

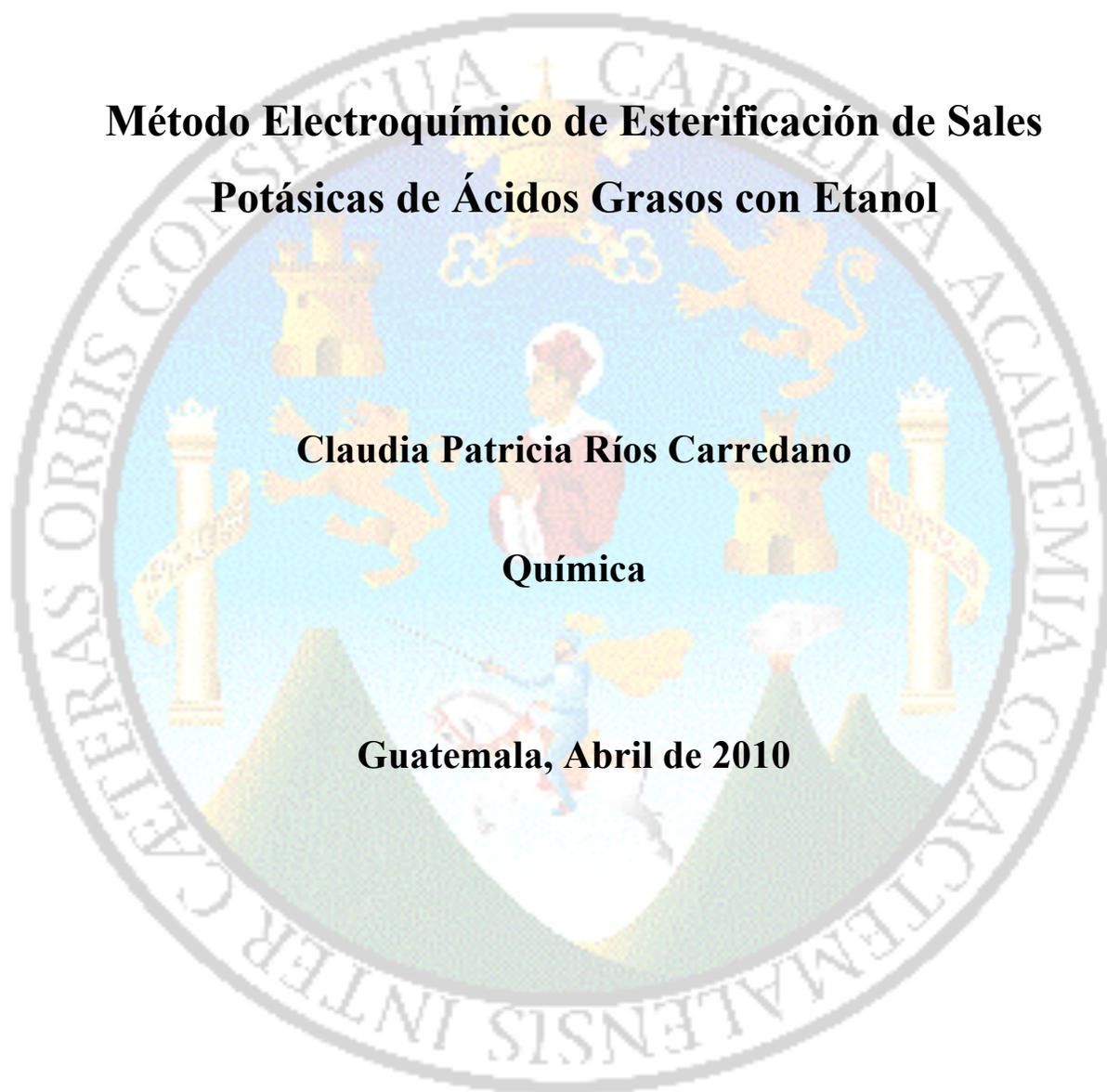
**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**Método Electroquímico de Esterificación de Sales
Potásicas de Ácidos Grasos con Etanol**

Claudia Patricia Ríos Carredano

Química

Guatemala, Abril de 2010



**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**Método Electroquímico de Esterificación de
Sales Potásicas de Ácidos Grasos con Etanol**

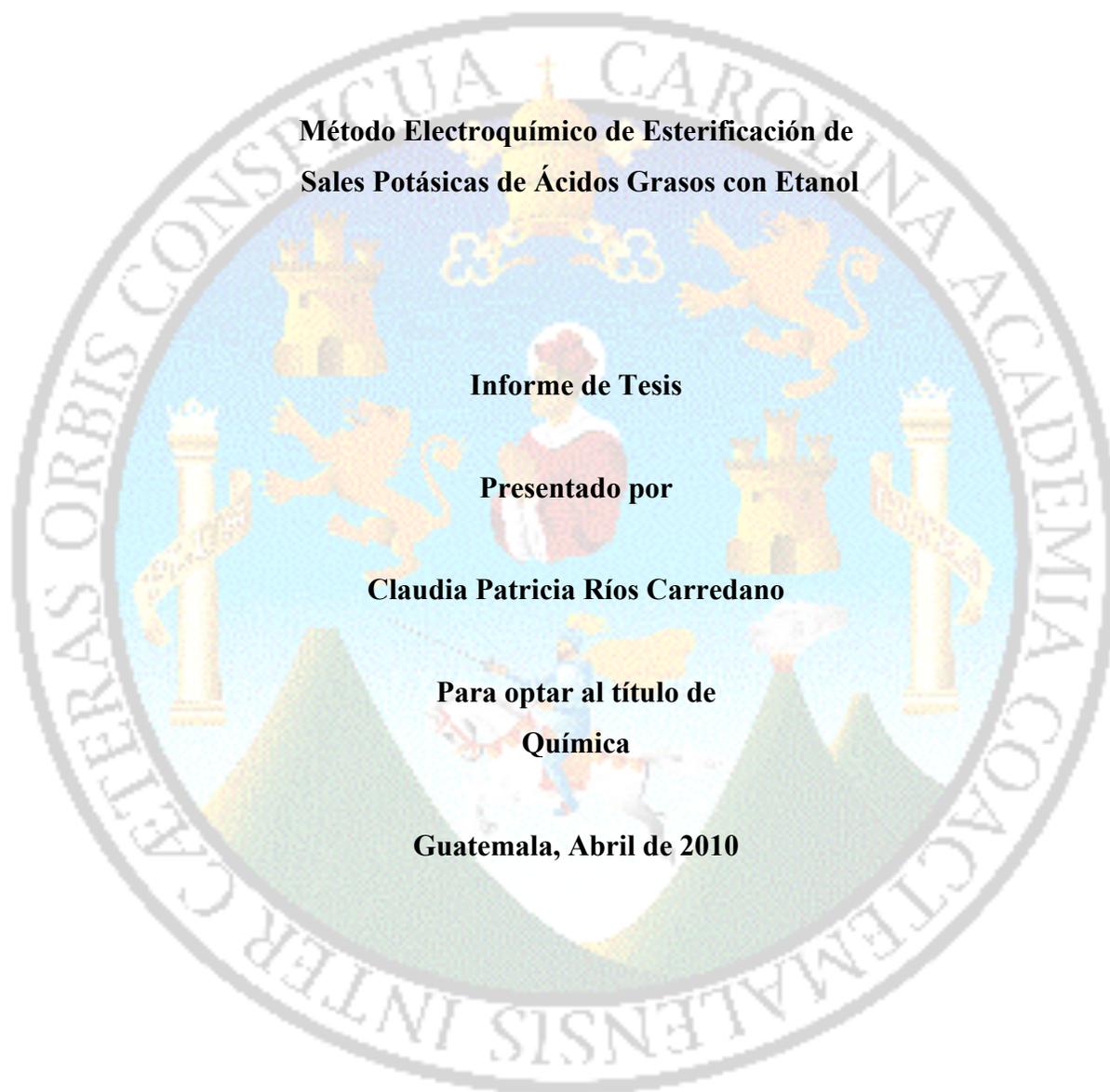
Informe de Tesis

Presentado por

Claudia Patricia Ríos Carredano

**Para optar al título de
Química**

Guatemala, Abril de 2010



JUNTA DIRECTIVA

Óscar Cobar Pinto, Ph.D.	Decano
Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto, M.A.	Secretario
Licda. Lillian Raquel Irving Antillón, M.A.	Vocal I
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal II
Lic. Luis Antonio Gálvez Sanchinelli	Vocal III
Br. María Estuardo Guerra Valle	Vocal IV
Br. Berta Alejandra Morales Mérida	Vocal V

DEDICATORIA

A Dios, por ser la fuente de todo bien que hay en mi vida, toda gloria sea a El.
A mis padres Julio y Elisa y mis hermanos Bea y Juliofer por su apoyo y amor.
A mis tías y tío, primos y abuelos.
A la Universidad de San Carlos de Guatemala.
A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia.
A la Escuela de Química.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

Dios, que en su misericordia me permite alcanzar esta meta.

Mi asesor, el Licenciado Eduardo Robles, por sus enseñanzas, amistad e invaluable ayuda en la realización del trabajo

Mi familia porque creyeron en mí y me brindaron apoyo siempre que necesité. Papa y mama, yo no sería quien soy si no fuera por ustedes, nunca terminaré de expresarles mi amor y agradecimiento. Bea, sin palabras, te amo y te agradezco tantas cosas. Juliofer te amo, sos muy especial. A mis tíos Jane y Pepe, Luisín, One y Marito, Chati, Ani y Huguito, Rosa, Karen, que casi es mi tía, a mis primitos Jose, Iván, Luisfer, Luises, Juampi, Julio, Rosa y todos los chiquitos por tanto cariño. A mis abuelitos Jovita y Güichito (QEPD), Julio y Lesbia, por sus consejos.

Mis catedráticos, por transmitirme sus conocimientos sin egoísmo.

Mis amigos de la U por su compañía, apoyo y todos los buenos ratos juntos, principalmente a Verónica, Gaby, Silvana, Nancy, Melissa, Ligia, David Cabrera, Astrid, Rony, Carlos Victoria, Natalia, Gretchen, Leslie, los Crevettes, Alicia, Rodrigo, Estuardo I y Estuardo II. Los quiero mucho.

Mis amigos de la iglesia El Alfarero, Pastores Eduardo y Luisa María, Kike, Jorge, Cory, Nando, Jose, Mario, Luisita, Pao, Jimmy, Javi, Jessie por ser tan especiales conmigo.

Especial agradecimiento al departamento de Fisicoquímica por tantas veces que me echaron la mano, a Pancho Barrios. Willy Quiroa, Manuel Muñoz, Tamara Claudio, muchas gracias.

Los licenciados Erick Estrada, Pedro Ordóñez, Pedro Jayes, Hugo Sandoval.

Mis amigos del Laboratorio Nacional de Salud, Maria del Carmen, Harold, Florence, doña Nohe, Moniquita, Gaby.

Mis jefas Carol y Ligia por darme permiso y apoyo para hacer mis trámites.

Todos los asistentes por su valiosa presencia.

INDICE

Contenido	Página
I. Resumen.....	1
II. Introducción.....	2
III. Antecedentes.....	4
A. Origen de la Electroquímica.....	4
B. Historia de la Electrosíntesis Orgánica.....	5
C. Química Verde.....	7
1. Economía del Átomo.....	8
2. Reducción del Uso de Materiales.....	9
3. Reducción en el Uso de Materias Primas no Rovables.....	9
4. Reducción en el Requerimiento Energético.....	10
5. Uso Sustentable de la Energía.....	11
D. Electroquímica y Química Verde.....	11
1. Síntesis Electroquímica.....	12
2. Electrosíntesis Orgánica.....	13
3. Celdas Electroquímicas.....	14
E. Biodiesel.....	15
1. Qué es Biodiesel.....	16
2. Historia del Biodiesel.....	17
3. Ventajas y Desventajas del Biodiesel con relación al petrodiesel..	19
4. Métodos Analíticos para Biodiesel.....	21
F. Transesterificación Química.....	21
1. Producción Industrial.....	24
2. Pretratamiento por Catálisis Ácida.....	25
G. Tecnologías Alternativas en la Producción de Biodiesel.....	26
1. Transesterificación Monofásica Catalizada por Base.....	26
2. Conversión Enzimática de Aceites y Grasas a Ésteres.....	27

H. Transesterificación Electroquímica.....	27
I. Antecedentes en Guatemala.....	28
J. Aceite de Palma y Soya en la Producción de Biodiesel.....	29
IV. Justificación.....	31
V. Objetivos.....	33
A. General.....	33
B. Específicos.....	33
VI. Hipótesis.....	34
VII. Materiales y Métodos.....	35
A. Universo.....	35
B. Medios.....	35
C. Método.....	37
VIII. Resultados.....	40
IX. Discusión.....	71
X. Conclusiones.....	76
XI. Recomendaciones.....	77
XII. Referencias.....	78
XIII. Anexos.....	84
A. Glosario.....	84
B. Espectros de masas de referencia.....	87
1. Cromatograma de gases de oleato de etilo sintetizado por esterificación de Fischer.....	87
2. Espectro de masas del pico 20.3 minutos.....	88
C. Fotografía del sistema electroquímico de síntesis.....	89

INDICE DE TABLAS, GRÁFICAS Y ECUACIONES

Contenido	Página
Tabla No.1: Proporciones de energía de diferentes fuentes adecuadas para el desarrollo sostenible de del sector de síntesis orgánica.....	11
Ecuación No. 1.....	22
Ecuación No. 2.....	23
Ecuación No. 3.....	23
Ecuación No. 4.....	25
Ecuación No. 5.....	25
Ecuación No. 6.....	26
Ecuación No. 7.....	28
Tabla No. 2.....	29
Tabla No. 3.....	29
Tabla No. 4: Datos del experimento No. 1.....	40
Gráfica No. 1: Tiempo vs. Temperatura experimento No.1.....	40
Tabla No. 5: Datos del experimento No. 2.....	42
Gráfica No. 2: Tiempo vs. Temperatura experimento No.2.....	42
Tabla No. 6: Datos del experimento No. 3.....	44
Gráfica No. 3: Tiempo vs. Temperatura experimento No.3.....	44
Tabla No. 7: Datos del experimento No. 4.....	54
Gráfica No. 4: Tiempo vs. Temperatura experimento No.4.....	54
Tabla No. 8: Datos del experimento No. 5.....	56
Gráfica No. 5: Tiempo vs. Temperatura experimento No.5.....	56
Tabla No. 9: Datos del experimento No. 6.....	58
Gráfica No. 6: Tiempo vs. Temperatura experimento No.6.....	58
Tabla No. 10: Datos del experimento No. 7.....	60
Gráfica No. 7: Tiempo vs. Temperatura experimento No.7.....	60
Tabla No. 11: Datos del experimento No. 8.....	62
Gráfica No. 8: Tiempo vs. Temperatura experimento No.8.....	62

Tabla No. 12: Datos del experimento No. 9.....	64
Gráfica No. 9: Tiempo vs. Temperatura experimento No.9.....	64
Tabla No. 13: Datos del experimento No. 10.....	66
Gráfica No. 10: Tiempo vs. Temperatura experimento No.10.....	66
Tabla No. 14: Datos del experimento No. 11.....	68
Gráfica No. 11: Tiempo vs. Temperatura experimento No.11.....	68
Tabla No. 15: Porcentajes de Rendimiento.....	70
Gráfica No. 12: Tiempo vs. Temperatura experimento No.12.....	70

I. RESUMEN

Se sintetizó biodiesel electroquímicamente a partir de las sales potásicas de ácidos grasos de una mezcla 50:50 de aceites de palma y soya.

Se realizaron once repeticiones para que el experimento fuera estadísticamente relevante, y todas ellas tuvieron un porcentaje de rendimiento mayor al 80%, con una desviación estándar del 3.94%. El porcentaje de rendimiento mayor fue de 95.57%, el menor fue de 83.01% y la media fue 90.52%. Se concluye que el rendimiento de la reacción es significativamente mayor que 80% ($p < 0.00001$).

Las condiciones de trabajo son las mismas para los once experimentos: potencial de 30 Voltios, corriente de 0.1 Amperios, 7 gramos de jabón como sustrato, 25 mililitros de etanol como solvente, 10 mililitros de ácido sulfúrico 10% como catalítico, electrodos de plomo, 7 horas de reacción a un pH de 6.

Se monitoreó la reacción y se observó que en la primera hora se da un aumento dramático en la temperatura, que después se mantiene constante hasta empezar a descender cerca de las 7 horas, lo que indica que se alcanza el equilibrio.

A los productos se les realizó un análisis por espectrometría infrarroja, la cual reveló su identidad como éster y a uno se le realizó un análisis por cromatografía de gases que exhibió un pico alto correspondiente al éster y uno pequeño, presumiblemente ácido sin reaccionar. En el espectro de masas, se observa un ion molecular del peso exacto del éster etanólico del ácido oleico, componente de las grasas utilizadas como materia prima.

Se concluye que el método electroquímico para la síntesis de biodiesel con etanol es viable, rentable y constituye una buena alternativa a la síntesis con catálisis básica y metanol como reactivo, siendo además barata y amigable con el medio ambiente.

II. INTRODUCCIÓN

La síntesis electroquímica tiene varias ventajas sobre la síntesis orgánica convencional, ventajas metodológicas, tecnológicas y económicas, entre ellas: menor costo de la electricidad que de los reactivos, capacidad de crearse celdas a gran escala específicas para síntesis de biodiesel, mayor seguridad y monitoreo remoto de la reacción, etcétera. Todas ellas redundan en un tipo de química que concuerda con el desarrollo sostenible, el respeto al medio ambiente y las ganancias económicas: la Química Verde.

La crisis energética ha llevado a la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles, no solamente por su constante encarecimiento sino también por el problema de contaminación ambiental que provocan. Una de las propuestas es el biodiesel, combustible que se obtiene al transesterificar los ácidos grasos de aceites vegetales con alcoholes de cadena corta. Esta posibilidad es atractiva en Guatemala, un país agrícola que podría producir aceites para este tipo de combustibles, mejorando de esta forma su economía.

Este trabajo integra la química verde y los combustibles alternativos, puesto que trata de la esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos con el fin de que se use para producir biodiesel. Se usaron las sales de ácidos grasos de aceite vegetal comestible comercial, mezcla de aceite de palma y soya. El objetivo era esterificar estas sales con etanol en medio ligeramente ácido, para obtener el biodiesel en alto rendimiento.

Se trata de un diseño experimental transversal, con muestreo no probabilístico por conveniencia. La variable independiente fueron las condiciones de reacción: el solvente, electrolito, voltaje, amperaje, tiempo de reacción, material de los electrodos, cantidades de sustrato y reactivo, pH y la variable dependiente fue el porcentaje de producto obtenido. La hipótesis de investigación fue que el promedio del porcentaje de rendimiento de las repeticiones sería mayor al 80%. El análisis de los resultados se llevó a cabo por medio de estadística descriptiva del porcentaje de rendimiento y la desviación estándar, con una prueba de hipótesis a una cola usando t de Student con un 95% de

confianza y un nivel de significancia $\alpha = 0.05$. Se realizaron once repeticiones, tomando en cuenta el porcentaje de rendimiento y el producto obtenido se identificó tanto por espectrofotometría de infrarrojo como por cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas.

Se espera que los resultados de este trabajo contribuyan al desarrollo de tecnologías amigables con el medio ambiente en todos sus aspectos, y rentables de modo que puedan ser implementados en la industria nacional y con ello impulsar la economía local.

III. ANTECEDENTES

A. ORIGEN DE LA ELECTROQUÍMICA

La ciencia de la electroquímica trata de la transferencia electrónica en la interfase solución/electrodo (1). Un proceso electroquímico es una transformación química que se da como consecuencia de transferencias de uno o más electrones entre el sustrato y el electrodo (2).

La mayoría de principios y relaciones en ésta área, fueron descritas antes del descubrimiento del electrón por Thomson en 1893. En 1800, Volta inventó la primera batería, conocida entonces como una pila voltaica, alternando planchas de cobre y discos de cinc separados por papel empapado de solución ácida. Con el descubrimiento de una fuente sustentable de corriente eléctrica, se desarrolló rápidamente el área de la electroquímica. Alrededor de 1835, Faraday había definido el ánodo, cátodo, electrodo, electrolito e ión, conceptos sin los cuales es virtualmente imposible dar alguna descripción definitiva en electroquímica (1).

Las convenciones matemáticas positiva y negativa para la carga eléctrica son atribuidas a Franklin. De Cisternay du Fay había teorizado la existencia de solamente dos tipos de carga eléctrica; llamó “vítrea” a la carga generada frotando una varilla de vidrio y “resinosa” a la generada al frotar ámbar o resina. Franklin le atribuía la carga al nivel de un fluido invisible presente en los objetos (los objetos cargados negativamente tenían menos cantidad de éste fluido y los objetos cargados positivamente poseían un exceso). Así, Franklin nombró la carga resinosa como negativa y la vítrea como positiva, de donde deriva que el electrón sea definido como una carga negativa (1).

B. HISTORIA DE LA ELECTROSÍNTESIS ORGÁNICA

La técnica más comúnmente usada para sintetizar compuestos orgánicos por medio de la electroquímica es la electrólisis. Dicha técnica tiene dos modalidades, aquella en la que se controla el potencial y aquella en la que se controla la intensidad de corriente. La electrólisis con corriente constante consume el sustrato a lo largo de la reacción provocando que el potencial varíe para mantener la intensidad de corriente impuesta. La electrólisis con potencial constante consume el sustrato y hace descender la corriente entre los electrodos (3,4).

La electroquímica actual de los compuestos orgánicos se construyó sobre la base del trabajo realizado durante el siglo XIX (2, 4, 6, 7). El invento de la batería, la “Pila de Volta”, en 1800 fue esencial para el desarrollo de la “electrólisis” dado que las experiencias electrolíticas requieren un pasaje de corriente durante un período de tiempo extendido (4). Sin embargo, la primera síntesis electroorgánica fue realizada 30 años después por Faraday quien electrolizó una solución de acetato y obtuvo un producto gaseoso, el etano (4, 8). La oxidación anódica de sales de ácidos grasos con pérdida de CO₂ (descarboxilación) fue posteriormente desarrollada por Kolbe, quien la convirtió en la primera síntesis orgánica electroquímica de uso práctico (9). En la actualidad, las investigaciones sobre esta reacción continúan activamente. La primera reducción electroquímica de un compuesto orgánico parece haber sido la dehalogenación reductiva de ácido triclorometanosulfónico sobre un electrodo de zinc, para originar ácido metanosulfónico (4).

Durante la segunda mitad del siglo XIX (1850 – 1900) se despertó el interés sobre esta nueva técnica aplicada a la química orgánica preparativa ya que parecía tener muchas aplicaciones tanto a nivel laboratorio como industrial. En este período se realizaron varias oxidaciones y sustituciones oxidativas, y reducciones de nitrocompuestos, compuestos carbonílicos y reacciones de dehalogenación. Sin embargo, los resultados no parecían muy prometedores ya que en la mayoría de los casos resultaron mezclas de compuestos. Finalizando el siglo XIX, Haber publicó el trabajo, que luego sería un clásico, sobre la

reducción en etapas de nitrocompuestos. En este trabajo Haber observó que aplicando una densidad de corriente constante el potencial de reducción efectivo se hacía cada vez más y más negativo y que para lograr selectividad en el proceso era necesario mantener el potencial del electrodo en un valor constante. Haber debió mantener el potencial fijo manualmente ya que aun no se conocía el potenciostato, esta labor no fue simple pues no es fácil encontrar el potencial óptimo para una reacción dada (4).

Durante el siglo XX, las reacciones electroorgánicas se convirtieron en procesos industriales. A mediados de siglo, los procesos electroquímicos más importantes eran la regeneración de reactivos inorgánicos oxidantes y reductores. Una de las aplicaciones fueron las fluoraciones electroquímicas de compuestos orgánicos desarrolladas por Phillips Petroleum con ánodos porosos de carbón (2). En la segunda mitad del siglo XX se dio un rápido desarrollo en la electrosíntesis orgánica, tanto académica como industrialmente. Uno de los grandes éxitos de esta época fue la síntesis industrial de adiponitrilo, intermediario en la manufactura de nylon, por dimerización reductiva del acrilonitrilo, proceso desarrollado por Baizer (10). A partir de 1960 la electroquímica orgánica sufrió un rápido desarrollo. La característica de esta etapa fue la aparición de nuevas técnicas analíticas electroquímicas que permitieron investigar el mecanismo de las reacciones de electrodo de manera más eficiente. Otros avances fueron la introducción de la “electrólisis indirecta” usando mediadores orgánicos y organometálicos y el creciente interés en la electroquímica de sistemas bioorgánicos. También en este período aparecieron nuevas aplicaciones industriales. Se desarrollaron tanto la teoría para diferentes tipos de reacciones, como la instrumentación. La introducción de la simulación de las varias clases de señales analíticas fue un gran paso adelante. Existen disponibles en el mercado programas de simulación (4).

La electroquímica orgánica es una poderosa herramienta en síntesis, pero su implementación industrial ha sido lenta (11). Existe gran cantidad de procesos a escala de laboratorio y muy pocos a nivel industrial. La mayoría de estudios comprenden oxidaciones anódicas, reducciones catódicas, descarboxilaciones, halogenaciones,

modificaciones de heterociclos, y otros tipos de reacciones con especies electroactivas (12, 13, 14, 15, 16).

C. QUÍMICA VERDE

El término “Química verde” se usa alrededor del mundo para describir el desarrollo de productos y procesos químicos más sostenibles y amigables con el medio ambiente. La expresión fue acuñada en los noventas por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) en conjunto con la Sociedad Americana de Química (ACS – American Chemical Society) y se puede definir como la utilización de una serie de principios que reducen o eliminan el uso o generación de sustancias peligrosas en el diseño, manufactura y aplicación de productos químicos (17).

Algunos de los preceptos más relevantes de la Química Verde son:

- La prevención es mejor que el tratamiento o limpieza de los desechos.
- La síntesis química debe maximizar la incorporación de toda la materia prima.
- Idealmente la síntesis orgánica debe usar y generar sustancias no peligrosas.
- Los productos químicos deben ser diseñados para ser no tóxicos.
- Los catalíticos son superiores a los reactivos.
- El uso de sustancias auxiliares debe minimizarse.
- La demanda energética en síntesis química debe minimizarse.
- Las materias primas deben ser progresivamente renovables.
- Las derivaciones deben ser minimizadas.
- Los productos químicos deben descomponerse en productos inocuos.
- Los procesos químicos requieren mejor control.
- Las sustancias deben tener un mínimo potencial de accidentes (18).

Según los principios de la Química Verde, es vital asegurarse que:

- La máxima cantidad de reactivos se conviertan en productos útiles (economía del átomo).
- La producción de desechos se minimice a través del diseño de la reacción.
- Se usen materias primas y se obtengan productos no peligrosos en lo posible.
- Los procesos se diseñen para ser seguros inherentemente.
- Se considere más usar recursos renovables.
- Los procesos se diseñen para ser eficientes energéticamente (18).

1. Economía del átomo

Durante generaciones, los químicos, sobre todo los químicos orgánicos, han sido educados para diseñar reacciones de síntesis con máximos de rendimiento y pureza. Por ejemplo en la reacción



A y B reaccionan para dar el producto C en alto porcentaje y pureza, y también llevan a la formación de subproductos (o desechos) D y E en cantidades estequiométricas. En este contexto, subproductos significa todo aquello que no es el producto útil, incluyendo el solvente consumido (18).

El concepto de economía del átomo, propuesto por Trost (19), es una de las herramientas más útiles para el diseño de reacciones con el mínimo de desechos. El concepto es que por razones económicas y medioambientales, las reacciones deben ser diseñadas para ser eficientes atómicamente, es decir, que tantos átomos reaccionantes como sea posible, deben terminar siendo productos útiles.

2. Reducción del uso de materiales

A menudo, muchas reacciones químicas involucran el uso de reactivos como grupos protectores y catalíticos que no resultan en productos útiles. Los solventes orgánicos, que a menudo se consideran esenciales, pero que a veces no son en realidad necesarios, caen en esta categoría. Algunos de estos materiales terminan como desechos y algunos se recuperan, pero en todos los casos, se consumen recursos y energía valiosos que no forman parte del producto deseado.

Con frecuencia, se gastan dinero y materiales en el diseño de reactores químicos, y una forma nueva de pensar en el diseño de las plantas y el equipo es parte de las soluciones de ingeniería para procesos químicos más verdes. Existe una gran cantidad de sinergia entre la química y la ingeniería de reducción de materiales (18).

3. Reducción en el uso de materias primas no renovables

El debate sobre cuando se acabarán las reservas de petróleo crudo y gas no va a aclararse durante un tiempo considerable. Sin embargo existe un consenso de opinión de que, al menos en cuanto al petróleo, si se continúan usando los recursos al ritmo actual, la humanidad enfrentará una escasez (combinada con una significativa alza del precio) en la segunda mitad del siglo XXI (20).

El uso de recursos no renovables para la manufactura de químicos puede ponerse en perspectiva diciendo que cerca del 90% del petróleo crudo actualmente se usa para proveer energía y solo el 8% del crudo se convierte en químicos (18).

Los dos argumentos principales para reducir nuestra dependencia en los combustibles fósiles y aumentar el uso de recursos renovables son:

- Conservar reservas de combustibles fósiles para generaciones futuras (un principio importante de la sostenibilidad).

- Reducir las emisiones globales de gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono (las fuentes renovables son neutrales en su ciclo de emisión de CO₂) (18).

La reducción en el uso de combustibles fósiles para la manufactura de productos químicos tendrá algunos beneficios en conservar recursos y reducir emisiones de dióxido de carbono, pero estos serán pequeños comparados con lo que puede lograrse usando recursos renovables para la producción de energía. La producción de productos químicos a partir de recursos renovables debería tener beneficios adicionales como reducción de riesgo, costo, polución, procesos más eficientes, cumplir necesidades de mercado, etc. La química tiene un rol vital en reducir el requerimiento de combustibles fósiles, proponiendo procesos de combustión más eficientes, desarrollando celdas de combustible y solares más eficientes y la producción de biodiesel (18).

4. Reducción en el requerimiento energético

Más del 75% de la energía del mundo proviene de recursos fósiles (21), aproximadamente la mitad del resto proviene de biomasa y lo demás de recursos no orgánicos. Esta dependencia de los combustibles fósiles tiene dos consecuencias:

- La rápida disminución de las reservas de este valioso recurso no renovable.
- La contribución a las altas concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera (18).

Los requerimientos de energía para reacciones químicas no se suelen tomar en cuenta en el diseño de la reacción. Pero mientras la energía se hace más cara y se crean legislaciones para hacer más eficientes los procesos, se ha visto un cambio en aspectos de ingeniería para aprovechar energía residual en un proceso como fuente energética en otro. Sin embargo, el más ignorado de los doce principios de la química verde por los propios químicos es el de la conservación energética (18).

Tabla No. 1
Proporciones de energía de diferentes fuentes adecuadas para el desarrollo sostenible del sector de síntesis orgánica

Año	Combustible fósil y biomasa (%)	Combustibles no fósiles y biomasa (%)
2000	77	23
2025	60	40
2050	40	60
2075	20	80
2100	0	10

Fuente: Nakic'enovic', N, et. al. 1998. Global Energy Perspectives. Cambridge University Press, Cambridge (22).

5. Uso sustentable de la energía

El uso de combustibles fósiles es insostenible desde el punto de vista de su fuente, dado que es un recurso no renovable. Fuentes verdaderamente sostenibles de energía son: materiales radiactivos, energía hídrica, solar, eólica, geotérmica, oceánica, mientras que fuentes no sostenibles son: petróleo, gas natural, carbón y biomasa. Sin embargo, la sostenibilidad tiene más que ver con el origen de la energía que con la magnitud de su uso, en otras palabras, el hecho de que la fuente de energía esté en constante renovación la hace más sostenible aunque se use en menor proporción (18).

D. ELECTROQUÍMICA Y QUÍMICA VERDE

La electroquímica es una tecnología relativamente relegada en el contexto de producción de compuestos orgánicos, pero la revolución de la química verde abre nuevas puertas para su explotación (4, 18).

Actualmente, las tendencias en tecnología electroquímica ambiental incluyen:

- Diseños de reactores más compactos y modulares.
- Ingeniería de producción de celdas para permitir la producción más económica y en mayor volumen.
- Desarrollo a gran escala de reactores con electrodos bipolares, los cuales ofrecen buena distribución de corriente.
- Incrementar la disponibilidad de electrodos porosos tridimensionales de carbón o metal.
- Uso de electrodos de difusión de gas en celdas para control de polución y electrosíntesis orgánica.
- Estructuras de electrodos de polímeros sólidos más eficientes.
- Celdas con pequeñas separaciones para evitar pérdidas ohmicas.
- Celdas híbridas que combinan funciones electroquímicas (23).

1. Síntesis electroquímica

La electrosíntesis ha sido durante bastante tiempo un método establecido para la manufactura de un rango de materiales y químicos (sólidos, líquidos o gases) y en muchos casos, es el único método viable. La electroquímica puede jugar un rol estratégico en la minimización de desechos y en la sostenibilidad en síntesis porque la oxidación o reducción es por intercambio electrónico y no químico (18,4).

Los beneficios de la aplicación de la electroquímica a la síntesis se deben a varias de sus características químicas:

- Condiciones suaves de operación: bajas temperaturas y presiones.
- Mejoramiento en la selectividad y rendimiento de reacciones existentes.
- Disponibilidad de transformaciones químicas hacia nuevas moléculas y nuevas rutas hacia moléculas conocidas.
- Reducción en el número de pasos de síntesis.

- Mejor manejo de potenciales contaminantes.
- Evita el uso de reactivos agresivos o peligrosos.
- Uso de fuentes alternativas de energía.
- Costos de procesamiento más bajos (18).

Es importante notar que la electroquímica no es un proceso caro en cuanto a uso de energía y, con el apropiado diseño de celda, cuando se opera a altas densidades de corriente, el proceso es muy competitivo. La síntesis electroquímica cubre la producción de compuestos orgánicos e inorgánicos, metales y aleaciones, semiconductores, polímeros conductores, etcétera. Muchas síntesis electroquímicas involucran un cambio de fase para formar el producto, simplificando la recuperación y separación del mismo y reduciendo la tendencia a generar desechos. Buenos ejemplos son la producción por reducción de metales sólidos a partir de electrolitos y la producción de gases a partir de soluciones (18).

2. Electrosíntesis orgánica

Existen muchas síntesis electro-orgánicas en operación comercial, sobre todo a pequeña escala. Estas han sido exitosas por varios factores, pero sobre todo por la reducción en complejidad en los pasos de producción y por mejoramientos en rendimiento. Esta es una tecnología potencialmente más limpia y más sostenible (18).

El rango de síntesis llevadas a cabo en laboratorio es vasto y muchas de ellas (cerca de 100) han alcanzado escala industrial. Esto incluye procesos reductivos y oxidativos, rupturas catódicas y anódicas, ciclaciones y copulaciones (24).

Dado que la electroquímica permite una introducción o remoción selectiva de electrones de moléculas orgánicas, es una herramienta ideal para revertir la polaridad de grupos funcionales conocidos y provocar reacciones *umpolung*, es decir, de polaridad cambiada. Por ejemplo, se le pueden agregar electrones a grupos funcionales pobres en electrones para convertirlos de electrófilos a nucleófilos o remover electrones en grupos funcionales

ricos en electrones para convertirlos de nucleófilos a electrófilos. Los reactivos intermediarios pueden usarse para completar reacciones entre dos electrófilos o dos nucleófilos, las cuales de otra forma serían imposibles. Estas reacciones son interesantes porque su existencia crea potencial para desarrollar estrategias sintéticas completamente nuevas (25).

3. Celdas electroquímicas

El diseño de la celda o reactor apropiado es de primordial importancia para la aplicación eficiente de la electroquímica en síntesis, generación de energía, remediación de efluentes y reciclaje. A través de los años, un gran número de celdas han sido diseñadas en programas enfocados a reacciones específicas. Muchos de estos diseños han mejorado la versatilidad y desempeño de las celdas. Existen incluso celdas para usos múltiples en el mercado que pueden cumplir requerimientos de muchas reacciones de síntesis y reciclaje. La selección de una celda electroquímica apropiada depende de muchos factores, sobre todo, la concentración de las especies activas, la fase de las especies y si la reacción ocurre directamente en el electrodo o indirectamente a través de un mediador generado electroquímicamente (18).

En general, un buen diseño de celda debe cumplir con las siguientes características:

- Alta productividad para minimizar el costo de la celda.
- Buen transporte de masa para maximizar la eficiencia.
- Buen control de temperatura.
- Baja resistencia eléctrica para maximizar el aprovechamiento energético.
- Operación segura y fácil.
- Separadores de celda para dar flexibilidad de operación.
- Capacidad de operar con productos y reactivos gaseosos (18).

La mayoría de celdas comerciales se fabrican para cumplir dichos criterios, aunque el costo dicta la selección de materiales. Las celdas electroquímicas comerciales pueden clasificarse como estacionarias y de flujo. Las más simples son las primeras (18).

E. BIODIESEL

La producción de diesel a partir de vegetales no es nueva (26) pero durante los pasados 60 años aproximadamente, la llegada del diesel producto de petróleo relativamente barato y técnicamente superior, ha evitado su uso más extendido. En años recientes, ha habido un interés considerable en la producción competitiva de biodiesel para solucionar muchos de los problemas ambientales asociados con los materiales derivados del petróleo (27).

Las desventajas del uso de aceites vegetales no modificados hacen que sea necesario mezclarlos con diesel convencional del 20 al 50% (28). Algunas de estas desventajas son:

- Alta viscosidad
- Baja volatilidad
- Reactividad de cadenas insaturadas, que producen gomas
- Carbonización

La transesterificación ha sido la técnica más empleada para sortear dichos problemas, en especial la alta viscosidad, a pesar de que es un gasto adicional. Típicamente los aceites anhidros (triglicéridos) se calientan con metanol con un catalítico básico, dando una mezcla de esteres metílicos y glicerol, el cual, una vez recuperado, es un coproducto valioso. Aunque el hidróxido y el metóxido de sodio son usados ampliamente como catalíticos, un proceso más verde involucra el uso de un catalítico enzimático inmovilizado reutilizable y dióxido de carbono supercrítico (29).

El principal obstáculo de la generalización en el uso del biodiesel es el costo, del cual tres cuartas partes lo constituye el precio del aceite vegetal crudo (30). Esto ha enfocado la

atención al uso de aceite de cocina usado, pero la falta de uniformidad, disponibilidad y otra serie de inconvenientes han entorpecido su uso comercial a la fecha.

1. Qué es el biodiesel

Los componentes mayoritarios de los aceites vegetales y grasas animales son los triacilgliceroles (TAG, también llamados triglicéridos). Químicamente, los triacilgliceroles son ésteres de los ácidos grasos con glicerol (1,2,3-propanotriol o glicerina), conteniendo típicamente diferentes ácidos grasos unidos a un solo glicerol. Los diferentes ácidos grasos contenidos en un triacilglicerol comprenden el perfil de ácidos grasos del aceite o grasas. Dado que diferentes ácidos grasos tienen distintas propiedades físicas y químicas, el perfil de ácidos grasos es probablemente el parámetro que más influye en las propiedades de un aceite o grasa (30).

Para obtener biodiesel, el aceite vegetal o grasa animal se somete a transesterificación. El biodiesel se puede producir de una gran variedad de materias primas. Estas incluyen los aceites vegetales comunes: soya, algodón, palma, maní, canola, girasol, coco, y grasas animales, así como aceites de desecho (aceites usados en frituras). La elección en cuanto a materia prima depende de la geografía. Dependiendo de la calidad de la materia prima, se hacen necesarios cambios en el proceso de producción (30).

El biodiesel es miscible con el petrodiesel en todas las proporciones. En muchos países, esto ha llevado al uso de mezclas de biodiesel con petrodiesel en vez del biodiesel puro. Es importante notar que estas mezclas no son biodiesel. A menudo, las mezclas con petrodiesel se denotan con acrónimos como B20, el cual indica una mezcla 20% de biodiesel con petrodiesel. Desde luego, los aceites y grasas crudos (sin transesterificar) no deben llamarse biodiesel. A menudo a los productos resultantes se les llama metil ésteres de ácidos grasos (FAME por sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Esters) en vez de biodiesel (30).

El metanol se usa para producir biodiesel porque es el alcohol más barato, a pesar de que el etanol y el isopropanol pueden generar un combustible con mejores propiedades (30).

2. Historia del biodiesel

Los aceites vegetales y grasas animales fueron usados como combustibles para motores diesel antes de la crisis del petróleo. Se usaron de emergencia durante la Segunda Guerra Mundial por países que poseían fuentes de aceite vegetal para no importar los caros combustibles de ese tiempo. Brasil usó aceite de algodón, Argentina importó menos derivados del petróleo, al sustituirlos con aceites vegetales y China obtuvo queroseno y gasolina del craqueo de aceites vegetales (31, 32, 33, 34).

En tiempos modernos, los aceites vegetales se usan como combustible después de someterlos al proceso de transesterificación, con el nombre de biodiesel. El biodiesel se deriva de aceites vegetales, grasas animales, aceites de frituras usados e incluso jabón. Generalmente factores como la geografía, clima y economía determinan cuál aceite vegetal tiene mayor potencial en la producción de biodiesel.

R. Diesel, el inventor del motor que lleva su nombre, estaba interesado en usar los aceites como combustible. Sin embargo, la historia de los combustibles diesel basados en aceites vegetales es inconsistente. Diesel escribió en su libro *Die Entstehung des Dieselmotors* (Desarrollo de los Motores Diesel) que había obtenido buenos resultados de experimentos llevados a cabo en San Petersburgo con aceite de ricino y que si bien en ese tiempo el uso de estos aceites podía ser insignificante, con el tiempo podían adquirir importancia semejante a la de los aceites minerales, sobre todo en las colonias (35).

Diesel menciona en dos de sus publicaciones de 1912, de títulos “El motor de aceite Diesel” y “El motor de aceite Diesel y su importancia industrial particularmente para Gran Bretaña”, que en la Exhibición de Paris en 1900, la compañía Otto mostró un pequeño motor Diesel que, a petición del gobierno francés, funcionaba con aceite de

maní y funcionaba tan bien que muy poca gente se dio cuenta de que no estaba usando combustible convencional. El motor estaba construido para usar aceite mineral y funcionó con aceite vegetal sin hacerle ninguna modificación. El gobierno francés estaba considerando proponer la aplicabilidad del aceite de maní a la producción de energía, puesto que el maní crecía en cantidades considerables en las colonias africanas y podía ser cultivado ahí, de modo que las colonias podían tener sus propios recursos energéticos sin tener que importar carbón o combustible líquido (36,37).

J. Walton publicó que para obtener los mejores rendimientos del aceite vegetal como combustible era necesario separar los triglicéridos y usar los ácidos grasos residuales. Estableció que la glicerina no tenía valor calórico y además iba a causar un exceso de carbón en comparación con el combustible derivado del petróleo. (38).

Una patente belga, la patente 422,877 otorgada el 31 de agosto de 1937 a G. Chavanne de la Universidad de Bruselas, constituye el primer reporte de lo que hoy se conoce como biodiesel. Esta describe el uso de ésteres etílicos de aceite de palma obtenidos por transesterificación con catálisis ácida, como combustible diesel (39). Otro trabajo publicado en 1942 por M. Van den Abeele menciona la producción y uso de ésteres etílicos del aceite de palma como combustible (40). Este trabajo describe la primera prueba del uso de biodiesel en la operación de un bus urbano: en una línea de pasajeros entre Bruselas y Louvain en el verano de 1938. Su funcionamiento fue satisfactorio, aunque se notó una diferencia de viscosidad entre los ésteres y el diesel convencional. El artículo menciona también que los ésteres son miscibles con otros combustibles y reporta probablemente la primera prueba en biodiesel del número de cetano (NC).

El término biodiesel fue usado por primera vez en una publicación china de 1988, titulada “Desarrollo de combustible biodiesel” y en 1991 reaparece, en “Determinación de glicerol saponificable en Biodiesel” (41, 42). A partir de entonces, se ha expandido exponencialmente hasta el generalizado uso que se le da en la actualidad.

Desde el primer uso de aceite de maní en 1900 hasta los estrictos estándares de la ASTM para el biodiesel, el uso de aceites vegetales y grasas animales como una fuente de combustible diesel ha tenido un largo proceso. La industria está teniendo un crecimiento un crecimiento exponencial y las políticas públicas están promoviendo mayor crecimiento. Las razones para el uso del biodiesel son muchas y pueden hacerse más importantes con el tiempo. Las nuevas tecnologías, como motores ultralimpios de diesel o celdas de combustible, representan oportunidades, y no amenazas, de potenciación para el uso del biodiesel (30).

3. Ventajas y desventajas del biodiesel con relación al petrodiesel

El biodiesel tiene varias ventajas marcadas comparado al petrodiesel además de ser completamente competitivo con él en la mayoría de aspectos técnicos:

- Proviene de una fuente renovable, lo que reduce la dependencia en el petróleo y ayuda a preservarlo.
- Es biodegradable.
- Emite menor cantidad de casi todos los contaminantes (excepto óxidos de nitrógeno NO_x).
- Posee mayor punto de ignición, lo cual ayuda a un manejo y almacenamiento más seguro.
- Excelente lubricación, un hecho que gana importancia con la llegada de los combustibles fósiles con bajo contenido de azufre, los cuales tienen reducida capacidad de lubricación en comparación con los de contenido alto (los cuales son de menor calidad como combustibles). El añadir biodiesel a bajos niveles (1-2%) restaura la lubricidad (30).

Algunos de los problemas asociados al biodiesel son su precio inherentemente más alto, su mayor emisión de óxidos de nitrógeno, la estabilidad al aire (estabilidad oxidativa) y

su mayor viscosidad. El precio puede subsanarse con políticas legislativas de baja de impuestos, y con el uso de materias primas más baratas (30).

Las desventajas ecológicas son la eutrofización y acidificación del medio ambiente. Se ha demostrado que existen menor cantidad de emisiones carcinogénicas en el biodiesel que en el petrodiesel. Para la destrucción del ozono, producción de smog y toxicidad humana, no se han obtenido resultados concluyentes. Por consiguiente, una decisión objetiva a favor o en contra de estos combustibles no es posible; sin embargo puede tomarse una decisión en base a una serie de aspectos subjetivos. Si la preservación de las fuentes finitas de energía y la reducción de gases que afectan el clima tiene una prioridad política, entonces el biodiesel es superior a su contraparte fósil (30).

Todos los resultados de la comparación de biodiesel de diferentes fuentes son similares. Todos los combustibles biodiesel, de todas las fuentes: soya, girasol, palma u otras, preservan las fuentes de energía fósil, reducen los gases invernadero y tienen la desventaja de acidificar (30).

El aceite vegetal tiene potencial como una fuente alternativa de energía. Sin embargo, el aceite vegetal solo no resuelve la dependencia al aceite extranjero. El uso de ésta y otras fuentes alternativas de energía puede contribuir a un suministro más estable de energía. No se han desarrollado plantas de producción masiva, pero se están expandiendo las existentes. Económicamente, estos combustibles no se comparan aún con los fósiles, para alcanzar su potencial deben hacerse convenios para plantar, cosechar y extraer el aceite de las plantas. Para aumentar las ganancias se pueden usar la biomasa que queda como subproducto de la producción de aceite, para alimento de animales o para producir más energía por medio de combustión directa o como materia prima para bioetanol (30).

La magnitud de las necesidades energéticas de la sociedad provee un mercado inagotable para la producción agrícola en su más alto nivel. La energía es el único cultivo que nunca se puede producir en exceso (30).

4. Métodos analíticos para biodiesel

Tanto la cromatografía de gases (GC) como la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se han usado para analizar biodiesel. La mayoría de análisis cromatográficos se han aplicado a ésteres metílicos y no a ésteres superiores como los etílicos o propílicos, para los cuales tendrían que ser modificadas las condiciones de análisis (30).

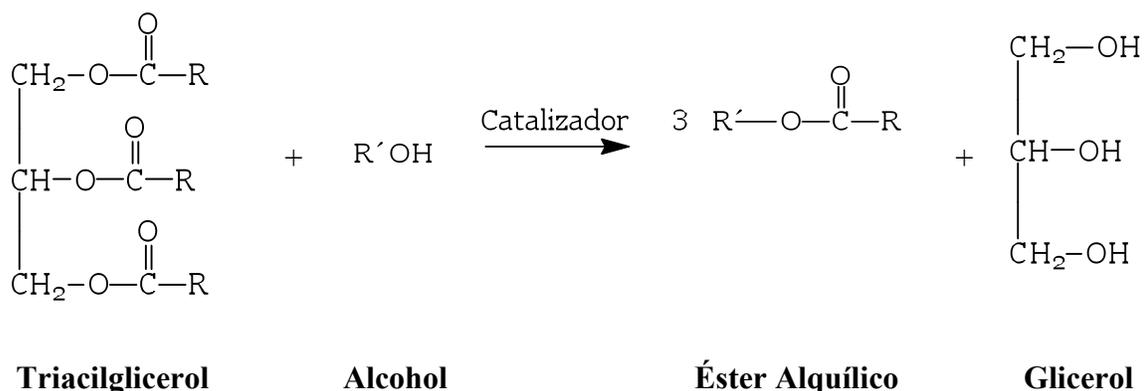
La mayoría de reportes del uso de cromatografía de gases usan los detectores de flama de ionización (FID). El uso de detectores de masas eliminaría ambigüedades sobre la naturaleza de los materiales eluyentes porque cada espectro de masas es único para los compuestos obtenidos, aunque la cuantificación se vería afectada (43, 44).

Se ha reportado el uso de espectroscopía de infrarrojo para determinar biodiesel, usando como criterio el pico de carbonilo estérico aproximadamente a 1740 cm^{-1} (45).

F. TRANSESTERIFICACIÓN QUÍMICA

Se han investigado cuatro métodos para disminuir la viscosidad de los aceites vegetales para permitir su uso en motores diesel comunes sin que se produzcan problemas operacionales: mezcla con petrodiesel, pirólisis, microemulsificación (mezcla con cosolvente) y transesterificación (46). La transesterificación es por mucho el método más común y solo dicha reacción da por resultado lo que se conoce comúnmente como biodiesel, es decir, alquil ésteres de aceites y grasas (30).

La transesterificación se refiere a una reacción química catalizada en la que interviene el aceite vegetal y un alcohol para producir ésteres de alquilo de ácidos grasos (biodiesel) y glicerina. La ecuación general de la reacción de transesterificación se muestra a continuación, en la Ecuación No. 1, donde R es una mezcla de diversas cadenas de ácidos grasos y el alcohol usualmente es metanol ($R' = \text{CH}_3$) (47).

Ecuación No. 1

La transesterificación más común se lleva a cabo con metanol, porque es el alcohol más barato en la mayoría de países (excepto en Brasil, donde se producen ésteres etílicos). También se ha producido biodiesel con otros alcoholes, aunque en menor escala. Además de aceites vegetales y grasas animales, se usa aceite usado, aunque ésto produce cambios en el procedimiento de reacción, debido a la presencia de agua y de ácidos grasos libres (30).

En principio, la transesterificación es una reacción reversible, aunque en la producción de biodiesel, la reacción inversa no ocurre u ocurre en proporción despreciable porque el glicerol formado no es soluble en el producto, lo que provoca que el sistema se separe en dos fases.

En la reacción de transesterificación se forman como intermediarios mono y diglicéridos. Generalmente, la transesterificación puede proceder por catálisis ácida o básica, pero en catálisis homogénea, la catálisis alcalina (con hidróxido de sodio o potasio o con los alcóxidos correspondientes) es un proceso mucho más rápido que la ácida (48, 49, 50).

Además del tipo de catalítico, se han estudiado otras condiciones de reacción, como la proporción de alcohol con respecto al aceite, la temperatura, tiempo de reacción, grado de refinamiento del aceite y el efecto de la presencia de humedad y ácidos grasos libres.

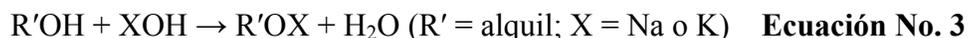
Para que la transesterificación dé el máximo rendimiento el alcohol debe estar libre de humedad y el contenido de ácidos grasos libres debe ser menor al 0.5% (49).

La ausencia de humedad en la reacción de transesterificación es importante porque según la Ecuación No. 2 la hidrólisis de los ésteres alquílicos formados a ácidos grasos libres puede destruir los productos. De igual forma, dado que los triacilgliceroles son ésteres también, pueden hidrolizarse (30).



A 32°C, la transesterificación se completa en 4 horas usando un catalítico alcalino (NaOH o NaOMe). A más de 60° C, usando una proporción molar alcohol:aceite de al menos 6:1 y aceites completamente refinados, la reacción se completa en 1 hora, dando metil, etil y butil ésteres. Aunque los aceites crudos se pueden transesterificar, el rendimiento se reduce debido a las gomas y otros materiales presentes en el aceite crudo. Los parámetros de temperatura y proporción, a saber 60°C y 6:1 alcohol:aceite se han convertido en las condiciones estándar de transesterificación con metanol. Otros alcoholes requieren temperaturas más altas, como el etanol, que necesita 75°C para obtener resultados óptimos (49).

Los alcóxidos en solución con su correspondiente alcohol (hechos directamente del alcohol o por electrólisis de sal seguida por reacción con el alcohol) tienen la ventaja sobre los hidróxidos de que la reacción que da como producto agua según la Ecuación No. 3 no puede ocurrir en el sistema de reacción, asegurándose de que el sistema se mantiene libre de agua (51).



Esta reacción, sin embargo, es la que forma los ésteres cuando se usa NaOH o KOH como catalíticos. Los catalíticos son higroscópicos y se deben tomar precauciones para evitar el contacto con humedad. El uso de alcóxidos también produce un glicerol de

mayor pureza luego de la reacción. Esto aplica a la transesterificación de grasa de vaca: los ácidos grasos libres y el agua deben mantenerse lo más bajos posible. La agitación es importante debido a la inmiscibilidad del NaOH y MeOH con la grasa. Gotas pequeñas de la mezcla de dichas bases dan una reacción más rápida. (52, 53). El etanol es más soluble en la grasa, por lo que su uso aumenta el rendimiento. (54).

Se ha reportado el uso de NaOH y KOH en la transesterificación de aceite de canola (55). Distintos trabajos describen la producción de biodiesel a partir de aceite usado, con KOH. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, alcanzando 80-90% de rendimiento, incluso con cantidades estequiométricas de metanol (56). Se concluye que un contenido de ácidos grasos libres de hasta 3% en la materia prima no afecta el proceso negativamente. El metil éster resultante cumple las especificaciones austriacas y europeas de biodiesel sin tratamiento posterior.

La adición de cosolventes como el tetrahidrofurano (THF) o el metil-tert-butiléter a la reacción de metanólisis ayuda a acelerarla puesto que logra una disolución del metanol en el aceite vegetal. Sin embargo, la adición de cosolventes presenta dificultades como la complejidad de recuperar y reciclar el cosolvente, o el hecho de que tanto el THF como el MTBE son compuestos peligrosos. Otra posibilidad para acelerar la transesterificación es el uso de microondas (57) y ultrasonido (58).

1. Producción industrial

La transesterificación con catálisis alcalina es la base de la producción industrial de biodiesel. Luego de la reacción, el glicerol se remueve de los ésteres metílicos. Debido a la baja solubilidad del glicerol en los ésteres, esta separación ocurre generalmente rápido y puede conseguirse usando un tanque de reposo o una centrífuga. El exceso de metanol tiende a actuar como solubilizante y puede retardar la separación. Sin embargo, el exceso de metanol no se remueve del reactor hasta que el glicerol y los ésteres no han sido separados, debido a la preocupación de que la reacción pueda revertirse. Se puede añadir

agua cuando la transesterificación ha concluido para mejorar la separación del glicerol (53).

Algunos estudios establecen que es posible hacer reaccionar el aceite y el metanol sin catalítico, lo que elimina la adición del agua (63, 64, 65, 66). Sin embargo, se requieren altas temperaturas y un gran exceso de metanol. También se menciona el uso de metanol supercrítico (61, 62).

Luego de la separación del glicerol, los ésteres son neutralizados y se lavan con agua. Se agrega ácido al biodiesel para neutralizar el catalítico sobrante y romper el jabón que se pudo haber formado durante la reacción. Los jabones reaccionan con el ácido formando sales solubles en agua y ácidos grasos libres, según la reacción No. 4 (30).



Luego de lavar con agua, las sales se quedan en el agua y los ácidos grasos libres permanecen con el biodiesel. El lavado con agua retira catalítico sobrante, jabón, sales, metanol y glicerol libre del biodiesel. La neutralización se lleva a cabo antes del lavado para minimizar la cantidad de agua necesaria y para evitar la formación de emulsiones. El agua se retira finalmente con aspiración para que el biodiesel tenga la menor cantidad posible de humedad (30).

2. Pretratamiento por catálisis ácida

Se requieren procesos especiales si el aceite o grasa contiene cantidades significativas de ácidos grasos libres. Los aceites usados contienen típicamente de 2 a 7% de ácidos grasos libres, las grasas animales contienen de 5 a 30%. Cuando se agrega un catalítico alcalino a éstas materias primas, los ácidos grasos libres reaccionan con el catalítico para formar jabón y agua según la reacción presentada en la Ecuación No. 5 (30).



La reacción todavía puede catalizarse con base hasta el 5% de ácidos grasos libres, pero se debe usar catalítico extra para compensar la pérdida por formación de jabones. Cuando se rebasa éste límite, el jabón inhibe la separación del glicerol de los ésteres formados y contribuye a la emulsificación durante el lavado con agua. En estos casos, un catalítico ácido como el ácido sulfúrico se puede usar para esterificar los ácidos grasos libres con el metanol según la Ecuación No. 6 (30):



Este proceso se puede usar como pretratamiento para convertir los ácidos en ésteres, reduciendo el nivel de ácidos grasos.

G. TECNOLOGÍAS ALTERNATIVAS EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

La transesterificación de acilgliceroles con catálisis alcalina y la adición de una reacción catalizada por ácido para esterificar los ácidos grasos libres si están presentes, es la tecnología predominante actualmente para la producción a escala industrial de biodiesel. Sin embargo, tanto el deseo de reducir el costo de los catalíticos y la cantidad de desechos producidos como la necesidad de purificación del producto ha estimulado la investigación de métodos alternativos para la síntesis de ésteres de ácidos grasos (30).

Estos métodos, en su mayoría, están en la etapa de desarrollo con poca o ninguna aplicación a la industria del biodiesel hoy en día.

1. Transesterificación monofásica catalizada por base

Una característica de la transesterificación convencional con catálisis alcalina que reduce la velocidad de reacción es el hecho de que el sustrato no es miscible con la fase alcohol-catalítico. La reacción ocurre en la interfase, lo cual resulta en menor velocidad de

reacción que si todos los componentes se hallaran en una sola fase. En lo que ha sido llamado una “metanólisis asistida por solvente”, los componentes y las proporciones de la mezcla de reacción se alteran para superar esta limitación (67).

La transesterificación se realiza en un medio conteniendo aceite, metanol, base y un solvente orgánico como tetrahidrofurano (THF). Además del uso de solvente para promover la miscibilidad del metanol en el aceite, se emplea una proporción alta metanol:aceite (27:1), subiendo la polaridad del medio lo suficiente para permitir un sistema de una sola base, aumentando la velocidad de la reacción. Las ventajas de este sistema son: una transesterificación en un paso, rendimientos mayores al 98%, tiempos de reacción menores a y temperaturas de reacción más bajas. Las desventajas son: la necesidad de recuperar el THF y el exceso de metanol que no reacciona, y el peligro inherente al uso de solventes inflamables. Sin embargo, se ha adoptado recientemente el uso de esta tecnología para la producción comercial de biodiesel (68).

2. Conversión enzimática de aceites y grasas a ésteres

Las desventajas del uso de catalíticos químicos se pueden superar usando lipasas como catalíticos en la síntesis de ésteres (69). Algunas de las ventajas de la catálisis con lipasas sobre los métodos químicos son: la capacidad de esterificar tanto triacilglicerol como ácidos grasos libres en un solo paso, la producción de glicerol con poca agua y casi ningún material inorgánico y la reutilización del catalítico. Algunos problemas de los catalíticos enzimáticos incluyen el alto precio de las lipasas comparado con los catalíticos inorgánicos, inactivación de las lipasas por contaminantes en el aceite o grasa y la inactivación por alcoholes de cadena corta, por su polaridad (30).

H. TRANSESTERIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA

El problema más importante durante la producción de biodiesel es el rendimiento de la reacción de transesterificación. Incluso después de una transesterificación completa,

quedan pequeñas cantidades de tri-, di- y monoglicéridos en el producto. La transesterificación electroquímica debería tener mayores rendimientos, porque los procesos electroquímicos son más completos (18).

La transesterificación electroquímica puede clasificarse como una técnica de electrólisis exhaustiva en la que se pretende convertir todo el sustrato a producto. Típicamente los electrodos usados para esta técnica tienen un área grande y el electrolito se agita para incrementar el transporte de masa. La síntesis propuesta es una electrólisis exhaustiva potencioestática, puesto que el potencial se mantiene constante a través del experimento, lo que provoca que disminuya la corriente. Se puede probar la desaparición de sustrato (con la consecuente formación del producto) por análisis in situ o muestreos sucesivos. Posteriormente se puede aislar el producto (70).

Un estudio reporta la electrosíntesis de ésteres dimetílicos a partir de metil-hidrógeno sebacato y metanol con sodio, según la ecuación:



Los rendimientos reportados son de 68 a 74% (71).

I. ANTECEDENTES EN GUATEMALA

Se han hecho estudios sobre biodiesel en la Universidad de San Carlos de Guatemala, como Síntesis de 2-yodopropano a partir de Glicerol de Salguero en 2008 y Optimización del Proceso de Transesterificación de aceite vegetal para producir biodiesel con etanol, de Palacios, en 2008, pero ninguno con enfoque electroquímico (47,72). El primero busca utilizar un subproducto de la transesterificación para volverlo un producto útil y el segundo es la reacción de transesterificación en sí, con métodos tradicionales. El presente trabajo busca no producir desechos al sintetizar el éster electroquímicamente.

En ningún estudio realizado hasta 2008 en Guatemala se ha dado un enfoque de Química Verde ni Electroquímica.

J. ACEITE DE PALMA Y SOYA EN LA PRODUCCION DE BIODIESEL

Los aceites de soya y palma son los más consumidos a nivel mundial (73). El aceite de soya se extrae de las semillas o frijoles de soya (*Glycine max*), la cual es la semilla oleaginosa de mayor importancia comercial a nivel mundial (74). El aceite de palma es extraído del fruto de *Elaeis guineensis* Jacq. de denominación popular: palma africana de aceite (75). Ambas tienen gran potencial en la producción de biodiesel e incluso se habla ya de precios competitivos con los petrocombustibles para presentar una alternativa viable (76,77).

A continuación se presenta una tabla con algunas características de estos aceites de importancia en la producción de biodiesel.

Tabla No. 2

Características de los aceites de palma y soya

Origen	Valor de yodo	Valor de saponificación
Palma	35-61	186-209
Soya	117-143	189-195

Fuente: The Biodiesel Handbook (30)

Tabla No. 3

Porcentajes de ácidos grasos de los aceites de palma y soya

Origen	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Palma	0-0.4	0.5-2.4	32-47.5	3.5-6.3	36-53	6-12			
Soya				2.3-13.3	2.4-6	17.7-30.8	49-57.1	2-10.5	0-0.3

Fuente: The Biodiesel Handbook (30)

Los nombres de los ácidos grasos codificados son:

10:0 Cáprico (Decanoico)

12:0 Láurico (Dodecanoico)

14:0 Mirístico (Tetradecanoico)

16:0 Palmítico (Hexadecanoico)

18:0 Esteárico (Octadecanoico)

18:1 Oleico (9-Z-Octadecenoico)

18:2 Linoleico (9-Z-12-Z-Octadecadienoico)

18:3 Linolénico (9-Z-12-Z-15-Z-Octadecatrienoico)

22:1 Erúcico (13-Z-Doosenoico) (30).

IV. JUSTIFICACIÓN

La metodología electroquímica es una técnica amigable con el medio ambiente y es excepcionalmente adecuada para la protección ambiental preventiva. No sólo pueden evitarse residuos tóxicos sino que también puede economizarse el uso de los recursos. Es una tecnología innovadora que utiliza equipos de costo relativamente bajo y puede llegarse a una alta selectividad para provocar las reacciones deseadas, además la oxidación (anódica) y la reducción (catódica) electroquímica es más completa que con agentes oxidantes o reductores comunes, los cuales suponen además un coste económico adicional.

La alternativa electroquímica a la esterificación de jabones no ha sido optimizada para competir con la esterificación convencional de ácidos grasos, siendo la electrosíntesis un método más limpio y con buen rendimiento (4, 18), ya que los potenciales usados son específicos para cada tipo de reacción que se desea llevar a cabo.

Las sales potásicas de ácidos grasos o jabones son subproductos indeseables en la fabricación de biodiesel a partir de aceites vegetales usados por transesterificación. Al lograrse la esterificación electroquímica de estos jabones se aprovecharían al máximo los aceites, con mayor rendimiento de biodiesel por volumen de aceite y eventualmente podría probarse como alternativa a la esterificación convencional en un marco de química verde con menos subproductos contaminantes, mayor rendimiento, que concuerda mejor con la búsqueda de combustibles alternativos a los encarecidos combustibles fósiles.

Este trabajo verifica la viabilidad de un método electroquímico para producir biodiesel a partir de las sales de ácidos grasos y etanol, de manera que se complete la esterificación convencional o se sustituya por la electroquímica.

El uso de etanol en vez de metanol facilita la interacción de fases, además de que el primero es menos tóxico y se puede obtener de fuentes naturales (bioetanol),

redondeando así por completo el origen alternativo de las materias primas del etanol. Así los dos sustratos, alcohol y ácido graso, provendrían de fuentes renovables, ya que los aceites utilizados como materia prima pueden ser de origen muy variable, animal o vegetal.

Desde este punto de vista, la producción de combustibles a partir de aceite comestible usado en nuestro medio tendría repercusiones económicas positivas y sería beneficioso para la sociedad guatemalteca, ya que el precio de los combustibles impacta el precio de la vida en general. Se esperan grandes avances en el desarrollo de los sistemas electroorgánicos y en la sustentabilidad de los mismos dado el gran potencial de estos procesos en favor de la protección ambiental. La incorporación de esta tecnología en las líneas de producción de la industria química, permite nuevas oportunidades de enfrentarse a los desafíos tecnológicos que el mundo industrial impone en busca de sistemas de producción optimizada.

V. OBJETIVOS

A. General: Evaluar un método electroquímico para esterificar mezclas de sales potásicas de ácidos grasos del aceite de palma/soya (50:50) con etanol usando un sistema electroquímico en una fase.

B. Específicos:

1. Diseñar la celda electroquímica adecuada para llevar a cabo la reacción de esterificación.
2. Evaluar las condiciones en el sistema para llevar a cabo la reacción de esterificación: sistema electroquímico en una fase, usando hidróxido de potasio y ácido sulfúrico como electrolitos, etanol como solvente, electrodos de platino, un potencial de 30 voltios y una corriente de 0.1 amperios, para obtener un rendimiento mayor al 80%.
3. Identificar el grupo funcional éster en el producto de reacción por espectrometría de infrarrojo y el biodiesel por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas.
4. Calcular el porcentaje de rendimiento del éster producido.
5. Evaluar por medio de espectrometría de infrarrojo la pureza del producto para asegurar que no se obtengan supproductos.

VI. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar ésteres a partir de sales potásicas de ácidos grasos con etanol en un sistema electroquímico en una fase, usando hidróxido de potasio como electrolito, agua como solvente, electrodos de plomo, un potencial de 30 voltios y una corriente de 0.1 amperios, con un rendimiento mayor al 80%.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

A. UNIVERSO DE TRABAJO

Población:

Mezclas de sales potásicas de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales comestibles.

Muestra:

300 g de una mezcla de sales potásicas de ácidos grasos provenientes de mezcla 50:50 de aceites de palma y soya.

Tipo de muestreo: No probabilístico. Por conveniencia.

B. MEDIOS

1. Recursos Humanos

- Autora: Claudia Patricia Ríos Carredano
- Asesor: Licenciado Eduardo Robles
- Revisor: Licenciado Erick Estrada

2. Recursos Materiales

a. Equipo

- Fuente de corriente alterna con capacidad máxima de 110 Voltios y 15 Amperios
- Rectificador de onda completa
- Electrodo de plomo
- Espectrofotómetro de IR
- Cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas acoplado
- Cables con conectores (lagartos)
- Balón de tres bocas
- Celda plástica de 300 ml
- Tapones plásticos

- Potenciómetro
- Estufa con agitador
- Pinzas metálicas
- Soporte metálico
- Campana de extracción de gases
- Termómetro electrónico

b. Reactivos

- Hidróxido de Potasio (KOH) en lentejas (Grado Reactivo)
- Agua destilada
- Ácido sulfúrico concentrado (Grado Reactivo)
- Etanol absoluto (Grado Reactivo)
- Sulfato de sodio anhidro (Grado Reactivo)

c. Cristalería

- Ampolla de decantación de 500 ml
- Balón aforado de 100 ml
- Beakers de 50 ml
- Beakers de 500 ml
- Embudo de vidrio mediano
- Frascos estériles con tapón
- Agitador magnético
- Varilla de vidrio
- Espátula
- Probeta de 25 ml
- Refrigerante de reflujo

d. Consumibles

- Guantes de neopreno
- Lentes de seguridad
- Papel filtro

- Papel de oficina
- Cuaderno de apuntes
- Lápices, lapiceros

C. MÉTODO

Diseño de investigación

Muestreo: No probabilístico, por conveniencia se utiliza un aceite muy común: Aceite de palma. Esto es irrelevante porque la reacción aplica a todos los ácidos grasos, por consiguiente, todos los aceites. Para calcular el número de réplicas del experimento que deben ser llevadas a cabo para que el estudio tenga significancia estadística se usa la siguiente fórmula

$$n = \text{Número de réplicas} = Z^2 \sigma^2 / \Delta^2$$

En la que

- $Z = 1.645$ es el valor de la variable Z estándar as un 95% de confianza, con un nivel de significancia $\alpha = 0.05$;
- σ^2 es la varianza de la respuesta, no conocida de antemano; y
- Δ es el límite de error, es decir la distancia entre el valor obtenido y el valor esperado, a partir de la cual puede considerarse una diferencia significativa.

Puesto que la varianza se desconoce, se establece una relación entre ella y el límite de error:

$$\Delta = \sigma/2$$

De modo que $n = Z^2 \sigma^2 / \Delta^2 = Z^2 \sigma^2 / (\sigma^2/4) = 4Z^2 = 4 (1.645)^2 = 11$.

Se realizaron once repeticiones del experimento.

Hipótesis de investigación: El promedio del porcentaje de rendimiento es mayor al 80%

Hipótesis estadísticas: $H_0 = \mu \leq 80\%$

$$H_a = \mu > 80\%$$

Diseño: Experimental. Variable independiente: condiciones de reacción como el electrolito, el solvente, el material de los electrodos, el amperaje, voltaje y tiempo de reacción. Variable dependiente: Porcentaje de rendimiento del éster. Se utilizó estadística

descriptiva (porcentaje promedio de rendimiento y desviación estándar). Se aplicó una prueba de hipótesis a una cola usando t de Student para analizar los resultados obtenidos.

Identificación del producto: Se aisló el producto. Se determinó el grupo éster por medio de espectroscopia infrarroja y se identificó el biodiesel por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se calculó el porcentaje de rendimiento evaluando la masa teórica y la real de producto obtenido según la fórmula

$$\frac{\text{Masa teórica}}{\text{Masa experimental}} * 100$$

1. Construcción de la celda

- Se utiliza una celda plástica con capacidad de 300 ml y un balón de tres bocas, actuando cada uno de ellos como una semicelda.
- Acoplar un condensador con flujo de agua fría a una de las bocas.
- Colocar el puente electrónico en otra de las bocas, por medio de un tapón con un orificio para el paso del alambre conectado en ambos extremos a electrodos iguales a los de trabajo.
- Colocar el ánodo (electrodo de plomo) en la última boca por medio de un tapón con un orificio para pasar el cable del electrodo.
- Conectar el puente salino a la celda plástica de 300 ml.
- Colocar el cátodo (electrodo de plomo) en la celda plástica.
- Utilizar cables para conectar electrodos a la fuente.
- Utilizar una fuente regulable con capacidad de 1100 voltios y 15 amperios con un rectificador de onda completa

Ver anexos para fotografía de la celda.

2. Saponificación

- Medir 450 ml de aceite vegetal (aproximadamente 300 g).
- Calcular su índice de saponificación. Según las tablas proporcionadas en antecedentes, el promedio de una mezcla 50:50 de aceite de palma y soya tiene un índice de saponificación de 195,

por lo que la masa necesaria para saponificarla es 58.5 g de KOH. Para asegurar la saponificación por cualquier variación de la teoría a la práctica, agregar un 10% de exceso, lo que da aproximadamente 64 g de KOH.

- Disolver los 64 g y agregar un exceso de KOH disuelto en el menor volumen de agua posible. Precaución: Disolución exotérmica.
- Añadir la solución de KOH al aceite lentamente y con agitación.
- Mezclar por 15 minutos.
- Reposar.

3. Reacción electroquímica

- Pesar 10 g de jabón (sal potásica de ácidos grasos).
- Disolverlo en aproximadamente 30 ml de alcohol con agitación.
- Llevar a pH 6 con ácido sulfúrico al 10%.
- Colocar la mezcla en el balón de tres bocas.
- Colocar solamente alcohol al pH mencionado en la otra semicelda.
- Introducir el ánodo en el balón y el cátodo en la otra semicelda.
- Conectar la fuente a 30 Voltios y 10 Amperios durante 7 horas, con agitación magnética.

4. Purificación e identificación

- Colocar el contenido de la celda de reacción en una ampolla de decantación y separar la fase acuosa.
- Lavar tres veces con 20 ml de agua.
- Secar con sulfato de sodio.
- Leer en espectrómetro IR para identificar el pico de éster a 1600-1700 cm^{-1} y adicionalmente, inyectar en el cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas para identificar plenamente el producto.

VIII. RESULTADOS

Tabla No. 4

Datos del Experimento No. 1

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	21.8
1	54.9
2	61.7
3	66
4	67.5
5	66.2
6	67.6
7	67.1

Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 9 de Julio de 2009

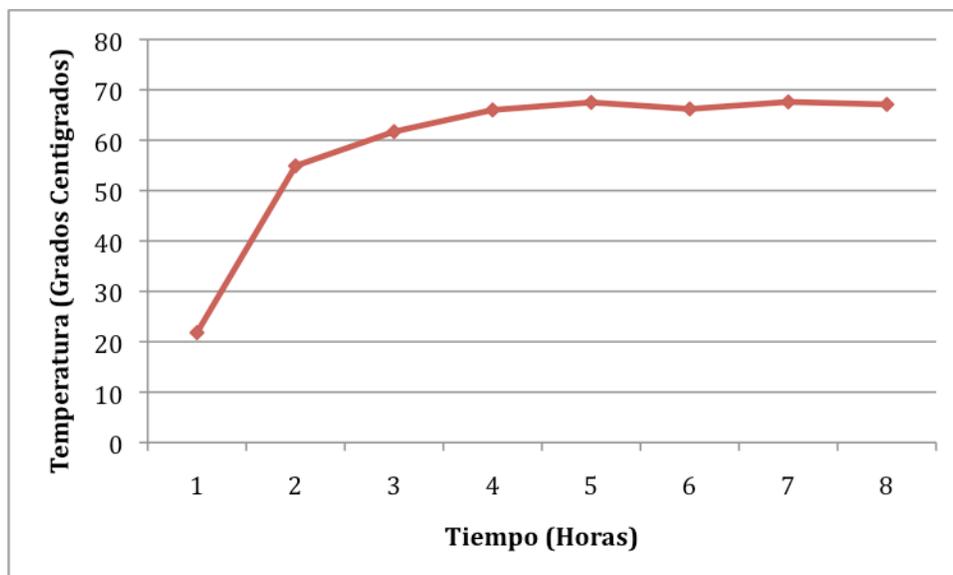
Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.56 gramos

Porcentaje de rendimiento: 93.71%

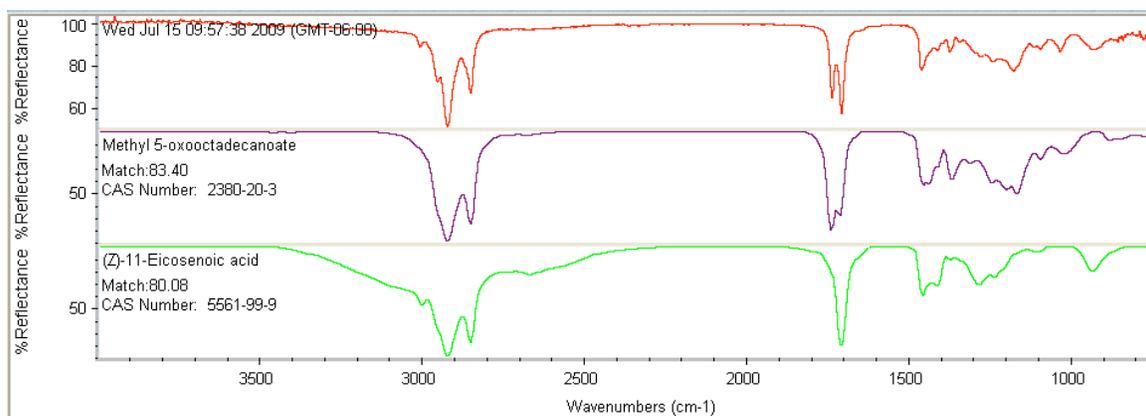
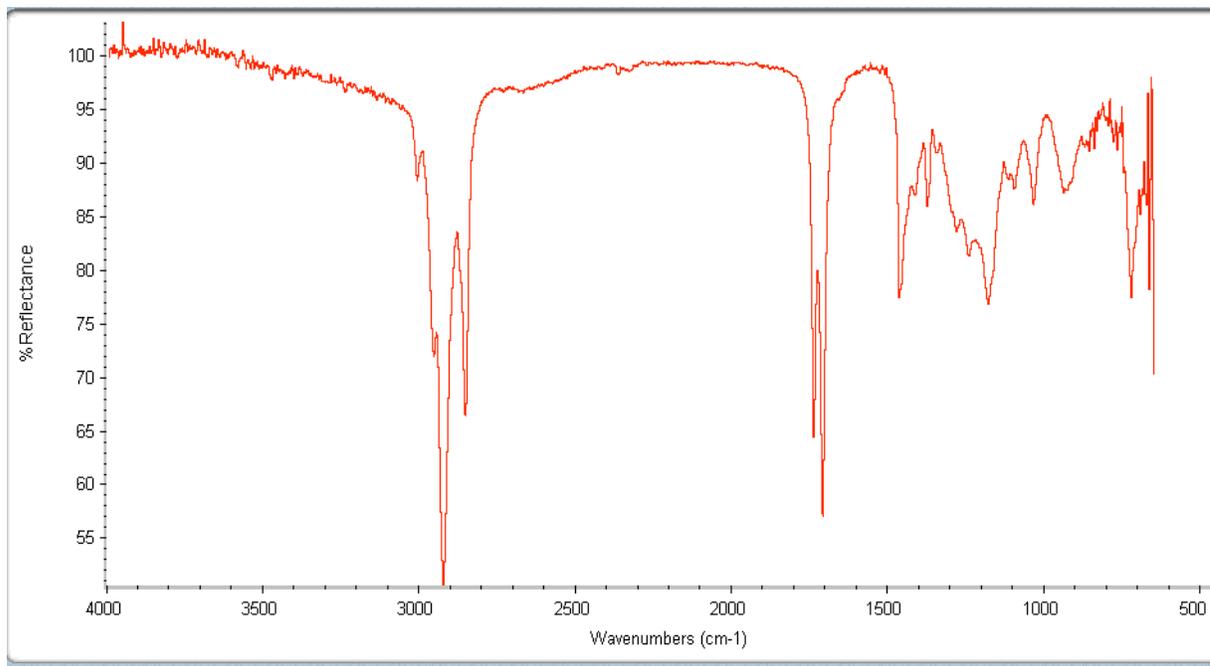
Gráfica No. 1

Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 1



Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 1 Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 1



Index	Match	Compound Name	Library Name	
1	1611	83.40	Methyl 5-oxooctadecanoate	Nicolet Standard Collection of FT-IR Spectra
2	2083	80.08	(Z)-11-Eicosenoic acid	Nicolet Standard Collection of FT-IR Spectra
3	1613	79.48	Methyl 12-oxooctadecanoate	Nicolet Standard Collection of FT-IR Spectra
4	370	75.74	Elaidic acid, 99+%	Nicolet Standard Collection of FT-IR Spectra
5	372	75.44	Erucic acid, 99+%	Nicolet Standard Collection of FT-IR Spectra

Tabla No. 5**Datos del Experimento No. 2**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	22.1
1	62.7
2	68.5
3	69
4	70
5	69.7
6	69.8
7	69.3

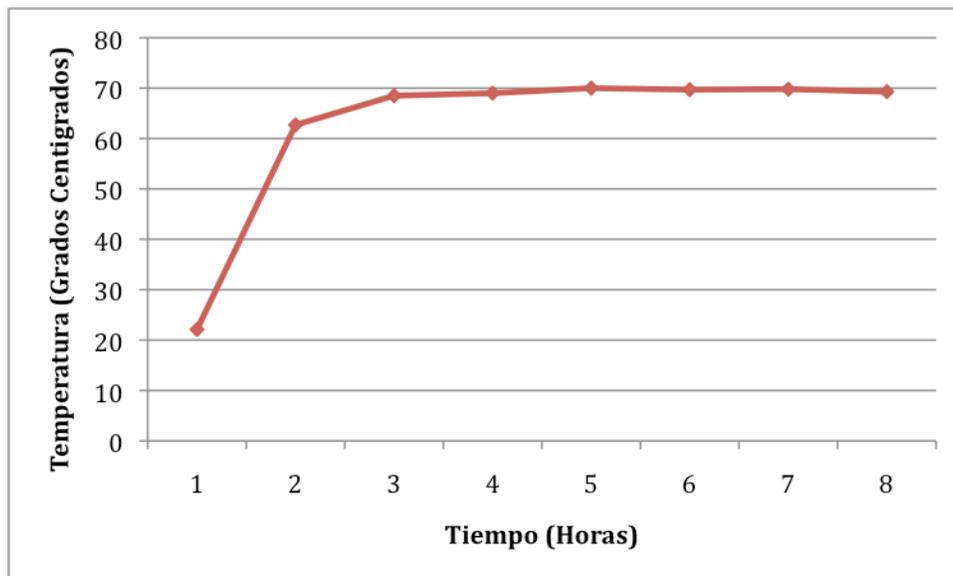
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 15 de Julio de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.01 gramos

Porcentaje de rendimiento: 85.86%

Gráfica No. 2**Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 2**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 2

Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 2

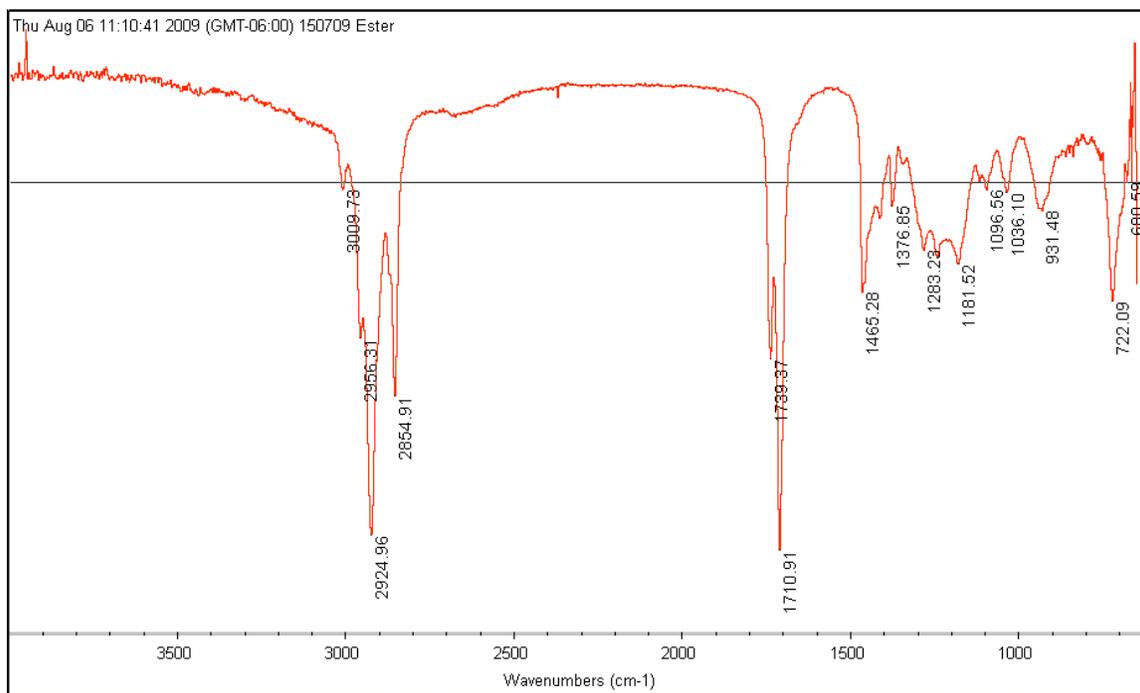


Tabla No. 6**Datos del Experimento No. 3**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	23.1
1	71.9
2	67
3	68.3
4	65.7
5	66.4
6	66.2
7	67.3

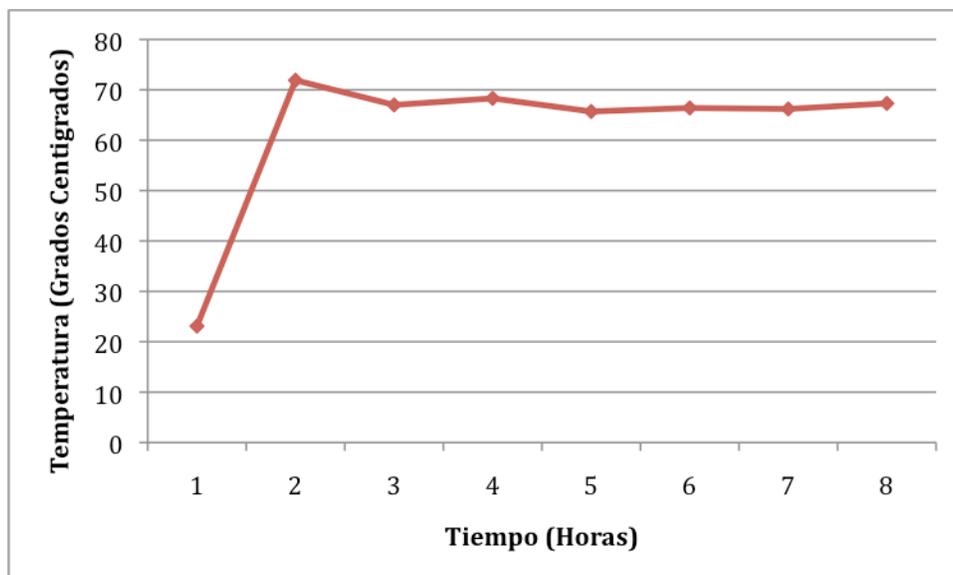
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 22 de Julio de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

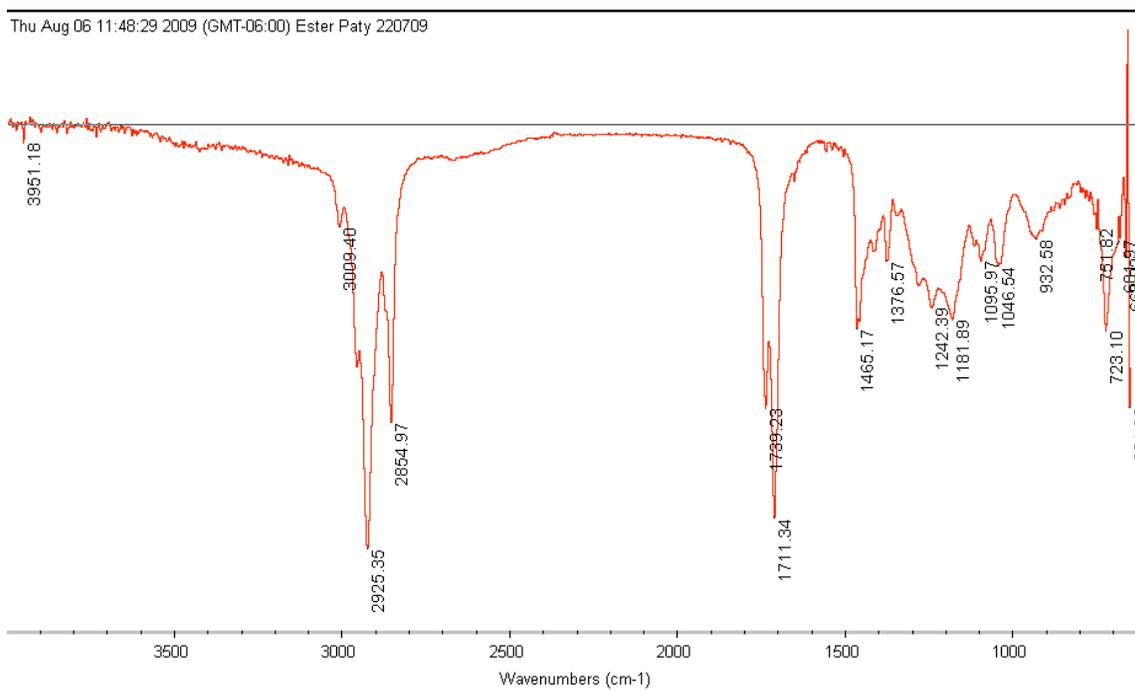
Rendimiento práctico: 6.46 gramos

Porcentaje de rendimiento: 92.29%

Gráfica No. 3**Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 3**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 3 Infrarrojo del Producto del Experimento No. 3



A continuación se presentan los cromatogramas de gases del experimento No. 3. El primero, en las páginas No. 46 a 49, es con un detector FID, identificado como Ester Paty 01. El segundo, en las páginas No. 50 a 53 con un detector de masas, identificado como Ester Paty 22 07 09, usando hexano como solvente. Ambos se tomaron del producto del experimento No. 3

Sample Name: Ester Paty 01

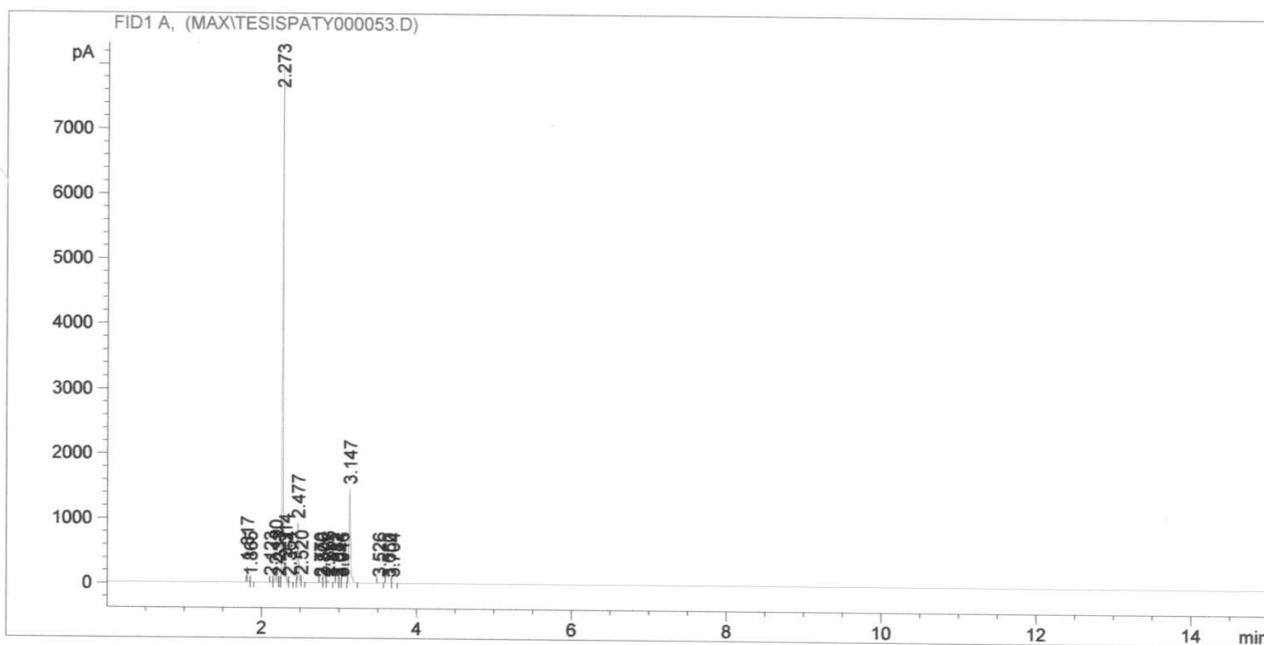
```

=====
Acq. Operator   : Pedro Jayes
Acq. Instrument : Instrument 1                Location : Vial 1
Injection Date  : 9/9/2009 11:35:21 AM    Inj       : 1
                                           Inj Volume: Manually

Acq. Method     : C:\Chem32\1\METHODS\DEF_GC.M
Last changed    : 9/9/2009 11:32:19 AM by Max Merida
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\Chem32\1\METHODS\DEF_GC.M
Last changed    : 9/9/2009 11:50:21 AM by Pedro Jayes
                  (modified after loading)
Sample Info     : Esterificación Electroquímica
=====

```

46



```

=====
                          Area Percent Report
=====

```

```

Sorted By           : Signal
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 2.00000e-1 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	1.817	BV	0.0130	187.31464	243.52280	1.62259
2	1.865	VB	0.0149	11.50676	11.30060	0.09968
3	2.123	BV	0.0152	15.12717	15.74448	0.13104

Instrument 1 9/9/2009 11:50:23 AM Pedro Jayes

Page 1 of 2

Sample Name: Ester Paty 01

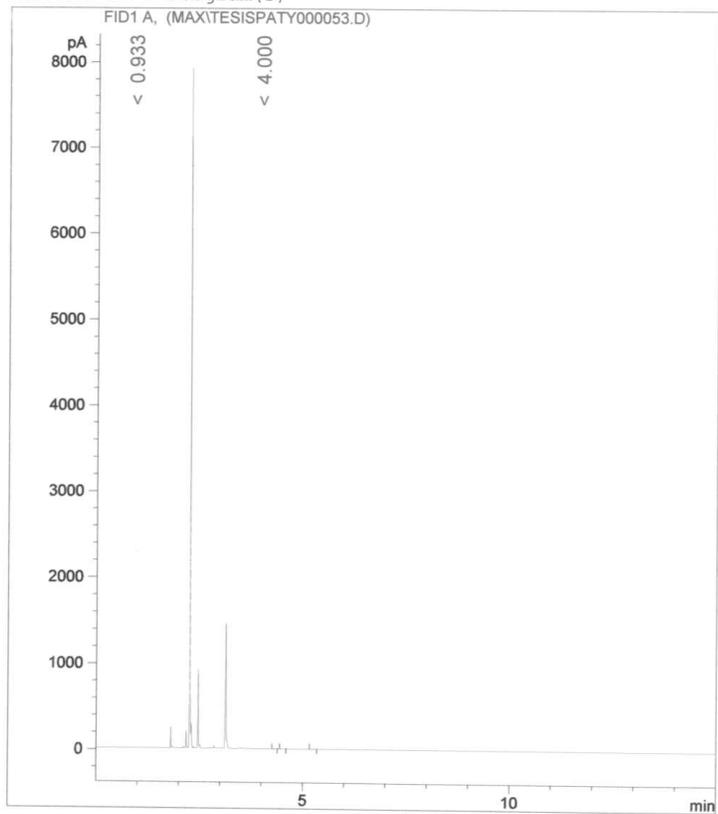
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
4	2.190	VV	0.0153	188.89342	194.23576	1.63627
5	2.233	VV	0.0156	7.35598	7.42495	0.06372
6	2.273	VB S	0.0157	7755.03223	7747.41211	67.17715
7	2.314	BV T	9.44e-3	94.87964	167.50775	0.82188
8	2.364	VB T	0.0178	18.10718	16.93470	0.15685
9	2.477	BV	0.0164	956.72546	897.35217	8.28753
10	2.520	VB	0.0179	40.85604	34.18380	0.35391
11	2.770	BV	0.0200	7.63338	5.93715	0.06612
12	2.806	VV	0.0195	2.80399	2.26229	0.02429
13	2.866	VB	0.0192	36.06604	27.66915	0.31242
14	2.982	BV	0.0209	4.00711	2.94458	0.03471
15	3.014	VV	0.0194	3.20423	2.43165	0.02776
16	3.046	VB	0.0229	4.34578	3.00554	0.03764
17	3.147	BB	0.0238	2179.49561	1432.05737	18.87965
18	3.526	BB	0.0287	20.16272	10.35708	0.17466
19	3.650	BV	0.0354	5.31962	2.04197	0.04608
20	3.704	VB	0.0276	5.31572	3.00754	0.04605

47

Totals : 1.15442e4 1.08273e4

=====
*** End of Report ***

Current Chromatogram(s)



Sample Name: Ester Paty 01

```
=====
Acq. Operator   : Pedro Jayes
Acq. Instrument : Instrument 1                Location : Vial 1
Injection Date  : 9/9/2009 11:35:21 AM      Inj       : 1
                                                Inj Volume: Manually

Acq. Method     : C:\Chem32\1\METHODS\DEF_GC.M
Last changed    : 9/9/2009 11:32:19 AM by Max Merida
                  (modified after loading)
Analysis Method : C:\CHEM32\1\METHODS\APAGADO.M
Last changed    : 9/29/2009 9:55:27 AM by Pedro Jayes
                  (modified after loading)
Sample Info     : Esterificación Electroquímica
=====
```

```
=====
                          Area Percent Report
=====
```

```
Sorted By           : Signal
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000
Sample Amount       : 2.00000e-1 [ng/ul] (not used in calc.)
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

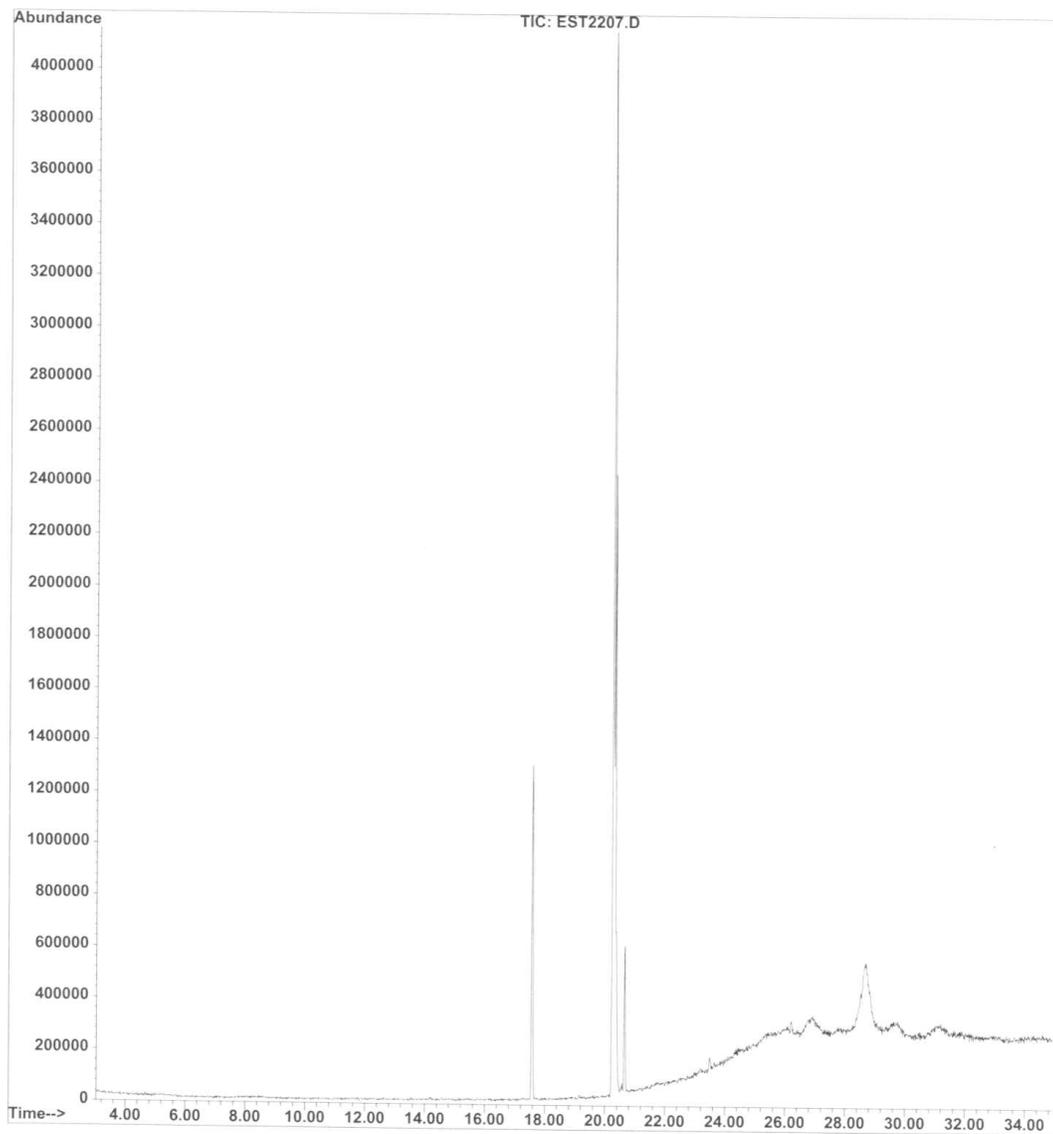
Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Height [pA]	Area %
1	4.299	BB	0.0440	1.86957	6.05067e-1	33.19932
2	4.487	BV	0.0430	1.16379	3.87445e-1	20.66630
3	5.214	BB	0.0481	2.59798	7.94876e-1	46.13437

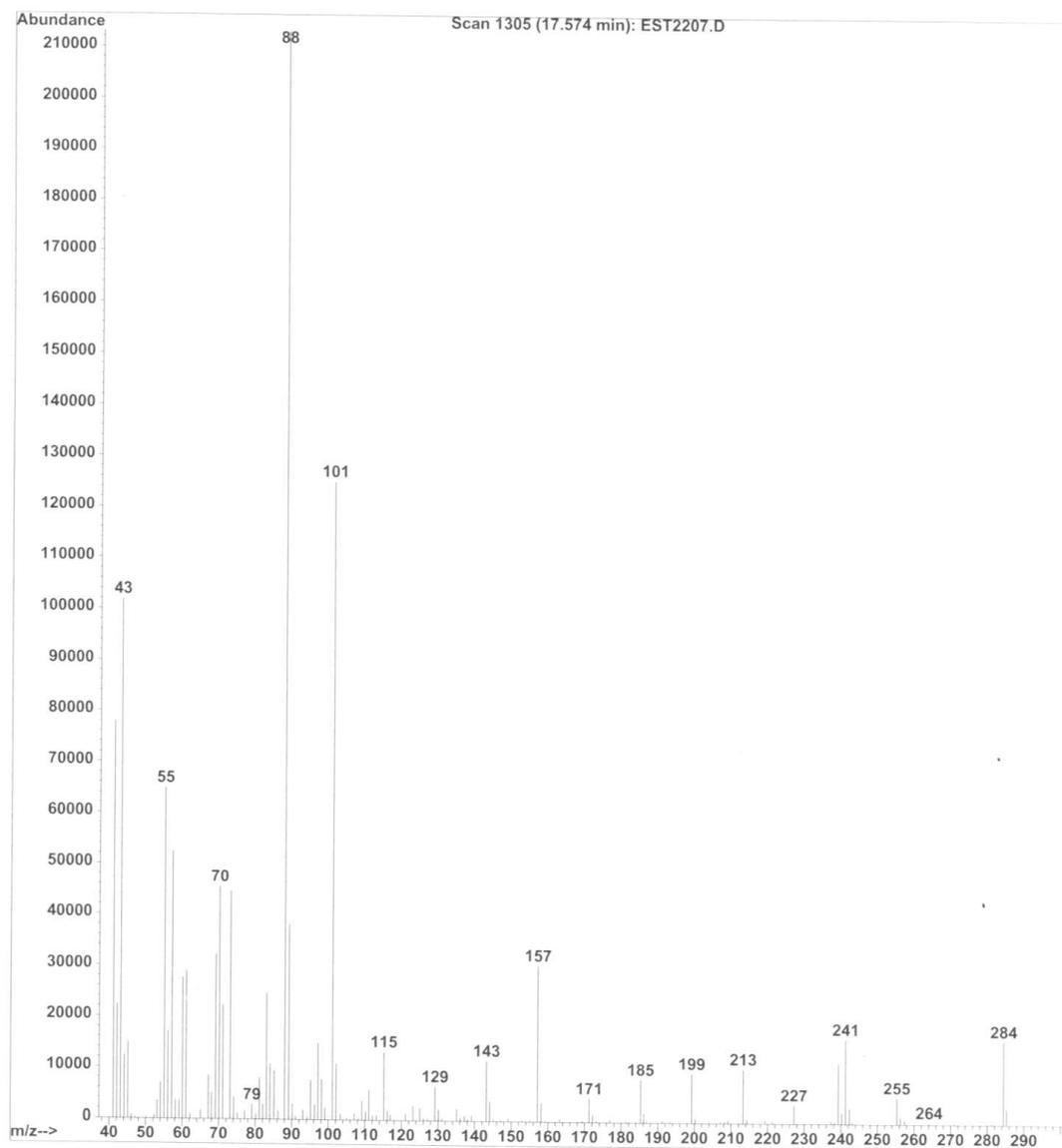
Totals : 5.63134 1.78739

```
=====
*** End of Report ***
```

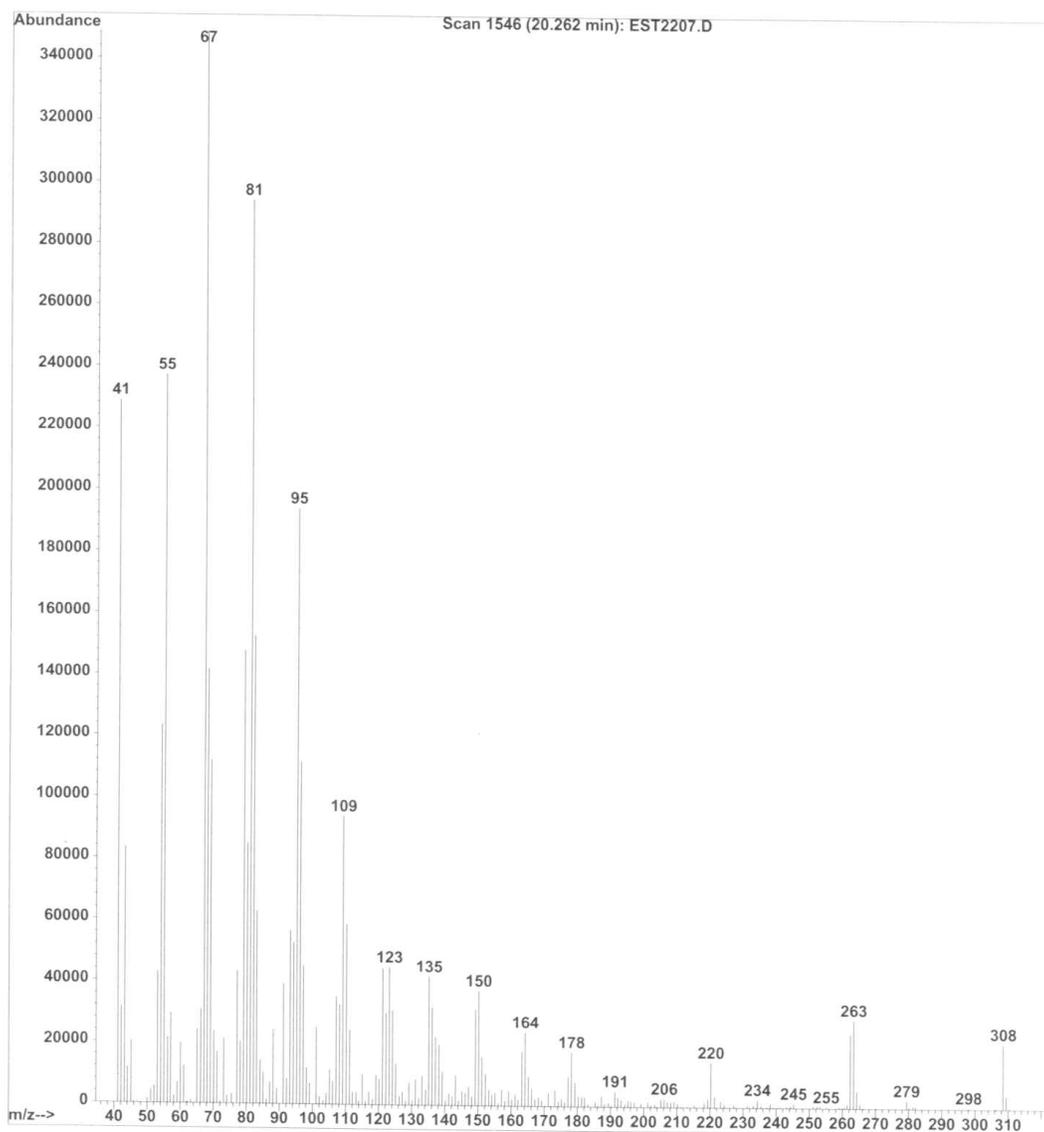
File : C:\HPCHEM\1\DATA\PATY\EST2207.D
Operator : TZCM
Acquired : 27 Oct 2009 7:08 pm using AcqMethod ESTGRA01
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: ESTER PATY 22 07 09
Misc Info : EN HEXANO 27OCT09
Vial Number: 1



File : C:\HPCHEM\1\DATA\PATY\EST2207.D
Operator : TZCM
Acquired : 27 Oct 2009 7:08 pm using AcqMethod ESTGRA01
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: ESTER PATY 22 07 09
Misc Info : EN HEXANO 27OCT09
Vial Number: 1



File : C:\HPCHEM\1\DATA\PATY\EST2207.D
Operator : TZCM
Acquired : 27 Oct 2009 7:08 pm using AcqMethod ESTGRA01
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: ESTER PATY 22 07 09
Misc Info : EN HEXANO 27OCT09
Vial Number: 1



File : C:\HPCHEM\1\DATA\PATY\EST2207.D
Operator : TZCM
Acquired : 27 Oct 2009 7:08 pm using AcqMethod ESTGRA01
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: ESTER PATY 22 07 09
Misc Info : EN HEXANO 27OCT09
Vial Number: 1

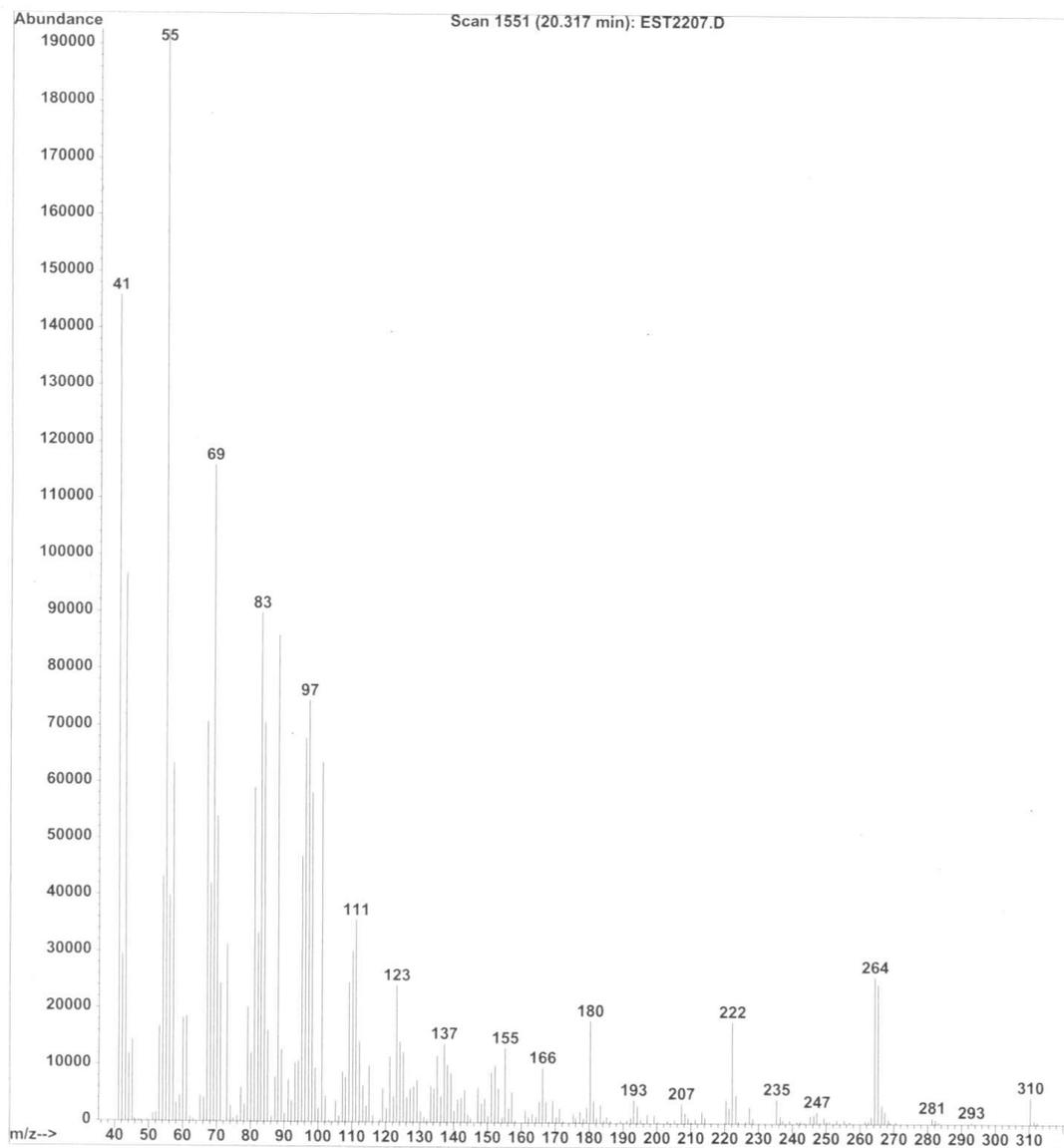


Tabla No. 7**Datos del Experimento No. 4**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	23.4
1	66
2	66.2
3	64.8
4	77.3
5	76.4
6	76.2
7	64.9

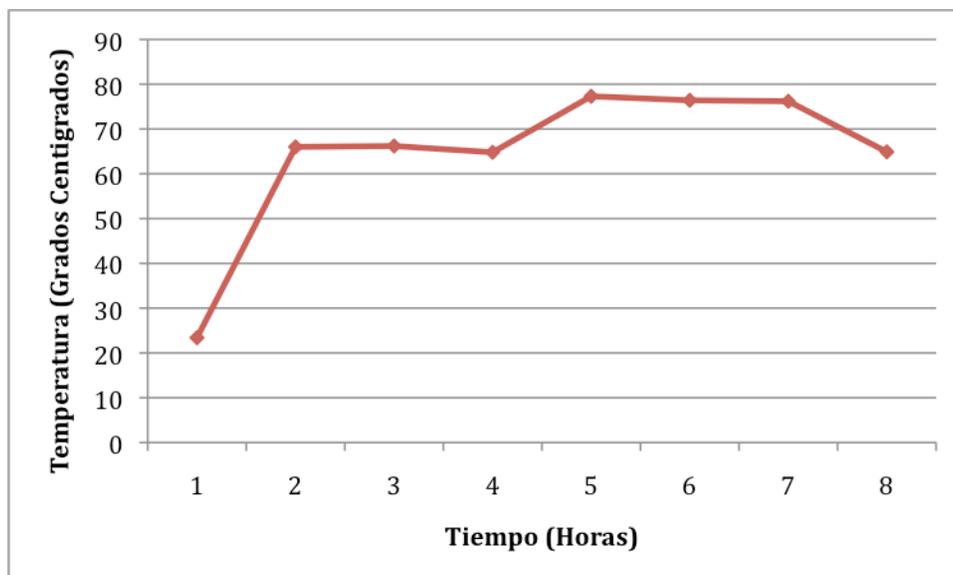
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 24 de Julio de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.64 gramos

Porcentaje de rendimiento: 94.86%

Gráfica No. 4**Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 4**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 5

Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 4

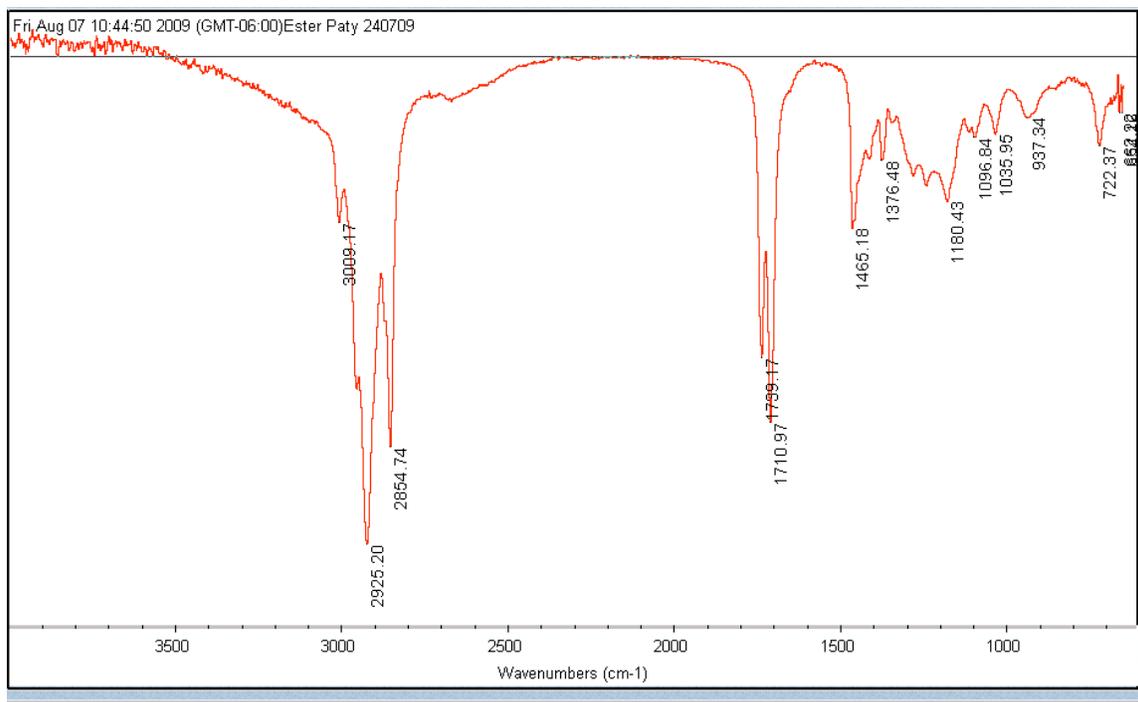


Tabla No. 8**Experimento No. 5**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	23.6
1	49.35
2	56.1
3	57.6
4	57.7
5	55.6
6	47.2
7	48.8

Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 30 de Julio de 2009

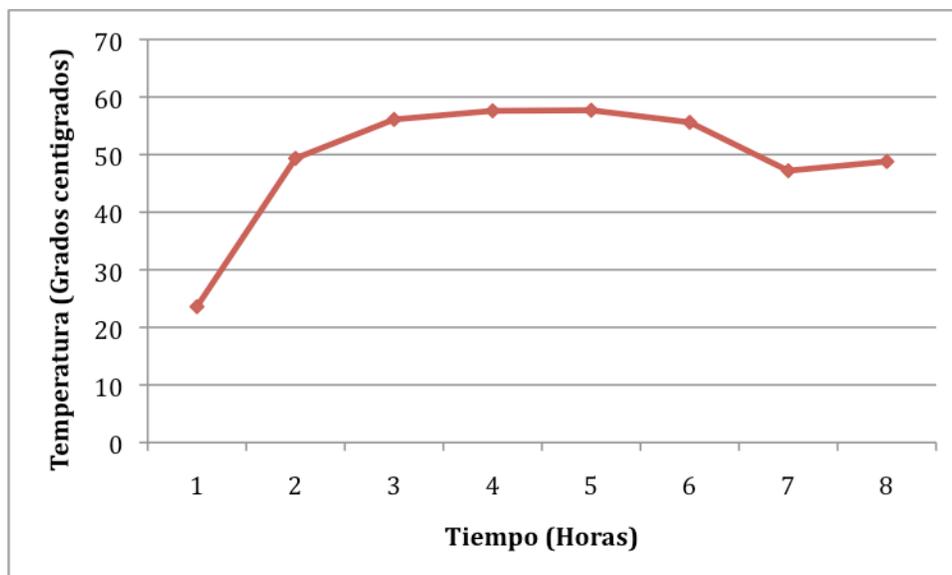
Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.3 gramos

Porcentaje de rendimiento: 90.00%

Gráfica No. 5

Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 5



Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 6
Espectro Infrarrojo de Experimento No. 5

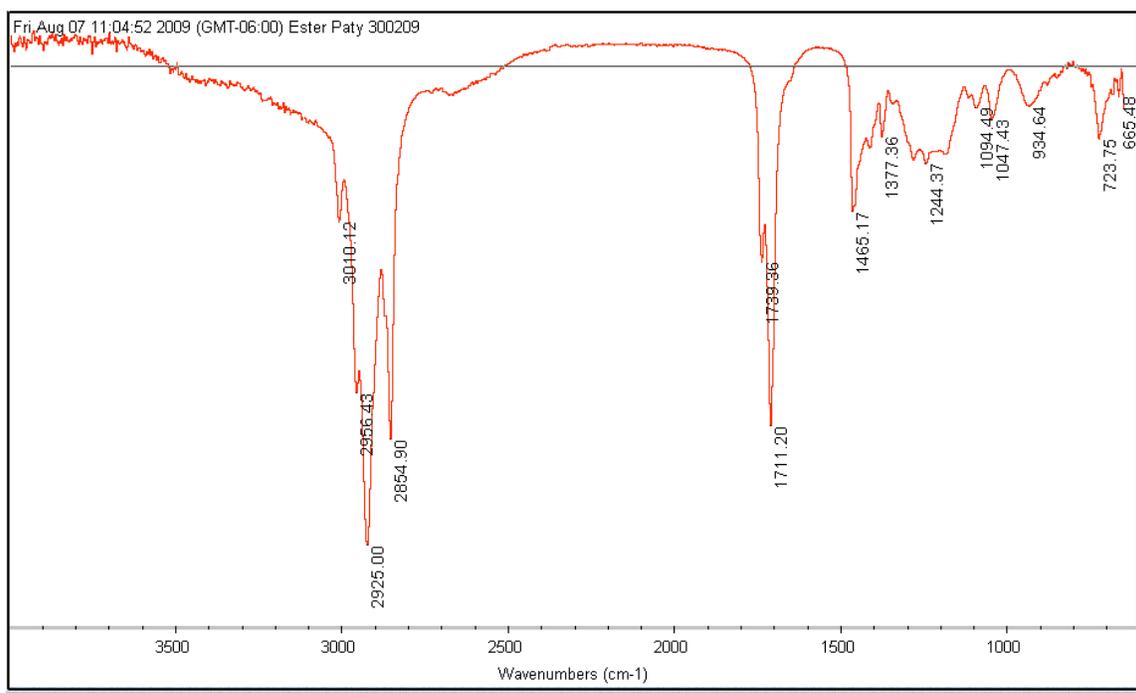


Tabla No. 9

Datos del Experimento No. 6

Tiempo	Temperatura
0	23.4
1	58.7
2	60.6
3	62.4
4	64
5	64.4
6	64.3
7	62.8

Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 31 de Julio de 2009

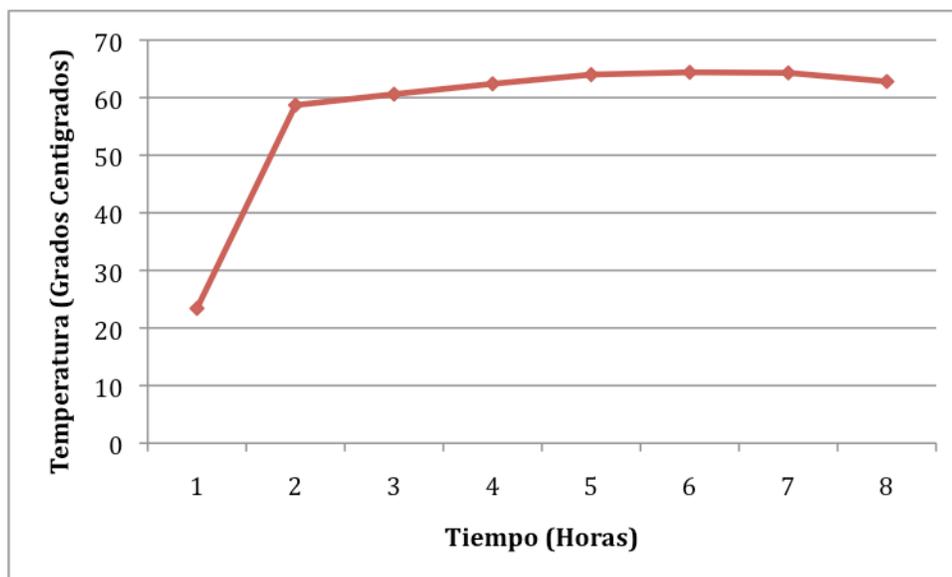
Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.0 gramos

Porcentaje de rendimiento: 85.71%

Gráfica No. 6

Gráfica Tiempo Vs. Temperatura Experimento No. 6



Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 7
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 6

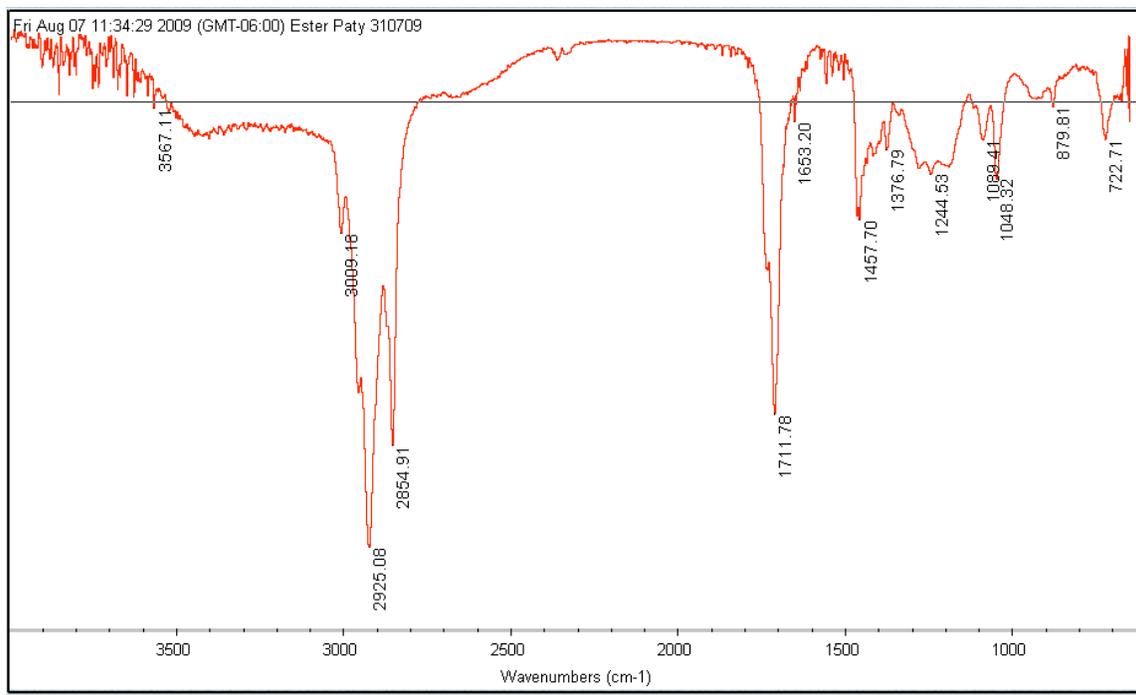


Tabla No. 10**Datos del Experimento No. 7**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	21.9
1	56.1
2	61.8
3	61.2
4	58.8
5	56.6
6	64.8
7	68

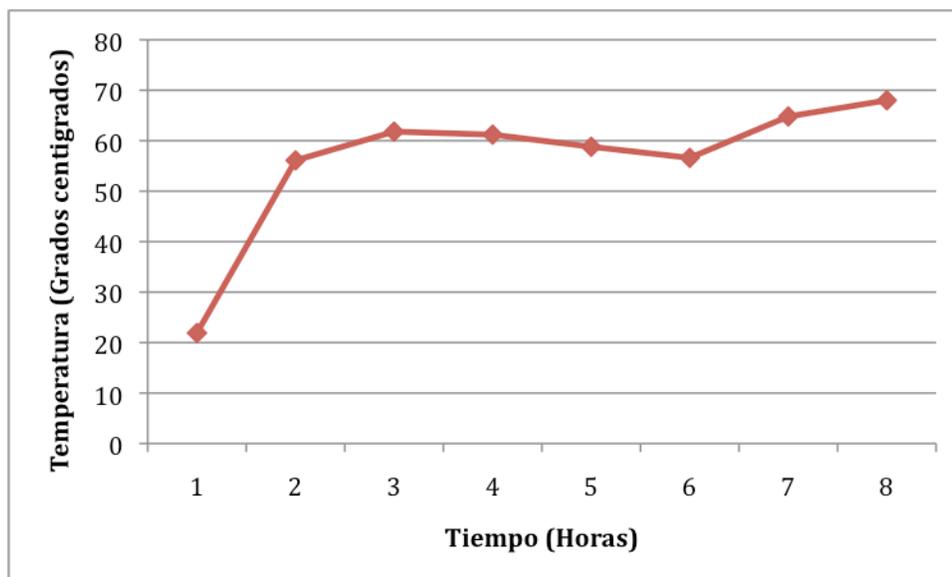
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 3 de Agosto de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 5.81 gramos

Porcentaje de rendimiento: 83.01%

Gráfica No. 7**Gráfica Tiempo Vs. Temperatura Experimento No. 7**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 7
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 7

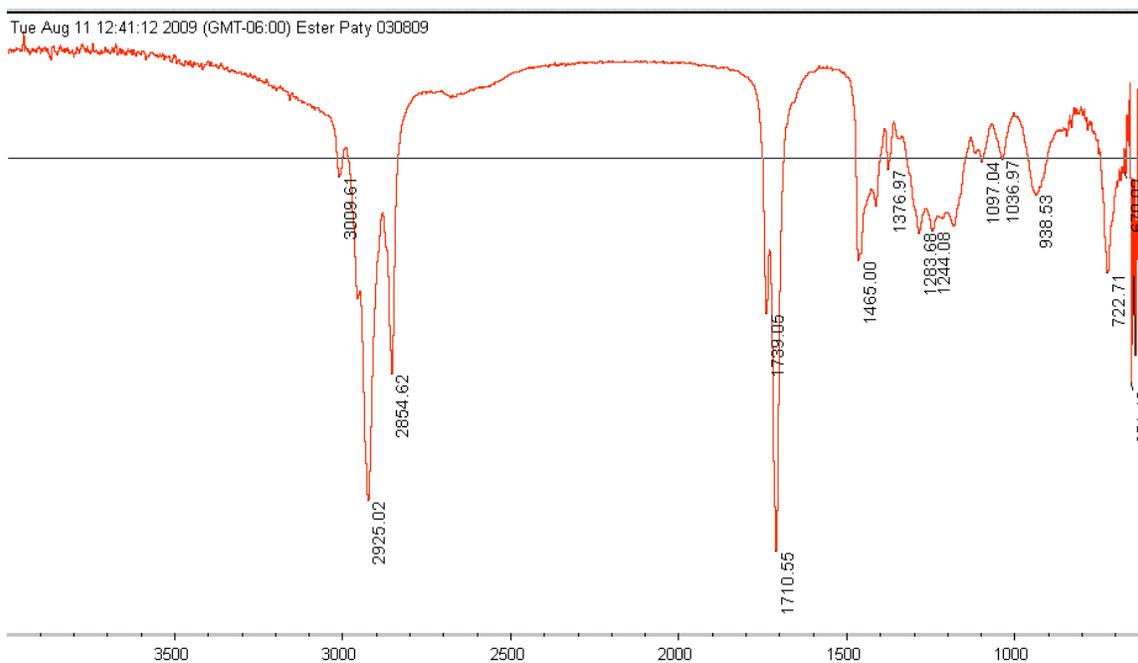


Tabla No. 11**Datos del Experimento No. 8**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	23.1
1	51.5
2	59.8
3	64.9
4	68.2
5	67
6	67.2
7	66.9

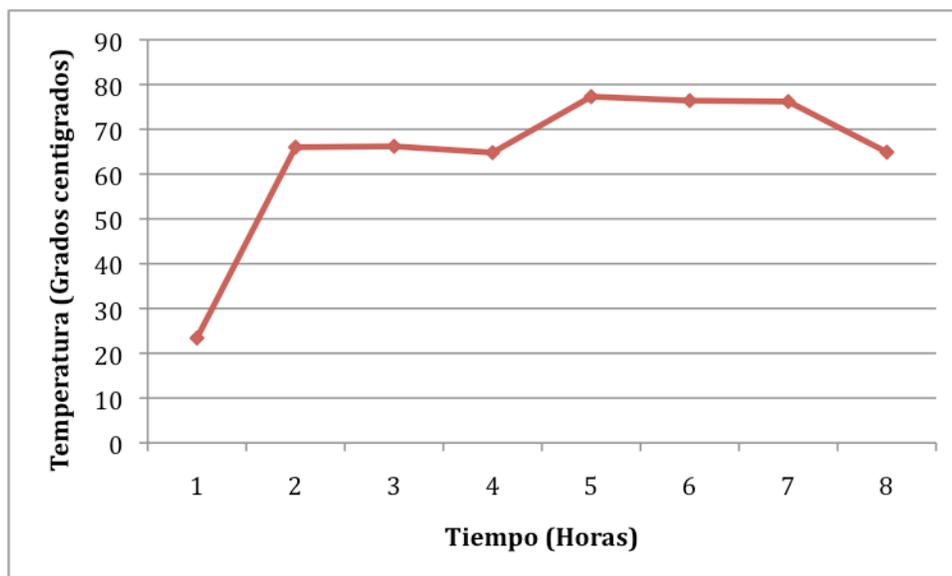
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 4 de Agosto de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.44 gramos

Porcentaje de rendimiento: 92.00%

Gráfica No. 8**Gráfica Tiempo Vs. Temperatura Experimento No. 8**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 9
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 8

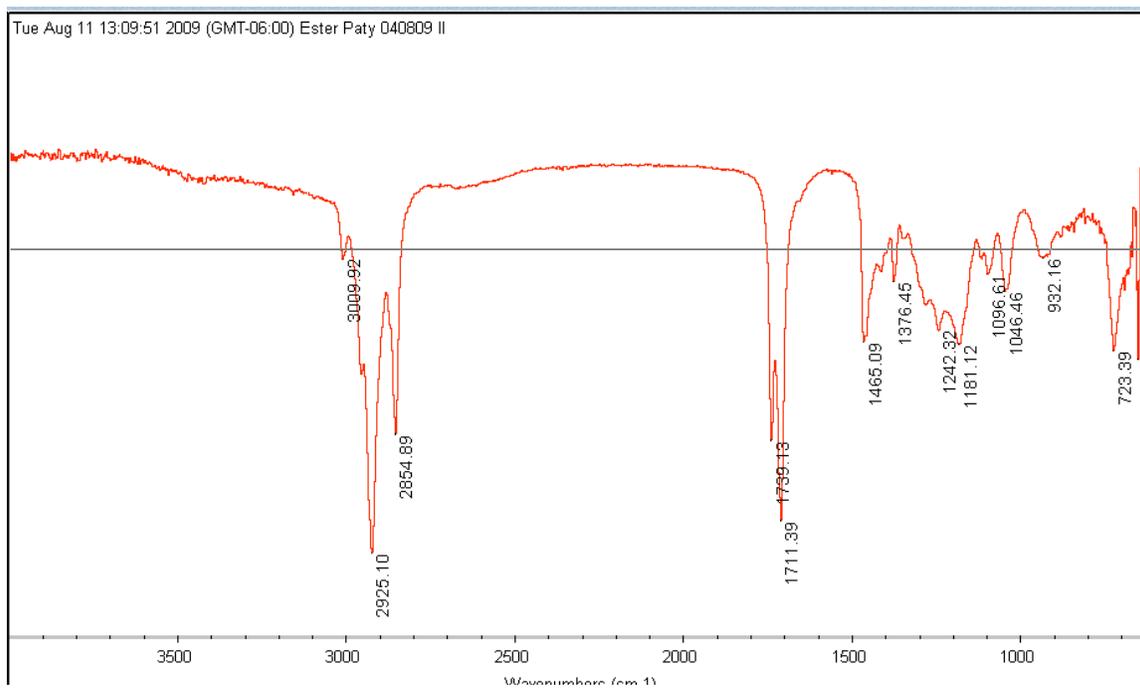


Tabla No. 12**Datos del Experimento No. 9**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	22.2
1	54.2
2	64.2
3	66.3
4	69.4
5	68
6	68
7	67.8

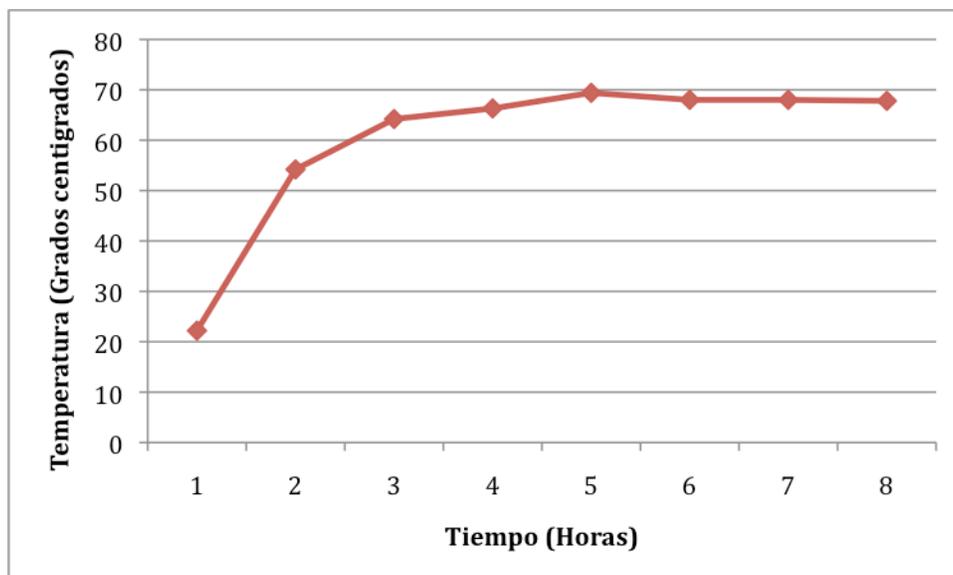
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 5 de Agosto de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.69 gramos

Porcentaje de rendimiento: 95.57%

Gráfica No. 9**Gráfica Tiempo Vs. Temperatura Experimento No. 9**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 10
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 9

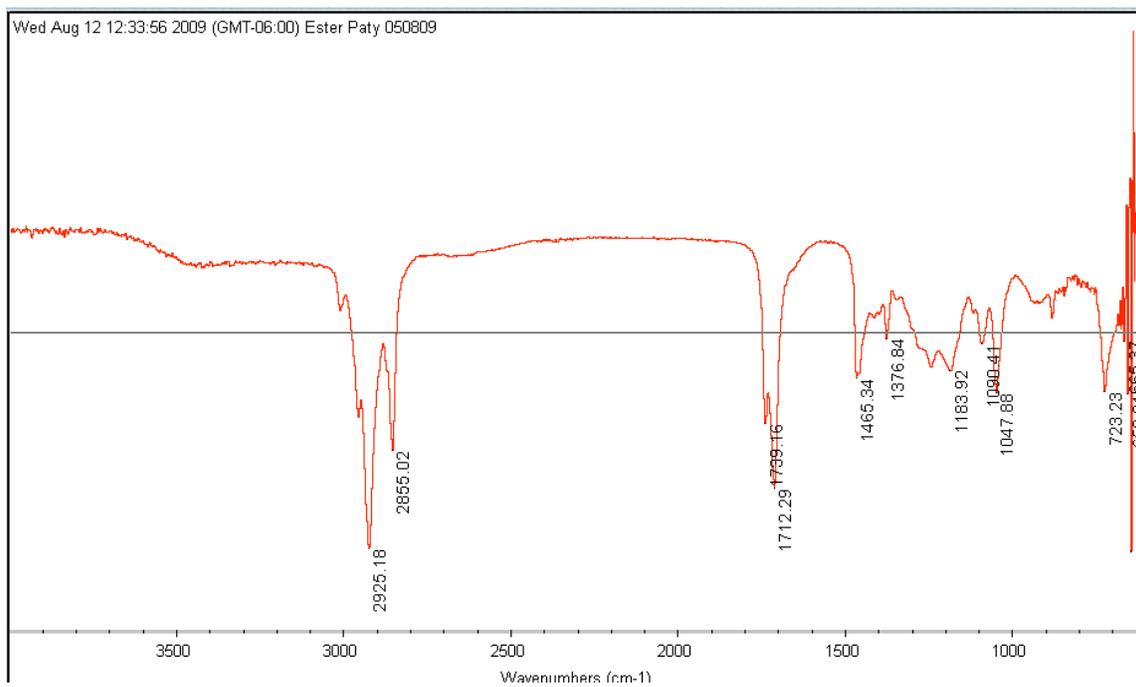


Tabla No. 13**Datos del Experimento No. 10**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	21.6
1	54.7
2	64.7
3	66.8
4	70.3
5	71.8
6	71.3
7	68.9

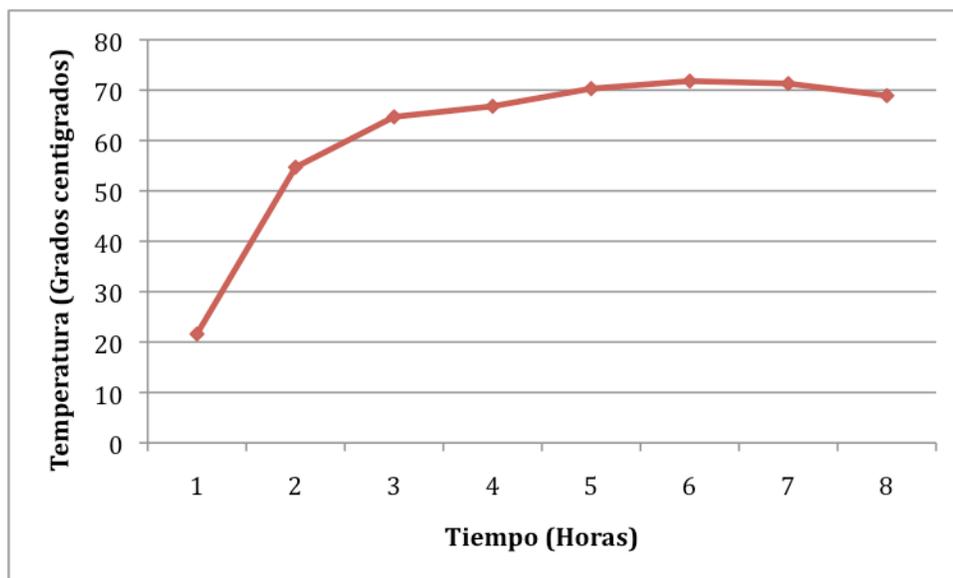
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 6 de Agosto de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.46 gramos

Porcentaje de rendimiento: 92.29%

Gráfica No. 10**Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 10**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 11
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 10

Wed Aug 12 12:54:35 2009 (GMT-06:00) Ester Paty 060809

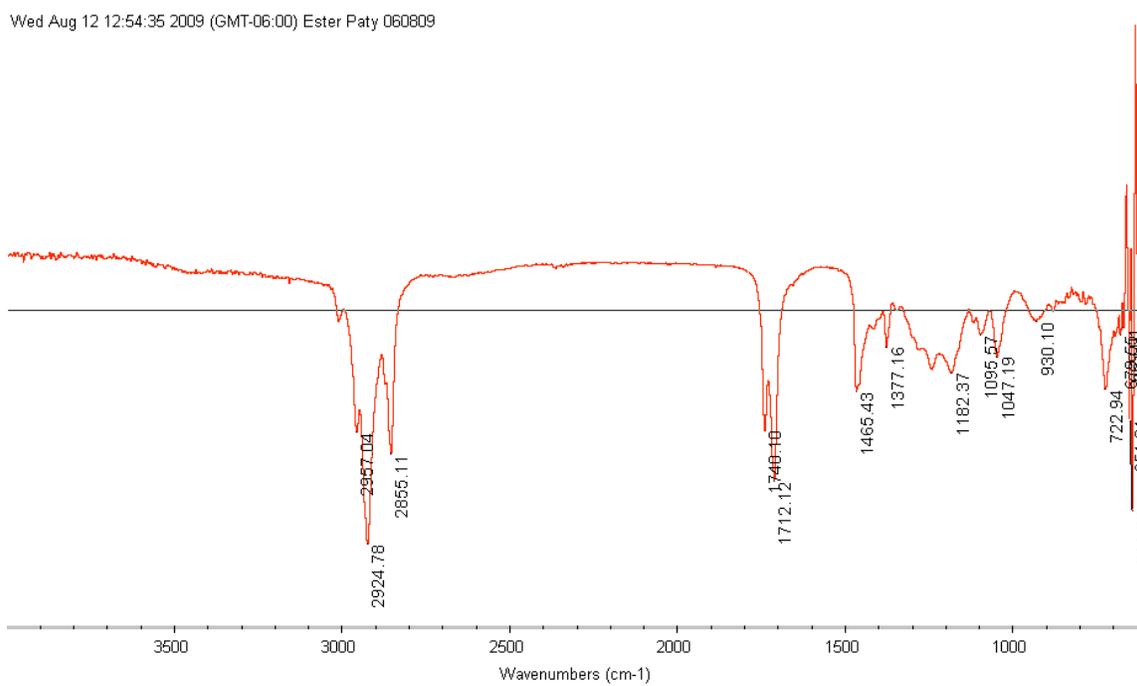


Tabla No. 14**Datos del Experimento No. 11**

Esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Tiempo	Temperatura
0	23
1	67.7
2	65.2
3	64.8
4	66.5
5	68.4
6	69.5
7	68

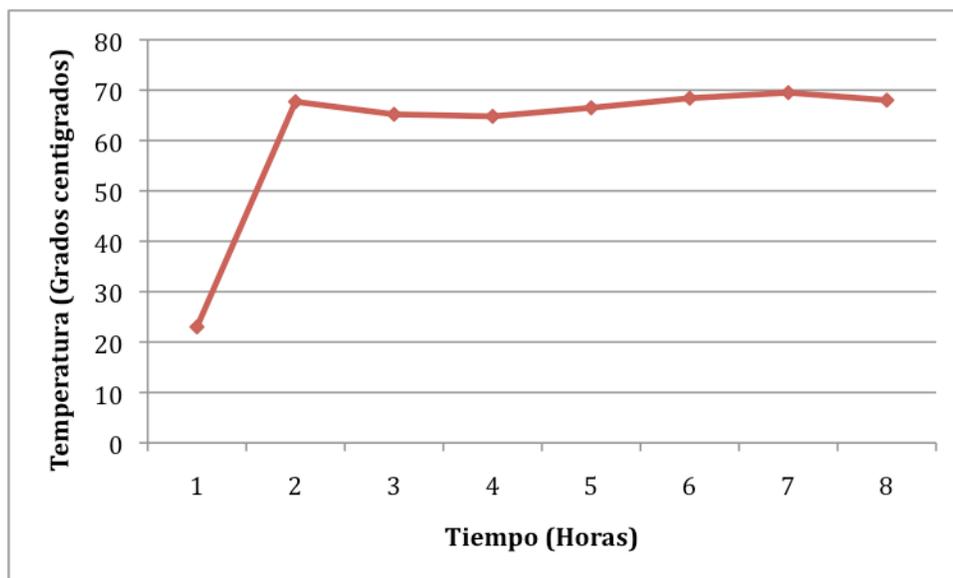
Fuente: Datos experimentales

Fecha de realización: 11 de Agosto de 2009

Rendimiento teórico: 7 gramos

Rendimiento práctico: 6.51 gramos

Porcentaje de rendimiento: 93.00%

Gráfico No. 11**Gráfica Tiempo vs. Temperatura Experimento No. 11**

Fuente: Datos experimentales

Espectro No. 12
Espectro Infrarrojo del Producto del Experimento No. 11

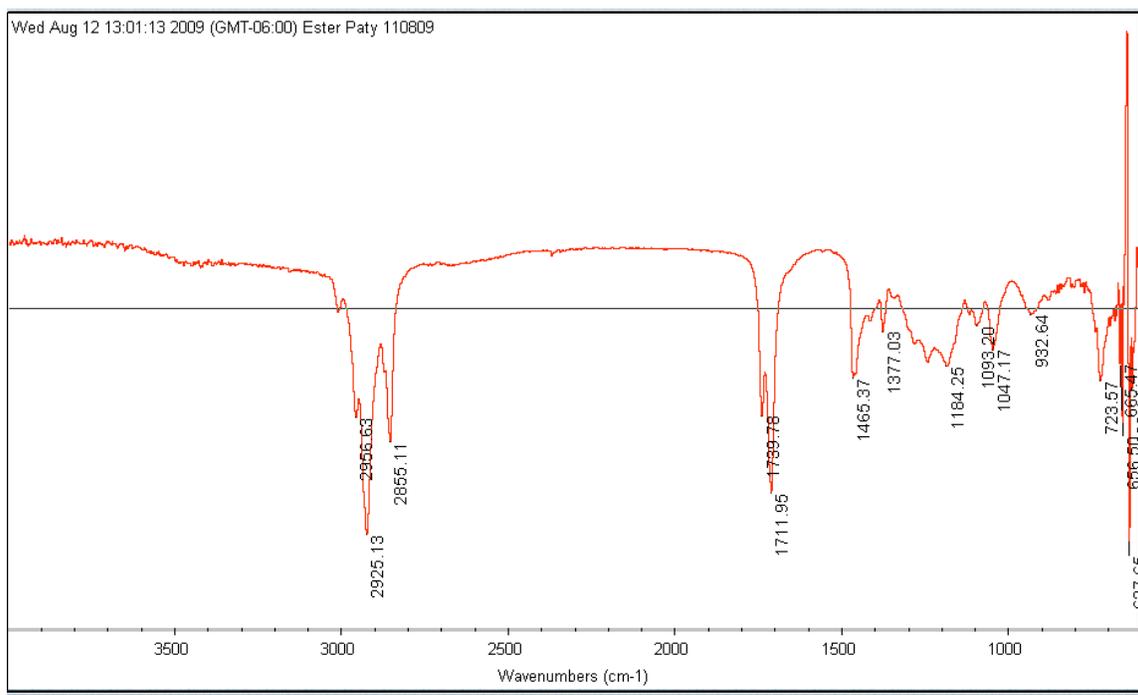


Tabla No. 15

Porcentajes de rendimiento de las once repeticiones de esterificación electroquímica de sales de ácidos grasos provenientes de aceite de soya:palma (50:50) con etanol a pH de 6 y potencial de 30 V.

Experimento	Rendimiento
1	93.71
2	85.86
3	92.29
4	92.29
5	90
6	85.71
7	83.01
8	92
9	95.57
10	92.29
11	93

Fuente: Datos experimentales

Promedio: 90.52%

Máximo: 95.57%

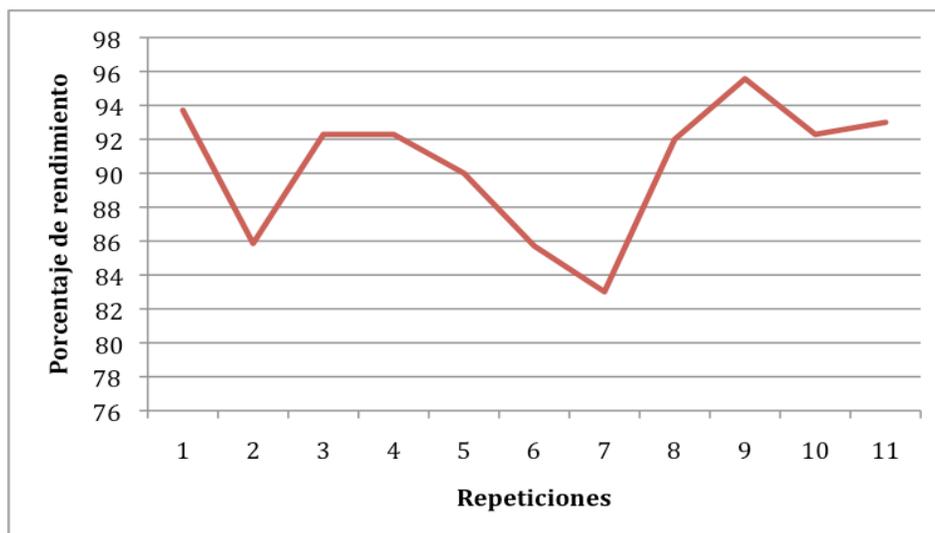
Mínimo: 83.01%

Desviación estándar: 3.94

p: <0.00001

Gráfica No. 12

Porcentajes de rendimiento



Fuente: Datos experimentales

IX. DISCUSIÓN

La síntesis de biodiesel fue exitosa, puesto que los porcentajes de rendimiento son significativamente superiores a 80% ($p < 0.00001$). El rendimiento más bajo de la serie de once experimentos fue de 83.01% y el más alto fue de 95.57%. El promedio de rendimiento obtenido fue de 90.52% con una desviación estándar es de 3.94%.

Para controlar la reacción se realizó un monitoreo de la temperatura de la celda electrolítica, puesto que esta reacción es exotérmica, siendo el enlace C-O que se rompe, más energético que el C-C que se forma (78). Se observa en los gráficos de cada una de las reacciones, que entre la primera y segunda horas la temperatura aumenta casi al doble, para mantenerse constante durante el transcurso de la reacción y, finalmente, decaer cuando se llega al equilibrio. Por el calor que desprende la reacción, se acopló al sistema un condensador para evitar la evaporación del etanol, el que debe estar en exceso para desplazar el equilibrio hacia los productos.

Para todos los experimentos se utilizaron las mismas condiciones, se pesaron 7 g de jabón que se usaron como sustrato, siendo ésta la masa teórica utilizada para calcular los porcentajes de rendimiento. Se les agregaron 25 ml de etanol para que estuviera en exceso y 10 ml de ácido sulfúrico al 10% para convertir el jabón en ácido carboxílico, obtener el pH deseado y actuar como electrolito.

Se usó el mismo potencial, 30 V, porque se comprobó que a un voltaje superior, el ácido se descarboxila (ver en Anexos el espectro infrarrojo de una reacción realizada a 60 V). Esta reacción es interesante desde el punto de vista de síntesis de combustible, ya que convierte en alcanos los ácidos carboxílicos.

El material de los electrodos que dio mejores resultados fue el plomo, pero se comprobó al someter algunas muestras de producto a difracción total de rayos X, la presencia de

sulfato de plomo en la fase acuosa, éste es un aspecto a mejorar para futuros estudios en miras de hacer la síntesis lo menos contaminante posible.

En todos los experimentos se utilizó la misma velocidad de agitación, electrolito ácido sulfúrico, solvente etanol, el mismo tiempo, 7 h desde que se enciende la fuente y el mismo pH de 6.

El ácido sulfúrico se usa como catalítico, al igual que en una reacción de esterificación clásica (esterificación de Fischer) y también para controlar el pH, ya que se necesita cierta cantidad de electrolito para vencer la resistencia de la solución y concretar la transmisión de corriente necesaria para la reacción.

Se comprueba, con la formación de una capa oleosa al disolverse el sustrato al pH de trabajo, que el jabón vuelve a convertirse en ácido el cual es reducido a éster con el etanol por la corriente eléctrica. Esto demuestra que la síntesis electroquímica puede partir de ésteres o de ácidos con resultados igualmente favorables, lo cual es una ventaja más sobre la reacción tradicional que no puede usar aceites viejos o muy usados porque la cantidad de ácidos grasos libres impide la reacción.

Se utiliza etanol porque es un alcohol menos tóxico que el metanol. Algunas ventajas adicionales del uso del etanol es su mayor miscibilidad con las grasas, facilitando la reacción (54) y el hecho de que puede obtenerse de fuentes naturales (bioalcohol), cerrando el ciclo de los combustibles alternativos. El único inconveniente es su precio, mayor que el del metanol. En esta síntesis, la diferencia de precios se puede subsanar con lo que se ahorra al usar electricidad en vez de catalíticos y tratamientos previos.

Se han buscado alternativas tecnológicas, tratamientos adicionales y cambios en el procedimiento para permitir el uso de aceites viejos o húmedos a la esterificación tradicional, como cosolventes (60, 68), que son contaminantes; aceleración con microondas y ultrasonido (57,58) o altas temperaturas y el uso de metanol supercrítico; lavados adicionales, pretratamiento con catálisis ácida (30), hasta uso de enzimas (69). La

síntesis electroquímica salva estos problemas porque puede partir de aceites viejos, con alto contenido de ácidos grasos libres y humedad sin verse afectado por la presencia de mono y diglicéridos porque la materia prima se convierte en jabón y luego en ácido libre.

El tiempo de reacción se halló óptimo para el voltaje utilizado, puesto que no se debe aumentar el voltaje para disminuir el tiempo por la reacción de descarboxilación mencionada, que interfiere con la reacción deseada. Se concluyó que 7 h es el óptimo porque a este tiempo, la temperatura empieza a decaer, demostrando que se ha alcanzado el equilibrio.

En vez de un puente salino tradicional, se utilizó un alambre de cobre como puente entre las dos semiceldas, con buenos resultados, porque el calor de la reacción imposibilita usar puentes de agar o gelatina con KCl.

Organolépticamente, tanto el color, el olor como la viscosidad del producto se corresponden con los de biodiesel sintetizado tradicionalmente. El biodiesel producido se separó de la mezcla de reacción con heptano, el cual se evaporó posteriormente para obtener el producto puro.

La identidad como ésteres de cada uno de los once productos se verificó con la obtención de sus espectros de infrarrojo, los cuales presentaron un pico de absorción entre 1715 y 1740 cm^{-1} característico del grupo funcional éster (79) mientras que el ancho pico que los ácidos carboxílicos presentan a más de 3000 cm^{-1} no fue observado.

Se comprobó que el tiempo de retención de oleato de etilo esterificado por método de Fischer era el mismo que el del producto mayoritario obtenido en este trabajo en cromatografía de gases acoplado a masas. En el cromatograma identificado como Ester Paty 22 07 09 (Resultados, página 50) se observa el pico a 20.26 minutos, el cual corresponde al del cromatograma de referencia (Anexo B página 87) a 20.33 minutos. Así se concluye que el producto mayoritario obtenido por la esterificación electroquímica realizada en éste trabajo es el oleato de etilo.

La pureza se comprobó con el análisis de una de las muestras, la del tercer experimento por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (FID). El cromatograma presenta un pico alto correspondiente al éster y una pequeña impureza que se presume pueda ser ácido sin reaccionar.

El análisis que prueba que la síntesis fue exitosa, es el espectro de masas de los picos más altos del cromatograma de gases. El pico a 20.317 min, con un peso molecular de 310, el cual al oleato de etilo. El espectro de masas del compuesto que apareció a 20.262 min presentó un peso molecular de 308, y podría ser linoleato de etilo. El ácido oleico y el linoleico son dos ácidos grasos importantes en los aceites usados como materia prima. Un pequeño pico aparece también a 17.54 min con masa de 284, que podría ser éster etílico de otro ácido carboxílico más corto como el palmítico.

Dado que la reacción demuestra tener altos porcentajes de rendimiento, se presenta como una alternativa rentable y más amigable con el medio ambiente que la esterificación tradicional usando catálisis básica.

La utilización de los electrones como reactivos hace a ésta síntesis más barata, lo cual unido a un alto rendimiento, la baja ocurrencia de subproductos, lo cual elimina un paso de purificación, presenta buenas posibilidades económicas para su implementación .

Esta síntesis puede implementarse a mayor escala, pudiendo ser una alternativa para obtener mayores utilidades que una síntesis normal que requiere reactivos químicos, muchas veces contaminantes, pasos de purificación y desperdicio de sustrato en forma de subproductos indeseables.

También puede utilizarse la esterificación electroquímica como complemento a la esterificación normal, subiendo el rendimiento al convertir en éster los ácidos que se convierten en jabones durante la reacción.

En resumen, la utilización de etanol en vez de metanol, un reactivo tóxico, unido al bajo precio de la electricidad comparado a catalíticos como la sosa o la potasa, la baja incidencia de subproductos y por ende los altos rendimientos, hacen de la esterificación electroquímica una alternativa no sólo económica sino ambientalmente favorable para los productores de biodiesel. Adicionalmente, evitar el paso de purificación final con solo una extracción hace a esta reacción un método técnicamente superior, por ser más rápido y fácil de llevar a cabo a gran escala.

Dadas las investigaciones sobre el cultivo de especies vegetales productoras de aceite que en Guatemala pueden usarse para producir biodiesel, un método no contaminante y con buenos rendimientos es el complemento para impulsar proyectos de mejora económica y ecológica en el país.

X. CONCLUSIONES

1. Es posible esterificar electroquímicamente sales de ácidos grasos con etanol, con rendimientos significativamente superiores a 80% ($p < 0.00001$).
2. El componente mayoritario del biodiesel sintetizado es oleato de etilo.
3. El potencial no debe ser superior a 35 V porque a este voltaje el ácido se descarboxila.
4. El tiempo para que la reacción se lleve casi a su totalidad de rendimiento es de 7 horas.
5. El pH debe ser cercano a 6 para asegurar la transmisión de electricidad, puesto que el ácido además de catalítico es electrolito.
6. Lo que reacciona con el alcohol no es la sal, sino el ácido carboxílico porque al pH de trabajo, el jabón vuelve a ser ácido.
7. La síntesis electroquímica puede partir tanto de las sales como de los ácidos grasos libres.
8. El uso de etanol en vez de metanol hace a la reacción más amigable con el medio ambiente debido a que el primero es menos tóxico, y más fácil porque es más miscible con los ácidos grasos.
9. El oleato de etilo se identifica como producto.
10. El alto grado de pureza del producto se comprueba porque en el cromatograma de gases con detector FID se observa un solo pico mayoritario acompañado de pequeñas impurezas, presumiblemente, sustrato sin reaccionar.
11. La esterificación electroquímica es una alternativa viable a la esterificación tradicional con catálisis básica, debido a sus bajos costos y altos rendimientos.

XI. RECOMENDACIONES

1. Continuar la investigación en la reacción de descarboxilación electroquímica descubierta en el presente trabajo para obtener alcanos a partir de ácidos carboxílicos.
2. Implementar el sistema a nivel piloto a mayor escala para evaluarlo para la producción en masa de biodiesel.
3. Recuperar el solvente (heptano) utilizado en la extracción en dos fases para evitar contaminación y reducir costos.
4. Evaluar electrodos de otros materiales para evitar la utilización de plomo.
5. Realizar la síntesis con sales sódicas en vez de potásicas evaluar las ventajas y desventajas de cada tipo de sal.
6. Utilizar un medio físico, como la centrifugación para la separación del biodiesel producto, para evitar extracciones con solventes tóxicos.

XII. REFERENCIAS

1. CIOBANU, M. et. al. Handbook of Electrochemistry. Editado por C.G Zoski.
2. SANCHEZ, C. 2004. Distintos Usos del Dióxido de Carbono en Síntesis Electroquímica. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante, España. pp. 216.
3. LUND, H. & BAIZER, M. 1991. Organic Electrochemistry. 3era edición. Marcel Dekker, Nueva York.
4. LUND, H. 2002. J. Electrochem. Soc. No. 149. Vol. 4. pp. S21-S33.
5. Mirífico, M.V. 2005. Universidad Nacional de La Plata, Argentina. Para Monografías, acceder desde:
<http://www.monografias.com/trabajos24/electroquimica-organica/electroquimica-organica.shtml>
Consultado el miércoles 6 de agosto de 2008.
6. DANLY, D. & KING, D. 1991. Organic Electrochemistry. Editado por H. Lund y M. Baizer. Marcel Dekker Inc., Nueva York.
7. BARBA, F. & BATANERO, B. 2002. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds. Vol. 5. Organic Electrochemistry. Editado por Sainsbury, M. Elsevier, Amsterdam.
8. FARADAY, M. 1834. Ann. Phys (Leipzig). No. 47. pp. 438.
9. KOLBE, J. 1847. Prakt. Chem. No. 41. pp. 138
10. LUND, H. J. Electrochem. Soc. No. 149. pp. S21
11. LITTLE, R. MOELLER, K. 2002. Electrochem. Soc. Interface. No. 11. pp.36-42.
12. MOGHADDAM, A. et al. 2006. A Green Method for the Electroorganic Synthesis of New 1,3-Indandione Derivatives. Chem. Pharm. Bull. 54(10). 1391-1396.
13. SHONO, T. et. al. 1978. Electroorganic Chemistry. XXVI. Electrooxidation of Enamines, Haloolefins, and Enol Ethers. Bulletin of the Chemical Society of Japan. Vol. 51, No. 7, pp. 2179-2180.
14. BAIZER, M. 1986. Electroorganic Processes Practiced in the World. Pure and Appl. Chem. Vol. 58, No. 6, pp. 889-894.

15. UTLEY, J. & RAMESH, S. 2003. Electroorganic reactions. Part 58. Revisiting the cleavage of oxalate ester radical-anions. ARKIVOC (xii) pp. 18-26.
16. MATTHEWS, M. 2001. Green electrochemistry. Examples and challenges. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 8, pp. 1305–1308.
17. ANASTAS, P. T., & WARNER, J. C., 1998. *Green Chemistry, Theory and Practice*. Oxford University Press, Oxford.
18. CLARK, J. & MACQUARRIE, D. 2002. *Handbook of Green Chemistry and Technology*. Primera edición. Blackwell Science Ltd. Oxford. pp. 532.
19. TROST, B. 1991. *M. Science*, No. 254, pp. 1471.
20. KUROBOSHI, M., et. al. 1999, *Synlett* No. 69.
21. SIMMONSSEN, D. J. 1984. *Appl. Electrochem.*, No. 14, pp. 595.
22. NAKIC'ENOVIC', N. et. al. 1998. *Perspectives*. Cambridge University Press, Cambridge.
23. WALSH, F. 2001. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 1819–1837.
24. STECKHAM E. 1997. *Electrochemistry VI: Electroorganic Synthesis Bond Formation at Anode and Cathode*. Berlin: Springer-Verlag.
25. MOELLER, D. & LITTLE, R. 2002. *The Electrochemical Society Interface*.
26. STEPANOV, A. et. al. 1999. *Tetrahedron Lett.* No. 40, pp. 2203.
27. JUBAULT, P. et. al. 1999. *N. Synthesis*, pp. 981.
28. DATTA, A. K. et. al. 1998, *J Appl. Electrochem.*, No. 28, pp. 569.
29. YASUHUARA, A. et. al. 1999. *J. Org. Chem.*, No. 64, pp. 2301
30. KNOTHE, G., VAN HERPEN, J & KRAHL, J. 2005. *The Biodiesel Handbook*. Primera edición. AOCS Press, Champaign, Illinois. pp.286.
31. ANÓNIMO. 1943. Brazil Uses Vegetable Oil for Diesel Fuel, *Chem. Metall. Eng.* No. 50, pp.225.
32. MARTINEZ DE VEDIA, R. 1944. Vegetable Oils as Diesel Fuels, *Diesel Power Diesel Transp.* No. 22, pp. 1298–1301, 1304.
33. CHANG, C. & WAN, S. 1948. China's Motor Fuels from Tung Oil, *Ind. Eng. Chem.* No. 39, pp. 1543–1548 (1947); *Chem. Abstr.* 42: 1037(1948).

34. CHENG, F. 1945. China Produces Fuels from Vegetable Oils, *Chem. Metall. Eng.* No. 52, pp. 99.
35. DIESEL, R. 1913. *Die Entstehung des Dieselmotors*, Verlag von Julius Springer, Berlin.
36. DIESEL, R. 1912. The Diesel Oil-Engine, *Engineering*. No. 93, pp. 395–406 (1912); *Chem. Abstr.* No. 6, pp. 1984 (1912).
37. DIESEL, R. 1912. The Diesel Oil-Engine and Its Industrial Importance Particularly for Great Britain, *Proc. Inst. Mech. Eng.* pp.179–280 (1912); *Chem. Abstr.* No.7, pp. 1605 (1913).
38. WALTON, J. 1938. The Fuel Possibilities of Vegetable Oils, *Gas Oil Power* No. 33 pp. 167–168 (1938); *Chem. Abstr.* No. 33, pp.8336(1939).
39. CHAVANNE, G. 1943. Sur un Mode d'Utilisation Possible de l'Huile de Palme à la Fabrication d'un Carburant Lourd, *Bull. Soc. Chim.* 10: 52–58 (1943); *Chem. Abstr.* No. 38, pp. 21839 (1944).
40. VAN DEN ABEELE, M. 1942. L'Huile de Palme: Matière Première pour la Préparation d'un Carburant Lourd Utilisable dans les Moteurs à Combustion Interne. *Bull. Agric. Congo Belge*. No. 33, pp. 3–90 (1942); *Chem. Abstr.* No. 38, pp. 28051(1944).
41. WANG, R. 1988. Development of Biodiesel Fuel, *Taiyangneng Xuebao* No. 9, pp. 434–436 (1988); *Chem. Abstr.* No. 111, pp. 26233 (1989).
42. BAILER, J. & DE HUEBER, K. 1991. Determination of Saponifiable Glycerol in Bio-Diesel, *Fresenius J. Anal. Chem.* No. 340, pp. 186 (1991); *Chem. Abstr.* No. 115, pp. 73906 (1991).
43. MITTELBACH, M. 1993. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, Vol. 1: Gas Chromatographic Determination of Free Glycerol in Transesterified Vegetable Oils, *Chromatographia* No. 37 pp. 623–626.
44. MITTELBACH, M. et. al. 1996. Simultaneous Gas Chromatographic Determination of Methanol and Free Glycerol in Biodiesel, *Chromatographia* 42: 431–434.

45. SADEGHI-JORABCHI, H. et. al. 1994. Estimation of Biodiesel in Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Combined with a Mid-Infrared Fibre Optic Probe, *Spectroscopy Eur.* No. 6, pp. 16,18,20–21.
46. SCHWAB, A.W. M. et. al. 1987. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, *Fuel* No. 66, pp.1372–1378.
47. SALGUERO, M.L. 2008. Síntesis de 2-yodopropano a partir de Glicerol. Tesis de Química, Universidad de San Carlos de Guatemala.
48. FREEDMAN, B. & PRYDE, E. 1982. Fatty Esters from Vegetable Oils for Use as a Diesel Fuel, in *Vegetable Oil Fuels, Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, Fargo, ND, ASAE No. 4-82, pp. 117–122.
49. FREEDMAN, B. et. al. 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* No. 61, pp. 1638–1643.
50. CANAKCI, M. AND J. VAN GERPEN, 1999. Biodiesel Production via Acid Catalysis, *Trans. ASAE.* No. 42, pp. 1203–1210.
51. MARKOLWITZ, M. 2004. Consider Europe's Most Popular Catalyst, *Biodiesel Magazine* No. 1, pp. 20– 22.
52. MA, F. et. al. 1998. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow, *Trans. ASAE* No. 41, pp. 1261–1264.
53. MA, F. et. al. 1999. The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.* No. 69, pp.289–293.
54. MA, F. et. al. 1998. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification from Beef Tallow, *Ind. Eng. Chem. Res.* No. 37, pp. 3768–3771.
55. MITTELBACH, M. et. al. 1983. Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils: Preparation and Use of Rape Oil Methyl Ester, *Energy Agric.* No. 2, pp. 369–384.
56. AHN, E., 1995. A Low-Waste Process for the Production of Biodiesel, *Sep. Sci. Technol.* No. 30, pp. 2021–2033.

57. BRECCIA, A. et. al. 1999. Reaction Between Methanol and Commercial Seed Oils Under Microwave Irradiation, *J. Microwave Power Electromagn. Energy* No. 34 pp. 3–8.
58. STAVARACHE, C. et. al. 2003. Conversion of Vegetable Oil to Biodiesel Using Ultrasonic Irradiation, *Chem. Lett.* No.32, pp. 716–717.
59. MA, F. et. al. 1999. The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.* No. 69, pp.289–293.
60. ANÓNIMO, 2000. European Commission, Preliminary Report on Quantitative Risk Assessment on the Use of the Vertebral Column for the Production of Gelatine and Tallow, Submitted to the Scientific Steering Committee at its Meeting of 13–14 April, Brussels.
61. SAKA, S. & DADAN, K. 1999. Transesterification of Rapeseed Oils in Supercritical Methanol to Biodiesel Fuels, in *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas*. Editado por. R.P. Overend y E. Chornet, Oakland.
62. SAKA, S. & KUSDIANA, D. 2001. Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel*. No. 80, pp. 225–231 (2001).
63. KUSDIANA, D., & SAKA, S. 2001. Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol, *Fuel*. No. 80, pp.693–698.
64. DASARI, M. et. al. 2003. Non-Catalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil, *J. Am. Oil Chem. Soc.* No. 80, pp. 189–192.
65. WARABI, Y. et. al. 2004. Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols, *Bioresour. Technol.* No. 91, pp. 283–287.
66. DIASAKOU, M. et. al. 1998. Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, *Fuel*. No. 77, pp.1297–1302.
67. BOOCOCK, D.G.B. et. al. 1998. Fast Formation of High-Purity Methyl esters from Vegetable Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* No. 75, pp. 1167– 1172.
68. CAPARELLA, T., 2002.0 Biodiesel Plants Open in Germany, *Render Mag.* No. 37, pp.

69. HAAS, M.J., et. al. 2002. Enzymatic Approaches to the Production of Biodiesel Fuels, in Lipid Biotechnology, Editado por T.M. Kuo y H.W. Gardner, Marcel Dekker, New York, pp. 587–598.
70. SPEISER, B. Methods to Investigate Mechanisms of Electroorganic Reactions. Institut fur Organische Chemie, Auf der Morgenstelle Tubingen, Alemania.
71. SWANN, S. & GARRISON, W. 1961. Organic Synthesis. Vol. 5, pp. 463 (1973), Vol. 41, pp. 33 (1961).
72. Palacios, A.C. 2008. Optimización del Proceso de Transesterificación de aceite vegetal para producir biodiesel con etanol. Tesis de Química. Universidad de San Carlos de Guatemala.
73. FAO/SMIA. 2002. Semillas oleaginosas, aceites y harinas oleaginosas. Perspectivas alimentarias No. 2, pp.14.
74. Anónimo. 2009. Acceder desde:
<http://www.monografias.com/trabajos916/monocultivo-de-soja/monocultivo-de-soja.shtml>
Consultado el 23 de marzo de 2009.
75. Anónimo. 2009. Acceder desde:
<http://www.fedepalma.org/palma.htm>
Consultado el 24 de marzo de 2009.
76. Anónimo. 2009. Acceder desde:
<http://www.biodieselspain.com/2009/02/18/analisis-de-mercado-de-soja/>
Consultado el 23 de marzo de 2009.
77. Anónimo. 2009. Acceder desde:
<http://www.biodieselspain.com/2008/12/12/informe-de-aceites-y-materias-primas-para-elaboracion-de-biodiesel-elaborado-por-lipsa/>
Consultado el 23 de marzo de 2009.
78. PINE, S. et. al.1982. Química Orgánica. Cuarta edición McGraw-Hill, México. 1088 pp.
79. MORRISON, R. & BOYD, R. 1998. Química Orgánica. Quinta Edición. Addison Wesley Longman, México. 1462 pp.

XIII. ANEXOS

A. GLOSARIO

Extraído de (4). Las definiciones a continuación tienden a seguir las instrucciones de la IUPAC, donde hay explicaciones adicionales, porque algunos términos tienen significados específicos en electroquímica.

Ánodo: Electrodo donde ocurre la oxidación.

Electrodo auxiliar: Electrodo que ayuda a pasar la corriente que fluye por la celda, la corriente viaja entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, típicamente no ocurren procesos de interés en la superficie del electrodo auxiliar. Ejemplo: cables de platino.

Batería: Una o más celdas galvánicas.

Cátodo: Electrodo donde ocurre la reducción.

Potencial de celda (E (V)): Suma de los potenciales eléctricos en una celda electroquímica que da cuenta de todos los procesos redox que ocurren en los electrodos.

Cronoamperometría: Métodos electroquímicos que utilizan un paso potencial y tienen lecturas de corriente contra tiempo.

Celda electroquímica: Aparato que involucra que la presencia de corrientes faradaicas como resultado de reacciones químicas redox; puede ser una celda galvánica, cuando las reacciones son espontáneas, o una celda electrolítica, cuando las reacciones son no espontáneas.

Mediador electroquímico: Todo espécimen electroquímicamente activo con cinética rápida que sufre una reducción o una oxidación en el electrodo, resultando así una corriente faradaica que puede proveer información sobre un proceso cinéticamente lento.

Electrodo: Representa un conductor/semiconductor eléctrico en una celda electroquímica; en electroquímica, es la fase conductiva donde la transferencia de electrones ocurre; puede ser un ánodo o un cátodo.

Célula electrolítica: Instrumento que consume energía que convierte la energía eléctrica en energía química; consiste en al menos dos electrodos y una solución electrolítica; el cátodo es negativo comparado con el ánodo; ejemplo: celda de electrólisis.

Potencial de Equilibrio ($E_{eq}[V]$): El potencial asociado con un electrodo cuando todos los procesos redox están en equilibrio; la corriente neta es cero bajo estas condiciones y el potencial de electrodo está dado por la ecuación de Nernst.

Faradaico: La multitud de procesos que involucran reacciones químicas redox.

Celda de combustión: Instrumento similar a la celda galvánica usada para la conversión de energía química en electricidad, sostenida por una fuente continua de reactivos químicos desde fuera de la celda; ejemplo: celda de H_2-O_2 .

Celda galvánica (voltaica): Instrumento auto alimentado que produce electricidad por medio de la energía química; está limitada por el suplemento de químicos contenidos dentro del instrumento; consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) y una solución electrolítica; el cátodo es positivo comparado con el ánodo.

Semi-celda: el compartimento del ánodo o el cátodo de una celda electroquímica, incluyendo todas las reacciones que ocurren en ese electrodo en particular.

Semi-reacción: reacción redox que ocurre en una semi-celda, ya sea en el ánodo o en el cátodo.

Electrodo ideal no polarizable (despolarizable): es un tipo de electrodo que no cambia su potencial al paso de corriente; ejemplo: Electrodo de referencia.

Electrodo ideal polarizable (polarizado) (IPE): es un tipo de electrodo que presenta un cambio grande en el potencial por un cambio infinitesimal en la corriente; Electrodo de trabajo.

Interfase: En una celda electroquímica, representa la locación donde dos fases distintas entran en contacto entre sí: sólido – líquido (electrodo – solución), dos líquidos de concentración diferente y / o composiciones (solución – electrodo de referencia), etc.

Nernstiano: Un proceso redox reversible que sigue a ecuaciones equilibradas.

No - Faradaico: Procesos que siguen la ley de Ohm; comprenden todos los procesos que ocurren en el electrodo (excluyendo reacciones químicas) y cuenta para la conductividad de la solución y capacidad de carga.

Electrodo de hidrógeno normal/estándar: Es el electrodo de referencia estándar; todos los potenciales estándar son referidos al normal; su potencial es por definición 0.000 V.

Oxidación: Se refiere al proceso en el cual un espécimen químico pierde uno o más electrones; es lo reverso a reducción.

Agente oxidante: Espécimen químico que sufre reducción, permitiendo la oxidación de un espécimen distinto.

Sobrepotencial η [V]: Desviación del potencial electrodo/celda de su valor de equilibrio $\eta = E - E_{eq}$; puede ser positivo o negativo.

Potenciometría: Métodos electroquímicos que utilizan corrientes cercanas a cero y que tienen un lecturas de potencial vrs. tiempo como resultado, usando la ecuación de Nernst para encontrar concentraciones de analito.

Redox: Proceso que involucra ambas reducción y oxidación.

Pareja Redox: Especímenes químicos que tienen al menos dos estados oxidativos, y así pueden actuar como el espécimen reducido o el oxidado (dependiendo del estado de oxidación); ejemplo Fe^{3+} / Fe^{2+} .

Agente reductor: Espécimen químico sufre la oxidación, permitiendo la reducción de especímenes diferentes.

Reducción: se refiere al proceso en el cual un espécimen químico gana uno o más electrones, es lo reverso a oxidación.

Electrodo de referencia: Electrodo que puede mantener un potencial constante bajo condiciones experimentales cambiantes; el potencial del electrodo de trabajo es referido vs. el electrodo de referencia potencial; los electrodos de referencia son típicamente ánodos en celdas electroquímicas; ejemplo: Electrodo normal de hidrógeno.

Reducción estándar de potencial: es definido como el potencial de la semi-reacción de reducción en el electrodo, con respecto al electrodo normal de hidrógeno; cada pareja redox tiene un potencial estándar de reducción fijo.

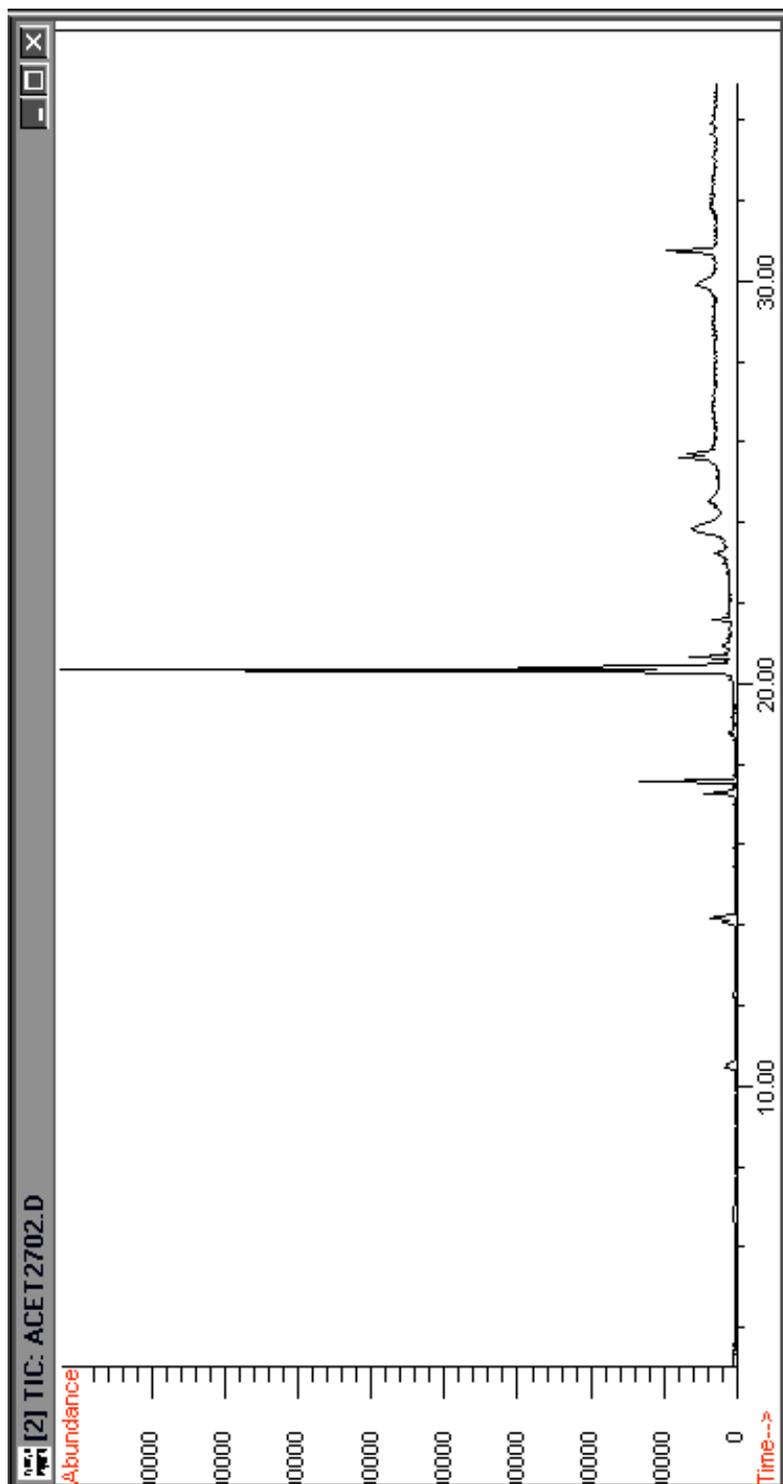
Electrolito de apoyo; Una sustancia iónica (típicamente una sal), ejemplo: KCl. El electrolito de apoyo reduce la migración de efectos en la solución; no sufre química redox, y así sus iones son llamados iones espectadores. Algunas veces al electrolito de apoyo se le llama para simplificar solamente electrolito.

Voltametría: Métodos electroquímicos que utilizan una rampa de potencial (e.g., aumenta o decrece con el tiempo) y tiene un resultado de corriente vs. potencial.

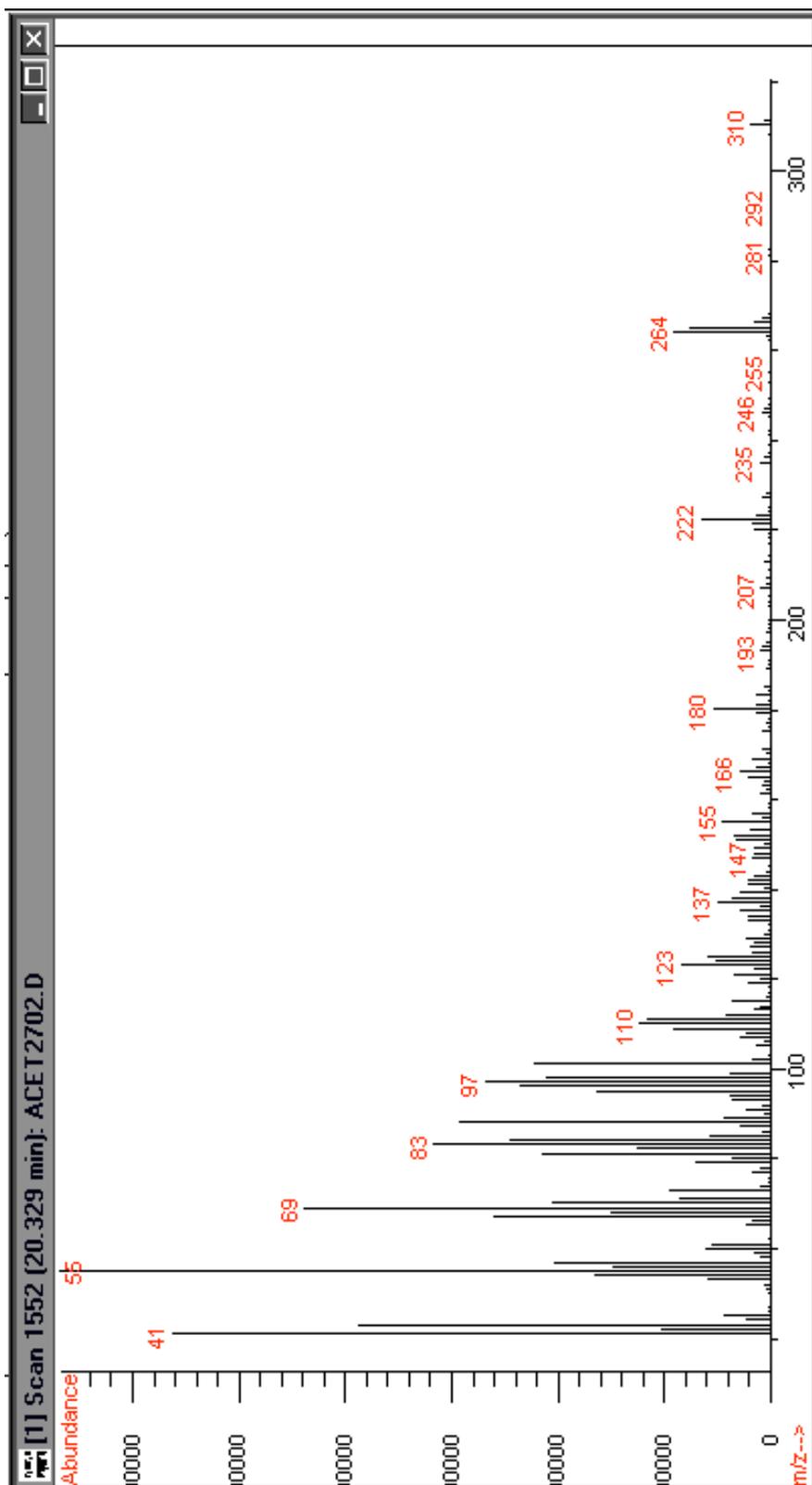
Electrodo de trabajo / Electrodo indicador: electrodo donde el proceso redox bajo estudio ocurre, los electrodos de trabajo son típicamente cátodos, ejemplo: electrodos ion-selectivo o de metales nobles.

B. ESPECTROS DE MASAS DE REFERENCIA

Espectro de cromatografía de gases de oleato de etilo sintetizado por esterificación de Fischer



Espectro de masas del pico 20.33 minutos



C. FOTOGRAFIA DEL SISTEMA ELECTROQUIMICO DE SINTESIS

