites residuales a partir de una reacción de transesterificación homogénea alcalina optimizada (Tacias-Pascasio, 2017), empleando micro y ultrafiltración operando en condiciones que aseguren un flux sostenible.

## 4. HIPÓTESIS

Operando en condiciones de flux sostenible se puede establecer un proceso eficiente (altos valores de flux y pureza) de purificación de biodiésel obtenido a partir de grasas y aceites residuales.

La concentración de agua acidificada que debe agregarse a la mezcla para obtener el mejor rendimiento en el proceso de purificación depende de la naturaleza de la membrana, el tamaño de poro y de las condiciones de operación.

## 5. OBJETIVOS

### 6.1 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de purificación del biodiésel obtenido por catálisis alcalina homogénea a partir de grasas y aceites residuales utilizando membranas de micro/ultrafiltración.

### 6.2 Objetivos específicos

- Caracterizar aceites y obtener biodiésel crudo de acuerdo a la Norma.
- Evaluar la eficiencia de separación del glicerol de la mezcla de reacción utilizando membranas cerámicas y poliméricas de MF/UF.
- Estudiar el efecto de las condiciones hidrodinámicas de operación sobre el flux crítico en membranas cerámicas durante la separación de la mezcla operando en condiciones de flux sostenible.
- Determinar el efecto de la adición de agua en el biodiésel crudo sobre el desempeño del proceso de purificación (Flux, concentración de ésteres metílicos, retención de glicerol).
- Caracterizar el biodiésel purificado de acuerdo a la Norma establecida.

## 6. MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología planteada para el presente proyecto consta de tres etapas mostradas en la Figura 5.

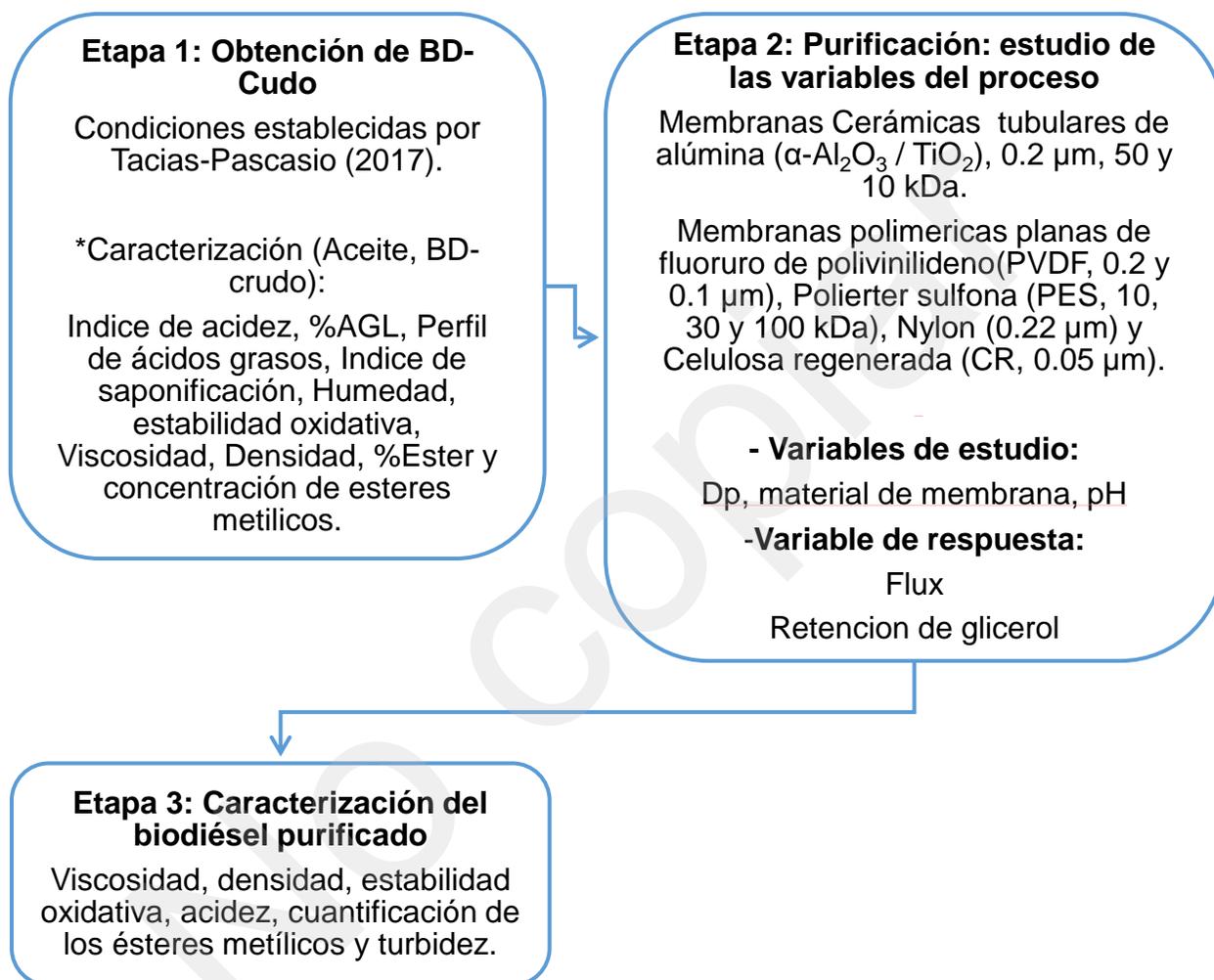


FIGURA 5. Estrategia experimental para la purificación de biodiésel empleando tecnología de membranas.

### 7.1 Obtención de biodiésel crudo a partir de grasas residuales

#### 7.1.1 Caracterización de aceites

Se recolectaron muestras de grasas y aceites residuales en el estado de Veracruz, para la elaboración de una mezcla similar a la que se realizó en el proyecto de Tacias-Pascasio (2017), en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; se obtuvieron muestras de aceite de palma, aceite de antojitos y grasa de cerdo (Figura 6). La mezcla de grasas y aceites debe cumplir con las especificaciones de una materia prima apta para producción de biodiesel y obtener en la reacción una elevada conversión de esteres metílicos.



FIGURA 6. Aceites y grasas residuales recolectadas (de izquierda a derecha: Cerdo, palma y antojitos).

Para la caracterización de la grasa y los aceites recolectados se determinaron los siguientes parámetros, donde todas las mediciones se realizaron por triplicado.

- **Estabilidad oxidativa (EO)**

De acuerdo a la Norma EN 1411, por medio del equipo 873 Biodiésel Rancimant; se determinó la estabilidad oxidativa midiendo el tiempo que tardan las materias primas en oxidarse mediante su aumento en conductividad.

Para el manejo de este equipo se colocaron 3 g de muestra en tubos de ensayo interconectados a unos recipientes con 80 ml de agua tridestilada, para mantener una aireación constante; trabajando a una temperatura de 110°C según la Norma.

- **Viscosidad y densidad**

EN ISO 3104, EN ISO 3675. Empleando un viscosímetro, Anton Paar Stabinger Viscosimeter SVM 3000. Se realizaron inyecciones de 3 ml de cada muestra, limpiando con heptano entre cada una.

- **Índice de acidez (IA)**

Por medio del Método de titulación de la A.O.C.S (940.28) también descrito en la Norma mexicana NMX-F-101-SCFI-2012. Se pesaron 7.05 g de muestra en un matraz de bola de fondo plano de 250 ml, añadiendo 75 ml de etanol al 95% (neutralizado al 0.1 N con KOH); se colocaron 5 gotas de fenolftaleína (1% en etanol) y se realizó la titulación con una solución de KOH 0.25 N manteniendo agitación vigorosa, hasta que persistió el color del indicador (Figura 7).

$$IA = \frac{56.1 * N * V}{P} \quad (\text{Ec. 7-1})$$

V: Vol. De KOH en ml consumidos

N: normalidad de sol. KOH

P: Peso de la muestra

El número 56.1 es con respecto al equivalente químico del KOH. El cálculo de ácidos grasos libres se realiza en base al porcentaje de ácido oleico, por ser el que está presente en mayor proporción.

$$\%AGL = \frac{V * N * 0.282}{P} * 100 \quad (\text{Ec. 7-2})$$

El número 0.282 hace referencia a los equivalentes químicos del ácido graso de referencia (Oleico).



FIGURA 7. Determinación de índice de acidez por el método de titulación.

- **Humedad**

Empleando el método del horno de AOCS (926.12). Se secó un vaso de precipitado de 50 ml y se registró su peso vacío, se agregaron 5 g de muestra y se colocó en el horno a 105°C durante 3 h; el vaso de precipitado se dejó enfriar dentro de un desecador para pesarlo nuevamente.

$$\%H = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (\text{Ec. 7-3})$$

$m_1$ : Peso del recipiente en gramos

$m_2$ : Peso del recipiente con la muestra

$m_3$ : Peso del recipiente con la muestra seca

- **Índice de saponificación (IS)**

Se utilizó el método de titulación AOCS (920.160). En un matraz de bola de fondo plano de 250 ml se pesaron 5 g de muestra junto con 50 ml de solución de KOH (40 g/L en etanol), se calentó a ebullición y manteniendo a reflujo constante por 1 h; hasta

enfriar a temperatura ambiente la muestra se tituló con HCL 0.5 N. Se preparó un testigo de KOH el cual se sometió al mismo procedimiento.

Para el cálculo del índice de saponificación se tiene en consideración la normalidad de la solución de HCL (0.5 N) y el equivalente químico de KOH (56.1).

$$IS = \frac{(B-S)*(N)}{g \text{ de muestra}} * 56.1 \quad (\text{Ec. 7-4})$$

B: ml de HCL requeridos del testigo

S: ml de HCL requeridos por la muestra

- **Porcentaje de esteres (%E)**

El porcentaje de esteres de cada aceite se determinó mediante la relación de índice de acidez e índice de saponificación:

$$\% \text{Éster} = \frac{IS-IA}{IS} * 100 \quad (\text{Ec. 7-5})$$

- **Perfil de ácidos grasos**

Para poder analizar el perfil de ácidos grasos por cromatografía de gases, se realizó la obtención de metil esteres siguiendo la metodología de Tacias-Pascasio (2017); 5 mg de muestra fueron utilizados para preparar los esteres de ácidos grasos mediante la adición de 0.2 mL de tolueno y 0.4 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1% en metanol). La mezcla se calentó por durante 30 min, posteriormente fueron enfriadas y se extrajeron los ácidos grasos mediante la adición de 1 mL de hexano y 1 mL de agua destilada. La fase hexano fue evaporada y los metil esteres de ácidos grasos fueron reconstruidos en heptano.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Clarus SQ 8S GC acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) con inyector automático (Figura 8), equipado con una columna

## MATERIALES Y MÉTODOS

altamente polar HP-INNOWAX (30 m x 0.250 mm d.i. x 0.25  $\mu$ m de espesor de película). Se inyectaron 1  $\mu$ L de las muestras de metil esteres en heptano (1:50 split ratio). La temperatura del horno se programó desde 120  $^{\circ}$ C por 0 min; luego se incrementó hasta 220  $^{\circ}$ C a una velocidad de 4  $^{\circ}$ C/min y finalmente se mantuvo esta temperatura durante 45 min. Como gas acarreador se empleó helio de ultra alta pureza a un flujo de 1.5 mL/min.



FIGURA 8. Cromatógrafo de gases Clarus SQ 8S GC acoplado a espectrómetro de masas.

La identificación de los ácidos grasos se analizó de acuerdo a sus tiempos de retención, teniendo como referencia la base de datos del espectrómetro de masas.

### 7.1.2 Producción de biodiesel mediante catálisis homogénea alcalina

El biodiesel se obtuvo por medio de la reacción establecida por Tacias-Pascasio (2017); en el cual se establecieron las condiciones óptimas para obtener el mayor rendimiento de conversión.

TABLA 6. Catálisis homogénea alcalina; (Tacias-Pascasio, 2017).

Catalizador	MeOH:Aceite	Tiempo	% Rendimiento	T ( $^{\circ}$ C)	% Éster
1.3% KOH	7.2:1	60 min	84	60	84

## MATERIALES Y MÉTODOS

En el trabajo de referencia la catálisis utilizada fue homogénea alcalina (Tabla 6), empleando hidróxido de potasio y metanol, en una relación de alcohol:aceite de 7.2:1 donde obtuvieron hasta un 84% de conversión de esteres. La metodología de la reacción es la siguiente.

Se pesaron 500 g de muestra en un matraz de bola de fondo plano de 1L, calentándola hasta 60 °C, al alcanzar la temperatura de reacción se agregaron los gramos KOH disueltos en el metanol correspondiente de acuerdo con la relación (7.2:1; 1.3% KOH). Se mantuvo agitación vigorosa, el matraz fue adaptado a un sistema de reflujo para evitar la pérdida del solvente y mantener a temperatura constante de 60°C durante 1 hora (Figura 9).



FIGURA 9. Montaje para llevar a cabo la reacción de transesterificación alcalina.

La mezcla obtenida se depositó en un balón de decantación durante 12 h para la separación de las fases (Figura 10). Siendo la fase glicerol más densa por lo cual se desecha la cantidad máxima posible mediante efecto de la gravedad.



FIGURA 10. Separación de fases éster-glicerol en balón de decantación.

### 7.1.3 Caracterización de biodiésel crudo

El biodiésel crudo obtenido en la transesterificación se caracterizó antes de la purificación con membranas, se determinó: índice de acidez, estabilidad oxidativa, viscosidad y densidad, de acuerdo a las metodologías antes mencionadas en la caracterización de materias primas.

- **Análisis del contenido de esteres metílicos**

Se analizó el contenido de metil esteres por cromatografía de gases (EN 14103), los reactivos utilizados para la preparación del estándar interno son heptadecanoato de metilo disuelto en heptano de pureza >99% de Sigma Aldrich, México.

La muestra para la inyección al cromatógrafo se realizó en base a la siguiente metodología: se preparó una solución de heptadecanoato de metilo en heptano (10 mg/ml) para estándar interno. En un vial de 10 ml se pesaron 125 mg de biodiesel y se añadieron 2.5 ml de solución de heptadecanoato de metilo.

Al igual que para el análisis del perfil de ácidos grasos se utilizó un cromatógrafo de gases Clarus SQ 8S GC acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS) con inyector automático (mostrado en la Figura 10), equipado con una columna HP-INNOWAX (30 m x 0.250 mm d.i. x 0.25  $\mu$ m de espesor de película). Se inyectaron 1  $\mu$ L de las

muestras de metil ésteres diluidos en heptano (1:50 split ratio). La temperatura del horno se programó desde 120 °C por 0 min; luego se incrementó hasta 220 °C a una velocidad de 4 °C/min y finalmente se mantuvo esta temperatura durante 45 min. Como gas acarreador se empleó helio de ultra alta pureza a un flujo de 1.5 mL/min.

Para la determinación del contenido de éster (C) expresado como fracción de masa porcentual, se calcula utilizando la siguiente ecuación de acuerdo a la Norma establecida:

$$\%C = \frac{\Sigma A - A_{EI}}{E_I} * \frac{C_{EI} * V_{EI}}{m} * 100 \quad (\text{Ec. 7-6})$$

$\Sigma A$ : Área total de los picos (éster metílico C14 hasta C24:1)

$A_{EI}$ : Área del pico correspondiente al heptadecanoato de metilo

$C_{EI}$ : Concentración de la solución de heptadecanoato de metilo (mg/ml)

$M$ : Masa de la muestra (mg)

### • Turbidez

Se determinó la turbidez del biodiésel crudo, mediante un equipo de espectrometría uv-vis midiendo la absorbencia a una longitud de onda de 400 nm, la señal medida se traduce a la concentración de partículas (glicerol) en el biodiésel (mientras mayor concentración de partículas mayor es la absorbencia de la luz) (D'Ocon *et al*, 2006).

$$A = -\text{Log} \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 7-7})$$

A: Absorbencia

T: Transmitancia

- **Contenido de glicerol libre**

La determinación de glicerol se realizó de acuerdo al método volumétrico AOCS para el análisis de glicerol libre en aceites y grasas (CA 14-56), seguido por Pisarello., et al 2010.

1. Pesar 50 gr de biodiésel en un balón de 250 ml
2. Realizar las etapas de lavado para extraer la glicerina:
  - a. Colocar el balón en un baño de agua a 60-65 °C con agitación vigorosa
  - b. Agregar 20 ml de HCl al 5% y agitar durante 15 minutos
  - c. Pasar cuidadosamente a un balón de decantación
  - d. Separar y colocar la fase acuosa en un matraz Erlenmeyer de 250 ml
  - e. Colocar el biodiésel en el balón de fondo plano y repetir dos lavados más utilizando 10 ml de HCl al 5% y 10 ml de agua para cada uno de los lavados, agitar durante 15 min y repetir pasos (c y d) entre cada lavado
  - f. Enjuagar el balón de fondo plano con 20 ml de agua destilada, agregarlo al balón de decantación conteniendo la fase biodiesel y coleccionar junto con las aguas de los lavados en el matraz Erlenmeyer
  - g. La fase biodiesel se descarta y enjuagar el balón de decantación con 20 ml de agua destilada y coleccionar
3. Analizar la glicerina presente en la fase acuosa contenida en el Erlenmeyer:
  - a. Agregar 5 gotas del indicador rojo fenol
  - b. Agregar NaOH 2 N hasta viraje a fucsia
  - c. Agregar HCl 5% hasta viraje a amarillo y luego agregar 0.5 ml más
  - d. Hervir durante 3 minutos (con material poroso para evitar ebullición violenta) y dejar enfriar
  - e. Agregar NaOH 0.1N hasta el punto de viraje fucsia
  - f. Agregar 15 ml de peryodato de sodio- $\text{IO}_4\text{Na}$  (6 g/100 ml preparada recientemente), homogeneizar y dejar reposar 30 minutos en la oscuridad
  - g. Agregar 2 ml de etilenglicol, homogeneizar y dejar 20 minutos en la oscuridad

h. Valorar con NaOH 0.1 N hasta viraje fucsia

Cálculos:

$$\%GL = \frac{V_{NaOH} \times 0.0921 \times N_{NaOH}}{M_{muestra}} \times 100 \quad (\text{Ec. 7-8})$$

VNaOH = volumen de NaOH gastado en la titulación (ml)

NNaOH = normalidad de la solución (0.1 N)

Mmuestra = masa de muestra en (gr)

- **Tamaño de partícula y potencial zeta**

Debido a que se estudiara el efecto de adición de agua acidificada antes de la purificación, para la formación de micelas de glicerol; se determinó la medición del tamaño de partícula (micela) y el potencial zeta ( $\zeta$ ) en un equipo ZetasizerNano-SZ90 (Malvern Instruments). Para la determinación de tamaño se emplearon las técnicas por Dispersión de Luz Dinámica (DLS), su intervalo de detección es de 0.3 nm a 5  $\mu$ m. La muestra se preparó añadiendo en una celda de cuarzo 1 mL de mezcla de reacción, el equipo lleva a cabo 3 corridas de 20 escaneos, cada una de 10 segundos. Obteniendo como resultado un rango de dispersión del tamaño presente en la muestra, reportando el valor de referencia como D90 y D50 (tamaño representativo del 90 y 50% de las partículas).

Se determinó el tamaño de micela a las diferentes condiciones, para analizar el efecto de la concentración de agua y pH sobre el tamaño de micela. Para la determinación potencial  $\zeta$  se utilizó la técnica por micro-electroforesis laser Doppler, utilizando celdas electroforéticas del Zetasizer, las mediciones se realizaron a una temperatura de 25°C con un ángulo de 90°.

### 7.2 Purificación de biodiésel crudo por micro y ultrafiltración

Se emplearon tres módulos de filtración para observar los desempeños de las membranas de diferente material y tamaño de poro (micro y ultrafiltración), de acuerdo a lo reportado en la literatura y disponibles comercialmente.

El biodiésel producido se purificó mediante filtración en flujo pistón en un módulo de millipore, empleando membranas planas circulares  $D=47$  mm, de Nylon ( $0.2\ \mu\text{m}$ ), PVDF ( $0.2\ \mu\text{m}$ ,  $0.1\ \mu\text{m}$ ), PES (30, 50, 100 kDa) y celulosa RG ( $0.05\ \mu\text{m}$ ). La filtración tangencial se realizó por medio de dos equipos, uno de ellos SIVA-TAMI utilizando membranas cerámicas tubulares de alúmina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$   $D= 25\text{mm}$ , largo= 600 mm ( $0.2\ \mu\text{m}$ , 50, 10 kDa).

El módulo de flujo pistón de millipore tiene un volumen máximo de 100 ml, está conformado por una celda de boro silicato ( $0.47$  mm de diámetro y 15 cm de largo), donde se pueden alcanzar presiones de 1-4 bar por medio de gas nitrógeno (Figura 11); el permeado se recolecta en un recipiente colocado sobre una balanza electrónica, conectada a una computadora que registra la variación del peso automáticamente lo cual permite evaluar el flux de permeado para determinar el desempeño de cada una de las membranas.

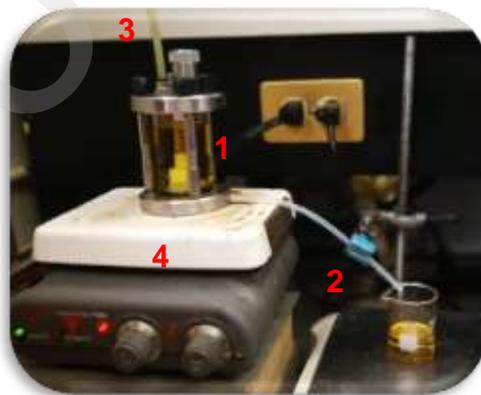


FIGURA 11. Módulo de filtración en flujo pistón (1) celda de filtración con membrana plana, (2) manguera de permeado, (3) entrada de nitrógeno, (4) parrilla con agitación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon 2 módulos para filtración tangencial, el primero es un equipo acondicionado (Figura 12), para trabajar a un menor volumen de trabajo (2 L). Cuenta con una bomba de lóbulos y con un variador de frecuencia. Las presiones de entrada, permeado y retenido, se monitorearon por medio de manómetros. Al igual que el módulo de flujo pistón, el permeado se recolecta en un recipiente colocado sobre una balanza electrónica, conectada a una computadora que registra la variación del peso automáticamente lo cual permite evaluar el flux de permeado para determinar el desempeño de cada una de las membranas.

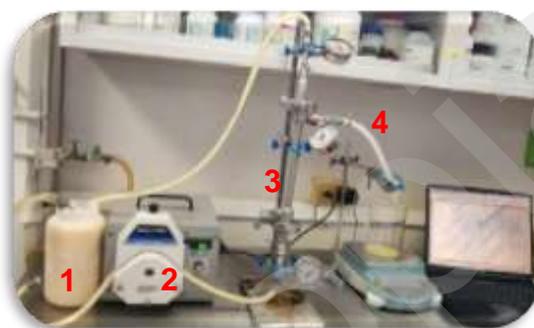


FIGURA 12. Sistema de filtración tangencial escala laboratorio, (1) Tanque de alimentación, (2) Bomba centrífuga, (3) Módulo o carcasa de la membrana, (4) Válvula del permeado.

El segundo módulo de filtración tangencial de marca SIVA-TAMI (Figura 13) tiene un volumen de trabajo máximo de 10 L, la mezcla de reacción se alimenta por medio de una bomba centrífuga con una potencia de 3 HP de flujo variable, por medio de un variador de frecuencia permite establecer la velocidad y la presión transmembrana (PTM), el proceso se realiza por lotes. Las presiones de entrada y salida del módulo se monitorearon y controlaron por medio de manómetros y válvulas; La temperatura fue regulada empleando un intercambiador de calor ubicado a la salida del retenido (se recircula al tanque de alimentación) y el permeado al igual que en los demás módulos, se recolecta en un recipiente colocado sobre una balanza electrónica, conectada a una computadora para monitorear el desempeño de flux.



FIGURA 13. Equipo de filtración tangencial. Tanque de alimentación, (2) intercambiador de calor, (3) Bomba centrífuga, (4) Módulo o carcasa de la membrana, (5) Variador de frecuencia, (6) Válvula del permeado.

Primero se determinó el desempeño de todas las membranas seleccionadas con filtración de biodiésel crudo (pH=10.8), seleccionando las membranas con mejores resultados se estudió el efecto de adición de agua acidificada (Tabla 7), agregando a la mezcla de reacción diferentes concentraciones para la variación de pH. Se evaluó el desempeño de las membranas en términos de flux de permeado y calidad del producto (concentración de esteres metílicos y contenido de glicerol total).

TABLA 7. Variables de estudio en la purificación de biodiésel.

Membrana	pH's
Membrana polimérica	10.8, 9, 7, 5, 3
Membrana cerámica	10.8, 9.5, 9, 8.5, 6.5, 5, 3

### 7.2.1 Determinación de flux crítico

Esta determinación solo se puede llevar a cabo en el segundo módulo de filtración tangencial, debido a la automatización del equipo; lo que se busca es trabajar en condiciones que aseguren un flux sostenible, para eso se debe de identificar el flux crítico. Para esta determinación se utilizó el método de flux escalonado (Beier y Jonson, 2010). En este método la presión transmembrana o el flux es incrementado paso a paso y la respuesta (Flux ó  $\Delta P_{TM}$ ) es monitoreada, resultando una gráfica con respecto al tiempo como se muestra en la Figura 14a. Graficando el incremento del flux con respecto a la  $\Delta P_{TM}$  se puede determinar el flux crítico en el punto de inflexión, como se muestra en la Figura 14b, siendo el punto de flux sostenible un punto por debajo de este. Una vez determinado el flux sostenible será validado trabajando bajo estas condiciones encontradas (Figura 14c).

El proceso se trabajó en un intervalo de velocidades tangenciales,  $V_x = 3-7$  m/s, siguiendo la metodología establecida por Ortiz-Rubio (2014). Se aplicaron incrementos graduales de 0.1 bar en la presión transmembrana en un intervalo de 0.1 a 1.5 bar durante 120 segundos y se registró el flux con respecto al tiempo. Una vez identificado el flux crítico se seleccionan las condiciones hidrodinámicas para operar en flux sostenible.

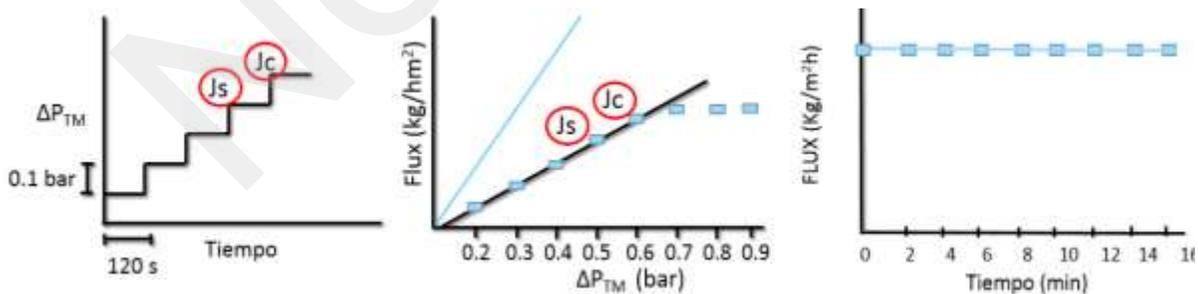


FIGURA 14. Determinación de flux sostenible. a) Protocolo de incrementos de presión flux o  $\Delta P_{TM}$  con respecto al tiempo; b) Localización de flux crítico y flux sostenible; c) Validación de flux sostenible.

### 7.2.2 Desempeño de la filtración

El flux fue calculado usando la ecuación 7-9.

$$J = \frac{\Delta PTM}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{Ec. 7-9})$$

J: Flux de permeado (kg/h m<sup>2</sup>)

ΔP: Presión transmembrana (bar)

μ: Viscosidad de la solución filtrada (mPa/s)

R<sub>m</sub>: Resistencia hidráulica de la membrana (m<sup>-1</sup>)

Para estimar cuantitativamente el grado relativo de concentración, separación o purificación del proceso, se pueden utilizar modelos matemáticos simples (Munir Cheryan 1998). La selectividad del proceso se puede definir por medio de la retención o la separación. Los coeficientes de separación pueden ser calculados mediante la siguiente expresión:

$$S_{o,i} = \frac{C_{i,p}}{C_{i,r}} = \frac{C_{i,p}}{C_{i,f}} \quad (\text{Ec. 7-10})$$

Donde C<sub>i</sub> representa las concentraciones de Glicerol en el tiempo t, los subíndices *p*, *r* y *f* representan la concentración del compuesto en el permeado, retenido y alimentación respectivamente.

El balance de masa para el compuesto *i* escrito en términos de los coeficientes de separación queda de la siguiente manera:

$$\frac{d(v_r C_{i,r})}{dt} = -J A S_{o,i} C_{i,r} \quad (\text{Ec.7-11})$$

Suponiendo que los coeficientes de transferencia de masa permanecen constantes durante todo el proceso, al integrar la ecuación anterior se obtiene que:

$$C_{i,r} = C_{i,or} \frac{V_0^{1-S_{o,i}}}{V_r} \quad (\text{Ec.7-12})$$

Donde V<sub>r</sub> representa el volumen del retenido en el tiempo y C<sub>i,or</sub> la concentración inicial del compuesto *i* en el retenido. La ecuación 11 muestra que la concentración de un

soluto en cualquier tiempo de procesamiento de la membrana es una función de la reducción de volumen y el valor de  $S_{o,i}$ . El rendimiento del compuesto  $i$  en el permeado es definido como:

$$Y = \frac{V_p C_{i,p}}{V_r C_{i,or}} \quad (\text{Ec. 7-13})$$

Empleando las ecuaciones 12 y 13 podemos definir el rendimiento para el compuesto  $Y_{ci}$  de la siguiente manera:

$$Y_{ci} = 1 - \left(\frac{V_o}{V_R}\right)^{S_{o,i}-1} \quad (\text{Ec 7-14})$$

El factor de retención del glicerol se puede definir mediante el coeficiente de separación:

$$RF_i = 1 - S_{o,i} = 1 - \frac{C_{i,p}}{C_{i,o}} \quad (\text{Ec. 7-15})$$

Para determinación del grado de ensuciamiento en las membranas se emplea el modelo de resistencias.

- Resistencia debido al ensuciamiento, es la diferencia entre la resistencia desarrollada menos la resistencia hidráulica de la membrana:

$$Rf = \frac{\Delta P}{\mu J_s} - Rm \quad (\text{Ec. 7-16})$$

$Rm$ : Resistencia hidráulica de la membrana

$\mu$ : Viscosidad

$J_s$ : Permeabilidad de la solución

- La resistencia hidráulica de la membrana es el inverso de la permeabilidad por la viscosidad.

$$Rm = \frac{1}{\mu J_w} \quad (\text{Ec.7-17})$$

$J_w$ : Permeabilidad de agua

**7.2.3 Protocolo de lavado**

Al final de cada prueba se realizó el lavado de la membrana, siguiendo el protocolo correspondiente para cada una (Tabla 8).

TABLA 8. Protocolo de lavado para las membranas utilizadas.

<b>Membrana</b>	<b>Solución</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Duración</b>
Cerámicas	Agua destilada	70 °C	15 min
	NaOH 15gr/L	80 °C	30 min
	Agua destilada	Temperatura ambiente	Hasta obtener pH=7
	Ácido nítrico MF-5 ml/L UF-1.5 ml/L	60°C	15 min
	Agua destilada	Temperatura ambiente	Hasta obtener pH=7
Poliméricas	Tergazyme 2%	45°C	15 min agitando 20 min sin agitar
	Agua destilada	Temperatura ambiente	Hasta no tener jabón

**7.3 Caracterización de biodiésel purificado**

El biodiésel purificado mediante la tecnología de membranas se caracterizó, de acuerdo a las Normas establecidas para viscosidad, densidad, índice de acidez, humedad, cuantificación de esteres metílicos, contenido de glicerol total y turbidez, de acuerdo a la metodología ya antes mencionada.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Recolección de grasas y aceites residuales

Se realizó una recolección de grasas y aceites residuales en establecimientos de la Cd. de Veracruz. Se obtuvieron: una mezcla de aceites de comida rápida con aceite de antojitos (ACRA), grasa de cerdo (GC) proveniente de una taquería y aceite de palma (AP) empleado para la elaboración de frituras en la UNIDA (Tabla 9).

Las materias primas recolectadas se analizaron de manera independiente y se realizaron mezclas de la grasa y los aceites residuales (MGAR) en diferentes proporciones, tomando como referencia la mezcla elaborada por Tacias-Pascasio (2017).

La primera mezcla (MGAR1) se preparó mezclando éstas materias primas en la misma proporción. Las otras mezclas se realizaron manteniendo un alto porcentaje de aceite de palma residual, para obtener una mezcla dentro de los parámetros.

TABLA 9. Materias primas recolectadas en el estado de Veracruz y MGAR elaboradas.

<b>Materias primas recolectadas</b>	Aceite de comida rápida + Aceite de antojitos (ACRA) Grasa de cerdo (GC) Aceite de palma (AP)
<b>Mezclas elaboradas</b>	MGAR 1: 33% ACRA, 33% GC y 34% AP MGAR 2: 25% ACRA, 25% GC y 50% AP MGAR 3: 30% ACRA, 30% GC y 40% AP MGAR 4: 40% ACRA, 20% GC y 40% AP

8.1.1 Caracterización de grasa y aceites residuales

Las materias primas recolectadas se caracterizaron en términos de índice de acidez, ácidos grasos libres, porcentaje de esteres, estabilidad oxidativa, humedad, viscosidad y densidad, siguiendo la metodología correspondiente a cada uno de estos parámetros (sección 7.1.1).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización de las materias primas separadas y de las mezclas elaboradas (MGAR 1, 2, 3 y 4) se compararon con la mezcla de referencia elaborada por Tacias-Pascasio 2017 (MGAR VP) (Tabla 10). Se puede observar que cada uno de los parámetros evaluados fue distinto para cada materia prima. Esto es debido a que la grasa y los aceites son de diferente origen, fueron utilizados para cocinar diferentes tipos de alimentos y el tiempo y la temperatura a la que fueron sometidos también fue diferente.

El aceite para la producción de BD por transesterificación alcalina, debe ser anhidro (<0.3%) y tener un IA inferior a 2 mg KOH/g. El contenido de AGL determina la factibilidad de una materia prima y se estima que debe de tener un contenido máximo de AGL de 1% para evitar la formación de jabones; de lo contrario si el contenido de AGL rebasa el límite de 1% se debe de llevar a cabo una reacción transesterificación ácida (Medina *et al.*, 2012). Sin embargo hay reportes donde indican que un contenido de AGL igual a 1% (2 mg KOH/g) en el aceite de cocina residual, no tiene efecto significativo en la conversión de ésteres metílicos por transesterificación alcalina (Tacias *et al.*, 2016).

La grasa de cerdo presentó el mayor índice de acidez (5.97 mg KOH/g) y fue la única materia prima que excedió el límite establecido por las Normas (2 mg KOH/g). Sin embargo también se obtuvo una elevada acidez en el aceite de antojitos + comida rápida, esta materia prima fue la única que tuvo similitud con la mezcla de referencia (MGAR VP), no tomando en cuenta las mezclas elaboradas.

Este resultado de elevada acidez fue similar al obtenido por Tacias-Pascasio, 2017; y se atribuyó a que en el manejo de éstas dos materias primas se emplearon tiempos de frituras prolongados provocando el incremento de AGL, consecuentemente se indujo la hidrólisis de triacilgliceroles en presencia de humedad y la oxidación. En cuanto a las a las mezclas elaboradas tuvieron un valor muy similar de acidez que la referencia, la mezcla que tuvo la similitud más cercana fue la MGAR 4.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TABLA 10. Caracterización de materias primas empleadas en la producción de BD.

Origen del aceite	Propiedades fisicoquímicas							
	Índice de acidez (mg KOH/g)	Ácidos grasos libres (%)	Índice de saponificación (mg KOH/g)	Humedad (%)	Estabilidad oxidativa (h)	Viscosidad (mPa/s)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Ester (%)
Antojitos + comida rápida	1.98 ± 0.13 <sup>ab</sup>	1 ± 0.07 <sup>b</sup>	184.01 ± 1.0 <sup>c</sup>	0.17 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.6 ± 0.28 <sup>a</sup>	49.2 ± 0.18 <sup>e</sup>	1.044 ± 0.01 <sup>d</sup>	98.9 ± 0.13 <sup>d</sup>
Cerdo	5.97 ± 0.12 <sup>c</sup>	3 ± 0.06 <sup>d</sup>	184.57 ± 1.2 <sup>c</sup>	0.14 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.3 ± 0.21 <sup>a</sup>	36.6 ± 0.52 <sup>a</sup>	1.032 ± 0.01 <sup>bc</sup>	97.3 ± 0.12 <sup>a</sup>
Palma	0.99 ± 0.13 <sup>a</sup>	0.5 ± 0.07 <sup>a</sup>	190.74 ± 1.1 <sup>c</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>b</sup>	41.3 ± 0.35 <sup>g</sup>	36.7 ± 0.22 <sup>a</sup>	1.028 ± 0.02 <sup>b</sup>	99.5 ± 0.13 <sup>e</sup>
MGAR 1	2.68 ± 0.13 <sup>b</sup>	1.35 ± 0.07 <sup>bc</sup>	140.25 ± 3.1 <sup>b</sup>	0.08 ± 0.02 <sup>a</sup>	7.7 ± 0.35 <sup>c</sup>	40.8 ± 0.06 <sup>d</sup>	1.035 ± 0.01 <sup>c</sup>	98.1 ± 0.13 <sup>b</sup>
MGAR 2	1.88 ± 0.14 <sup>ab</sup>	0.95 ± 0.06 <sup>b</sup>	143.05 ± 1.9 <sup>a</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	10.6 ± 0.56 <sup>f</sup>	39.8 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.033 ± 0.02 <sup>bc</sup>	98.7 ± 0.14 <sup>cd</sup>
MGAR 3	2.28 ± 0.14 <sup>b</sup>	1.14 ± 0.06 <sup>bc</sup>	137.74 ± 1.1 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	8.25 ± 0.35 <sup>d</sup>	40.5 ± 0.04 <sup>cd</sup>	1.034 ± 0.01 <sup>c</sup>	98.3 ± 0.14 <sup>bc</sup>
MGAR 4	2.10 ± 0.14 <sup>b</sup>	1.05 ± 0.07 <sup>b</sup>	143.04 ± 1.1 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.02 <sup>a</sup>	9.94 ± 0.19 <sup>e</sup>	39.9 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.034 ± 0.01 <sup>c</sup>	98.5 ± 0.14 <sup>bcd</sup>
MGAR VP	2.09 ± 0.14 <sup>b</sup>	1.05 ± 0.05 <sup>b</sup>	198.54 ± 1.1 <sup>d</sup>	0.04 ± 0.01 <sup>a</sup>	3.29 ± 0.22 <sup>b</sup>	40.1 ± 0.1 <sup>bc</sup>	0.908 ± 0.02 <sup>a</sup>	98.95 ± 0.1 <sup>d</sup>

El contenido de AGL tuvo el mismo patrón que el índice de acidez ya que son valores directamente proporcionales. El índice de saponificación (IS) de las materias primas separadas no presentó diferencia significativa; comparando los resultados de las mezclas elaboradas con respecto a la mezcla de referencia, MGAR VP tuvo un valor más elevado. El IS es directamente proporcional al peso molecular del aceite, lo cual indica que la mezcla de referencia tenía mayor peso molecular que las mezclas elaboradas.

Como antes mencionado la materia prima para producción de biodiésel debe tener un contenido de humedad <0.3%. No se observó una diferencia significativa de este valor entre las materias primas solas ni con las mezclas elaboradas en comparación con la referencia; los valores se encontraron dentro del límite establecido.

Está reportado que una materia prima apta para la elaboración de biodiésel debe de tener una estabilidad oxidativa mínima de 6 h, para que el biodiésel obtenga una estabilidad dentro de los parámetros. Ésta determina la vida útil del biocombustible. Las materias primas de grasa de cerdo y aceite de antojitos + comida rápida presentaron una estabilidad oxidativa similar de 1.3 y 1.6 h, y no cumplieron con la especificación.

El aceite de palma residual fue la materia prima que presentó la mayor estabilidad oxidativa (41.3 h), probablemente debido a que las condiciones de cocción utilizadas fueron menos prolongadas evitando el deterioro. Por lo cual este aceite es el que dio mayor estabilidad a las mezclas elaboradas estando en mayor proporción. Todas las mezclas tuvieron diferente estabilidad y se encontraron dentro del límite establecido. En comparación con la referencia (MGAR VP) se obtuvieron mayores estabilidades en todas las mezclas.

Los límites de viscosidad y densidad que deberían de cumplir los aceites como materia prima para la producción de biodiésel no están reportados, las materias primas de cerdo y palma tuvieron una viscosidad similar. Las MGAR 3 y 4 tuvieron valores similares en comparación con la referencia (MGAR VP).

La materia prima debe de obtener como mínimo un 96.5% de esteres para generar buenos rendimientos en la producción de biodiesel (Canesin *et al.*, 2014); los resultados que se obtuvieron de todas las materias recolectadas y las mezclas elaboradas cumplieron con este requisito. El aceite de palma fue la materia prima con el más alto contenido de esteres metílicos, las mezclas elaboradas 2 y 4 tuvieron similitud con la referencia.

De acuerdo a éstos resultados el aceite de antojitos + comida rápida y la grasa de cerdo no fueron materias primas adecuadas para la producción de biodiésel. Sin embargo, las mezclas incluyendo el aceite de palma resultó una materia prima que cumplió con los requerimientos de la Norma para la producción de biodiésel.

La MGAR 4 fue la mezcla seleccionada para la producción de biodiésel ya que tuvo características similares a la mezcla elaborada por Tacias, (2017) (MGAR VP) como se muestra en la Tabla 10. De acuerdo a la Norma es una materia prima apta para la producción de biodiésel aunque su índice de acidez es ligeramente superior al límite establecido por las Normas.

#### **8.1.1.1 Perfil de ácidos grasos libres de la grasa y aceites residuales**

En las Tablas 12-15, se presentan los perfiles de ácidos grasos de la grasa y aceites residuales recolectados, determinados mediante cromatografía de gases masas.

El perfil de ácidos grasos de la grasa de cerdo (Tabla 11) presentó un mayor contenido de ácido oleico al igual que las demás materias primas.

Esto concuerda con lo reportado por Sander y colaboradores (2017), quienes realizaron un estudio de la influencia de diferentes tipos de grasas y aceites en la producción de biodiésel.

TABLA 11. Perfil de ácidos grasos de grasa de cerdo.

<b>Materia prima/Saturación de AG</b>	<b>Nombre SI/abreviatura</b>	<b>A (%)</b>
<p>Grasa de cerdo</p> <p>Nivel de saturación: 28.85</p> <p>Nivel de insaturación: 71.15</p>	Ácido caprílico C8:0	0.039
	Ácido cáprico C10:0	0.065
	Ácido laúrico C12:0	0.079
	Ácido mirístico C14:0	2.498
	Ácido pentadecílico C15:0	0.052
	Ácido palmitoléico C16:1n7	4.049
	Ácido palmítico C16:0	18.425
	Ácido margárico C17:1n7	0.374
	Ácido elaidico C18:1n9c	0.306
	Ácido oleico C18:1n9t	59.931
	Ácido alfa linoleico C18:3n3	10.391
	Ácido esteárico C18:0	2.055
Ácido eicosanoico C20:4n6	1.736	

El aceite de antojitos + comida rápida es de origen vegetal, pero no se sabe la procedencia exacta. Berrios y colaboradores (2011), presentaron un estudio de producción de biodiésel a partir de aceites residuales de cocina (combinación de girasol y oliva), y reportaron un perfil de ácidos grasos similar al de la mezcla de aceites residuales de antojitos + comida rápida, (Tabla 12); en el cual el ácido oleico es el de mayor contenido, seguido por el palmítico y linoleico.

Tacias-Pascasio, 2017 realizó la caracterización de estas dos materias primas por separado y obtuvo los mismos resultados.

TABLA 12. Perfil de ácidos grasos de aceite antojitos + comida rápida.

<b>Materia prima/Saturación de AG</b>	<b>Nombre SI/abreviatura</b>	<b>A (%)</b>
Antojitos + comida rápida  Nivel de saturación: 18.08  Nivel de insaturación: 81.92	Ácido caprílico C8:0	0.142
	Ácido cáprico C10:0	0.010
	Ácido laúrico C12:0	0.052
	Ácido mirístico C14:0	0.259
	Ácido pentadecílico C15:0	0.031
	Ácido palmitoléico C16:1n7	0.180
	Ácido palmítico C16:0	13.860
	Ácido margárico C17:1n7	0.079
	Ácido margárico C17:0	0.106
	Ácido oleico C18:1n9c	74.241
	Ácido alfa linoleico C18:3n3	6.683
	Ácido esteárico C18:0	2.890
	Ácido eicosanoico C20:1n9	0.734
	Ácido eicosanoico C20:0	0.731

El aceite de palma tuvo un mayor contenido de ácido oleico y palmítico (Tabla 13) al igual que las otras materias primas.

Zuleta y colaboradores (2011); estudiaron la estabilidad oxidativa del biodiésel a partir de aceite de palma, y reportaron un perfil de ácidos grasos para esta materia prima con un mayor contenido de ácido palmítico seguido por el oleico.

La diferencia con lo que se obtuvo en este trabajo se atribuye al uso previo que tuvieron estos aceites, por ejemplo, las temperaturas y tiempos a los cuales fueron sometidos durante la cocción de los alimentos cocinados en estos, etc.

TABLA 13. Perfil de ácidos aceite de aceite de palma.

<b>Materia prima/Saturación de AG</b>	<b>Nombre SI/abreviatura</b>	<b>A (%)</b>
<p>Palma</p> <p>Nivel de saturación: 11.51</p> <p>Nivel de insaturación: 82.86</p>	Ácido caprílico C8:0	0.007
	Ácido laúrico C12:0	0.046
	Ácido mirístico C14:0	0.208
	Ácido pentadecílico C15:0	0.022
	Ácido palmitoléico C16:1n7	0.132
	Ácido palmítico C16:0	11.025
	Ácido margárico C17:1n7	0.064
	Ácido margárico C17:0	0.033
	Ácido oleico C18:1n9c	82.341
	Ácido esteárico C18:0	5.356
	Ácido eicosanoico C20:1n9	0.322
	Ácido eicosanoico C20:0	0.443

En todos los perfiles se muestra una alta concentración de ácido palmítico, esto puede deberse a rupturas de ácidos grasos a temperaturas moderadas. Cuando los ácidos grasos saturados son expuestos a un uso prolongado pueden reaccionar y producir alcanos, alquenos y ácidos grasos de cadena corta (wyse-Mason y Beckles, 2012).

El contenido de ácidos grasos saturados e insaturados determina la calidad del biodiésel. La presencia de altas concentraciones de grasa insaturada también se presentó en el trabajo de Tacias-Pascasio (2017), en todas las materias primas recolectadas; la elevada insaturación evita la solidificación del biodiésel, pero debido a su fácil oxigenación se deteriora más rápido (Mohibbe Azam *et al*, 2005).

### **8.1.2 Obtención de biodiésel mediante catálisis homogénea alcalina**

La producción de biodiésel a partir de la MGAR 4 se realizó de acuerdo con las condiciones de reacción establecidas por Tacias-Pascasio (2017), a relación molar MeOH: Aceite 7.2:1 y 1.3% (p/p) de KOH durante 1h de reacción (ver Sección 7.1.2).

La mezcla de reacción obtenida se separó de la fase glicerol por decantación durante 12 hr (Figura 15), posteriormente se recuperó el biodiésel crudo para continuar con su caracterización desechando la mayor cantidad posible de glicerol.



FIGURA 15. Separación de las fases éster-glicerol obtenidas de la transesterificación de la mezcla de grasas y aceites residuales (MGAR 4).

De la reacción de transesterificación de MGAR 4 se obtuvo una conversión gravimétrica (p/p) del  $89\% \pm 0.642$ . Este grado de conversión fué superior al reportado por Tacias-Pascasio (2017).

### 8.1.3 Caracterización de biodiésel crudo

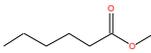
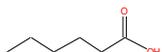
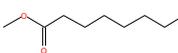
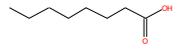
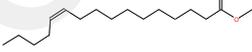
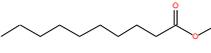
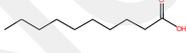
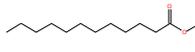
- **Esteres metílicos en biodiésel crudo de MGAR4**

La concentración de esteres metílicos de ácidos grasos (FAME por sus siglas en ingles) en el biodiesel define algunas de sus propiedades (desempeño a baja temperatura, estabilidad oxidativa y de almacenamiento).

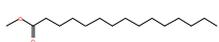
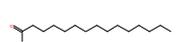
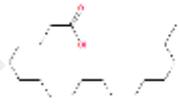
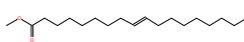
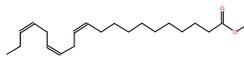
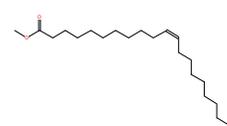
El aumento de la concentración de FAME saturada en el biodiésel le dará un punto de fusión alto y menor operabilidad a baja temperatura. A mayor concentración de insaturación tendrá menor estabilidad oxidativa, lo cual afecta el tiempo de almacenamiento. La concentración de FAME poliinsaturada en un biodiésel purificado debe de estar por debajo del límite ( $<1\%$ ) (Sander et al, 2017).

El contenido de esteres metílicos de la MGAR 4 se muestra en la Tabla 14. Los resultados indican una elevada insaturación, esto es debido a que todas las materias primas presentaron el mismo problema, por lo cual el biodiésel obtenido tendrá una baja estabilidad oxidativa y un bajo punto de fusión; se obtuvo un 1.7% de poliinsaturación, lo cual sobrepasa ligeramente el límite establecido.

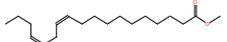
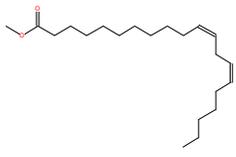
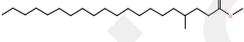
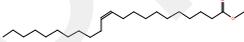
TABLA 14. Perfil de ácidos grasos-esteres metílicos de biodiésel de MGAR.

Compuesto	TR	Ácido graso	%A	Compuesto	TR	Ácido graso	%A
Ácido hexanoico, metil ester  <chem>CCCCC(=O)OC</chem> C7H14O2	1.87	Ácido caproico  <chem>CCCCCC(=O)O</chem> C6:0	0.004	Ácido hexadecanoico, metil ester  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem> C17H34O2	13.26	Ácido palmítico  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> C16:0	17.736
Ácido octanoico, metil ester  <chem>CCCCCCC(=O)OC</chem> C9H18O2	2.20	ácido caprílico  <chem>CCCCCCCC(=O)O</chem> C8:0	0.042	Metil 11-Hexadecanoico  <chem>CCCC=CCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem> C17H32O2	13.48	Ácido palmítico  <chem>CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> C16:0	0.061
Ácido decanoico, metil ester  <chem>CCCCCCCCC(=O)OC</chem> C11H22O2	3.42	Ácido caprico  <chem>CCCCCCCCC(=O)O</chem> C10:0	0.013	Ácido 9-Hexadecanoico, metil ester (Z)-  <chem>CCCC=CCCCCCCCC(=O)OC</chem> C17H32O2	13.61	Ácido palmitoleico  <chem>CCCC=CCCCCCCCC(=O)O</chem> C16:1n7	0.469
Ácido dodecanoico, metil ester  <chem>CCCCCCCCCC(=O)OC</chem> C13H26O2	5.73	Ácido laurico  <chem>CCCCCCCCC(=O)O</chem> C12:0	0.071	Ácido Heptadecanoico, metil ester  <chem>CCCCCCCCCCCCCCC(=O)OC</chem> C18H36O2	15.3	Ácido margárico  <chem>CCCCCCCCCCCCCCC(=O)O</chem> C17:0	16.506

Continúa Tabla 14.

<p>Metil Tetradecanoato</p>  <p>C15H30O2</p>	9.12	<p>Ácido mirístico</p>  <p>C14:0</p>	0.411	<p>Ácido Cis-10-Heptadecanoico, metil ester</p>  <p>C18H34O2</p>	15.60	<p>Ácido margárico</p>  <p>C17:1n7</p>	0.071
<p>Ácido pentadecanico, metil ester</p>  <p>C16H32O2</p>	11.0	<p>Ácido pentadecilico</p>  <p>C15:0</p>	0.023	<p>Ácido octadecanoico, metil ester</p>  <p>C19H38O2</p>	17.46	<p>Ácido estearico</p>  <p>C18:0</p>	4.229
<p>Ácido hexadecanico, metil ester</p>  <p>C17H34O2</p>	13.26	<p>Ácido palmítico</p>  <p>C16:0</p>	16.506	<p>Ácido 9-Octadecanoico (Z)-metil ester</p>  <p>C19H36O2</p>	17.87	<p>Ácido oleico</p>  <p>C18:1n9c</p>	38.145
<p>9-Octadecanoico Acid, Methyl Ester (E)-</p>  <p>C19H36O2</p>	17.91	<p>Ácido eladico</p>  <p>C18:1n9t</p>	1.710	<p>Metil 11,14,17-Eicosatrienoico</p>  <p>C21H36O3</p>	20.11	<p>C20:3n3</p>	0.150
<p>Ácido 9,12-Octadecadienoico (Z,Z)- metil ester</p>  <p>C19H34O2</p>	18.70	<p>Ácido linolieco</p>  <p>C18:2n6</p>	17.77	<p>Ácido Cis 11-Eicosenoico, metil ester</p>  <p>C21H40O2</p>	21.56	<p>C20:1n9</p>	0.390

Continúa Tabla 14.

<p>Methyl 11,14-Octadecadienoico</p>  <p>C19H34O2</p>	18.83	-	0.172	<p>Ácido Cis 11,14-Eicosadienoico, metil ester</p>  <p>C21H38O2</p>	22.47	C20:2n6	0.119
<p>Ácido 9, 12, 15-Octadecatrienoico, metil ester (Z, Z, Z)</p>  <p>C19H32O2</p>	19.74	<p><math>\alpha</math>-linoleico</p>  <p>C18:3n3</p>	0.119	<p>Metil 14- Metil eicosanoato</p>  <p>C22H44O2</p>	24.94	<p>Ácido behénico</p> <p>C22:0</p>	0.194
<p>Ácido 8, 11, 14-Eicosatrienoico, (Z, Z, Z)-</p>  <p>C20H34O2</p>	19.86	<p>DGLA. Dihomo-<math>\gamma</math>-Linolenico</p>  <p>C20:3n6</p>	1.503	<p>Metil 11-Docosenoato</p>  <p>C23H44O2</p>	25.25	-	0.084
<p>Nivel de saturación= 39.17</p> <p>Nivel de insaturación= 60.83</p>							

- **Índice de acidez, estabilidad oxidativa, densidad, viscosidad, contenido de esteres, turbidez, glicerina libre, tamaño de micela.**

Se caracterizó el biodiésel crudo de acuerdo a la metodología descrita en la sección 7.1.1 (Tabla 15).

TABLA 15. Caracterización de Biodiésel crudo.

Propiedades fisicoquímicas	Valor	ASTM D6751-EN 14214
Índice de acidez (mg KOH/g)	$0.39 \pm 0.14$	0.5
Estabilidad oxidativa (h)	$9.22 \pm 0.02$	8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	$0.867 \pm 0.001$	0.860-0.900
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)	$5.350 \pm 0.01$	3.5-5
Esteres metílicos (%)	$90.2 \pm 0.560$	96.5
Glicerina libre (%)	$0.3 \pm 0.04$	0.02
D90 (nm) 5480		

El límite máximo de índice de acidez en biodiésel según la Norma es de 0.5 mg KOH/gr, el biodiésel crudo producido tiene una acidez de  $0.39 \pm 0.14$  mg KOH/gr, por lo cual está dentro del parámetro. El trabajo de Alves y colaboradores (2013), fue el único trabajo obtenido donde reportan caracterización de biodiésel crudo, ellos obtuvieron biodiésel de aceite de soya, la acidez medida fue de 0.08 mg KOH/gr, siendo muy baja a la obtenida por la pureza del aceite empleado.

El BD crudo tuvo una estabilidad oxidativa de 9.22 h y aunque la insaturación de la muestra fuera elevada, se encuentra dentro de la Norma estando por arriba de 8 h.

La viscosidad cinemática y densidad del biodiésel crudo obtenido fueron:  $\mu = 5.350 \pm 0.01$  mm<sup>2</sup>/s y  $\rho = 0.867 \pm 0.01$  g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. El valor de densidad está dentro de los límites de la Norma ( $\rho = 0.860-0.900$  g/cm<sup>3</sup>), pero la viscosidad sobrepasa ligeramente al límite establecido ( $\mu = 3.5-5$  mm<sup>2</sup>/s), esto se puede atribuir al alto contenido de ácidos grasos insaturados. Alves y colaboradores (2013), obtuvieron a partir del biodiésel de aceite de soya  $\mu = 5$  mm<sup>2</sup>/s y  $\rho = 0.880$  g/cm<sup>3</sup> valores similares a los de este trabajo.

Se determinó la concentración de esteres metílicos por cromatografía de gases (EN 14103) empleando un estándar interno en el biodiésel crudo y se obtuvo  $90.2 \pm 0.560\%$ . La Norma establece que el contenido mínimo que debe tener el biodiesel es de 96.5%, por lo cual este parámetro no se cumplió. Lo que indica que la conversión no fue completa, sin embargo mediante la purificación se puede aumentar el contenido de esteres para cumplir el parámetro establecido.

La turbidez se expresa en términos de absorbancia, el biodiésel producido dio una absorbancia de  $2.36 \pm 0.1$  en un rango de 400 nm. No hay establecido un límite para esta determinación, por lo cual éste valor se tomará como referencia previo a la purificación.

Se determinó la glicerina libre por el método volumétrico basado en la metodología de AOCS para el análisis de glicerol libre en aceites y grasas (CA 14-56) descrita en el apartado 7.1.3; y se obtuvo un valor de  $0.3 \pm 0.04 \%$ , el cual sobre pasa el porcentaje permitido por la Norma (0.02%). Alves y colaboradores (2013), determinaron el contenido de glicerol libre en el biodiésel crudo, que siendo obtenido a partir de una materia pura el contenido fue bajo en comparación a este trabajo (0.03%) sin embargo al igual estuvo fuera de la norma.

## **8.2 Purificación de biodiésel crudo por micro y ultrafiltración**

Se comparó el desempeño de tres módulos de filtración (uno de flujo pistón y dos de flujo tangencial) durante la purificación del biodiésel, para evaluar el efecto de la naturaleza de las membranas y del tamaño de poro.

Se evaluó también el efecto del pH de la mezcla y el tamaño de las micelas de glicerol en el desempeño de las membranas utilizadas.

### 8.2.1 Efecto de la concentración de agua añadida y pH en el tamaño de micelas de glicerol

Se analizó el efecto de la presencia de agua (de 0 a 15%) sobre el tamaño de micela en la mezcla de biodiésel crudo, (Tabla 16).

En la Tabla 16 se muestra el efecto de la adición de agua sin acidificación sobre el tamaño de micela en el biodiesel crudo. Se observa que este disminuye al aumentar el porcentaje de agua añadida. Este efecto se atribuye a una dilución de la muestra.

TABLA 16. Efecto del porcentaje de agua añadida sobre el tamaño de micela (D90) y el pH del biodiésel crudo.

Agua (% v/v)	pH	D <sub>90</sub> (nm)
0	10.8	5480
5	10.4	1460
10	10	848
15	9.8	492

En la Figura 19 se observa la distribución de tamaño de micela para cada concentración de agua añadida. Los resultados indican que el tamaño de las micelas disminuye notoriamente al aumentar la cantidad de agua.

Los resultados indican que el 90% de las micelas tiene un tamaño de 5480 nm y que el tamaño de éstas se redujo más del 90% al agregar 15% de agua.

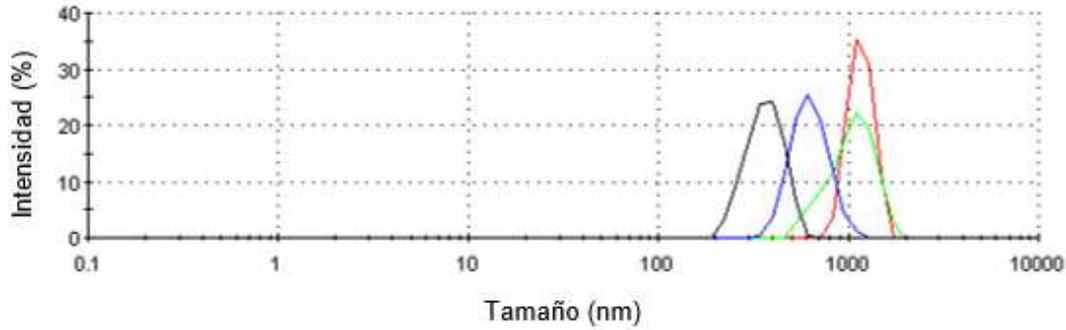


FIGURA 16. Distribución del tamaño de micela a diferentes porcentajes de adición de agua destilada (— 5, — 10 y — 15%) con respecto al BD crudo (—).

Para analizar el efecto del pH de la mezcla sobre el tamaño de micela, se agregó agua acidificada a dos concentraciones (Tabla 17). Como se puede observar en la Tabla 18, los tamaños de micela no muestran una diferencia tan marcada como ocurrió comparándolos al adicionar diferentes porcentajes de agua. Esto indica que la variación del pH en el rango estudiado no afectó significativamente el tamaño de micela.

TABLA 17. Efecto del pH manteniendo el agua acidificada añadida a dos porcentajes (10 y 15 %), sobre el tamaño de micela (D90) en biodiésel crudo.

pH	D90 (nm) agua acidificada 10 % (v/v)	D90 (nm) agua acidificada 15 % (v/v)
3	1810	1650
5	1660	1710
6.5	1810	1620
7	1810	2020
7.5	1740	1710

En la Figura 20 se observa la distribución de tamaños de micelas en las mezclas a cada condición de pH. Como se puede observar la distribución de tamaños a todas las condiciones fueron muy similares.

Se llevaron a cabo experimentos adicionando agua acidificada para variar el pH de la mezcla de acuerdo a lo reportado por Sergi y colaboradores (2015).

Estos autores determinaron la mejor condición de purificación con membranas cerámicas de 20 kDa al añadir 10% de agua acidificada, aunque el flux de permeado disminuyó de manera importante durante el proceso de purificación.

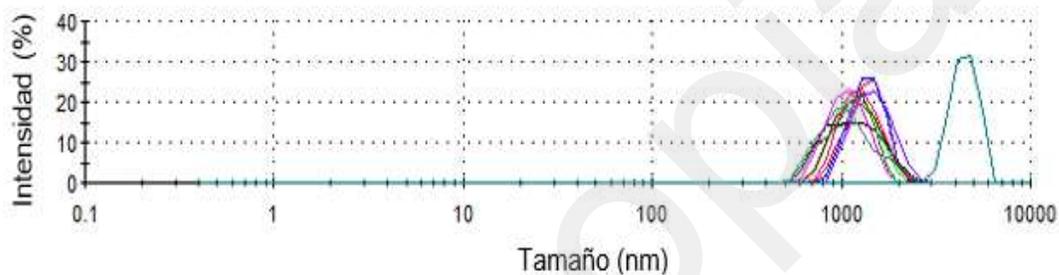


FIGURA 17. Distribución de tamaño de micela mateniendo dos porcentajes de agua añadida, variando solo el pH (10% a pH 3, pH5, pH 6.5, pH 7, pH 7.5; 15% a pH 3, pH 5, pH 6.5, pH 7 y pH 7.5) con respecto a BD crudo (—).

En la Tabla 18 se muestra el tamaño de micelas de glicerol a diferentes pH's, añadiendo porcentajes inferiores al 10% de agua acidificada a una concentración de HCL=0.5% en el biodiésel crudo (Sergi, *et al.*, 2015).

TABLA 18. Efecto del pH variando la concentración de agua acidificada sobre el tamaño de micela (D90).

Agua acidificada (%)	pH	Tamaño de micela D <sub>90</sub> (nm)
0	10.8	5480
3	9	1480
5	7	2130
6.5	5	1340
7.5	3	773

El tamaño de la micela se reduce a mayor concentración de agua acidificada y menor pH en la mezcla excepto a pH 7 (5% de agua acidificada) donde el tamaño de micela no siguió el patrón de reducción y se obtuvo una distribución más amplia (Figura 21).

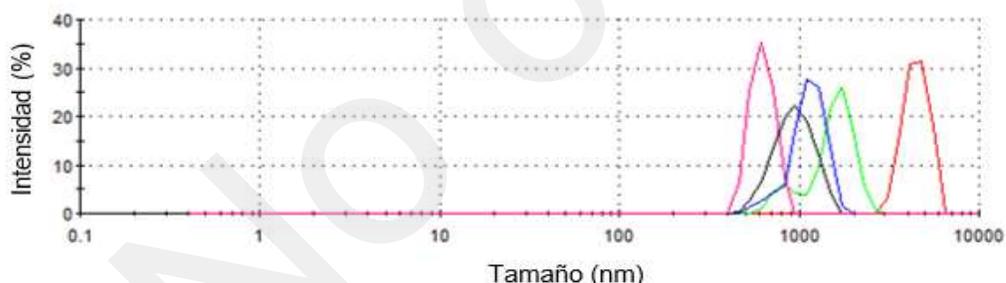


FIGURA 18. Distribución de tamaño de micela al cambiar la concentración y pH añadido a la mezcla (— 7.5% pH 3, — 6.5% pH 5, — 5% pH 7, — 3% pH 9) con respecto a BD crudo (—).

No se encontraron reportes que relacionen el pH del biodiésel crudo con el tamaño de la micela. En base a estas condiciones se estudió el desempeño del proceso de purificación, analizando el potencial  $\zeta$  a cada condición.

### 8.2.2 Purificación de biodiésel empleando membranas poliméricas

Se utilizaron membranas de microfiltración de Nylon y de fluoruro de polivinilideno (PVDF) (0.2  $\mu\text{m}$ ); así como membranas de ultrafiltración de celulosa regenerada, CR (0.05  $\mu\text{m}$ ) y polietersulfona, PES (10, 30, 100 kDa) para estudiar el efecto del material y el tamaño de poro sobre el desempeño del proceso de purificación de biodiésel.

Los experimentos se llevaron a cabo en dos etapas. Primero se evaluó el desempeño de las membranas durante la purificación del BD crudo sin adición de agua y sin cambios de pH. Posteriormente se estudió el efecto de la adición de agua acidificada a diferentes concentraciones sobre la membrana que dio mejores resultados en desempeño.

Los resultados de flux de biodiésel crudo para las membranas de microfiltración se muestran en la Figura 22; se determinó para cada experimento la resistencia de las membranas al ensuciamiento (Tabla 19).

El potencial  $\zeta$  para BD crudo es de -0-340 mV, el punto isoeléctrico (PI) de las membranas poliméricas se encuentran por debajo del pH del biodiésel crudo (pH= 10.8), en PVDF de PI= 4 a 5.3, PES PI= 3 a 4 y CR PI= 2.5 a 2.7 (Lawrence, *et al*, 2006; Kim, *et al*, 1996), Nylon PI= 5 (Fathy, *et al*, 2017). Esto infiere que las cargas presentes (negativas) en las todas las membranas poliméricas fueron iguales, por lo cual la interacción electrostática de mezcla-membrana fue la misma para BD crudo sobre diferentes membranas poliméricas.

Las membranas de microfiltración de PVDF (0.2  $\mu\text{m}$ ) y de Nylon (0.2  $\mu\text{m}$ ) tuvieron una reducción en el flux 46.318.5%, respectivamente.

La diferencia en el flux obtenido entre estas membranas del mismo tamaño de poro, se debe al material ya que la membrana de nylon fue más hidrofílica, por lo cual la membrana es polar lo que promueve a una mayor permeabilidad en agua y evita que exista una buena interacción con la mezcla de BD que por su origen es apolar.

Por otro lado, con la membrana de PVDF que es más hidrofóbica (permite una mayor difusión de una solución apolar); el flux de permeado fue elevado al inicio ( $J= 46.2 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ), pero por el ensuciamiento el flux se redujo a partir de los 10 min (Figura 19).

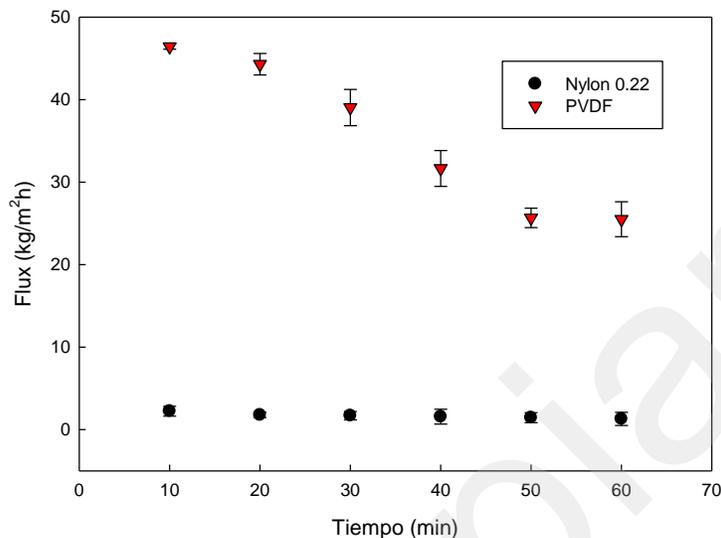


FIGURA 19. Desempeño de membranas poliméricas de microfiltración durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ,  $\zeta= -0.340$ ) y tamaño de micela,  $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ .

Las membranas de microfiltración tuvieron diferente grado de ensuciamiento y al igual se atribuye al material de la membrana, en la membrana de nylon al ser más hidrofílicas, la mezcla tuvo menor difusión en esta debido a la diferencia de polaridad y por lo cual su resistencia al ensuciamiento fue mayor.

TABLA 19. Flux de permeado en membranas poliméricas de microfiltración  $D_p=0.2 \mu\text{m}$  de diferente material y relación de resistencias de las membranas antes ( $R_{m_0}$ ) y después ( $R_{m_L}$ ) de la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ).

Membranas $0.2 \mu\text{m}$	Flux ( $\text{kg/m}^2\text{h}$ )	$R_{m_0}/R_{m_L}$
Nylon	$1.56 \pm 0.5^a$	0.86
PVDF	$33.2 \pm 1.7^b$	0.21

$R_{m_0}$ =Resistencia inicial de la membrana  $R_{m_L}$ =Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación

En la Figura 20 se muestra el perfil de flux de las membranas de ultrafiltración en condiciones de BD crudo, se puede observar la reducción de flux en las membranas de CR 0.05  $\mu\text{m}$  (58%) y PES 100 kDa (8%). Las membranas de PES de 10 y 30 kDa mantuvieron un flux relativamente estable durante el experimento.

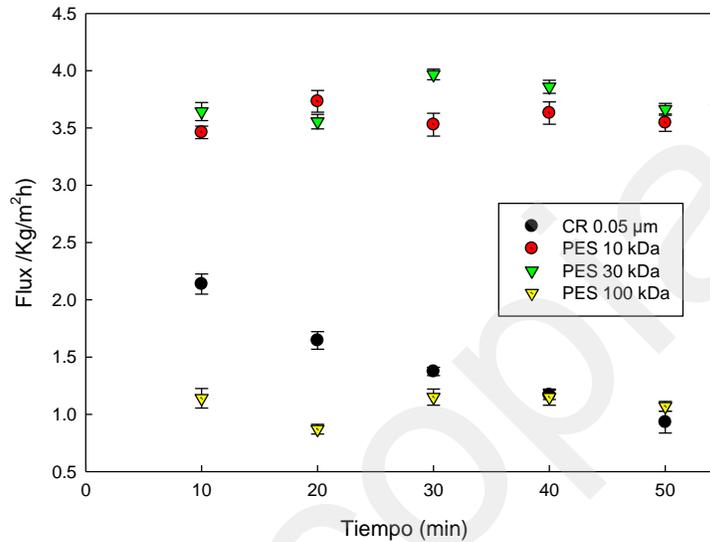


FIGURA 20. Desempeño de membranas planas de ultrafiltración durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ,  $\zeta= -0.340$ ) y tamaño de micela,  $D_{90}= 5480$  nm.

Todos los valores de flux de permeado en las membranas de ultrafiltración fueron bajos (Tabla 20), los materiales de PES y CR son más hidrofílicos, lo cual impidió un buen desempeño con la mezcla de BD debido probablemente diferencias de polaridad. Los tamaños de poro de PES de 10 y 30 kDa presentaron flux más estables, no mostraron diferencia significativa, estas membranas tuvieron una resistencia al ensuciamiento muy baja.

De forma contraria en las membranas de CR 0.05  $\mu\text{m}$  y PES 100 kDa, donde el tamaño de poro es más grande, la resistencia debido al ensuciamiento fue mayor, sin embargo el flux que se tuvo no fue estable.

TABLA 20. Flux de permeado en membranas poliméricas de ultrafiltración de diferente material y tamaño de poro, resistencias de las membranas después de la purificación de biodiésel crudo (pH=10.8).

Membranas	Flux (kg/m <sup>2</sup> h)	R <sub>m0</sub> /R <sub>mL</sub>
Celulosa RG 0.05 μm	1.36 ± 0.7 <sup>b</sup>	0.2
PES 10 kDa	3.61 ± 0.5 <sup>c</sup>	0.05
PES 30 kDa	3.71 ± 0.5 <sup>c</sup>	0.1
PES 100 kDa	1.10 ± 0.6 <sup>a</sup>	1

R<sub>m0</sub>= Resistencia inicial de la membrana R<sub>mL</sub>= Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación

Los ensuciamientos fueron muy elevados en las membranas de CR y PES, además el desempeño en el flux no fue bueno al igual que en la membrana de Nylon.

Por lo anterior se decidió trabajar con una membrana de PVDF en un tamaño de poro menor para evitar la caída de flux.

### 8.2.3 Purificación en módulo de flujo pistón con membrana polimérica de PVDF

#### 0.1 μm

Se utilizó una membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF) de 0.1μm, debido al desempeño de flux que se obtuvo con la membrana de 0.2 μm.

La filtración de BD crudo con la membrana PVDF de 0.1 μm, dio un flux de permeado estable durante el tiempo de trabajo (Figura 21).

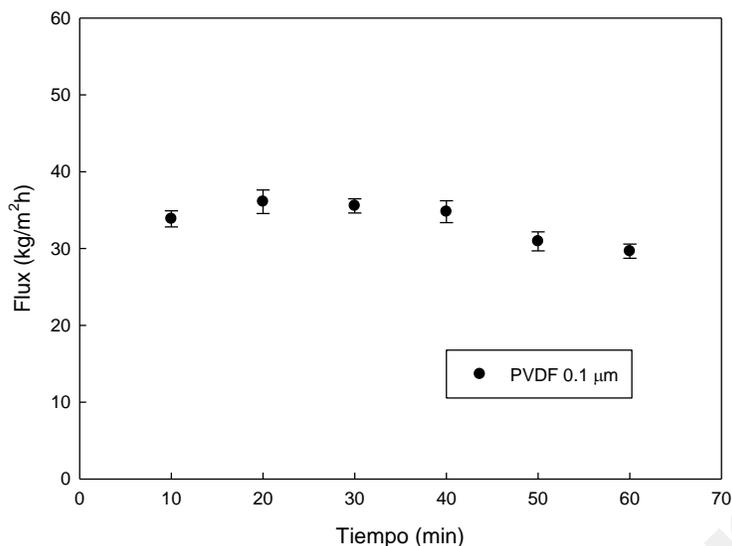


FIGURA 21. Estabilidad de la membrana de PVDF 0.1 µm con BD crudo y tamaño de micela a esta condición y tamaño de micela,  $D_{90}= 5480$  nm.

La resistencia de la membrana después de la prueba fue de 0.2, lo cual nos indica que no se recuperó por completo, sin embargo presentó una buena estabilidad y se obtuvo un flujo mayor que la membrana de 0.2 µm.

Se seleccionó esta membrana polimérica para analizar el desempeño de filtración de biodiésel a diferentes condiciones de pH.

### 8.2.3.1 Efecto de la adición de agua acidificada en el flujo de permeado y retención de glicerol en la membrana polimérica de PVDF 0.1 µm

Se estudió sobre la membrana de PVDF de 0.1 µm, el efecto de la adición de agua acidificada, realizando filtraciones de biodiésel con 5% de agua pura y biodiésel con 5% de agua acidificada. Los resultados del desempeño de flujo, se compararon en función de las resistencias y la retención de glicerol, respecto a la filtración de BD crudo (Tabla 21).

Adicionando agua pura el flujo de permeado disminuyó, al igual que la retención de glicerol. Esto puede deberse a que el tamaño de las micelas se redujo hasta un tamaño ( $D_{90}=1490$  nm) que probablemente les permitió penetrar en los poros de la membrana.

Por otro lado, al añadir 5% de agua acidificada el tamaño de las micelas ( $D_{90}$ ) fue el aproximadamente el doble que con agua destilada ( $D_{90}= 2130$  nm) , lo cual evitó el paso a través de los poros, dando un mayor desempeño en términos de flux y retención de glicerol. consecuentemente el ensuciamiento en esta membrana fue menor.

TABLA 21. Tamaño de micela, flux, retención de glicerol y recuperación de la membrana PVDF de 0.1  $\mu$ m, adicionando de 5% de agua acidificada (pH 7) y sin acidificar (pH 10.8).

Porcentaje de agua añadida	pH	$D_{90}$ (nm)	Flux (Kg/m <sup>2</sup> h)	Retención de glicerol (%)	$R_{m0}/R_{mL}$
Acidificada 5%	7	2130	19.9 $\pm$ 2.8 <sup>b</sup>	70	0.52
No acidificada 5%	10.4	1460	3.1 $\pm$ 1 <sup>c</sup>	77	0.22
0%	10.8	5480	32.8 $\pm$ 1.3 <sup>a</sup>	60	0.21

$R_{m0}$ = Resistencia inicial de la membrana  $R_{mL}$ = Resistencia de la membrana después del lavado

Como se muestra en la Figura 22, la distribución de tamaños de las micela en la mezcla de biodiésel con agua acidificada fué también más cerrada respecto a cuando se añadió agua destilada

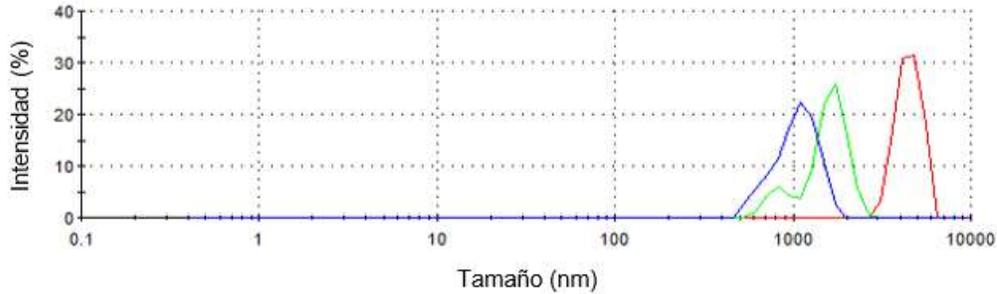


FIGURA 22. Distribución de tamaño de micela en biodiésel al añadir — 5% de agua pura, — 5% con agua acidificada y — sin adición de agua.

### 8.2.3.2 Estudio del desempeño de la membrana de PVDF 0.1 $\mu\text{m}$ en el módulo de flujo pistón a diferentes condiciones de agua acidificada

Se estudiaron condiciones a diferentes concentraciones de agua acidificada para pH 9, 7, 5 y 3, determinando para cada una el tamaño promedio ( $D_{90}$ ) y el potencial  $\zeta$  (Tabla 22). Mediante el análisis de retención de glicerol en el permeado, se determinaron las condiciones que produjeron una mayor purificación .

Analizando los resultados en la membrana de PVDF de 0.1  $\mu\text{m}$ , el flux de permeado en todas las condiciones de acidificación fue menor que al pH del biodiésel crudo (Tabla 24). Esto puede deberse a que cuando el pH fué 10.8, el potencial zeta de las micelas fue negativo y fue similar a la carga de la membrana (PI de la membrana 4 a 5.3) y esto provocó efectos de repulsión electrostática que redujeron el ensuciamiento de la membrana. Por otro lado, cuando se agregó agua acidificada a la mezcla el flux de permeado decreció significativamente en todos los casos. Esto se atribuye a que el tamaño de las micelas se redujo de manera importante y el potencial zeta varió a positivo con excepción de la mezcla a pH= 7, donde a pesar de que el potencial zeta en esta condición fue positivo (0.615) y contrario a la carga de la membrana (PI de la membrana (4 a 5.3) , se obtuvo una reducción menor del flux. Este resultado puede deberse a que el tamaño de la micela a pH 7 fue mayor (2130 nm) que a los otros valores de pH ácido Cabe mencionar que en todos los estudios analizados con esta

membrana se observó una buena estabilidad del flux de permeado durante el tiempo de trabajo (Figura 23).

TABLA 22. Efecto del pH sobre el tamaño de micela y el potencial zeta en la mezcla de biodiésel crudo

Agua acidificada (%)	pH	Tamaño de micela D <sub>90</sub> (nm)	Potencial $\zeta$ (mV)
0	10.8	5480	-0.340
3	9	1480	0.412
5	7	2130	0.615
6.5	5	1340	-0.296
7.5	3	773	0.277

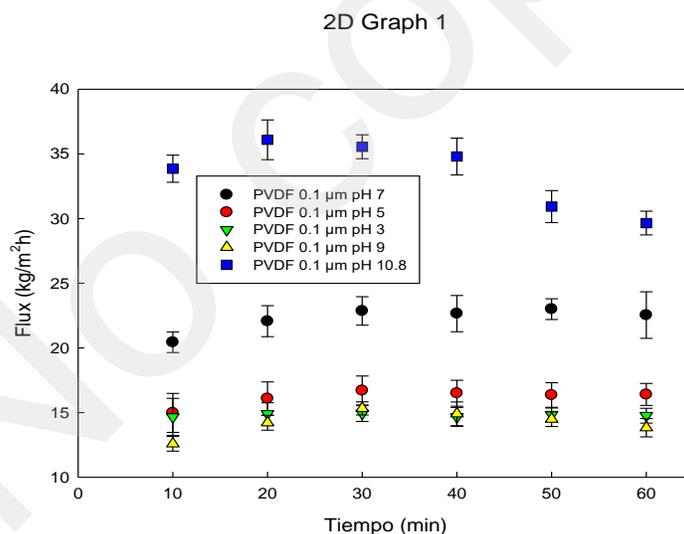


FIGURA 23. Efecto del pH sobre el desempeño de la membrana polimérica de PVDF 0.1  $\mu\text{m}$  durante la purificación de biodiésel (símbolo?)= pH=3, (símbolo?)= pH=5, (símbolo?)= pH=7, (símbolo?)= pH=9.

De acuerdo al análisis de resistencias (Tabla 23), la membrana de PVDF se ensució menos a pH 9 y 3 en estas condiciones se formaron micelas muy pequeñas (1480,

773 nm) y el potencial  $\zeta$  de la mezcla fue positivo estando en carga contraria a la membrana, lo cual provocó que las micelas fueran atraídas y se depositaran sobre la membrana y en el interior de los poros. Bajo estas condiciones se obtuvieron también las retenciones de glicerol más elevadas.

Es interesante señalar que a pH 5 se observó la misma retención de glicerol (83%) que a pH3, a esta condición el tamaño de micela fue mayor (1340 nm) y el potencial  $\zeta$  fue negativo (-0-296) encontrándose en carga igual a la membrana (pH > PI), lo cual ayudo a que el ensuciamiento fuera menor y que el flux de permeado fuera ligeramente mayor.

TABLA 23. Efecto de diferentes condiciones de pH sobre el flux de permeado, retención de glicerol y resistencias de membranas poliméricas después de las pruebas de purificación.

pH	Flux (Kg/m <sup>2</sup> h)	Retención de glicerol (%)	Rm <sub>o</sub> /Rm <sub>L</sub>
10.8	32.8 ± 1.3 <sup>b</sup>	70	0.21
9	14.5 ± 0.4 <sup>a</sup>	60	0.8
7	19.9 ± 2.8 <sup>a</sup>	77	0.34
5	17.1 ± 1 <sup>a</sup>	83	0.52
3	15.2 ± 0.6 <sup>a</sup>	83	0.63

Rm<sub>o</sub>=Resistencia inicial de la membrana Rm<sub>L</sub>=Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación

En la Figura 27 se compara el color de las muestras de permeado después de la purificación. Puede verse que a pH 3 y 5, el permeado es de un color más cristalino con respecto a las demás. Bajo todas las condiciones estudiadas en la membrana se tuvo un elevado ensuciamiento, sin llegar a una recuperación total. El mejor balance

en términos de retención de glicerol y desempeño de la membrana se obtuvo a pH 5, al adicionar 7.5% de agua acidificada.



FIGURA 24. Biodiésel purificado por membranas poliméricas de PVDF 0.1  $\mu\text{m}$ , a diferentes condiciones de pH.

En la literatura se han reportado estudios de purificación de biodiésel con membranas de PVDF con tamaños de poro más pequeños pero el biodiésel obtenido presentó especificaciones fuera de la norma.

Alves y colaboradores (2013), trabajaron con una membrana de PES de 10 y 30 kDa adicionando 0.2% de agua, obtuvo un flux de 32  $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$  a 4 bar y una retención de glicerol de 52% que fue considerada baja y el contenido de glicerol libre en el biodiésel estuvo fuera del límite establecido en las Normas.

Torres y colaboradores (2014), emplearon membrana de PVDF de 1 kDa adicionaron 0.2% de agua, obtuvo un flux de 6  $\text{L}/\text{m}^2\text{h}$  trabajando a 15 bar y una retención de 67%. Este mismo autor en 2017 reportó un estudio con una membrana del mismo material de 7 kDa, donde aumentó la concentración de agua a 0.5%, y obtuvo un flux de  $J=9.5$   $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$  trabajando a 5 bar de presión. Las retenciones de glicerol fueron 74 y 67% respectivamente, indicando que el biodiésel obtenido superó a los límites establecidos en contenido de glicerol libre.

Los resultados en este trabajo con la membrana de PVDF utilizada presentó un mayor desempeño del flux de permeado y una mayor retención de glicerol, sin embargo se analizaron las muestras obtenidas para establecer si se cumplió la purificación de acuerdo a la Norma.

### 8.2.4 Filtración tangencial con membrana cerámica 0.2 $\mu\text{m}$

Los experimentos en membranas cerámicas se realizaron al igual que en el módulo de flujo pistón, filtrando primero el BD crudo sin adición de agua para observar el desempeño de las membranas. Se determinaron las condiciones hidrodinámicas, para la identificación de flux sostenible utilizando el método de flux escalonado, mediante incrementos de presión. Teniendo como respuesta el perfil de flux vs la  $\Delta\text{PTM}$  que se muestra en la Figura 28.

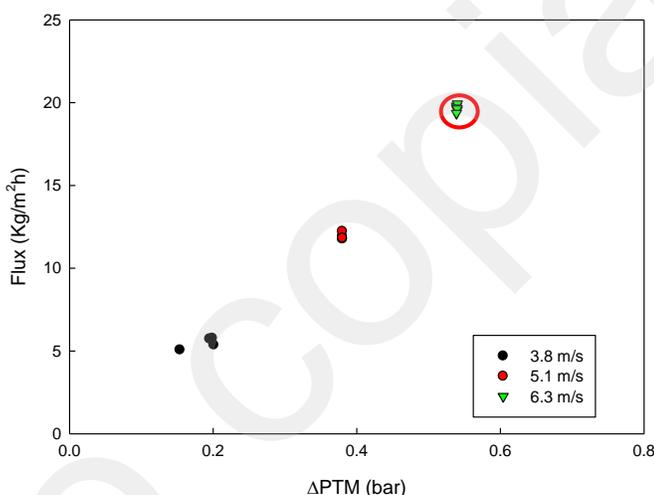


FIGURA 25. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana cerámica de 0.2  $\mu\text{m}$  durante la purificación de biodiésel crudo ( $\text{pH}=10.8$ ) y tamaño de micela,  $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ .

El biodiésel crudo sin adición de agua dió un flux de permeado máximo de 19  $\text{Kg/m}^2\text{h}$  a una velocidad media de  $V_x=6.3 \text{ m/s}$  (Figura 29).

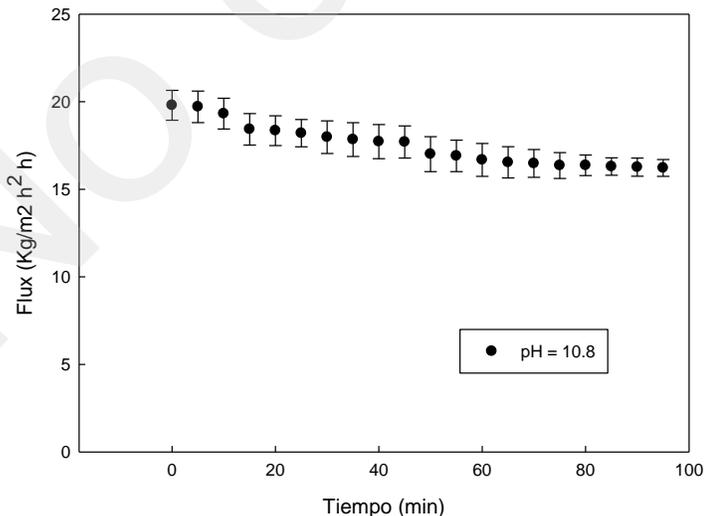
Posteriormente se estudió el efecto de la adición de agua acidificada a diferentes concentraciones, biodiésel a  $\text{pH}$  6.5, 5 y 3 (Tabla 24) para observar el desempeño de la membrana en condiciones de  $\text{pH}$  ácidos.

De las condiciones estudiadas a pH 6.5 y 3 la membrana no permeo, como se puede observar en la **Tabla 25**, el tamaño de micela a pH 3 fué el más pequeño, lo cual pudo ocasionar el paso de micelas dando un taponamiento e impidiendo la permeabilidad.

**INSERTA ESA TABLA AQUÍ,**

El desempeño de las membranas cerámicas también es afectado por el pH de la mezcla ya que son fabricadas usando óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ) y los grupos hidroxilo de la superficie de la membrana se protonan y cargan positivamente o bien se desprotonan y se cargan negativamente de acuerdo al pH de la solución (García, 2006).

Carpintero, (2017) determinó el efecto del pH sobre la carga de membranas de alúmina de óxido de titanio mediante la determinación de potencial  $\zeta$  y reportó que al trabajar a un pH mayor al PI de la membrana ( $\text{PI}=5.7$ ) la capa activa  $[\text{TiO}_2^-]$  se carga de forma negativa.



**FIGURA 26.** Concentración en flux sostenible en membrana cerámica tubular de 0.22  $\mu\text{m}$  durante la purificación de biodiésel crudo (pH 10.8);  $V_x= 6.3$  m/s y  $\Delta\text{PTM}$  de 0.54 bar y tamaño de micela,  $D_{90}= 5480$  nm.

TABLA 24. Variables de estudio en membrana cerámica de 0.2  $\mu\text{m}$ , tamaño de micela y potencial zeta a cada condición.

pH	Tamaño de micela $D_{90}$ (nm)	Potencial $\zeta$ (mV)
10.8	5480	-0.340
6.5	1090	0.652
5	1340	-0.296
3	773	0.277

Debido a lo anterior, la carga pudo a ver afectado al desempeño del flux a pH 6.5; ya que como se puede observar en la Tabla 25 el potencial zeta a esta condición se determinó positivo (0.652 mV) y al estar la membrana cargada negativamente a esta condición pudo ocasionar atracciones electrostáticas evitando la permeabilidad.

Carpintero, 2017 en su estudio reportó que al trabajar pH menor al PI, la capa activa de la membrana se  $[\text{TiO}_2^+]$  se cargaba positivamente.

El potencial zeta de la mezcla de BD a pH 5 fue de -0.296 mV, aunque la mezcla-membrana tuviera cargas diferentes se obtuvo permeado, esto se puede atribuir a que el tamaño de micela es ligeramente **mayor respecto a que  $\zeta$ ??** (1340 nm) lo cual ayudó a que las micelas se introdujeran en los poros de la membrana.

Bajo estas condiciones se realizó la determinación del flux crítico de BD a pH 5 para seleccionar las condiciones que permitan mantener un flux sostenible.

Bajo la velocidad media de  $V_x = 6.3$  m/s se obtuvo el mayor flux de permeado  $J = 4.1$  kg/m<sup>2</sup>h como se muestra en la Figura 30 (marcado por círculo rojo); sin haber caído al flux crítico se eligió este punto para validación de flux sostenible (Figura 31).

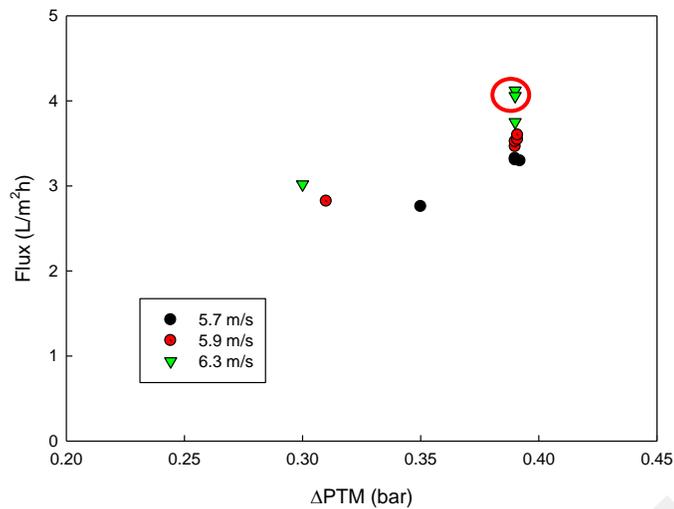


FIGURA 27. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana cerámica de 0.2  $\mu\text{m}$  para la mezcla de reacción a pH 5 (6.5% H<sub>2</sub>Oac) y tamaño de micela, D<sub>90</sub>= 1340 nm.

Al validar el flux sostenible este se redujo un 40% durante el tiempo de trabajo, obteniendo un flux real de  $J= 3.5 \text{ Kg/m}^2\text{h}$ .

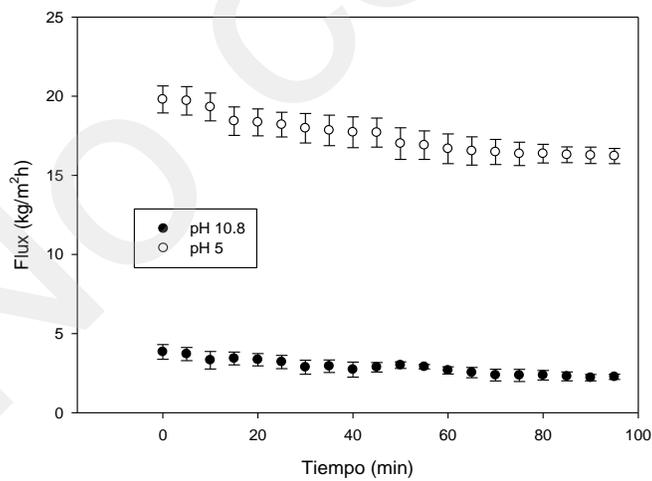


FIGURA 28. Concentración en flux sostenible en membrana cerámica tubular de 0.22  $\mu\text{m}$  durante la purificación de biodiésel a pH 5 (6.5% H<sub>2</sub>Oac) en comparación con BD crudo;  $V_x= 6.3 \text{ m/s}$  y  $\Delta\text{PTM}$  de 0.39 bar. Tamaño de micela, D<sub>90</sub> a pH10.8= 5480 nm pH5= 1340 nm.

Sergi y colaboradores, 2010 utilizaron una membrana cerámica del mismo material y tamaño de poro (0.2  $\mu\text{m}$ ) para purificación de biodiésel a partir de aceite de soya; obtuvieron un flux de 63.1  $\text{kg}/\text{hm}^2$  sin embargo establecieron que no se alcanzó el límite establecido por la Norma en contenido de glicerol libre. El mismo autor en el año 2011, empleó de nuevo la membrana de 0.2  $\mu\text{m}$  para purificación de biodiésel añadiendo agua acidificada (20%) a la mezcla para aumentar la retención de glicerol y obtuvieron un flux de permeado 6.9  $\text{kg}/\text{hm}^2$  (reducción de 90%) y el contenido de glicerol estuvo dentro de la Norma.

Comparando este trabajo con los reportados en membranas cerámicas del mismo tamaño de poro, se obtuvieron flux de permeado menores, sin embargo la reducción del flux no fue tan severa debido a las diferentes proporciones de agua acidificada añadida. Como se observa en la Tabla 25, el porcentaje de retención de glicerol fue mayor (97%) al acidificar la mezcla a pH 5 (donde se obtuvo un tamaño de micela de 1340 nm), y debido a la diferencia de carga entre mezcla- membrana a esta condición el flux fue menor.

Los resultados indicaron que el flux en la membrana cerámica de 0.2  $\mu\text{m}$  (Tabla 26), en las dos condiciones de pH estudiadas (10.8 y 5) se recuperó por completo después de estos experimentos, lo cual indica que el ensuciamiento que se presentó fue superficial.

TABLA 25. Efecto de diferentes condiciones de pH sobre el flux de permeado, retención de glicerol y resistencias de membrana cerámica 0.2  $\mu\text{m}$  después de las pruebas de purificación.

pH	Flux (Kg/m <sup>2</sup> h)	Retención de glicerol (%)	Rm <sub>0</sub> /Rm <sub>L</sub>
10.8	19 $\pm$ 1 <sup>a</sup>	70	1
5	3.5 $\pm$ 1.5 <sup>b</sup>	97	1

Rm<sub>0</sub>=Resistencia inicial de la membrana Rm<sub>L</sub>=Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación.

### 8.2.4.1 Filtración tangencial con membrana cerámica 50 kDa

Se utilizó una membrana de ultrafiltración de 50 kDa para analizar el efecto del desempeño en un tamaño de poro menor. Se realizó la determinación de condiciones hidrodinámicas para la filtración de biodiésel crudo a pH 10.8 (Figura 32). A velocidad media de 6.8 m/s se identificó el mayor flux de permeado, por lo cual se trabajó a esta condición (Figura 33). Se mantuvo un flux de permeado estable de 3.1 kg/m<sup>2</sup>h.

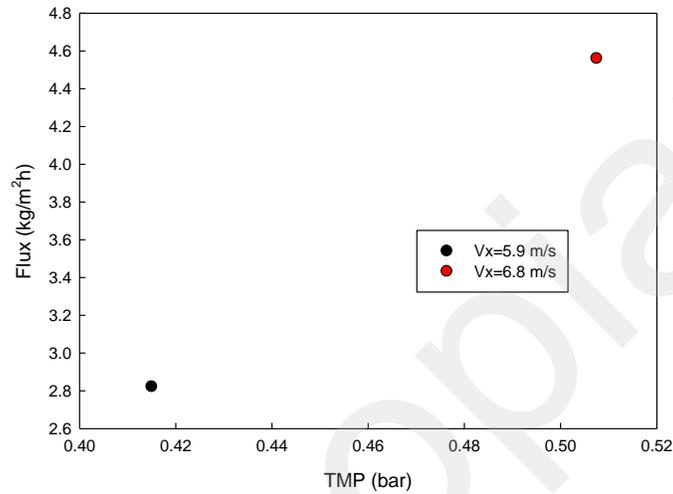


FIGURA 29. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de una membrana cerámica de 50 kDa durante la filtración de biodiésel crudo (pH=10.8), tamaño de micela, D90= 5480 nm.

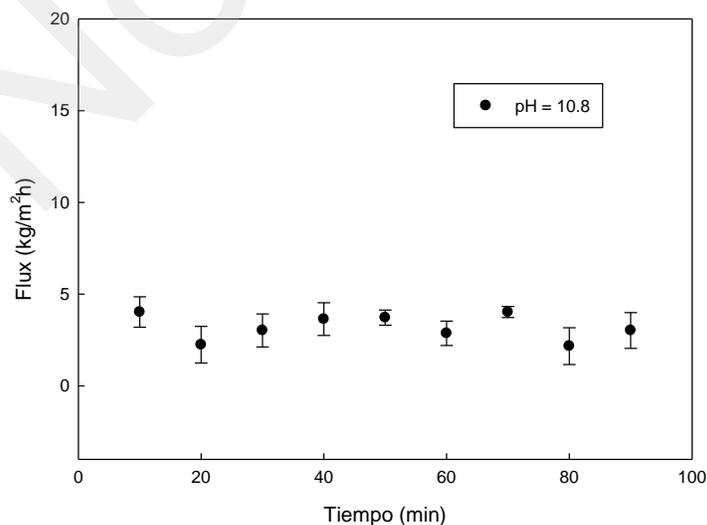


FIGURA 30. Concentración en flux sostenible de biodiésel crudo (pH=10.8) en membrana cerámica de 50 kDa en  $V_x= 6.8$  m/s  $\Delta PTM=0.5$  bar, tamaño de micela,  $D_{90}= 5480$  nm.

El flux de permeado de biodiésel crudo que se obtuvo en la membrana de 50 kDa fue bajo y su reducción fue de 25% al final de la corrida experimental.

La retención de glicerol fue de 83%, el ensuciamiento de la membrana de acuerdo al análisis de resistencias determinada (Tabla 26) fue muy severo, esto pudo deberse a que el tamaño de poro permitió el paso de micelas dentro de la membrana ocasionando un ensuciamiento irreversible.

TABLA 26. Efecto de biodiésel crudo sobre el flux de permeado y resistencia de membrana cerámica 50 kDa después de la prueba de purificación.

pH	Flux (Kg/m <sup>2</sup> h)	Retención de glicerol (%)	R <sub>m0</sub> /R <sub>mL</sub>
10.8	3.1 ± 0.8	83	0.2

R<sub>m0</sub>=Resistencia inicial de la membrana R<sub>mL</sub>=Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación

La membrana cerámica de 50 kDa se descartó y se seleccionó una membrana de menor tamaño de poro, para evaluar el desempeño de membranas de ultrafiltración.

#### 8.2.4.2 Filtración tangencial con membrana cerámica 10 kDa

Se seleccionó una membrana cerámica de 10 kDa y se empleó el módulo de filtración tangencial a menor escala como se muestra en la sección 7.2 (Fig. 15). Primero se llevó a cabo la determinación de condiciones hidrodinámicas de BD crudo (Figura 34).

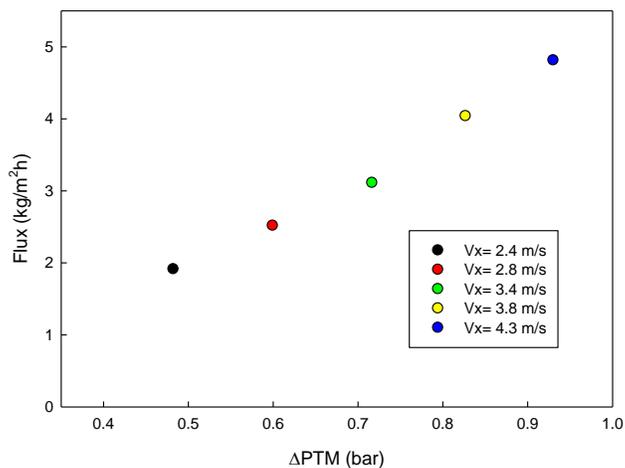


FIGURA 31. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de una membrana cerámica de 10 kDa durante la filtración de biodiésel crudo (pH=10.8), tamaño de micela, D90= 5480 nm.

Los resultados indicaron el mayor flux de permeado a una velocidad tangencial de 4.3 m/s, por lo cual se seleccionó esta condición experimental para los siguientes experimentos. Puede verse en la Figura 35 que se mantuvo un flux de permeado estable de 7.4 kg/m<sup>2</sup>h y una reducción del flux del 5%. Este flux fué mayor al obtenido con la membrana de 50 kDa. El análisis de resistencias a esta condición indicó que la membrana se recuperó completamente y la retención de glicerol fue de 97%.

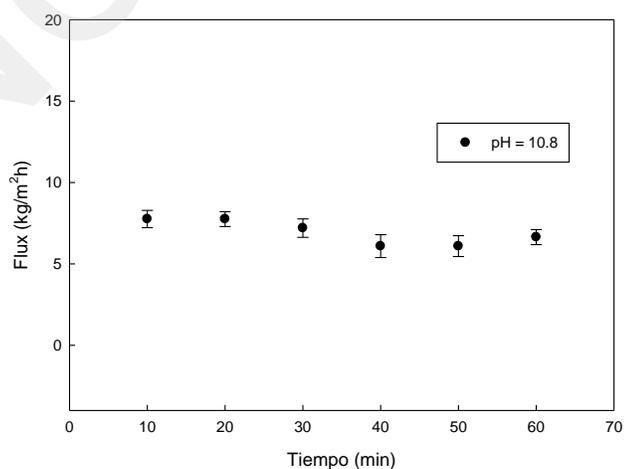


FIGURA 32. Concentración en flux sostenible de la membrana cerámica de 10 kDa durante la purificación de biodiésel crudo (pH=10.8),  $V_x= 4.3 \text{ m/s}$   $\square$ PTM=0.46 bar, tamaño de micela,  $D_{90}= 5480 \text{ nm}$ .

Debido a lo anterior se seleccionó esta membrana, para probar condiciones de purificación con agua acidificada a pH's alcalinos (pH= 7, 8.5 y 9.5). Sin embargo, la membrana no mostró permeabilidad a las condiciones probadas. Los resultados se atribuyen a que ocurrieron fenómenos de atracción electrostática entre las micelas (valores de potencial  $\zeta$  positivos) y la membrana con carga negativa a valores de arriba de pH mayor al PI (5.7).

Como se puede observar en la Tabla 27, bajo todas las condiciones de pH probadas el potencial zeta de la mezcla fué positivo, por lo que se presentaron interacciones electrostáticas de atracción entre mezcla-membrana, ocasionando una caída en la permeabilidad de la membrana.

TABLA 27. Variables de estudio en membrana cerámica de 10 kDa, tamaño de micela y potencial  $\zeta$  a cada condición.

pH	Tamaño de micela $D_{90}$ (nm)	Potencial $\zeta$ (mV)
7	2130	0.615
8.5	2594	0.395
9.5	3689	0.421

Para analizar el efecto de adición de agua pura en la mezcla de biodiesel crudo sobre el desempeño de la membrana cerámica de alúmina de óxido de titanio, se llevó a cabo una filtración de biodiésel con 10% de agua sin acidificar en la membrana de 10 kDa.

En la Fig. 36 se presenta el perfil de flux obtenido variando las condiciones hidrodinámicas.

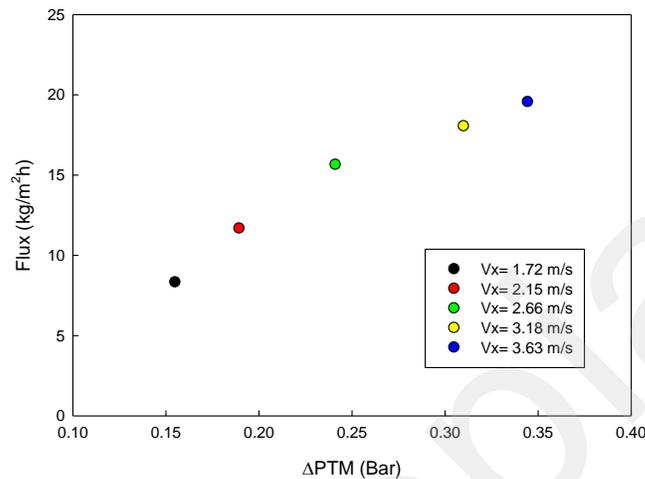


FIGURA 33. Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el desempeño de la membrana de 10 kDa durante la filtración de BD con 10% agua (pH=10), tamaño de micela, D90= 848 nm.

Puede verse en esta figura que el flux mas elevado se obtuvo a una velocidad media de 3.62 m/s, donde se mantuvo un flux de 21 kg/m²h (Figura 37).

Como se observa en la Figura 37 el flux aumenta un 18% a los 10 min, esto es debido a que el tamaño de poro de la membrana fue demasiado pequeño (848 nm) y el ensuciamiento presentado fue superficial, por lo cual el aglomerado de ensuciamiento se forma fuera del poro se va haciendo más grande conforme el tiempo, lo cual permite el paso y el aumento del flux, el tamaño del aglomerado llega a un tamaño constante por ello el flux se establece.

Lo mismo sucedió en el trabajo de Sérgi, 2013, ellos obtuvieron biodiésel a partir de aceite soya y realizan purificación con membranas cerámicas de alúmina de 20 kDa, notaron un aumento del flux de aproximadamente 30%, lo cual fue atribuido al tamaño de poro de la membrana.

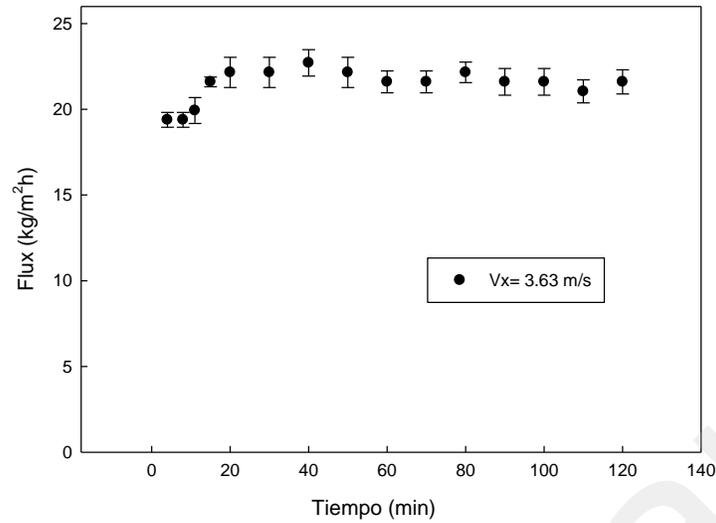


FIGURA 34. Estabilidad de flux con la membrana cerámica de 10 kDa con 10% de agua (pH=10) a  $V_x=3.63$  m/s  $\Delta PTM= 0.35$ , tamaño de micela,  $D_{90}= 848$  nm.

Comparando los resultados obtenidos en la membrana de ultrafiltración 10 kDa (Tabla 28) el flux aumenta al adicionar agua pura, esto sucede ya que la membrana al ser más hidrofílica da un mejor desempeño al tener mayor cantidad de agua y cabe mencionar que el potencial zeta a esta condición fue de  $-0.503$  mV, como antes se mencionó a pH mayor a PI (5.7) la membrana es cargada negativamente y la mezcla a estas dos condiciones tuvieron carga negativa, lo cual indica no que hay interacción de cargas entre la mezcla-membrana promoviendo la permeabilidad.

TABLA 28. Efecto de biodiésel crudo sobre el flux de permeado y resistencia de membrana cerámica 10 kDa después de la prueba de purificación.

pH	Flux (Kg/m²h)	Retención de glicerol (%)	R <sub>m0</sub> /R <sub>m</sub> L
10.8	$7.4 \pm 0.8^b$	97	1
10	$21 \pm 0.5^a$	57	1

$R_{m_0}$ =Resistencia inicial de la membrana  $R_{m_L}$ =Resistencia de la membrana después del lavado de recuperación

Al añadir agua pura se obtuvo un efecto negativo sobre la retención de glicerol, disminuyendo hasta un 57%, en comparación con la filtración de biodiésel crudo sin adición de agua.

Comparando los resultados obtenidos de las membranas cerámicas de diferente tamaño de poro (0.2 $\mu$ m, 50 y 10 kDa) en cuanto al color de las muestras (Figura 38), se observa un color más clarificado en la muestra de 10 kDa sin adición de agua (pH= 10.8), seguida por la muestra obtenida en la membrana de 50 kDa.

El color de la muestra obtenida en la membrana de 10 kDa con adición de 10% de agua pura es más turbia lo que nos indica que el agua pura sin acidificación no promueve la retención de glicerol



FIGURA 35. Purificación de biodiésel por membranas cerámicas de distintos tamaños de poro a diferentes condiciones.

En la literatura no se encontraron reportes donde hayan empleado membranas de 50 ó 10 kDa. Sin embargo se comparó con el siguiente estudio donde se emplea una membrana de ultrafiltración, en el cual se obtuvo un elevado flux de permeado.

Sergi y colaboradores, en el año 2013 emplearon una membrana cerámica de 20 kDa para la purificación de biodiésel y mediante la adición de 10% de agua acidificada, obtuvo un flux de permeado de 94.8 kg/m<sup>2</sup>h, este flux fue estable durante el tiempo de trabajo; sin embargo se debe de resaltar que aparte de que la membrana fuera de

mayor tamaño de poro y el biodiésel purificado fue obtenido mediante una materia prima pura (aceite de canola).

### **8.3 Caracterización de biodiésel purificado por tecnología de membranas**

La caracterización de biodiésel purificado inicio mediante el análisis del contenido de glicerol libre. Como se puede observar en la Tabla 29, en todas las muestras purificadas por la membrana polimérica de 0.1 $\mu$ m, el contenido de glicerol libre se encontró fuera de la Norma ( $>0.02\%$ ). Las condiciones que dieron mejor resultado en base a las mezclas con menor contenido de glicerol libre en esta membrana fueron a pH 5 y 3 ( $0.05 \pm 0.02\%$ ), el cual estuvo muy cerca del parámetro.

De acuerdo a los resultados reportados en la literatura mediante las condiciones empleadas en membranas poliméricas no se ha obtenido un biodiésel dentro de la Norma en cuanto al contenido de glicerol libre (Torres, *et al*, 2014 y 2017; Alves, *et al.*, 2013 y Saleh, *et al.*, 2010).

En las membranas cerámicas, se obtuvo mayor retención de glicerol, al emplear acidificación sobre la membrana de microfiltración de 0.2  $\mu$ m (pH 5) y el contenido de glicerol libre fue de  $0.01 \pm 0.01\%$ , estando dentro de la Norma. En membranas cerámicas de ultrafiltración se obtuvo biodiésel dentro del parámetro en contenido de glicerol libre ( $0.01 \pm 0.01\%$ ) al emplear el tamaño de 10 kDa sobre el biodiésel crudo (pH10.8).

De acuerdo a la literatura empleando membranas cerámicas Sergi, *et al.*, 2011 y 2015, obtuvo glicerol libre en el biodiésel purificado dentro de la Norma (0.006 y 0.01%), mediante una membrana de 0.2  $\mu$ m al acidificar la mezcla con 20% de agua y empleando un membrana de UF de 20 kDa acidificando con 10% de agua, respectivamente. Por lo cual las retenciones este trabajo fueron comparables a la literatura empleando membranas cerámicas,

La Norma también establece que el límite mínimo de contenido de esteres metílicos debe ser de 96.5%, este límite se alcanzó dentro de los parámetros estudiados en la membrana polimérica de PVDF 0.1  $\mu$ m, bajo la condición de pH 5 (97.6%), las demás

condiciones dieron porcentajes por debajo a lo establecido. En membranas cerámicas se alcanzó el límite en contenido de esteres solo en los tamaños de poro de ultrafiltración (50 y 10 kDa) dando porcentajes de esteres del 100% (Tabla 29).

TABLA 29. Resultados obtenidos de contenido de esteres y porcentaje de glicerol libre, a partir de las condiciones exitosas utilizadas en pruebas de purificación de biodiésel por membranas poliméricas y cerámicas.

Membrana	pH del BD	Esteres metílicos (%)	%Glicerol libre
PVDF 0.1 $\mu$ m	10.8	89	0.09 $\pm$ 0.01 <sup>bcd</sup>
	9	93	0.12 $\pm$ 0.02 <sup>cd</sup>
	7	93.8	0.07 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>
	5	97.6	0.05 $\pm$ 0.02 <sup>ab</sup>
	3	93	0.05 $\pm$ 0.03 <sup>ab</sup>
Cerámica 0.22 $\mu$ m	10.8	92	0.09 $\pm$ 0.02 <sup>bcd</sup>
	5	93	0.01 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
Cerámica 50 kDa	10.8	100	0.05 $\pm$ 0.02 <sup>ab</sup>
Cerámica 10 kDa	10.8	100	0.01 $\pm$ 0.01 <sup>a</sup>
	10	100	0.13 $\pm$ 0.04 <sup>d</sup>

Debido a lo anterior se seleccionó la mejor condición de purificación, al emplear la membrana cerámica de 10 kDa, purificando el BD crudo a pH 10.8, por haber obtenido concentraciones de glicerol libre y esteres metílicos, dentro de la Norma.

En base a esto se continuó la caracterización del biodiésel purificado obtenido en la mejor condición, en comparación al biodiésel antes de la purificación (BD crudo), Tabla 30, comparando los resultados de acuerdo a la Norma Americana y Europea.

TABLA 30. Caracterización de biodiésel purificado en membrana cerámica de 10 kDa a pH 10.8 en comparación a biodiésel crudo y estándares de la Norma.

<b>Propiedades fisicoquímicas</b>	<b>BD crudo</b>	<b>BD purificado Cerámica 10 kDa</b>	<b>ASTM D6751-EN 14214</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	0.39 ± 0.14	0.35 ± 0.2	0.5
Estabilidad oxidativa (h)	9.22 ± 0.02	9.8 ± 0.05	6
Densidad (kg/cm <sup>3</sup> )	0.867 ± 0.01	0.875 ± 0.1	0.860 - 0.900
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)	5.350 ± 0.01	5.6 ± 0.03	3.5 – 5
Turbidez (A)	2.36	0.99	-
Esteres metílicos (%)	90.2 ± 0.560	100 ± 0.4	96.5
Glicerina libre (%)	0.3 ± 0.04	0.01 ± 0.01	0.02

Se determinó el índice de acidez del BD purificado de acuerdo a la metodología descrita en la sección 7.1.1, obteniendo 0.35 ± 0.2 mg KOH/gr, por lo cual el BD está dentro del parámetro de acidez (límite máximo 0.5 mg KOH/gr).

Sergi y colaboradores (2013) produjeron biodiésel de aceite de soya, utilizando una membrana cerámica de 20 kDa, añadieron 20% de agua acidificada para purificación; obtuvieron 0.5 mg KOH/gr de acidez; Alves y colaboradores (2013) también emplearon para biodiésel aceite de soya sin embargo purificaron mediante una membrana de PES de 10 kDa añadiendo 0.2% de agua acidificada y obtuvieron acidez de 0.14 mg KOH/gr; Berrios y colaboradores (2011), utilizaron para producción de biodiésel aceite de cocina usado empleando una columna de adsorción para purificación la acidez

determinada fue de 0.3 mg KOH/gr; todos los reportes de la literatura estuvieron dentro de la norma, el menor valor de acidez fue al utilizar una membrana del mismo tamaño de poro de este trabajo de PES. La acidez obtenida tuvo un valor similar al del trabajo de aceites residuales donde utilizaban para purificación una columna de adsorción.

La estabilidad oxidativa fue ligeramente mayor a la obtenido por el biodiésel crudo quedando de  $9.8 \pm 0.5$  h, lo cual nos indica que este valor está dentro de la Norma, ya que las especificaciones europeas y americanas establecen que debe de cumplir con mínimo de 6 h.

La densidad del biodiésel después de la purificación aumento con respecto a la del BD crudo ( $0.867 \text{ g/m}^3$ ), la densidad obtenida fue de  $0.875 \pm 0.1 \text{ g/m}^3$ . Lo cual nos indica que el biodiésel purificado aunque haya aumentado su densidad sigue estando dentro de los límites establecidos. Sergi y colaboradores (2013) obtuvieron una densidad similar de  $0.878 \text{ g/m}^3$ ; Alves y colaboradores (2013) una densidad ligeramente más elevada de  $0.880 \text{ g/m}^3$ ; Berrios y colaboradores (2011) que trabajaron con aceites residuales obtuvieron una densidad de  $0.872 \text{ g/m}^3$ . Todas las densidades reportadas por la literatura están dentro de la norma y son similares a la obtenida por este trabajo.

La viscosidad del biodiésel purificado aumento ligeramente con referencia al BD crudo quedando en  $5.6 \pm 0.03 \text{ mm}^2/\text{s}$ , aun estando fuera del límite establecido ( $3.5\text{--}5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ). Esto es debido a la naturaleza de la materia prima la cual tuvo una elevada viscosidad. De acuerdo a la literatura Sergi y colaboradores (2013) obtuvieron una viscosidad de  $4.5 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; Alves y colaboradores (2013) una densidad de  $5 \text{ mm}^2/\text{s}$  cabe mencionar que en estos trabajos aun siendo el biodiésel obtenido de materias puras, las viscosidades fueron altas; Berrios y colaboradores (2011) que trabajaron con aceites residuales obtuvieron una densidad ligeramente más elevada de  $5.06 \text{ mm}^2/\text{s}$ , siendo la más similar a la obtenida este trabajo.

Los resultados de turbidez en la muestra purificada confirman la pureza, dando un valor de absorción menor al estar más puro (muestras con menor contenido de glicerol). Como ya antes mencionado el contenido de esteres metílicos se obtuvo de

acuerdo a la Norma (>96.5%) al estar en un contenido de 100% en el biodiésel purificado. Sergi y colaboradores (2013), obtuvieron 97.5% en contenido de esteres metílicos alcanzando el estándar de la norma; Berrios y colaboradores (2011) obtuvieron 91% de esteres, el cual estuvo por debajo a la norma siendo este obtenido de aceite residual pero purificado por columnas de adsorción. El glicerol libre se redujo hasta  $0.01 \pm 0.01\%$  estando dentro de la Norma (0.02%).

De acuerdo a los resultados obtenidos, el biodiésel purificado cumplió con los estándares de calidad determinados en este trabajo, estando dentro de la Norma. Teniendo como única desventaja el bajo flux obtenido de acuerdo a la condición seleccionada como óptima (cerámica de 10 kDa a pH 10.8), lo cual se podría mejorar empleando una membrana de ultrafiltración de mayor tamaño de poro(20 kDa), sin llegar a 50 kDa.

## 9. CONCLUSIONES

- A valores de pH 5 y 3 se redujo el tamaño de las micelas y se produjo una mayor retención de glicerol. Esto afectó el desempeño de las membranas de MF de PVDF. Sin embargo, los valores de flux obtenidos con esta membrana fueron mayores a los reportados en la literatura.
- Con membranas cerámicas de MF aumentó la retención de glicerol, pero el flux de permeado se redujo cuando el pH de la mezcla fue igual a 5 y el potencial  $\zeta$  es negativo.
- Las membranas cerámicas de alúmina y óxido de titanio (MF y UF), tienen mejor desempeño (flux) en condiciones alcalinas (cuando la mezcla posee carga es similar a la superficie de la membrana).
- Con membranas cerámicas, en UF se obtuvo un BD dentro de las especificaciones (sin acidificación) y un mayor desempeño en el flux en comparación con membranas de MF.
- Empleando tecnología de membranas se obtuvo biodiésel dentro de la Norma.

## 10. REFERENCIAS

- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul, A.R. Y Sulaiman, N.M. 2011. Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable Energy*.15, pp. 5051-5062.
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul, A.R. Y Sulaiman, N.M. 2012. High quality biodiesel obtained through membrane technology. *Journal of Membrane Science*, 421(422), pp. 154-164.
- Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Abdul, A.R. Y Sulaiman, N.M. 2014. Removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst using membrane ultra-filtration technique: An optimization study. *Alexandria Engineering Journal*. 53, pp.705-715.
- Amelio, A., Loise, L., Azhandeh, R., Darvishmanesh, S., Calabró, V., Degréve, J., Luis, P. Y Van der Bruggen, B. 2015. Fuel Processing *Technology*.142, pp. 352-360.
- Ardi, M.S., Aroua, M.K., Awanis, N. 2015. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42, pp. 1164-1173.
- Alves, M. J., Pereira, L., Martins, M. I., Cardoso, V. L. Y Reis. M. 2012. Biodiésel purification using ultrafiltration ceramic membrane. *Procedia Engineering*. 44, pp. 2045-2047.
- Alves, M. J., Nascimento, S. M., Pereira, L., Martins, M. I., Cardoso, V. L. Y Reis. M. 2013. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. *Renewable Energy*. 58, pp 15-20.
- Bacchin, P., Aimar, P. Y Field, R.W. 2006. Review Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and Applications. *Journal of membrane science*. 1 (2), pp. 42-69.

Beier, S. P. Y Jonsson, G. 2010. Critical Flux Determination by Flux-Stepping. *Wiley InterScience*. 56 (7), pp. 1739-1747.

Berrios, M., Martín, M. A., Chica, A. F. Y Martín, A. 2011. Purification of biodiesel from used cooking oils. *Applied Energy*. 88, pp.3625-3631.

No Copiar

- Cao, P., Tremblay, A. Y., Dubé, M. A. Y Morse, K. 2007. Effect of membrane pore size on the performance of a membrane reactor for biodiesel production. *Industrial & Engineering Chemistry*. 46, pp.52-58.
- Carpintero, V. 2017. Microfiltración de emulsiones de aceite en agua (O/W) empleado membranas orgánicas e inorgánicas. Tesis en doctorado en ciencias en alimentos. Instituto tecnológico de Veracruz.
- Castellar, G., Angulo, E. R. Y Cardozo, B. M. 2014. Transesterification vegetable oils using Heterogeneous catalysts. *Prospect*. 12 (2). pp. 90-104.
- Canesin, E. A., Olivera, C. C., Matsushita, M., Felicidade, L., Reghiany, M., Souza, N, E. 2014. Characterization of residual oils for biodiesel production. *Electronic Journal of Biotechnology*. 17. pp. 39-45.
- Cerón, A. A. 2010. Evaluación experimental de la producción de biodiesel por destilación reactiva. Tesis de maestría en ingeniería química. Universidad Nacional sede Manizales.
- Chaudhry, H. A., Abdul, S.Q., Serge, M. A., Jin, F. L., Shi, Z. T. Y Bo, Z.M. 2017. Biodiesel production from waste cooking oil using onsite produced purified lipase from *Pseudomonas aeruginosa* FW\_SH-1: Central composite design approach. *Renewable Energy*. 109, pp. 93-100.
- D'Ocon, C., García, M.J.Y Vicente, J. C.2006. "Fundamentos y técnicas de análisis bioquímico" Ed.Thomson editores Spain. España, pp16-26.
- Dubé, M.A. Y Tremblay, J. L. 2007. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource technology*. 98, pp. 639-647.
- Espinasse, B., Bacchin, P. Y Aimar, P. 2002. On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination*. 146, pp. 91-96.
- Ferrero, G.O., Almeida, M.F., Ferraz, M.C.M. Y Dias, J.M. 2014. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. *Fuel Processing Technology*. 121, pp. 114-118.

- Fernández, J. C., Montiel, J., Millán, A. Y Badillo, J.A. 2012. Producción de biocombustibles a partir de micro algas. *Ra Ximhai*. 8 (3b), pp. 101-115.
- Field, R. W., Wu, D., Howell, J. A. y Gupta, B. B. 1995. Critical flux concep for microfiltration fouling. *Journal of membrane science*. 100 (3), pp. 259-272.
- Fathy, M. J., Arulkumar, M., Sathishkumar, P., Mohd, A. R., Aziah, N. Y Long, F. 2017. Electrospun nylon 6,6 membrane as a reusable nano-adsorbent for bisphenol A removal: Adsorption performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 508,pp.591- 602.
- García, E. J. 2006. Estudio de las interacciones proteína-membrana en los procesos de filtración tangencial. Tesis doctoral en ingeniería química. Universidad de granada.
- Ganduglia, F., León, J. G., Gasparini, R., Rodríguez, M.E., Huarte, G.J., Estrada, J. Y Filgueiras, E. 2009. *Manual de biocombustibles. Asociación regional de empresas de petróleo y gas natural en latinoamerica y el caribe (ARPEL)*. 6, pp. 1-193.
- Grobas, S. Y Mateos, G.C. 2014. Influencia de la nutrición sobre la composición nutricional del huevo. Universidad Politécnica de Madrid. 7, pp 5-7.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., attanatho, L. Y Jenvanitpanjakul, P. 2006. Transesterication of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalyts. *Chemical Engineering Journal*.116, pp. 61-66.
- Jobbar, G., Ali, H., Xiaojun, L., Mukhtar, H. A. Y Mohammad, R. 2017. Biodiesel production from used cooking oil using a novel surface functionalised TiO<sub>2</sub> nano-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 207, pp. 297-310.
- Kessel, N. 2009. ASTM establece las Normas para el biodiésel. Sociedad americana de pruebas y materiales (ASTM). Standarization news.
- Kim, K. J., Fane, A. G., Nystrom, M., Pihlajamaki, A., Bowen, W. R. Y Mukhtar.H.1996. Evaluation of electroosmosis and streaming potential for measurement of electric charges of polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*. 116, pp. 149-159.

- Knothe, G. 2010. Calidad del combustible biodiésel y la Norma astm. National center for agricultural. USA.
- Lawrence, N. D., Perera, J. M., Iyer, M., Hickey, M. W. Y Stevens, G.W. 2006. The use of streaming potential measurements to study the fouling and cleaning of ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*. 48, pp. 106-112.
- Le Clech, P., Jefferson, B., Chang, I. S. Y Judd, S. J. 2003. Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*. 227, pp. 81-93-
- Lozada, J. R. Y Velásquez, J. A. 2009. Transesterificación álcali-catalizada del aceite de higuera. *Investigaciones aplicadas*. (6), pp.1-10.
- Lubomír, S., Jirí, P., Karel, K. Y Michaela, B. 2016. Pilot-scale production of biodiesel from waste fats and oils using tetramethylammonium hydroxide. *Waste Management*. 48, pp. 630-937.
- Martínez, J. C. Torrestiana, B. Y Uscanga, M. G. 2017. Isolation of steviol glycosides by a two-step membrane process operating under sustainable flux. *Food and bioproducts processing*.101, pp. 223.230.
- Medina, I. E., Chávez, N. A. Y Jáuregui, J. 2012. Biodiesel, un combustible renovable. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 55, pp. 62-70.
- Medina, M., Ospino, Y. Y Tejeda, L. 2015. Esterificación y transesterificación de aceites residuales para obtener biodiesel. *Luna azul*. 40, pp. 1- 10.
- Munir Cheryan, 1998. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook* First. I. Technomic Publishing Company, ed.,
- Ortiz, L.S. 2014. Extracción y purificación de glucósidos de stevia (*steviarebaudiana*). Tesis de maestría en ciencias en ingeniería bioquímica. Instituto tecnológico de Veracruz.

## REFERENCIAS

Pisarello, M. L., Dalla, O. B., Veizaga, N. S., Querini, C.A. 2010. Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, INCAPE. 49, pp. 8935–8941.

Mohibbe Azam, M., A. Waris, Y N, M, Naharn 2005. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of used frying oil. *Journal of the American oil Chrmists`Society*.65, pp 1185-1187.

Salamatina, B., Abdullah, A. Z. Y Subhash, B. 2012. Quality evaluation of biodiesel produced throgh ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system. *Fuel Processing Technology*. 97, pp. 1-8.

Salinas, E. Y Gasca, V. 2009. Los biocombustibles. *El cotidiano*. (157), pp. 75-82.

Sander, A., Koscak, M.A., Kosir, D., Milosav, N., Parlov, J. Y Magic, L. 2017. The influence of animal fat type and purification conditions on biodiesel quality. *Renewable energy*. 118, pp. 752-760.

Sérgi, M.C., Cuvelo, N. Y Devantel, S. T. 2010. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*. 352, pp.271-276.

Sérgi, M.C., Arroyo, P.A. Y Curvelo, N. 2011. Biodiesel production from degummed soy bean oil and glycerol removal using ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*. 378, pp. 453-461.

Sérgi, M.C., Arroyo, P.A. Y Curvelo, N. 2013. Influence of acidified water addition on the biodiesel and glycerol separation through membrane technology. *Journal of Membrane Science*. 431, pp. 28-36.

Sérgi, M.C., Arroyo, P.A. Y Curvelo, N. 2015. Influence of oil quality on biodiesel purification by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 496, pp. 242-249.

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), 2017. Impulsa sagarpa producción de biocombustibles en México. México.

## REFERENCIAS

Saurabh, J., Parag, R. G., Paulo, F. M. Y Reinaldo, G. 2017. Intensification of biodiesel production from soybean oil and waste cooking oil in the presence of heterogeneous catalyst using high speed homogenizer. *Ultrasonics – Sonochemistry*. 39, pp. 645-653.

Stojkovic, I.J., Stamenkovic, O. S., Povrenovic, D. S. Y Veljickovic V.B. 2014. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32, pp. 1-15.

Tacias, V. G., Rosales, A. Y Torrestiana, B. 2016. Evaluación y caracterización de grasas y aceites residuales para la producción de biodiésel: un caso de estudio. *Revista internacional de contaminación ambiental*. 32 (3), pp.1-11.

Tacias, V.G. 2017. Producción de biodiesel a partir de una mezcla de grasas y aceites residuales. Tesis de doctorado en ciencias en alimentos. Instituto tecnológico de Veracruz.

Tacias, V.G., Virgen, J.J., Jiménez, M., Yates, M., Torrestiana, B., Rosales, A. Y Fernández, R. 2010. Evaluation of different lipase biocatalysts in the production of biodiesel from used cooking oil: Critical role of the immobilization support. *Fuel*. 200, pp. 1-10.

Torres, J. J., Illanes, C., Ochoa, N., Marchese, J. Y Pagliero, C. 2014. Membranas poliméricas de ultra/nanofiltración para la purificación de biodiesel. Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales.

Torres, J.J., Rodriguez, N. E., Toledo, J., Ochoa, N. A., Marchese, J. Y Pagliero, C. 2017. Ultrafiltration polymeric membranes for the purification of biodiesel from ethanol. *Journal of Cleaner Production*. 14, pp. 641-647.

Veljkovic, V. B., Bankovic, I. B. Y Stamenkovic, O. S. 2015. Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification. *Journal of Cleaner Production*. 49, pp. 500-516.

Vivas, M.C. 2010. Estudio y obtención de biodiesel a partir de residuos grasos de origen bovino. Tesis de Químico industrial. Universidad Tecnológica de Pereira.

## REFERENCIAS

Vázquez, N. 2017. Combustibles arternativos ¿Oportunidad de mercado en México? Vertigo. México.

Wyse-Manson, R. R. Y Beckles, D. M. 2012. An investigation of restaurant waste oil characteristics for biodiesel production in Trinidad and Tobago. *Energy for sustainable Devevelopment*. 16, pp. 515-519.

Zuleta, E. C. Ríos, L. A. Calderón J. A. 2012. Estudio de la estabilidad oxidativa de biodiésel de aceite de palma en contacto con materiales metálicos y poliméricos automotrices. *Ingeniería y Competitividad*. 14, pp. 83- 90.

Zuleta, E., Bonet, J., Díaz, L. Y Bastidas, M. 2007. Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite crudo de palma africana (*elais guineensis*) con etanol. *Energética*. (38), pp. 47-53.

No Copiar