

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan
Campo I



**“Desarrollo de una metodología ecológica
para la síntesis de biodiesel empleando
líquidos iónicos como catalizadores”**

Tesis:

Que para obtener el título de:

Ingeniera Química

Presenta:

Mariana Martínez Sánchez

Asesores: M.C. Gabriel Arturo Arroyo Razo

Dr. Rafael Martínez Palou



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

"Desarrollo de una metodología ecológica para la síntesis de biodiesel empleando líquidos iónicos como catalizadores".

que presenta la pasante: Mariana Martínez Sánchez
con número de cuenta: 30084400-5 para obtener el título de :
Ingeniera Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 04 de Junio de 2008

PRESIDENTE	<u>IQ. Graciela Delgado G.</u>	
VOCAL	<u>Q. José Gilberto González V.</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Gabriel Arturo Arroyo Razo</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Gilberto Atilano Amaya V.</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Bernardo Francisco Torres</u>	

**Por que siempre estuviste conmigo,
y porque sé que estarías orgulloso de tu Ingeniera,
te dedico este trabajo. Mis logros son para ti.**

**Al Dr. Rafael Martínez, por su paciencia, enseñanza y la
oportunidad de participar en este proyecto.**

Al M.C. Gabriel Arroyo, por su oportuna asesoría y consejos.

**A mi familia, porque son ese apoyo incondicional y mi alegría de
todos los días.**

A mis amigos, por enseñarme a ser una mejor persona.

A Gala, porque has estado...siempre.

Índice General

Objetivos	VIII
Hipótesis	VIII
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Antecedentes	3
2.1 El petróleo.....	3
2.2 Fuentes alternativas de generación de energía.....	5
2.3 Los biocombustibles.....	8
2.4 Líquidos iónicos (LIs).....	11
2.4.1 Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos.....	14
2.4.1.1 Punto de fusión.....	14
2.4.1.2 Estabilidad térmica.....	15
2.4.1.3 Viscosidad.....	16
2.4.1.4 Solubilidad.....	17
2.4.1.5 Estabilidad electroquímica.....	18
2.4.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos.....	18
2.4.2.1 Biocatálisis.....	19
2.4.2.2 Desulfuración de Gasolinas.....	20
2.4.2.3 Lubricantes.....	21
2.4.2.4 Reacción Diels-Alder.....	21
2.4.2.5 Química Analítica.....	22
2.5 Biodiesel.....	24
2.5.1 Qué es el Biodiesel?	25
2.5.2 Implicaciones Ambientales y Socioeconómicas.....	26

2.5.3	Preparación de biodiesel.....	29
2.5.4	Propiedades.....	31
2.5.5	Glicerina.....	32
2.6	Reacciones en Microondas.....	35
2.6.1	Breve historia de las microondas.....	36
2.6.2	Teoría de las microondas.....	37
2.6.3	Las microondas y el biodiesel.....	38
Capítulo 3.	Desarrollo Experimental.....	40
3.1	Reactivos.....	40
3.2	Equipos para la caracterización de los líquidos iónicos y biodiesel.....	40
3.3	Procedimiento de preparación de los LIs.....	41
3.4	Caracterización espectroscópica de los LIs.....	45
3.5	Síntesis de de Líquidos Iónicos en Microondas.....	49
3.6	Procedimiento para la síntesis de biodiesel empleando LIs como catalizadores (Procedimiento convencional).....	49
3.7	Síntesis de biodiesel en microondas.....	50
Capítulo 4.	Resultados y discusión.....	51
4.1	Síntesis de LIs.....	51
4.2	Síntesis convencional vs. síntesis en microondas de LIs y de biodiesel	53
4.3	Caracterización espectroscópica (Resonancia Magnética Nuclear) de los LIs.....	57
4.4	Análisis de la evolución de la reacción de transesterificación.....	60
4.5	Síntesis de biodiesel empleando líquidos iónicos como catalizadores.....	65
4.5.1	Criterios de selección de los LIs a sintetizar y evaluar en este Estudio.....	66
4.6	Síntesis de biodiesel empleando microondas.....	71

Conclusiones	73
---------------------------	----

Bibliografía	74
---------------------------	----

Índice de Tablas

Tabla 1. Puntos de Fusión de algunos cloruros.....	14
Tabla 2. Influencia del anión sobre el punto de fusión.....	15
Tabla 3. Viscosidad de algunos líquidos a 298 K.....	16
Tabla 4. Especificaciones químicas y físicas del biodiesel.....	31
Tabla 5. Metátesis de LIs 1-12.....	42
Tabla 6. Líquidos iónicos sintetizados en este trabajo.....	43
Tabla 7. Comparación de tiempos de reacción para LI.....	56
Tabla 8. Comparación entre procesos catalíticos.....	66
Tabla 9. Evaluación de líquidos iónicos como catalizadores de la síntesis de biodiesel.....	67
Tabla 10. Evaluación de tiempo de la reacción para la síntesis de biodiesel a 40 °C en presencia de diferentes LIs.....	70
Tabla 11. Porcentaje de Rendimiento en la síntesis de biodiesel en microondas empleando LIs como catalizadores.....	71

Índice de Figuras

Figura 1. Ejemplo de bioproceso cíclico incorporando líquidos iónicos.....	20
Figura 2. Reacción Diles-Alder.....	22
Figura 3. Reacción de Transesterificación para la síntesis de biodiesel.....	30
Figura 4. Reacción de oxidación del biodiesel.....	32
Figura 5. Ubicación de la región de las microondas en el Espectro Electromagnético.....	37
Figura 6. Mecanismo general de reacción para la formación de LIs a partir del 1-Metilimidazol.....	52
Figura 7. Estado de transición en la cuaternización del átomo de nitrógeno.....	53
Figura 8. Diagramas representativos de una cavidad monomodal.....	55
Figura 9. Horno monomodal "Discover™" con sistema BechMate.....	55
Figura 10. Espectro de RMN ¹ H Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio.....	58
Figura 11. Espectro de RMN ¹³ C del Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio.....	60
Figura 12. Espectro RMN ¹ H del aceite de maíz.....	61
Figura 13. Estructura general de un triglicérido.....	62
Figura 14. Espectro RMN ¹³ C del aceite de maíz.....	63
Figura 15. Espectro RMN 1H de la síntesis de biodiesel empleando el LI 13 como catalizador.....	64
Figura 16. Reacción de transesterificación del aceite con metanol empleando un LI como catalizador.....	65
Figura 17. Transesterificación del ácido oleico en presencia del LI No. 13.....	71

Objetivos

Sintetizar, caracterizar y evaluar el desempeño de al menos 20 líquidos iónicos como catalizadores en la síntesis de biodiesel.

Desarrollar un procedimiento sencillo, eficiente y ecológico para la síntesis de biodiesel a partir de un aceite vegetal.

Hipótesis

Los líquidos iónicos pueden emplearse como catalizadores de la reacción de síntesis de biodiesel a partir de un aceite de origen vegetal. Debido al carácter ecológico de estos catalizadores orgánicos, se espera obtener elevados rendimientos de reacción y alta pureza en el producto deseado en tiempos cortos de reacción (menos de 1 hora) y en condiciones suaves (temperatura y presión ambiente).

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan
Campo I



**“Desarrollo de una metodología ecológica
para la síntesis de biodiesel empleando
líquidos iónicos como catalizadores”**

Tesis:

Que para obtener el título de:

Ingeniera Química

Presenta:

Mariana Martínez Sánchez

Asesores: M.C. Gabriel Arturo Arroyo Razo

Dr. Rafael Martínez Palou

**Por que siempre estuviste conmigo,
y porque sé que estarías orgulloso de tu Ingeniera,
te dedico este trabajo. Mis logros son para ti.**

**Al Dr. Rafael Martínez, por su paciencia, enseñanza y la
oportunidad de participar en este proyecto.**

Al M.C. Gabriel Arroyo, por su oportuna asesoría y consejos.

**A mi familia, porque son ese apoyo incondicional y mi alegría de
todos los días.**

A mis amigos, por enseñarme a ser una mejor persona.

A Gala, porque has estado...siempre.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

Hasta hace algunos años, las preocupaciones sobre el deterioro del medio ambiente aparecían como reclamos de grupos marginales que apenas recibían el desprecio de los poderes establecidos. Pero desde hace algún tiempo, principalmente después de la Conferencia de Río en 1992, el tema adquirió la respetabilidad que le otorgó una cierta omnipresencia en los medios masivos de comunicación.

Aunado a esto, nos encontramos con la promulgación del Protocolo de Kyoto, cuyo objetivo es conseguir la reducción en un 5,2% de las emisiones de gases de efecto invernadero globales sobre los niveles de 1990 para el periodo 2008-2012. Este es el único mecanismo internacional para empezar a hacer frente al cambio climático y minimizar sus impactos. Para ello, contiene objetivos legalmente obligatorios para que los países industrializados reduzcan las emisiones de los 6 gases de efecto invernadero de origen humano como dióxido de carbono, metano y óxido nitroso, además de tres gases industriales fluorados: hidrofluorocarbonos, perfluorocarbonos y hexafluoruro de azufre.

Podemos sumar a esto, las poco alentadoras perspectivas que presentan los combustibles fósiles, como lo son el petróleo, el carbón y el gas natural. Pues la provisión de recursos de combustibles fósiles es limitada y no puede recircularse, entonces, tarde o temprano, el mundo se quedará sin ellos.

Todas estas situaciones, sumadas a la alta dependencia que el mundo tiene del petróleo y la inestabilidad que caracteriza el mercado internacional y los precios de este producto, han creado una creciente conciencia ambiental, que a su vez ha llevado al desarrollo de diversos combustibles y fuentes alternativas de energía, denominadas renovables.

A pesar del entusiasmo por adaptarnos a estas fuentes de energía, se han presentado algunas limitantes, entre ellas, y podemos decir que la principal es

el costo. Pero aún queda una esperanza alentadora, el desarrollo de un combustible en particular, denominado biodiesel. Este combustible, obtenido a partir de aceites y grasas animales y vegetales, puede ser empleado directamente en motores Diesel, sustituyendo el gasóleo de automoción o mezclado con él mismo en cualquier proporción.

Por otro lado, nos encontramos con la problemática que resulta del excesivo uso de disolventes orgánicos, parte de la familia más amplia de los compuestos orgánicos volátiles (COV), que han sido utilizados en muchos procesos de fabricación a lo largo de tantos años.

Los disolventes orgánicos empleados en la industria representan un 20% de las emisiones COV. En 1990, en la Unión Europea se emitieron más de 12 millones de toneladas de COV y sin duda esta cifra ha aumentado desde entonces. Ante este panorama, es conveniente crear nuevas tecnologías que permitan reducir las emisiones contaminantes y el consumo de disolventes dañinos para el ambiente y para la salud.

Recientemente, ha surgido una nueva clase de disolventes: los líquidos iónicos (LIs). Estos compuestos, son sales fundidas a temperatura ambiente, y su estructura está constituida básicamente por especies iónicas. Tienen propiedades fascinantes que los hacen de especial interés para la industria química.

Este trabajo, tiene como finalidad combinar los grandes beneficios que los LIs pueden ofrecer como catalizadores en la síntesis de biodiesel. Para cumplir con este objetivo, fue necesario preparar este combustible a partir de aceite comercial, metanol y evaluar el efecto catalítico con 40 líquidos iónicos diferentes. La reacción se estudió tanto en condiciones convencionales como empleando la energía de las microondas. Se evaluaron las propiedades del biodiesel por Resonancia Magnética Nuclear y los resultados se compararon con la preparación convencional de este, que consiste en el empleo de KOH y H₂SO₄ como catalizadores ácidos y básicos de la reacción de esterificación.

Capítulo 2.

ANTECEDENTES

2.1. El Petróleo

El Petróleo es una mezcla compleja no homogénea de hidrocarburos formados por el desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal.

Está formado por hidrocarburos, que son en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos. Junto con cantidades variables de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos así como derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno. También puede contener, sales y agua en emulsión o libre.

Puede presentar gran variación en diversos parámetros como color, densidad, gravedad, viscosidad o capacidad calórica (desde amarillentos y líquidos, a negros y viscosos). Estas variaciones son debidas a las diversas proporciones presentes de diferentes hidrocarburos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo, deben confluir por lo menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule [1]:

- Una roca permeable, de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca.

- Una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie.

- El yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos.

- Debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiendo de la temperatura de ebullición). Al calentarse el petróleo, se evaporan preferentemente los compuestos ligeros (de estructura química sencilla y bajo peso molecular), de tal manera que conforme aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose al vapor.

El petróleo se separa en fracciones que después de procesamiento adicional, darán origen a los productos principales que se venden en el mercado: el gas LP (utilizado en estufas domésticas), gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados y combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales, entre otros.

La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo, están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles; funcionan modificando la velocidad de las reacciones, permitiendo así su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas, y además modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones factibles, favoreciendo la reacción buscada para asegurar que se logre la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento de los productos deseado sea satisfactorio.

El petróleo es el energético más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo.

Ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos, motivando el crecimiento de la industria, la petroquímica, la agricultura, las ciudades y el transporte, entre otros.

El consumo de petróleo y gas en el mundo asciende a 76 millones de barriles por día, y se prevé que llegue a 120 millones de barriles por día para el 2020. Esta alarmante estadística nos orilla a acudir al uso de nuevas tecnologías y a la creación de productos renovables, que van de la mano del uso de elementos menos contaminantes.

2.2 Fuentes alternativas de generación de energía

A pesar de las grandes ventajas que el descubrimiento del petróleo trajo consigo, y de ser el energético más importante en la historia de la humanidad, el petróleo es un recurso natural no renovable que está contaminando el ambiente, está creando conflictos entre las naciones y principalmente, se está acabando.

Con hechos se puede decir que varios países han sido afectados por la violencia y que las guerras del siglo XX y principios del XXI se han alimentado del petróleo y en la mayoría de los casos ha sido este la causa del conflicto.

Como se mencionó antes, una de las causas por la cuál se ha hecho necesario crear fuentes alternas de energía, es que el petróleo se está acabando. Si la extracción continúa al mismo ritmo que en el 2002, salvo que se encontrasen

nuevos yacimientos, las reservas mundiales durarían aproximadamente 42 años. Se calcula que quedan alrededor de 143.000 billones de toneladas [2].

Sin embargo el límite de las reservas podría estar más cercano aún si se tienen en cuenta modelos de previsión con un consumo creciente como ha venido siendo norma a lo largo de todo el siglo pasado. Los nuevos descubrimientos de yacimientos se han reducido drásticamente en las últimas décadas haciendo insostenible por mucho tiempo los elevados niveles de extracción actuales, sin incluir la futura demanda de los consumidores asiáticos.

Por otra parte la mayoría de las principales reservas mundiales han entrado en declive y solo las de oriente medio mantienen un crecimiento sostenido. Se espera que incluso esos yacimientos entren en declive hacia el 2010 lo que provocaría que toda la producción mundial disminuyera irremediablemente conduciendo a la mayor crisis energética que haya sufrido el mundo industrializado.

Por otro lado, es un hecho que la combustión de los derivados del petróleo, produce productos residuales: partículas CO_2 , SO_x (óxidos de azufre) y NO_x (óxidos de nitrógeno), que son altamente contaminantes y nocivos. Sumado a la fuerte amenaza del medio ambiente marino que producen los derrames de petróleo.

Aunque todo producto en exceso contamina, el petróleo tiene el problema de ser insoluble en agua y, por lo tanto, difícil de limpiar. Además, su color, olor y viscosidad lo hacen difícil de disimular. En general, los derrames de hidrocarburos afectan profundamente a la fauna y vida en el lugar, razón por la cual la industria petrolera mundial debe cumplir con normas y procedimientos muy estrictos en materia de protección ambiental.

Ante este panorama se hace sumamente importante que México pudiera desarrollar e impulsar la utilización de fuentes alternas de energía renovables

para aliviar de esta manera la presión sobre la producción de gas y de petróleo, debido a la declinación de las fuentes actuales de este combustible fósil, y al panorama que se ve confuso para poder, por ejemplo, explotar los fondos marinos en aguas profundas a corto plazo, así como para la refinación del gas asociado del sureste, por otra parte, el avance en firme para obtener y utilizar los yacimientos de gas seco.

Entre algunas fuentes alternas de energía, podemos mencionar:

- La generación hidroeléctrica, que según los análisis de las instituciones más confiables en la materia, seguramente declinará en términos relativos, aunque su uso se incrementará en términos absolutos y todas las demás fuentes renovables ganarán en participación relativa.
- La energía eólica, que verá su mayor incremento y participación en el mercado.
- La energía solar, la de las mareas y la energía de las olas harán también una contribución importante.

Por otro lado, se incrementará significativamente el uso de sustancias alternativas a los combustibles derivados del petróleo, entre los cuales se encuentran el biodiesel, aceite combustible con características comparables al diesel que se extrae principalmente de las semillas oleaginosas de diferentes plantas, o bien de grasas y aceites de origen animal y vegetal; y el bioetanol, alcohol procedente de restos vegetales, que se puede utilizar mezclándolo con otros combustibles o para la fabricación de éteres, que son bases para fabricar combustibles más ecológicos.

2.3 Los biocombustibles

Biocombustible es el término que se le da a cualquier tipo de combustibles derivados de la biomasa; la biomasa a su vez, es la materia orgánica que haya derivado recientemente de animales y vegetales como resultado del proceso de conversión fotosintético. La energía de la biomasa deriva del material vegetal y animal, tal como madera de bosques, residuos de procesos agrícolas y forestales, y de la basura industrial, humana o animales.

Los biocombustibles, son renovables y sirven como fuente de energía para motores. Su uso genera una menor contaminación ambiental y son una alternativa viable al agotamiento ya sensible de energías fósiles, como el gas y el petróleo, donde además se observa ya, el incremento en sus precios.

Los biocombustibles más usados y desarrollados son el biogás, el bioetanol y el biodiesel.

- El biogas es un gas combustible que se genera por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos, (bacterias metanogénicas, etc.), y otros factores, en ausencia de aire (ambiente anaeróbico). Cuando la materia orgánica se descompone en ausencia de oxígeno, actúa este tipo de bacterias, generando biogás.

- El bioetanol, también llamado etanol de biomasa, se obtiene a partir de maíz, sorgo, caña de azúcar o remolacha. Brasil es el principal productor de Bioetanol (45% de la producción mundial). Mezclado con la Gasolina produce un biocombustible de alto poder energético con características muy similares a la gasolina pero con una importante reducción de las emisiones contaminantes en los motores tradicionales de combustión. Puede sustituir a la nafta como ya se hace en Brasil con el alcohol de caña, o con el de maíz en los Estados Unidos, lo cuál permite sustituir los aditivos que se emplean actualmente y que generan contaminación ambiental.

- El biodiesel, se fabrica a partir de aceites vegetales, que pueden ser ya usados o sin usar. En este último caso se suele usar canola¹, soja² o jatrofa³, los cuales son cultivados para este propósito. El principal productor de biodiesel en el mundo es Alemania, que concentra el 63% de la producción. Le sigue Francia con el 17%, Estados Unidos con el 10%, Italia con el 7% y Austria con el 3%. El biodiesel es el combustible renovable que tiene un alto potencial de desarrollo. Se puede usar puro o mezclado con gasoleo en cualquier proporción, en cualquier motor diesel. De hecho, en el año 1900, Rudolf Diesel utilizó aceite de maní en el primer motor diesel. Actualmente el biodiesel se usa en varios países en mezclas con porcentajes diversos.

Cabe mencionar, que casi cualquier sustancia orgánica líquida o gasificable puede ser utilizada en un motor de combustión interna con la apropiada mecánica. Utilizar otros combustibles alternativos en nuestros actuales motores sería más sencillo que la utilización de hidrógeno que se basa en una tecnología totalmente distinta.

En un hecho que el mundo tiene un gran interés en el desarrollo de biocombustibles. Podemos verlo a diario en las noticias:

🇲🇽 Lunes, 18 de febrero de 2008

Gasolinas serán mezcladas con biocombustibles en el 2009

El Poder Ejecutivo aprobó la norma por la cual se determina el porcentaje de biocombustibles que deberán tener las gasolinas a partir del 2009.

¹ La colza, raps, canola o nabicol (*Brassica napus*), es una planta de cultivo de la familia de las Brassicaceae con flores de color amarillo brillante. Se cultiva por todo el mundo para producir forraje, aceite vegetal para consumo humano y biodiesel.

² La soja o soya es una planta de la familia de las leguminosas fabáceas, cultivada por sus semillas, legumbres de alto valor proteico (cerca al 35%) utilizadas en alimentación y para la producción de aceite.

³ Jatrofa es un género de aproximadamente 175 suculentas (plantas en las que la raíz, el tallo o las hojas se han engrosado para permitir el almacenamiento de agua), arbustos y árboles.

 Jueves, 17 de abril de 2008

Castilla-La Mancha suma ya seis plantas dedicadas a la producción de biocombustibles con la inauguración de Bercam

El consejero de Industria y Tecnología, José Manuel Díaz-Salazar, ha inaugurado en Los Yébenes (Toledo) la planta de Bio Combustibles y Energías renovables de Castilla-La Mancha S.L., Bercam, una factoría cuya producción pondrá en el mercado combustible menos contaminante que el diesel o la gasolina.

 Martes, 23 de junio de 2008

Nacieron las primeras plantas de remolacha para bioetanol

Están en Pocito, en un terreno experimental del INTA. Y pronto se sumarán las que sembraron en Jáchal, Sarmiento y San Martín. La idea es usarlas para combustible ecológico.

 Martes, 25 de agosto de 2008

Se construyen cinco plantas de etanol en Venezuela

El presidente venezolano, Hugo Chávez Frías, afirmó el martes que su país está construyendo cinco plantas de etanol con la tecnología de Brasil y Cuba, cuya producción será destinada como un aditivo purificador de la gasolina.

 Martes, 2 de septiembre de 2008

En agosto operará primera planta de biodiesel en México: Pro Palma

En agosto de este año comenzará a operar en México la primera planta de biodiesel, el combustible más consumido en el mundo, aseguró Jorge Terrones López, director de Pro Palma, empresa con 50 años en el mercado de aceites en el país.

Sabemos entonces que el mundo está enterado de que los biocombustibles son la alternativa más viable en lo que respecta a ecología, tecnología y economía mundial.

2.4. Líquidos iónicos

Durante largo tiempo, las reacciones químicas se han llevado a cabo en disolventes orgánicos, sin embargo la creciente conciencia ambiental, nos invita a recurrir a procesos que sean más económicos y amigables con el medio ambiente. La mayoría de los disolventes que se utilizan a nivel industrial, son compuestos orgánicos volátiles, los cuales presentan riesgos importantes, pues entre otras desventajas, son inestables térmicamente (inflamables), tóxicos y contaminantes.

Recientemente, se ha encontrado una nueva clase de disolventes: los líquidos iónicos. La naturaleza no volátil de los líquidos iónicos les da una ventaja significativa para evitar los riesgos antes mencionados y minimizar su consumo. Podemos decir entonces que los líquidos iónicos son excelentes disolventes y suponen una gran solución medioambiental.

Los líquidos iónicos, son, en pocas palabras, sales líquidas a temperatura ambiente, compuestas de un catión, que es una molécula orgánica (normalmente asimétrica y de gran tamaño), y un anión, que puede ser inorgánico u orgánico. A medida que se han ido conociendo sus singulares propiedades, ha crecido el interés por aplicarlos como medio de reacción en una gran variedad de transformaciones químicas que hasta entonces sólo podían efectuarse en compuestos orgánicos o en disolventes acuosos.

La gran originalidad de los LIs reside en que no están formados por moléculas, sino únicamente por iones. Dado que el líquido es eléctricamente neutro, necesariamente debe contener un número igual de iones positivos y negativos. Los líquidos iónicos son conocidos y utilizados desde hace décadas, denominándoseles sales fundidas. Sin embargo, las sales fundidas sólo existen a elevadas o muy elevadas temperaturas. Por ejemplo, los puntos de fusión a los cuales los cloruros de sodio, potasio, aluminio o calcio se hallan como líquidos iónicos son 801, 770, 190 y 782 °C, respectivamente. La mayoría de

las moléculas orgánicas se descomponen a estas temperaturas tan elevadas. El hecho de disponer de sales fundidas a temperatura ambiente ha originado una nueva clase de disolventes para la química orgánica.

Se puede observar cómo el interés en este campo ha crecido rápidamente desde 1986. El primer líquido iónico fue descubierto fortuitamente en 1914 durante la primera guerra mundial, mientras se buscaban nuevos explosivos. Se trata del nitrato de etilamonio cuyo punto de fusión es de 12 °C [3]. A partir de los años ochenta, Seddon y su equipo empezaron a utilizar los LIs como disolventes polares no acuosos. Realizaron estudios originales con complejos de metales de transición en electroquímica y espectroscopía [4-6].

El interés por emplear líquidos iónicos como disolventes en diferentes procesos químicos se debe a sus diversas y muy ventajosas propiedades, entre ellas:

- Estabilidad térmica: son las únicas sales que permanecen líquidas a temperatura ambiente, normalmente las encontramos sólidas y con altos puntos de fusión. Esta estabilidad permite que permanezcan inalterados cuando se mezclan con diferentes compuestos orgánicos y catalizadores.
- Actividad catalítica: las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos son excepcionales y el número de ejemplos de procesos en los cuales los LIs actúan como catalizadores se incrementa exponencialmente en la literatura científica.
- Baja volatilidad: tienen una presión de vapor muy pequeña, por ello se consideran disolventes amigables al ambiente y excepcionales sustitutos de los disolventes orgánicos comunes que en su mayoría son volátiles, tóxicos y se manejan en grandes volúmenes en procesos industriales.
- Son líquidos en un amplio intervalo de temperatura: para un mismo catión orgánico la estabilidad térmica puede variar en un intervalo más o

menos amplio, por lo que pueden emplearse en procesos que se lleven a cabo a temperaturas relativamente elevadas (aprox. entre 200-400 °C).

- Son miscibles/inmiscibles con sustancias orgánicas o inorgánicas: la estructura tanto del catión, como del anión influyen considerablemente en las propiedades disolventes de los LIs.

Este conjunto de propiedades permiten diseñar sistemas de reacción muy atractivos que pueden resolver los principales inconvenientes de algunos métodos de síntesis empleados actualmente o abordar nuevos procedimientos para fabricar productos.

En la actualidad, el desarrollo de estas sales iónicas, está revolucionando la industria química debido a que contribuirán a la creación de combustibles de automoción más limpios entre otras aplicaciones. Industrias como BP, Chem Vite, DuPont, Biopolymer Engineering, Merk, etc. y distintos grupos de investigación europeos y americanos se han unido en su interés por el estudio sobre líquidos iónicos como disolventes alternativos a los convencionales.

Los avances conseguidos en los estudios de catálisis en fase homogénea son eficientes cuando se dispone de catalizadores estables y reciclables. La polaridad de los líquidos iónicos hacen de estos compuestos buenos disolventes de los metales de transición, y las fuertes interacciones pueden estabilizarlos e incluso hacerlos más activos y selectivos. Algunos problemas de la catálisis bifásica convencional (fase orgánica/fase acuosa) derivados de la necesidad de reciclar el catalizador, como la pequeña solubilidad de reactivos en la disolución acuosa, pueden resolverse sustituyendo esta fase por un líquido iónico apropiado.

2.4.1 Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos, varían de acuerdo al amplio intervalo de selección de cationes y aniones que los componen. Los cationes pueden ser de tipo heterocíclico o acíclicos, pero en todos los casos tiene la particularidad de que presentan al menos un heteroátomo (nitrógeno, fósforo o azufre) con carga positiva (deficiencia electrónica), que en el caso de los derivados aromáticos se deslocaliza a través del anillo. En el caso de los aniones pueden ser de tipo inorgánico u orgánico y su tipo influye significativamente en las propiedades fisicoquímicas de los LIs [7].

2.4.1.1 Punto de fusión

El criterio clave para la evaluación de un líquido iónico, es su punto de fusión. Es de particular importancia entonces, la relación que guardan la estructura y la composición química de un líquido iónico y su punto de fusión.

Tabla 1. Puntos de fusión de algunos cloruros

Sal	Punto de Fusión (°C)
NaCl	803
KCl	772
 R=R' =metil ([MMIM]Cl) ^a	125
R=metil, R' =etil ([EMIM]Cl)	87
R=metil, R' = <i>n</i> -butil ([BMIM]Cl)	65

^a MMIM = 1,3-dimetilimidazolio

Podemos hacer una interesante comparación entre algunos cloruros, pues se muestra la influencia del catión sobre el líquido iónico en cuestión: los altos puntos de fusión son característicos de cloruros de metales alcalinos, mientras que los cloruros con diferentes cationes orgánicos, funden a temperaturas debajo de 150 °C (Tabla 1) [8].

Podemos comparar también la influencia del cambio de anión en la molécula sobre el punto de fusión. Como caso específico, se usó 1-etil-3-metilimidazol (EMIM) como catión, y se observó que conforme aumentaba el tamaño del anión, aún con la misma carga, el punto de fusión decrecía (Tabla 2) [9].

Tabla 2. Influencia del anión sobre el punto de fusión

Sal de Imidazol	Punto de Fusión (°C)
[EMIM]Cl ^a	87
[EMIM]NO ₂	55
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]BF ₄	6
[EMIM]CF ₃ SO ₂	-14
[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9

^a [EMIM]Cl = cloruro de etilenmetilimidazolio

2.4.1.2 Estabilidad Térmica

Para algunas aplicaciones industriales, la estabilidad térmica de materiales es una propiedad física muy importante. El hecho de que un material pueda ser usado en un amplio intervalo de temperaturas, tiene ventaja sobre aquellos que no poseen esta propiedad. En este contexto, los líquidos iónicos han sido identificados como una clase de materiales innovadores con el potencial de cambiar aplicaciones ya existentes a niveles avanzados, y mejor aún, combinados con otras de sus muchas interesantes propiedades, hacen posibles nuevas aplicaciones.

Los líquidos iónicos son conocidos por tener una presión de vapor despreciable, y su estabilidad térmica está limitada únicamente por la longitud de sus enlaces heteroátomo-carbono y heteroátomo-hidrógeno.

Si comparamos una serie de líquidos iónicos con diferentes aniones, notaremos que su estabilidad es inversamente proporcional a su tendencia a formar especies estables del tipo alquil-X, mientras que sus temperaturas de descomposición varían de acuerdo al tipo de anión y siguen un orden general de estabilidad de la forma $\text{Cl}^- < [\text{BF}_4]^- \sim [\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^-$ [10].

2.4.1.3 Viscosidad

Resulta obvio que la viscosidad de un disolvente es una de sus propiedades más importantes. Desde que ha aumentado el uso de los líquidos iónicos por sus innumerables propiedades como disolventes, la viscosidad de estos ha sido objeto de estudio y seria discusión.

Tabla 3. Viscosidad de algunos líquidos a 298 K.

Disolvente/Líquido iónico	Viscosidad [mPa·s]
Dietiléter	0.224
Benceno	0.604
Ciclohexano	0.894
Agua	1.000
Dimetilsulfóxido	1.987
Etilenglicol	16.000
1-Etil-3-metilimidazolio dicianamida	21.000
1-Etil-3-metilimidazolio trifluorometiltrifluoroborato	26.000
1-Etil-3-metilimidazolio trifluoroacetato	35.000
1-Etil-3-metilimidazolio trifluorometansulfonato	43.000
Butil-metilpirrolidinio dicianamida	50.000
1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	233.000
1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	312.000

La viscosidad de los líquidos iónicos, es determinada esencialmente por su tendencia a formar enlaces con hidrógeno y por la fuerza de las interacciones

de Van der Waals que presentan. Los líquidos iónicos en general, son más viscosos que los disolventes comunes (Tabla 3) [11], y sus viscosidades, a temperatura ambiente, varían desde 10 cP a aproximadamente 500 cP.

En muchos casos la viscosidad de los líquidos iónicos, se puede disminuir con aumentos leves de temperatura o con la adición de cantidades pequeñas de disolventes orgánicos [12].

2.4.1.4 Solubilidad

Los líquidos iónicos están considerados como disolventes polares. Estudios solvocrómicos [13] indican que la polaridad de los líquidos iónicos es similar a los alcoholes de cadenas cortas y a otros disolventes polares. Es decir, la polaridad de muchos líquidos iónicos es intermedia entre el agua y los disolventes orgánicos tratados con cloro y sus variaciones, dependiendo de la naturaleza de los componentes del líquido iónico.

Muchos líquidos iónicos poseen la capacidad de disolver una amplia gama de compuestos inorgánicos y orgánicos. Esto es importante para disolver combinaciones dispares de reactivo en la misma fase, por ejemplo en la transición homogénea (catálisis con metales).

La investigación predominante en líquidos iónicos como disolventes se centra en catálisis homogénea, pues las reacciones tienden a proceder más rápidamente y con mayor control cuando se llevan a cabo en solución. Los líquidos iónicos son inmiscibles con varios disolventes orgánicos, particularmente hidrocarburos lineales y compuestos alicíclicos tales como pentano, lo cual podemos notar en catálisis bifásica [14].

2.4.1.5 Estabilidad Electroquímica

La estabilidad química de una sustancia está representada en gran medida por su ventana electroquímica. Si una sustancia tiene un valor más alto de la ventana electroquímica, el material correspondiente será más estable y menos susceptible a los procesos de oxidación o reducción.

Los líquidos iónicos tienen normalmente amplias ventanas de potencial electroquímico, por lo que en general tienen conductividad eléctrica razonablemente buena. La ventana electroquímica de un líquido iónico está influenciada por la estabilidad de su catión, esto en cuanto a la susceptibilidad que presenta ante procesos de reducción, y la estabilidad del anión, en contra de los procesos de oxidación.

La estabilidad de los cationes tiene la siguiente tendencia general:
piridonio < pirazolio ≤ imidazolio ≤ sulfonio ≤ amonio.

La estabilidad de los aniones presenta la siguiente tendencia:
haluros (Cl⁻, F⁻, Br⁻) < cloroaluminatos ≤ iones fluorados [15].

2.4.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos

Una ventaja específica de los líquidos iónicos se debe a la posibilidad de diseñar una molécula que reúna las propiedades necesarias para una aplicación específica: es posible diseñar el disolvente a medida. Con la elección del tipo de catión y del anión se dispone de una primera aproximación a las principales propiedades buscadas y variando la longitud y ramificación de los grupos alquilo incorporados en el catión se consiguen las modificaciones apropiadas.

Comparado con los disolventes orgánicos convencionales, el uso de líquidos iónicos en síntesis y extracción, tiene innumerables ventajas determinadas

únicamente por la combinación de sus propiedades. Los líquidos iónicos son miscibles con sustancias que tienen un amplio rango de polaridades, y pueden disolver sustancias orgánicas e inorgánicas.

Todas estas características, ofrecen múltiples oportunidades de modificar procesos existentes o el desarrollo de nuevos procesos de extracción. En algunos casos, tales procesos serían imposibles con disolventes convencionales, por su miscibilidad y estabilidad limitadas. Los líquidos iónicos, son utilizados potencialmente en síntesis química, por la naturaleza de su carga, que puede influir en la síntesis por sí misma. A continuación, se muestra un resumen de algunas de las aplicaciones de los líquidos iónicos [16]:

2.4.2.1 Biocatálisis

Los biocatalizadores son capaces de efectuar reacciones altamente complejas, de combinar grados incomparables de selectividad y de especificidad para obtener altos rendimientos, además de ser amigables al ambiente y reciclables, por lo que no presentan problemas de contaminación.

Las transformaciones biocatalíticas en líquidos iónicos, se han realizado usando una gama de diversas enzimas [17], sobre todo en sistemas acuosos bifásicos usando líquidos iónicos hidrofóbicos de alquilimidazolio. Los resultados son alentadores, pues los niveles de actividad igualan o sobrepasan la molécula orgánica que se tuviera como mejor alternativa, incluyendo un número de enzimas comercialmente útiles como las lipasas⁴ o las liasas. Un creciente interés, ha llevado al desarrollo del uso potencial de líquidos iónicos como disolventes para las reacciones catalizadas por enzimas, haciendo uso de sus excepcionales capacidades como disolventes y con frecuencia por su alto grado de biocompatibilidad. La figura 1 muestra cómo las ventajas de los líquidos iónicos se pueden integrar en un proceso biocatalítico.

⁴ La lipasa es una enzima ubicua que se usa en el organismo para disgregar las grasas de los alimentos de manera que se puedan absorber. Su función principal es catalizar la hidrólisis de triacilglicerol a glicerol.

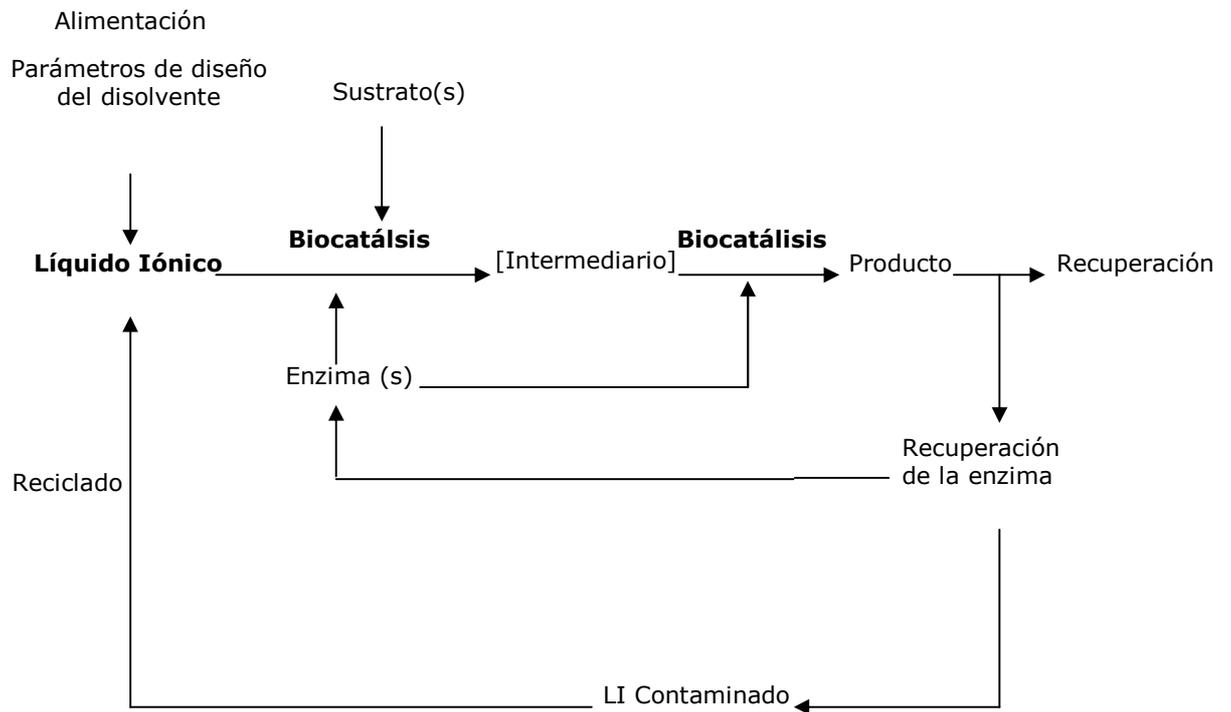


Figura 1. Ejemplo de bioproceso cíclico incorporando líquidos iónicos

2.4.2.2 Desulfuración de Gasolinas

Con el fin de reducir el impacto de las emisiones de SO_x provenientes del quemado de combustibles sobre la salud humana y el ambiente, se están imponiendo regulaciones más estrictas por la EPA (Environmental Protection Agency) ante las refinerías para reducir el contenido estatutario de sulfuro en combustibles.

La desulfuración de diesel convencional se lleva a cabo a través de hidrogenación catalítica. Sin embargo, la hidrodesulfuración (HDS) requiere de altos consumos de energía e hidrógeno, además de que este proceso es efectivo sólo para la remoción de compuestos orgánicos azufrados de tipo alifático y alicíclico. Las moléculas aromáticas azufradas, incluyendo los tiofenos y dibenzotiofenos (DBT), y sus derivados alquilados, son muy difíciles de convertir en H_2S a través de HDS. Es por esto, que es necesario recurrir a

métodos alternativos (incluyendo absorción) de desulfuración profunda. Una de estas alternativas es la desulfuración extractiva (EDS, por sus siglas en inglés Extractive Desulfurization), que parece ser muy atractiva para este propósito por su bajo costo de energía, la eliminación del uso de hidrógeno, la retención de estructuras químicas de combustibles y el hecho de no requerir equipo especial.

La EDS con líquidos iónicos parece particularmente favorable sobre disolventes orgánicos, por el impacto ambiental que estos últimos provocan. Bosmann et al [18] investigaron algunos líquidos sintetizados básicamente con imidazolio y cloroaluminato y encontraron que la extracción multietapa resultaba muy efectiva en la remoción de azufre. Algunos LIs (por ejemplo [EMIM][BF₄], [BMIM][PF₆]), mostraron alta selectividad en la extracción de compuestos aromáticos azufrados o nitrogenados. Se logró también un nivel muy bajo de azufre (<10ppm) cuando se llevó a cabo la desulfuración de gasolinas y diesel con LIs tales como [BMIM][(Me(CH₂)₇OSO₃)] y [EMIM][EtOSO₃].

2.4.2.3 Lubricantes

La apariencia oleosa (viscosa) de los líquidos iónicos, los hace candidatos ideales como lubricantes. De hecho, los LIs tienen las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y buena fluidez a baja temperatura. Después de llevar a cabo algunos estudios [19], podemos decir, como conclusión general, que los LIs tienen excelentes propiedades como reductores de fricción. Son superiores incluso, que algunos lubricantes comerciales como fosfaceno y perfluoropoliéter (PEPE) [20].

2.4.2.4 Reacción Diels-Alder

La reacción Diels-Alder es una de las reacciones orgánicas más importantes (en un solo paso, es posible formar dos nuevos enlaces C-C (Figura 2)) por

jugar un papel fundamental en las síntesis de muchos productos naturales y en el diseño de fármacos.



Figura 2. Reacción entre el 1,3 Butadieno y el eteno, ejemplo de Reacción Diels-Alder

Se ha demostrado que los líquidos iónicos de carácter neutro, funcionan como disolventes para la reacción Diels-Alder. Como claros ejemplos, Jaeger and Trucker [21] observaron significativos aumentos en los rendimientos de algunas reacciones con LIs. Por su parte Earle et al [22], comparó los rendimientos y selectividades de reacciones sobre disolventes comunes y usando LIs.

2.4.2.5 Química Analítica

En la química analítica, los líquidos iónicos han desarrollado el papel de fase estacionaria en cromatografía de gases (CG), como aditivos para cromatografía de líquidos de alta presión (HPLC, de sus siglas en inglés high-pressure liquid chromatography) y como electrolitos en electroforesis capilar (EC).

Los líquidos iónicos pueden impregnarse en los capilares de sílica de CG [23]. El LI resultante en la fase estacionaria tiene una doble función, ser la fase estacionaria polar junto a compuestos polares, y actuar como fase de baja polaridad con compuestos no polares. Observando las variaciones de la retención de solutos de diversa polaridad en diferentes columnas y a varias temperaturas, se pueden deducir propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos. También se pueden utilizar los líquidos iónicos como disolventes para sintetizar fases estacionarias en CG.

Los LIs han sido utilizados también como aditivos en la fase móvil para HPLC [24]. El uso de LIs en HPLC incita el tiempo de retención de catecolaminas⁵, nucleótidos y aminos. Poole et al [25-31] han estudiado las propiedades de los nitratos y tiocianatos de diferentes sales de tetraalquilamonio utilizando HPLC como técnica de análisis. Dichos autores han demostrado que estos líquidos iónicos pueden aceptar protones, mientras que tienen una pobre capacidad para cederlos.

Los LIS también han sido también utilizados con éxito en EC para separar una variedad de compuestos [32], incluyendo fenoles y ácidos aromáticos, ácidos de Brønsted y compuestos polifenólicos, iones metálicos, ADN y proteínas.

⁵ Las catecolaminas son un grupo de sustancias que incluye la adrenalina, la noradrenalina y la dopamina, las cuales son sintetizadas a partir del aminoácido tirosina. Contienen un grupo catecol y un grupo amino.

2.5 Biodiesel

“El uso de aceites vegetales como combustible y fuente energética podrá ser insignificante hoy, pero con el curso del tiempo será tan importante como el petróleo y el carbón”

Rudolf Diesel

1858-1913

Inventor del motor diesel

El uso por primera vez de aceites vegetales como combustibles, se remontan al año de 1900, siendo Rudolph Diesel, quien lo utilizara en su motor de ignición - compresión y quien predijera el uso futuro de biocombustibles.

Durante la segunda guerra mundial, y ante la escasez de combustibles fósiles, se destacó la investigación realizada por Otto y Vivacqua en Brasil sobre diesel de origen vegetal, pero fue hasta el año de 1970, que el biodiesel se desarrolló de forma significativa a raíz de la crisis energética que se sucedía en el momento a causa del elevado costo del petróleo.

Las primeras pruebas técnicas con biodiesel se llevaron a cabo en 1982 en Austria y Alemania, pero solo hasta 1985 en Silberberg (Austria), se construyó la primera planta piloto productora de RME (Rapeseed Methyl Ester - éster metílico de aceite de semilla de colza).

Varios aceites han sido probados para Biodiesel [33]. Generalmente, estos aceites, han sido aquellos que abundan en el país de la investigación [34]. En Estados Unidos, el aceite de Soya es el que ocupa un primer lugar en su utilización, en Europa lo es el de colza, mientras que en países de clima tropical, se está investigando el aceite de coco, o el de palma.

Hoy en día, países como Alemania, Austria, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Malasia y Suecia son pioneros en la producción [35], ensayo y uso de biodiesel en automóviles.

2.5.1 ¿Qué es el Biodiesel?

El biodiesel es un combustible líquido muy similar en propiedades al aceite diesel, pero obtenido a partir de productos renovables. En comparación con el diesel de recursos fósiles, puede producirse a partir de aceites vegetales de diferentes orígenes, como soya, maní, palma, y otros, como el aceite para cocinar [36].

Este combustible, posee un excelente poder de lubricación, lo que permite su utilización como aditivo lubricante. Tiene una elevada biodegradabilidad, y su rendimiento es comparable al del gasóleo. A esto debemos sumar la posibilidad de utilizarlo en mezclas con gasóleo común en cualquier proporción, para lo cual se utilizan notaciones abreviadas según el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla: B100 en caso de utilizar sólo biodiesel, u otras notaciones como B5, B15 ó B30 en las que el número indica el porcentaje por volumen de biodiesel en la mezcla [37].

Podríamos preguntarnos entonces, el porqué del uso de un éster, que implica un valor agregado sobre el aceite. La respuesta radica principalmente en la adaptabilidad del biodiesel, que no sólo presenta una viscosidad mucho menor a la del aceite, sino también la posibilidad de utilización en motores diesel (de inyección directa u indirecta), con pequeñas modificaciones en sus componentes, ya que como el biodiesel degrada el caucho natural, es necesario sustituir éste por elastómeros sintéticos en caso de utilizar mezclas de combustible con alto contenido de biodiesel.

El impacto ambiental y las consecuencias sociales de su previsible producción y comercialización masiva, especialmente en los países en vías de desarrollo, es

objeto de debate entre los especialistas y los diferentes agentes sociales y gubernamentales internacionales.

2.5.2 Implicaciones Ambientales y Socioeconómicas

El uso de biodiesel tiene múltiples ventajas, entre ellas, se pueden citar su impacto notorio en la reducción de emisiones gaseosas nocivas producto de la combustión, gracias a que es un producto biodegradable y no tóxico.

Es interesante mencionar aquí el potencial que representa la reutilización de aceites vegetales de cocina usados para la elaboración de biodiesel. El volumen de aceites de cocina usados de la ciudad entera no bastaría para satisfacer ni siquiera un porcentaje ínfimo de la demanda local de combustibles, pero la alternativa es interesante desde el punto de vista ambiental.

Si bien muchos locales de comida venden sus aceites de cocina usados a precios de hasta \$0.17 el litro (normalmente para su utilización como aceites de cocina de segunda categoría), existe un balance y un ciclo para éstos aceites, y en algún punto los mismos son desechados, a menudo a la red colectora cloacal o a rellenos sanitarios. En general, la flora bacteriana de un buen sistema de tratamiento de efluentes en una ciudad organizada o un buen compostaje podrá lidiar con dicha carga, pero a menudo éstos aceites llegan directamente a cursos de agua, sin previo tratamiento, y representan un riesgo para la flora y fauna acuática al formar una delgada capa superficial que impide procesos fisicoquímicos fundamentales para la vida. Esto no solo representa un problema ambiental, sino que es un desperdicio absoluto de materia prima valiosa, tanto para la obtención de glicerina, ácidos grasos o ésteres como el biodiesel.

Otra aplicación de los ésteres de alcoholes monohídricos es la posibilidad de ser utilizados como agentes plastificantes para ciertos polímeros de aplicación a bajas temperaturas, según lo cual se indicaría que este tipo de ésteres

reemplazan parcialmente al dioctil-ftalato, con lo que se reducirían los costos del polímero plastificado [38].

De esta manera, podemos mencionar las múltiples ventajas que brinda al medio ambiente el uso de este valioso combustible, entre ellas:

- Se trata de un combustible 100% vegetal y 100% biodegradable, es una energía renovable e inagotable, no genera residuos tóxicos ni peligrosos.
- Cumple con el protocolo de Kyoto, ya que reduce en un alto porcentaje la contaminación atmosférica.
- Las emisiones de CO₂ son entre un 20 y un 80% menos que las producidas por los combustibles derivados del petróleo tanto en el ciclo biológico en su producción como en el uso. Asimismo, se reducen las emisiones de dióxido de azufre en casi 100%.
- Por otra parte, la combustión de Biodiesel disminuye en 90% la cantidad de hidrocarburos totales no quemados, y entre 75-90% en los hidrocarburos aromáticos.
- No contiene ni benceno, ni otras sustancias aromáticas cancerígenas (Hidrocarburos aromáticos policíclicos). El Biodiesel, como combustible vegetal no contiene ninguna sustancia nociva, ni perjudicial para la salud, a diferencia de los hidrocarburos, que tienen componentes aromáticos y bencenos. Con el uso de biodiesel se evita la emisión de estas sustancias contaminantes lo que disminuye el riesgo de enfermedades respiratorias y alergias.

Por otro lado, las ventajas económicas, de seguridad y transporte, son notables; entre ellas:

- Con los aceites vegetales, se contribuye de manera significativa al suministro energético sostenible, lo que permite reducir la dependencia del petróleo, incrementando la seguridad y diversidad en los suministros, así como el desarrollo socioeconómico del área rural (producción de oleaginosas con fines energéticos).

- El uso de biodiesel puede extender la vida útil de motores porque posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento. También es importante destacar el poder detergente del biodiesel, que mantiene limpios los sistemas de conducción e inyección del circuito de combustible de los motores.

- La plantación de semillas oleaginosas para la creación de biodiesel conlleva grandes ventajas para el sector agrícola, incluso para las tierras improductivas, ya que pueden reaprovecharse para la plantación de semillas oleaginosas. Asimismo, colabora en el fomento y desarrollo de cultivos autóctonos como el girasol.

- El transporte del biodiesel es más seguro debido a que es biodegradable. En caso de derrame de este combustible en aguas de ríos y mares, la contaminación es menor que los combustibles fósiles.

- No es una mercancía peligrosa ya que su punto de inflamación por encima de 110 °C y su almacenamiento y manipulación son seguras.

- Por su composición vegetal, es inocuo con el medio, es neutro con el efecto invernadero, y es totalmente compatible para ser usado en cualquier motor diesel, sea cual sea su antigüedad y estado.

- Se puede almacenar y manejar de la misma forma que cualquier combustible diesel convencional.

La generación de energía mediante el aprovechamiento de productos naturales o de residuos es entonces una de las industrias del futuro. De momento, es el sector oleícola el que mejor está aprovechando esta posibilidad de generar energía limpia, y se estima que en un futuro cercano, se logre producir energía suficiente para abastecer el consumo doméstico de una ciudad de 200.000 habitantes. El Biodiesel, lidera el aprovechamiento energético de residuos agrícolas.

2.5.3 Preparación del biodiesel

Cuando hablamos de biodiesel, nos referimos en general a ésteres de alquilo menores (metilo y etilo) de ácidos grasos de cadena par, que en general van del C₄ al C₂₄.

La razón de esto, es la naturaleza de la materia prima: grasas y aceites de origen animal y vegetal. La biosíntesis en animales y plantas produce cadenas carbonadas de número par de carbonos con la mencionada longitud de cadena. Pueden además encontrarse aceites poliinsaturados, como el de lino, o más bien saturados como el aceite de coco.

Por otro lado, el proceso de síntesis consta normalmente de una transesterificación que sustituye el grupo glicerilo de los triglicéridos por un grupo metilo u etilo, proveniente en general de un alcóxido como el metóxido u etóxido de sodio.

La síntesis de biodiesel consiste esencialmente en la reacción de moléculas de triglicéridos (entre 15 y 23 átomos) con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir éster y glicerina.

La reacción se puede llevar a cabo mediante tres métodos básicos, los cuales se diferencian en el tipo de catalizador utilizado: catálisis ácida, básica o enzimática. La reacción con catálisis básica es la más utilizada a nivel

comercial, gracias a la facilidad de adquisición del catalizador y además provee una velocidad de reacción mayor a la que cuando se utiliza catálisis ácida (Figura 3).

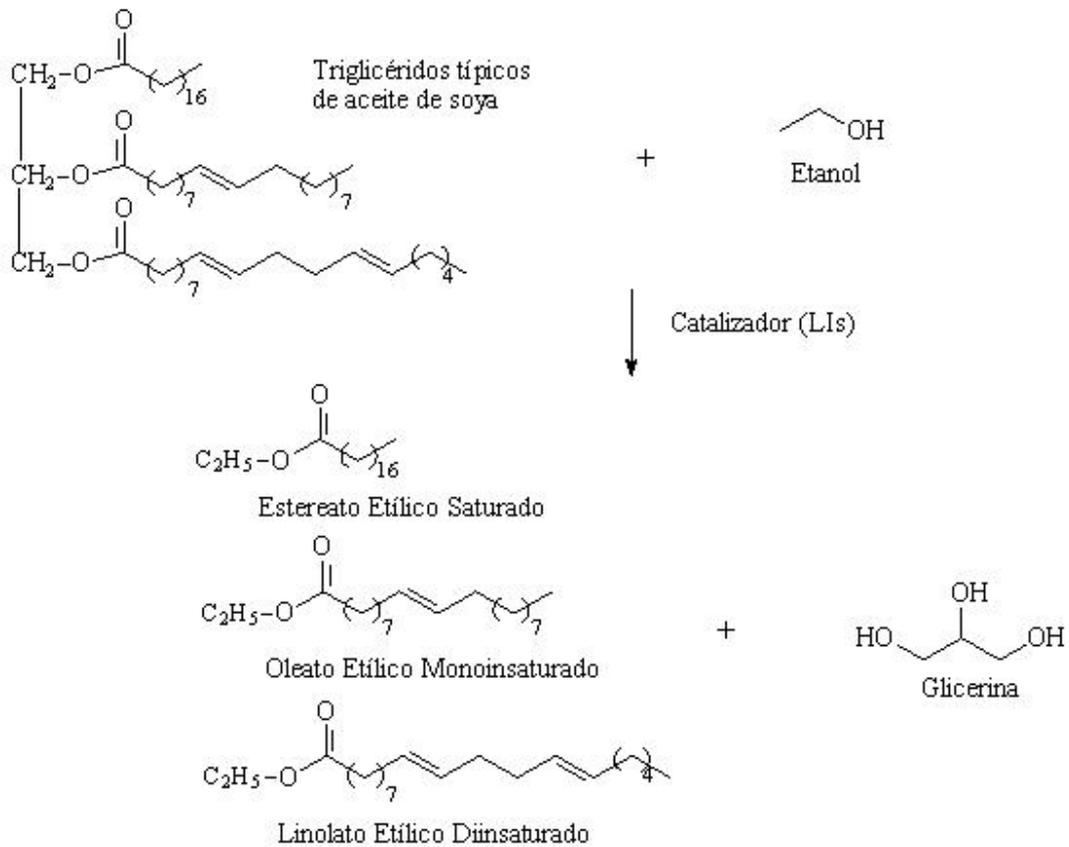


Figura 3. Reacción de transesterificación para la síntesis de biodiesel.

En la síntesis del biodiesel, se forman ésteres en una proporción aproximada del 90% más un 10% de glicerina. La glicerina representa un subproducto muy valioso que de ser refinada a grado farmacológico (tarea no del todo sencilla a pequeña escala) puede llegar a cubrir los costos operativos de una planta productora.

2.5.4 Propiedades del biodiesel

Podemos usar tanto aceites vegetales como ésteres a modo de biodiesel. En la Tabla 4 se muestran las características químicas y físicas de ambos comparadas con las del gasóleo.

Tabla 4. Especificaciones químicas y físicas del biodiesel [39].

Propiedad	Aceites	Ésteres	Gasóleo
Densidad a 20 °C (kg/m ³)	910 - 930	870 - 890	840
Viscosidad a 40 °C (cst)	25 - 35	3.5 - 4.5	3
Poder calorífico (MJ/kg)	35 - 38	36 - 39	43
Número de cetano	30 - 40	49 - 54	48 - 51
Residuo Carbonoso (%)	-----	0.25 - 0.42	0.1
Punto de Inflamación	-----	120 - 170	65
Azufre (% Peso)	0	0	0.05

En general se puede ver que los ésteres tienen unas características más afines a al gasóleo que los aceites. Se observa que tanto con los aceites como con los ésteres se pierde cierto poder calorífico, aunque tampoco es excesivo. El número de cetano⁶ en los ésteres es muy parecido al del gasóleo, llegando a ser incluso mayor.

Por otro lado se alcanza un mayor punto de inflamación con los ésteres que con los gasóleos, cualidad que evidentemente nos interesa en motores Diesel.

Finalmente, el contenido en azufre de los biodiesel es nulo, característica muy importante para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero.

⁶ El índice de cetano corresponde a la cantidad presente (porcentaje en volumen) de cetano (hexadecano) en una mezcla de referencia con igual punto de inflamación que el carburante (hidrocarburo) sometido a prueba. Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. En definitiva es un indicativo de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna.

La oxidación del biodiesel en presencia de oxígeno (reacción de combustión) genera una energía de alrededor de 850 kJ/mol por cada átomo de carbono oxidado a dióxido de carbono (Figura 4). Nótese que cada átomo de carbono es convertido a dióxido de carbono por lo cual se generará mayor energía en la medida que el biodiesel presente mayor número de átomos de carbono.

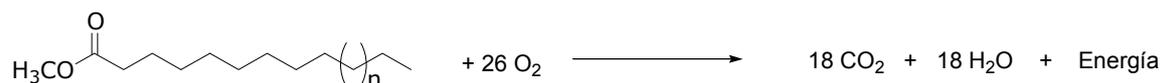
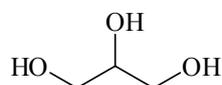


Figura 4. Reacción de oxidación del biodiesel.

2.5.5 Glicerina

La glicerina, científicamente 1,2,3-trihidroxiopropano ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) o propanotriol, también llamada glicerol, es un alcohol con tres grupos hidroxilos.



Glicerina

Es un líquido espeso, neutro, de sabor dulce, que al enfriarse se vuelve gelatinoso al tacto y a la vista, y que tiene un punto de ebullición alto. La glicerina puede ser disuelta en agua o alcohol, pero no en aceites. Por otro lado, muchos productos se disolverán en glicerina más fácilmente de lo que lo hacen en agua o alcohol, por lo que es, también, un buen disolvente.

Uno de los primeros usos que se le dio a la glicerina se remonta al descubrimiento del químico italiano Ascanio Sobeno hace 150 años, cuando trabajó con nitroglicerina para la elaboración de uno de los primeros y más peligrosos explosivos conocidos hasta ahora. Argumentó que la nitroglicerina era peligrosa e inútil, y que había matado a tanta gente que se apenaba de

haberla descubierto. Algunos años después, el químico sueco, Alfred Nobel, descubrió que este valioso producto podía mezclarse con sílica, lo que resultaría en un explosivo estable llamado dinamita.

Sabemos que la glicerina es un producto notablemente valioso gracias a sus múltiples aplicaciones, entre ellas:

- Elaboración de cosméticos.
- Elaboración de medicamentos en forma de jarabes (como excipiente).
- Como baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C.
- Lubricación de maquinarias específicas. Por ejemplo, de producción de alimentos y medicamentos (por no ser tóxica), de petróleo, etc.
- En la fabricación de explosivos, como la nitroglicerina.
- Anticongelante (baja el punto de fusión del agua, por el descenso crioscópico).
- Conservar fruta enlatada.
- Como base de lociones.
- Para prevenir que se hielen los gatos hidráulicos.
- Lubricación de moldes.
- En algunas tintas de estampado.

- En la fabricación de pasteles y caramelos; como edulcorante, pues es muy dulce aunque no contiene azúcar.

- Y en ocasiones, para conservar ciertos especímenes en tarros de cristal (debido a sus cualidades antisépticas).

El biodiesel, además de las ventajas que presenta por si mismo, brinda como subproducto una sustancia muy valiosa, que como se mencionó antes, tiene innumerables aplicaciones.

2.6 Reacciones en Microondas

La historia de las reacciones químicas data de las primeras experiencias del hombre con la utilización del fuego en la transformación de la materia. A través de los siglos, se han desarrollado numerosas técnicas y procedimientos para la mejora en el desempeño de estas.

Los aspectos prácticos en el manejo de las reacciones químicas, han sufrido poco cambio y aún en este siglo existen muchas limitaciones para la química convencional, uno de ellos son los tiempos de reacción, en algunos casos las drásticas condiciones de temperatura y de presión, y el excesivo empleo de disolventes. De manera similar, los procesos de preparación de muestras son muchas veces muy agresivos, lentos y esencialmente muy similares a los empleados hace más de un siglo.

Un área de investigación de interés actual, son las metodologías sintéticas con el uso de métodos "no convencionales" para acelerar o promover el curso de las reacciones. Entre ellos encontramos el uso de calor controlado por microondas con el fin de acelerar la síntesis orgánica.

Las microondas, además de ser un método eficaz de acelerar las reacciones químicas, incrementan los rendimientos y la selectividad de dichas transformaciones, así como disminuyen la formación de productos colaterales, generan procedimientos más seguros y simplifican la manipulación de las reacciones. Así mismo, es posible prescindir de los disolventes, lo que la hace una química amigable con el ambiente.

Hemos hablado de que el calentamiento por microondas es más eficiente que el calor por convección típico, esto nos ofrece nuevas formas de preparar biodiesel. Aunado a esto, la química promovida por microondas, ofrece la ventaja de reducir el tiempo del proceso de la producción del mismo.

2.6.1 Breve historia de las microondas [40]

Percy LeBaron Spenser de la compañía Raytheon accidentalmente descubrió la energía de las microondas al observar la fusión de una barra de chocolate que guardaba en su bolsillo cuando experimentaba con ondas de radar. Posteriormente, las investigaciones mostraron que la radiación por microondas, podía incrementar la temperatura interna de los alimentos mucho más rápidamente que los hornos convencionales.

Fue entonces que el Doctor Spencer diseñó una caja metálica con una abertura en la que introdujo energía de microondas. Esta energía, dentro de la caja, no podía escapar y por lo tanto creaba un campo electromagnético de mayor densidad. Cuando se le colocaba un alimento, se producía energía de microondas y la temperatura del alimento aumentaba rápidamente. El Doctor Spenser había inventado lo que iba a revolucionar la forma de cocinar y sentaba las bases de una industria multimillonaria: el horno de microondas.

El corazón de un horno de microondas es el magnetrón, el cuál es una cavidad resonante que consiste esencialmente de un diodo termoiónico⁷ y un cátodo caliente que actúa como fuente de electrones. Estos electrones son acelerados originando campos electromagnéticos de la frecuencia de las microondas.

El uso de la energía de las microondas en Química se ha extendido considerablemente, con un crecimiento exponencial en el número de artículos publicados, revisiones y libros. En la actualidad existen diseños de vanguardia para tal fin que presentan elevada seguridad y controles automatizados de potencia, temperatura y presión.

⁷ Un diodo es un dispositivo que permite el paso de corriente eléctrica en una sola dirección. Termoiónico se refiere a que convierte una diferencia de temperatura en energía eléctrica.

2.6.2 Teoría de las microondas [40]

Una microonda, es una forma de energía electromagnética que se ubica en la zona de bajas frecuencias en el espectro electromagnético, localizada en la región de longitud de onda entre 1mm-1m, 300-30000 MHz, (0.3-300 GHz), entre el infrarrojo y las ondas de radio (Figura 5). Por ser radiaciones de baja energía, sólo afectan los movimientos moleculares, pero no la estructura molecular.

Las radiaciones de las microondas pueden ser reflejadas, en el caso de los metales, transmitidas por materiales que no se calienta por efecto de esta radiación, y absorbida para el caso de los materiales que contiene cierta polaridad.

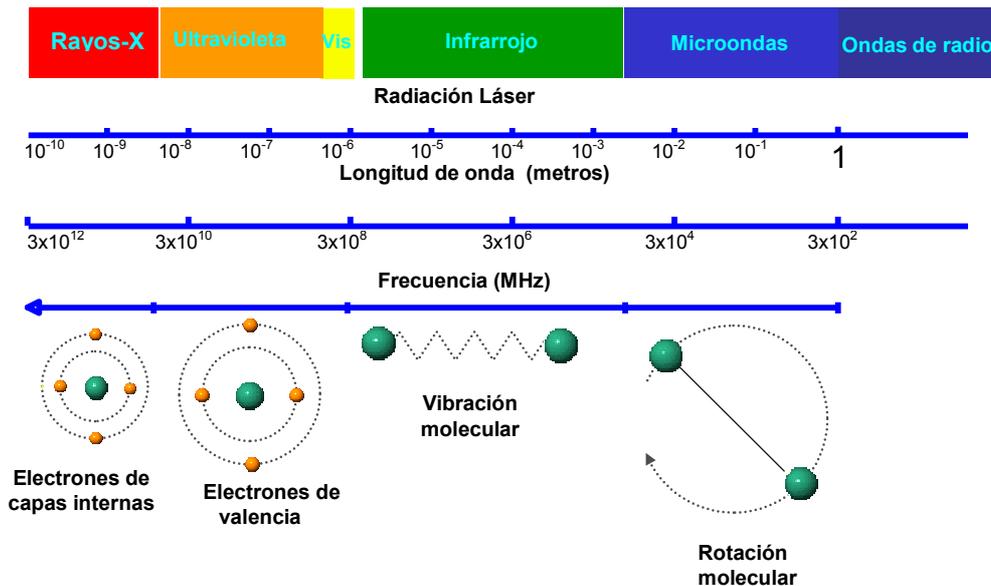


Figura 5. Ubicación de la región de las microondas en el Espectro Electromagnético.

Las microondas se mueven a la velocidad de la luz. La energía de los fotones de microondas es muy cercana a 1 J/mol, muy baja en relación a la energía típica

requerida para provocar la ruptura de un enlace covalente (la energía de un enlace simple C-C es de 347 KJ/mol), ni aún suficiente para la ruptura de un enlace de van der Waals (2.5 J/mol); así, las microondas no tiene suficiente energía para afectar la estructura de las moléculas orgánicas.

2.6.2 Las microondas y el biodiesel

Se ha demostrado que las microondas provocan una aceleración en las reacciones químicas, y como consecuencia los tiempos requeridos para el desarrollo de dichas reacciones son disminuidos, en muchas ocasiones de manera drástica.

A diferencia del método de calentamiento por conducción/convección, el calentamiento por microondas no depende de la conductividad térmica del recipiente que contiene el material a calentar, esta radiación interactúa directamente con las moléculas presentes en la mezcla de reacción y como consecuencia se produce un supercalentamiento localizado [40].

El supercalentamiento es el fenómeno que provoca que el punto de ebullición de los disolventes irradiados a presión atmosférica, puedan incrementarse varios grados por encima de la temperatura a la que bullen por calentamiento convencional.

La componente eléctrica de la radiación es la responsable del calentamiento dieléctrico de las sustancias, el cuál se produce a través mecanismos como:

Mecanismo de polarización dipolar: Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, esta debe poseer un momento dipolo. Un dipolo es sensible a un campo magnético y tenderá a alinearse con el campo. Para el caso del campo aplicado en la región de las microondas, las moléculas son capaces de rotar, pero no alcanzan a alinearse al campo, lo cual genera

una diferencia de fase que causa que las moléculas pierdan energía por colisiones o fricciones, lo que se conoce como calentamiento dieléctrico.

Mecanismo de conducción iónica: Cuando la muestra irradiada es un conductor eléctrico, los acarreadores cargados (iones o electrones) se mueven a través de la muestra bajo la influencia de un campo eléctrico, estas corrientes inducidas provocan el calentamiento instantáneo de la muestra debido a la resistencia eléctrica del material y a que el movimiento iónico incrementa el número de colisiones.

Factor de pérdida dieléctrica: La polarización dieléctrica depende fundamentalmente de la facilidad con que los dipolos se reorientan ante un campo eléctrico aplicado, por lo cual los disolventes con constante dieléctrica elevada (más polares) absorben más rápidamente la energía de las microondas y en consecuencia se calientan más rápidamente.

Estos fenómenos, en conjunto con el supercalentamiento, son considerados los factores que pueden explicar el considerable incremento en la velocidad de las reacciones con irradiación de microondas respecto a las mismas con calentamiento convencional, situación que nos brinda seguridad, eficacia y velocidad en el proceso de preparación de biodiesel.

Recientemente Leadbeater y colaboradores describieron un método de síntesis de biodiesel en microondas empleando la catálisis básica clásica con el uso de KOH como catalizador. La reacción se completó en 1 minuto de reacción [41].

Capítulo 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en la síntesis de LIs fueron: 1-metilimidazol, 1-bromobutano, 1-bromohexano, 1-bromooctano, tricloruro de aluminio, tricloruro de hierro, dimetilamina, clorometiletiléter, cloruro de *N*-(etoximetil)-*N,N*-dimetilenamonio, cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio, cloruro de *N*-(metoximetil)-*N,N*-dimetilenamonio, cloruro de 1-octil-2,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio, 1,3-propanosultona, *N*-tetrabutilamonio hidrogenosulfato, acetato de plata, dicianamida, trietilamina, cloroformo, éter etílico, éter anhidro, acetona, hexano y tolueno. Todos los reactivos (Sigma-Aldrich) se emplearon sin previa purificación.

3.2 Equipos para la caracterización de los líquidos iónicos y biodiesel.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN de ^1H) se obtuvieron en un espectrofotómetro Jeol-Eclipse (300MHz) y empleando tetrametilsilano (TMS) como estándar interno. Los valores de los desplazamientos químicos se presentan en partes por millón (ppm). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN ^{13}C) se obtuvieron en el mismo equipo trabajando a 75.4 MHz, operado mediante pulsos de transformada de Fourier, empleando diferentes disolventes deuterados que serán especificados en cada caso.

Símbolos empleados: s = señal simple; d = señal doble; t = señal triple.

3.3 Procedimiento de preparación de los LIs.

La preparación de los LIs puede dividirse en dos etapas, en la etapa 1 se lleva a cabo la reacción de alquilación y se obtiene un LI con anión halogenuro (cloruro o bromuro) y en la segunda etapa se lleva a cabo el intercambio iónico o la metátesis del anión, esta última en el caso de que involucre la formación de un anión conteniendo un metal de transición como es el caso de los LIs 1-12 (ver Tabla 5).

Etapas 1. Procedimiento general para los LIs con anión halógeno.

En un matraz de bola provisto de agitador magnético inmerso en una manta de calentamiento, se añaden 0.1 mol del compuesto nitrogenado (1-metilimidazol, piridina o amina terciaria) y a continuación se adicionan 0.15 mol del haluro de alquilo y finalmente el disolvente adecuado (30 mL). En caso de ser necesario, se somete a reflujo y a calentamiento; de prescindir de esto, el matraz de reacción se tapa y se somete únicamente a agitación, dejando transcurrir el tiempo que demande la reacción¹. Cuando la reacción alcanza la temperatura ambiente se separan las fases formadas y el líquido iónico (fase más pesada) se lava tres veces con un disolvente orgánico (acetonitrilo, acetato de etilo o éter etílico) para eliminar la materia prima sin reaccionar. El LI se coloca en el rotavapor para eliminar el resto del disolvente y finalmente se pasa a la estufa, para terminar con el secado del producto.

Etapas 2. Metátesis de Líquidos Iónicos

Con el fin de darle carácter ácido, básico o neutro a algunos de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo, fue necesario hacer una reacción de metátesis, que consiste básicamente en incorporar una sal metálica (en nuestro caso FeCl_3 y AlCl_3) al anión de la molécula.

Este intercambio le brindaría propiedades ácidas o básicas según las proporciones utilizadas de la sal respecto al LI conteniendo un halógeno como anión. En la Tabla 5 se describen las proporciones empleadas.

¹ Conforme avance de la reacción, pueden irse tomando alícuotas y analizándolas por IR o RMN, pero la formación del LIs se detecta fácilmente, ya que este forma una fase inmiscible en la parte inferior del matraz que va aumentando su volumen hasta que se consumen completamente la sustancia limitante.

Tabla 5. Metátesis de LIs 1-12

LI inicial	Ácido de Lewis agregado	Proporción (LI _{inicial} :sal)	Carácter	Identificación	Ión Formado
		1:1.25	Ácido	LI-1	
[MOcIm][Cl ⁻] ^a	AlCl ₃	1:1.0	Neutro	LI-2	AlCl ₄ ⁻
		1:0.77	Básico	LI-3	
		1:1.25	Ácido	LI-4	
[MOcIm][Cl ⁻]	FeCl ₃	1:1.0	Neutro	LI-5	FeCl ₄ ⁻
		1:0.77	Básico	LI-6	
		1:1.25	Ácido	LI-7	
[MOcIm][Br ⁻]	AlCl ₃	1:1.0	Neutro	LI-8	BrAlCl ₃ ⁻
		1:0.77	Básico	LI-9	
		1:1.25	Ácido	LI-10	
[MOcIm][Br ⁻]	FeCl ₃	1:1.0	Neutro	LI-11	BrFeCl ₃ ⁻
		1:0.77	Básico	LI-12	

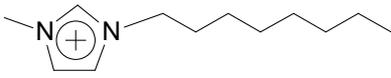
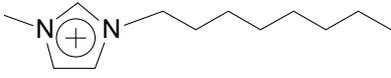
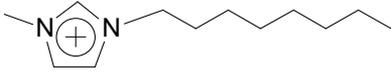
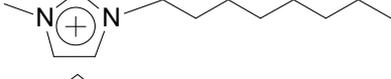
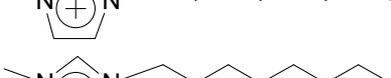
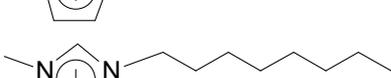
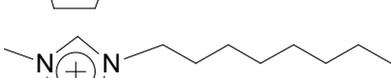
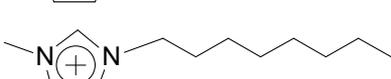
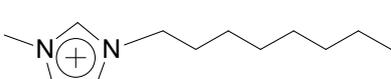
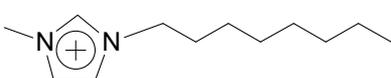
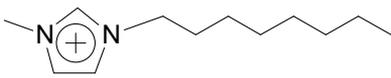
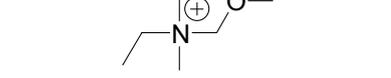
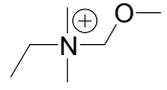
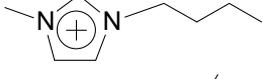
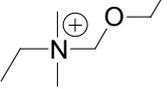
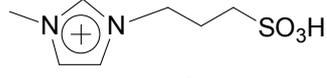
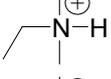
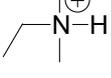
^a cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio

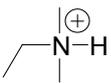
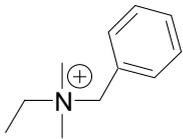
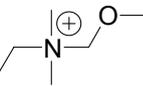
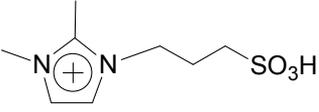
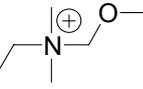
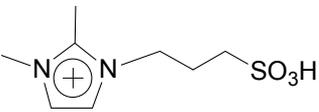
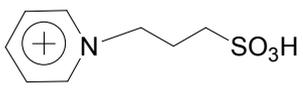
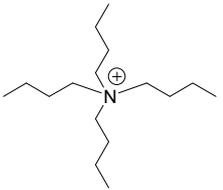
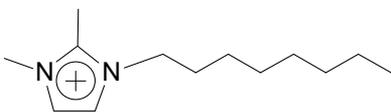
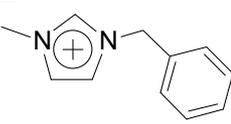
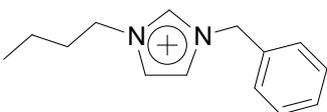
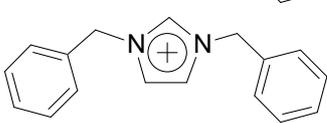
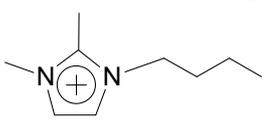
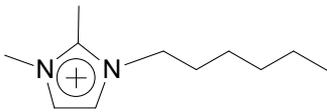
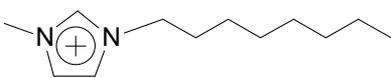
El procedimiento general para llevar a cabo la metátesis es el siguiente:

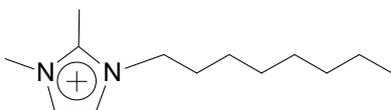
En frascos ámbar con tapa, se miden 0.5g del LI inicial y aparte se pesa la cantidad adecuada de AlCl₃ o FeCl₃ según corresponda. Se coloca un agitador magnético al frasco ámbar y se somete a agitación. Bajo atmósfera de nitrógeno, se agrega lentamente la sal al LI sin dejar de agitar hasta que se disuelve por completo. Se continúa agitando por un par de minutos. Al completarse la reacción de metátesis el LI resultante toma una coloración rojiza y su viscosidad disminuye considerablemente respecto al precursor halogenado.

Los LIs sintetizados en este trabajo se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Líquidos iónicos sintetizados en este trabajo.

Entrada	Catión	Anión
1		\ominus AlCl_4 (Propiedades Ácidas)
2		\ominus AlCl_4 (Compuesto Neutro)
3		\ominus AlCl_4 (Propiedades Básicas)
4		\ominus FeCl_4 (Propiedades Ácidas)
5		\ominus FeCl_4 (Compuesto Neutro)
6		\ominus FeCl_4 (Propiedades Básicas)
7		\ominus AlBrCl_3 (Propiedades Ácidas)
8		\ominus AlBrCl_3 (Compuesto Neutro)
9		\ominus AlBrCl_3 (Propiedades Básicas)
10		\ominus FeBrCl_3 (Propiedades Ácidas)
11		\ominus FeBrCl_3 (Compuesto Neutro)
12		\ominus FeBrCl_3 (Propiedades Básicas)
13		\ominus Cl
14		\ominus H_3CSO_4
15		\ominus CH_3COO
16		\ominus $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3$
17		\ominus HSO_4
18		\ominus H_2PO_4

19		$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$
20		CH_3COO^-
21		CH_3COO^-
22		$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$
23		$\text{N}(\text{CN})_2^-$
24		CF_3SO_3^-
25		CF_3SO_3^-
26		HSO_4^-
27		CH_3COO^-
28		CH_3COO^-
29		CH_3COO^-
30		CH_3COO^-
31		PhCOO^-
32		PhCOO^-
33		PhCOO^-



3.4 Caracterización espectroscópica de los LIs.

Los LIs 1-6 se obtuvieron por metátesis con FeCl₃ o AlCl₃ a partir del Cloruro 1-metil-3-octilimidazolio y los LIs 7-12 se obtuvieron a partir del Bromuro 1-metil-3-octilimidazolio. Los LIs precursores de los LIs 1-12 se sintetizaron siguiendo el procedimiento general a partir de 1-metilimidazol y cloruro o bromuro de octilo. En el caso del cloruro la reacción requirió 48 h de reflujo y en el caso del bromuro de 24 h con rendimientos s de 85% y 90%, respectivamente. Estos compuestos también fueron sintetizados con el auxilio de las microondas en 20 y 15 min y rendimientos del 88%. Los espectros de RMN de estos precursores son muy similares. Para el caso del bromuro se describe a continuación:

Bromuro 1-metil-3-octilimidazolio. RMN ¹H (D₂O) δ 0.84 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.30 (m, 10H), 1.93 (m, 2H), 3.97 (s, 3H), 4.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.57 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 9.00 (s, 1H). RMN ¹³C (D₂O) δ 14.0, 22.7, 26.2, 29.0, 30.0, 31.8, 36.4, 49.9, 122.6, 124.1, 136.3.

Cloruro de *N*-(etoximetil)-*N,N,N*-dimetiletilamonio (Entrada 13, Tabla 6). Dimetiletilamina (5.0 g, 68.4 mmol) y clorometiletiléter (7.75 g, 82 mmol) fueron mezclados en cloroformo a 0 °C en un baño de hielo. La reacción se mantuvo en agitación durante 18 h, después de esto se separaron las dos fases formadas, la menos densa fue lavada dos veces con éter anhidro (50 mL), y el LI fue secado a vacío por 8 h a 50 °C. Se obtuvo un líquido amarillo con un rendimiento de 71%. RMN ¹H (D₂O) δ 1.26 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 1.30 (t, *J* = 7.41 Hz, 3H), 2.97 (s, 6H), 3.35 (qt, *J* = 7.41 Hz, 2H), 3.90 (qt, *J* = 7.95 Hz, 2H), 4.80 (s, 2H) ppm. RMN ¹³C (D₂O) δ 7.6, 14.8, 48.9, 57.1, 70.3, 90.4 ppm.

Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio (Entrada 14, Tabla 6). Este compuesto se sintetizó de acuerdo a la metodología descrita en la referencia [42]. La caracterización espectroscópica coincidió con la descrita en dicha referencia.

Acetato de *N*-(etoximetil)-*N,N,N*-dimetiletilamonio (Entrada 15, Tabla 6). Se obtuvo por intercambio iónico a partir del LI No. 13 (1.1 g, 6.5 mmol) con acetato de amonio (0.51 g, 6.5 mmol). RMN ¹H (D₂O) δ 1.23 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 1.29 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 2.0 (s, 3H), 2.9 (s, 6H), 3.33 (qt, *J* = 7.41 Hz, 2H), 3.88 (qt, *J* = 7.14 Hz, 2H), 4.6 (s, 2H). RMN ¹³C (D₂O) δ 7.41, 14.64, 21.53, 46.76, 57.0, 70.9, 90.3, 177.3 ppm.

Los LIs No. 16, 22, 24 y 25 fueron sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito en la referencias [43] y [44].

Los LIs No. 17, 18 y 19 fueron sintetizados de acuerdo al procedimiento descrito en la referencia [45].

Acetato de *N*-bencil-*N,N*-dimetilenamonio (Entrada 20, Tabla 7). Siguiendo el procedimiento general de metátesis a partir de cloruro de *N*-bencil-*N,N*-dimetilenamonio (1.43g, 7.2 mmol) y acetato de amonio (0.55 g, 7.2 mmol) se obtuvo el producto en rendimiento del 65%. RMN ¹H (D₂O) δ 1.38 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 2.0 (s, 3H), 2.92 (s, 6H), 3.33 (q, *J* = 7.14 Hz, 2H), 4.40 (s, 2H), 7.49(m, 5H). RMN ¹³C (D₂O) δ 7.86, 20.66, 49.19, 60.1, 67.6, 127.44, 129.39, 131.0, 133.1, 176.8 ppm.

Acetato de *N*-(metoximetil)-*N,N,N*-dimetiletilamonio (Entrada 21, Tabla 7). Siguiendo el mismo procedimiento que el descrito para el LI No. 13 se obtuvo el cloruro de *N*-(metoximetil)-*N,N,N*-dimetiletilamonio. La metátesis con acetato de amonio dio lugar al producto en rendimiento del 80%. RMN ¹H (D₂O) δ 1.27 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 1.98 (s, 3H), 2.93 (s, 6H), 3.31 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.61 (s, 3H) 3.88 (q, *J* = 7.14 Hz, 2H), 4.52 (s, 2H). RMN ¹³C (D₂O) δ 7.38, 21.31, 46.74, 57.03, 61.1, 91.7, 177.6 ppm.

***N*-(etoximetil)-*N,N*-dimetilenamonio dicianamida** (Entrada 23, Tabla 7). Metátesis de *N*-(etoximetil)-*N,N*-dimetilenamonio cloruro (2.08 g, 12.4 mmol) con dicianamida de sodio (1.11 g, 12.4 mmol), resultaron en un líquido incoloro, con un rendimiento de 85%, RMN ¹H (D₂O) δ 1.28 (t, *J* = 7.14 Hz, 3H), 1.31 (t, *J* = 7.41 Hz, 3H), 3.00 (s, 6H), 3.37 (qt, *J* = 7.41 Hz, 2H), 3.91 (qt, *J* = 7.91 Hz, 2H), 4.63 (s, 2H). RMN ¹³C (D₂O) δ 7.43, 14.7, 46.7, 57.0, 70.2, 90.3, 120.3 ppm.

***N*-Tetrabutilamonio hidrogenosulfato** (Entrada 26, Tabla 6). Reactivo Aldrich que se usó sin previa purificación.

Acetato de 1-octil-2,3-dimetilimidazolio (Entrada 27, Tabla 6). 1-Octil-2,3-dimetilimidazolio cloruro (2.450 g, 0.01 mol) se disolvió en 50 mL de acetonitrilo y 1.669 g (0.01 mol) de acetato de plata se agregó lentamente. Después de 24 h de agitación a 60° C, el cloruro de plata se filtró y la solución se concentró a vacío. El compuesto se secó a 50° C bajo una presión de 0.1 mbar. Se obtuvo un líquido amarillo con un rendimiento de 86%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 0.87 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.26 (m, 10H), 1.81 (sx, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.04 (s, 3H), 2.78 (s, 3H), 3.99 (s, 3H), 4.18 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃) δ 10.3, 13.6, 21.4, 22.2, 25.9, 28.6 (2C), 29.5, 31.3, 35.6, 48.6, 120.9, 122.7, 143.4, 175.2 ppm. Este intercambio iónico se llevó a cabo en microondas en sólo 30 segundos de irradiación.

Acetato de 1-bencil-3-metilimidazolio (Entrada 28, Tabla 6). Se usó el mismo procedimiento que del LI No. 27. Cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio (2.085 g, 0.01 mol) y 1.669 g (0.01 mol) de acetato de plata. Se obtuvo un líquido amarillo con un rendimiento de 90%, RMN ¹H (CDCl₃) δ 1.98 (s, 3H), 4.02 (s, 3H), 5.52 (s, 2H), 7.33-7.51 (m, 7H), 10.43 (s, 1H) ppm. RMN ¹³C (CDCl₃) δ 22.6, 36.5, 53.2, 121.8, 123.7, 128.8 (2C), 129.4 (3C), 133.4, 138.2, 175.6 ppm.

1-bencil-3-butylimidazolio acetato (Entrada 29, Tabla 6). Se usó el mismo procedimiento que del LI No. 27. 1-bencil-3-butylimidazolio cloruro (2.505 g,

0.01 mol) y 1.669 g (0.01 mol) de acetato de plata. Se obtuvo un líquido amarillo con un rendimiento de 90%, RMN ^1H (CDCl_3) δ 0.92 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.35 (sx, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.87 (qi, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.97 (s, 3H), 4.29 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 5.58 (s, 2H), 7.33-7.55 (m, 7H), 10.67 (s, 1H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 13.3, 19.4, 23.2, 31.9, 49.7, 53.0, 121.9, 123.3, 128.8, 129.2, 133.4, 137.3, 175.7 ppm.

Acetato de 1,3-dibencilimidazolio (Entrada 30, Tabla 7). Se obtuvo según se reporta en las referencias [46] y [47].

Benzoato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (Entrada 31, Tabla 7). Se usó el mismo procedimiento que del LI No. 27. Cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (1.86 g, 0.01 mol) y 2.29 g (0.01 mol) de acetato de plata. Se obtuvo un líquido amarillo con un rendimiento de 89%, RMN ^1H (CDCl_3) δ 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.20 (sx, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.55 (qi, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.22 – 7.32 (m, 5H), 7.97 (dd, $J_1 = 8.2, 1.6$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 9.6, 13.4, 19.5, 31.6, 35.3, 48.3, 121.0, 123.1, 127.6, 129.5, 130.1, 137.3, 143.3, 171.1 ppm.

Benzoato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (Entrada 34, Tabla 7). La metátesis del cloruro de 1-octil-2,3-dimetilimidazolio (0.01 mol) con 2.290 g (0.01 mol) de benzoato de plata. Se obtuvo un líquido amarillo (89%). RMN ^1H (CDCl_3) δ 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.20 (sx, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.55 (qi, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.22- 7.32 (m, 5H), 7.97 (dd, $J_1 = 8.2, 1.6$ Hz, 2H) ppm. RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 9.6, 13.4, 19.5, 31.6, 35.3, 48.3, 121.0, 123.1, 127.6, 129.5, 130.1, 137.3, 143.3, 171.1 ppm.

Siguiendo este mismo procedimiento se sintetizaron los LIs 32 y 33.

3.5 Síntesis de líquidos iónicos en microondas

En un tubo para microondas se colocaron 0.05 moles de 1-metilimidazol y las cantidades correspondientes de cloruro o bromuro de alquilo, respectivamente.

El microondas se ajustó a una temperatura máxima de 70 °C, con agitación y se irradió durante el tiempo requerido para completar de la reacción.

Para llevar a cabo las reacciones en sistema cerrado se coloca la tapa del tubo y el aditamento para el control de la presión. Se estableció como presión máxima 200 psi y temperatura máxima 70 °C.

3.6 Procedimiento para la síntesis de biodiesel empleando líquidos iónicos como catalizadores. (Procedimiento convencional)

Se miden 10 ml de aceite y se vierten en un vaso de 100 ml, se agregan 2 ml de metanol y 0.35 g de catalizador (LIs). Se somete a agitación durante 1 h a temperatura ambiente y se deja reposar 30 min. Se tomó una alícuota de la reacción y se analizó por RMN para determinar el avance.

3.7 Síntesis de biodiesel en microondas

En un tubo de reacción para microondas se agrega 1 ml de aceite de maíz y se le agregó 0.35 g de LI previamente disuelto en 3 ml de etanol. Se irradió el tubo ajustando la temperatura máxima a 50 °C. Se tomaron muestras a intervalos de 10 seg y se analizaron por RMN para determinar el avance de la reacción.

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de Líquidos Iónicos.

La primera etapa de este trabajo consistió en la síntesis y caracterización de una gran variedad de LIs que posteriormente serían evaluados como catalizadores en la preparación de biodiesel.

Se sintetizaron diferentes LIs con cationes derivados del imidazol, de la piridina y a partir de aminas terciarias (catión amonio), con cadenas alquílicas de diferentes longitudes, con y sin sustituyentes. En relación con los aniones, se estudiaron cationes como inorgánicos y dentro de estos últimos para el caso de los aniones que contenían metales de transición se estudiaron diferentes proporciones de la sal metálica en la reacción de metátesis para generar LIs con propiedades ácidas de Lewis (empleando exceso de la sal de metal respecto al LI precursor con anión cloruro), neutros (relación equimolar de la sal de metal respecto al LI precursor con anión cloruro), y básicos (obtenido empleando la sal de metal en defecto respecto al LI precursor con anión cloruro).

La evaluación de esta variedad de LIs nos permitiría correlacionar el desempeño de los LIs como catalizadores en la obtención de biodiesel en función de las características estructurales de los LIs.

El paso inicial de la síntesis de LIs es la cuaternización del átomo de nitrógeno, para formar el catión. Esta es una reacción de alquilación en la que se emplean haluros de alquilo, más comúnmente cloruros o bromuros, siendo estos últimos más reactivos, debido a que el bromo es un mejor grupo saliente respecto al cloro. La reacción transcurre a través de un clásico mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular (SN_2) (Figura 6).

Debido a la elevada electronegatividad de los halógenos, la cadena alquilada del halogenuro de alquilo se vuelve susceptible a las reacciones de sustitución nucleofílica. En este caso el átomo nitrógeno N-3 del 1-metilimidazol actúa como nucleófilo. Cuando se lleva a cabo la reacción con piridina las reacciones son más lentas debido a la menor nucleofilidad del nitrógeno de la piridina respecto al nitrógeno N-3 del 1-Metilimidazol.

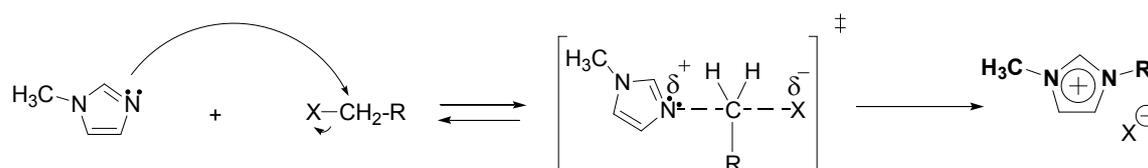
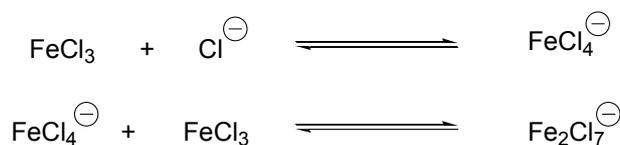


Figura 6. Mecanismo general de reacción para la formación de LIs a partir del 1-Metilimidazol.

En el caso de la reacción de metátesis del anión halogenuro con sales de metales, particularmente con tricloruro de aluminio y hierro, los LIs obtenidos pueden exhibir comportamiento de ácidos o bases de Lewis, lo cual puede ser controlado variando la relación molar de los reactivos. La actividad ácida de estas sales está determinada por la actividad del cloruro. El equilibrio que se mantiene puede ser descrito de la siguiente manera:



El primer equilibrio es dominante en líquidos básicos, donde la relación molar $\text{FeCl}_3/\text{MIMCl}$ es menor a 1, y luego para sales ácidas, cuando la relación es mayor a 1. Entonces los aniones presentes en cantidades significativas son Cl^- , FeCl_4^- y Fe_2Cl_7^- . Se tiene el mismo caso para el Aluminio.

4.2 Síntesis convencional vs. síntesis en microondas de líquidos iónicos y de biodiesel

Como ya se comentó, la síntesis convencional de LIs es un proceso de reacción bastante lento, especialmente para el caso de la síntesis de LIs derivados de la piridina. Debido al carácter iónico de los LIs, estos interactúan muy eficientemente con las microondas y dado que la reacción de síntesis parte de reactivos neutros relativamente poco polares y dan lugar a un compuesto iónico, en la medida que avanza la reacción, ésta se acelera dando como resultado una drástica reducción en el tiempo de reacción respecto al método de síntesis mediante calentamiento convencional.

En el primer paso, en materiales polares por atracciones dipolo-dipolo, se generan interacciones electrostáticas de manera similar a un disolvente polar, por analogía, la ruptura del enlace covalente X-C puede ser facilitada por un incremento en la polaridad del sistema durante el progreso de la reacción entre el estado inicial y el estado de transición, lo cual favorece la interacción con las microondas y la rápida formación del producto (Figura 7).

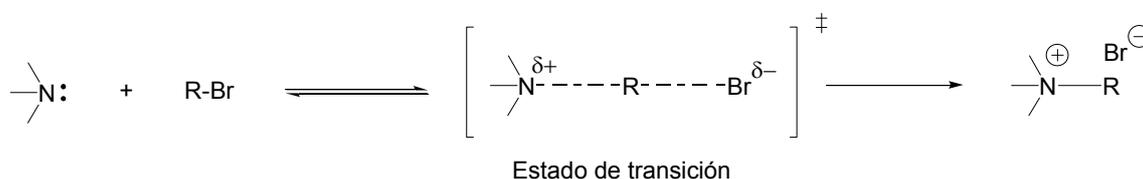


Figura 7. Estado de transición en la cuaternización del átomo de nitrógeno.

La síntesis en microondas de LIs ha sido estudiada por diferentes autores [48] y revisada recientemente [49]. Algunos autores postulan que la drástica reducción en los tiempos de reacción respecto al calentamiento convencional, es el resultado de la combinación del efecto térmico y efectos polares específicos (no térmicos) de las microondas [50].

Se conoce como efectos no térmicos de las microondas, a aquellos efectos que pueden incidir en la aceleración de las reacciones en microondas respecto a una metodología análoga siguiendo un perfil de calentamiento convencional. La

presencia de efectos no puramente térmicos, los cuales han sido apoyados por Perreux y Loupy [52], mientras otros autores no apoyan la propuesta de la presencia de dichos efectos y fundamentan la velocidad de reacción sólo en función de la eficiencia del calentamiento dieléctrico de las microondas para incrementar abruptamente la temperatura de la sustancia en cuestión.

Según postula de la Hoz y colaboradores [53], el efecto de la irradiación por microondas es una combinación de efectos térmicos, tales como el supercalentamiento, la formación de puntos calientes debidos a las inhomogeneidades de campo eléctrico y las diferencias en propiedades dieléctricas de los materiales, que generan zonas microscópicas con temperaturas superiores a la temperatura macroscópica, y el calentamiento selectivo, debido a las diferencias en el modo de interacción de las sustancias con la radiación en función a su polaridad. Por otra parte este autor postula los efectos no térmicos del campo altamente polarizado, en adición al efecto en la movilidad y difusión que pueden incrementar las probabilidades de colisiones efectivas.

En este estudio se empleó un horno de microondas Discover™ de la compañía CEM, diseñado para uso de laboratorios de síntesis. Es un horno monomodal en el que la radiación esta directamente focalizada al área de reacción y para un trabajo óptimo con pequeñas cantidades de muestra, lo cuál permite una homogénea distribución del campo eléctrico y en consecuencia un calentamiento más eficiente y mayor reproducibilidad en los resultados obtenidos.

En la Figura 8 se muestra un diagrama representativo de la cavidad monomodal de forma circular. Esta cavidad no requiere una guía de onda por estar diseñada para que la radiación se emita de manera alternada a través de las diferentes rendijas de salida que rodean la muestra. La cavidad se adapta a recipientes de diferentes formas y volúmenes entre 5-125 mL para recipientes abiertos y de 0.25-80 mL en recipientes sellados. Su diseño circular y con múltiples salidas de la radiación favorece la reproducibilidad de resultados.

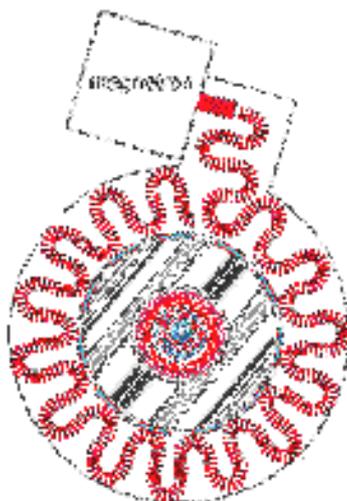


Figura 8. Diagramas representativos de una cavidad monomodal.

En la Figura 9 se muestra el reactor Discover™ con el sistema BenchMate que se emplea para el desarrollo de reacciones en sistemas cerrados. El sistema BenchMate garantiza el trabajo de manera segura a elevadas presiones, pues los viales contienen una tapa de seguridad (intelliVent) que libera la sobrepresión y evita que el operador manipule el vial de reacción cuando no ha alcanzado la presión normal.



Figura 9. Horno monomodal "Discover™" con sistema BenchMate.

En la Tabla 7 se muestran los resultados comparativos de la síntesis de algunos LIs obtenidos de modo convencional y con el uso de las microondas. Se sintetizaron algunos LIs con anión halógeno que se emplearon como precursores de varios compuestos evaluados en este trabajo y también se

estudió comparativamente el intercambio iónico de bromuro por acetato para obtener el LI No. 27.

Tabla 7. Comparación de tiempos de reacción para LI

Compuesto Sintetizado	Tiempo de reacción/Rendimiento %	
	Calentamiento Convencional	Calentamiento en Microondas
Cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio	48 h/85	20 min/88 (6 min/84) ^a
Bromuro de 1-metil-3-octilimidazolio	24 h/90	15 min/88
Bromuro de 1-metil-3-butilimidazolio	24 h/88	15 min/86
Bromuro de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio	24 h/80	13 min/82 (6 min/78) ^a
Acetato de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 27) ^b	30 min/86	15 seg/90

^a Reacción en sistema cerrado.

^b Reacción de intercambio iónico a partir del LI con anión bromuro.

Condiciones: 70% potencia, 70 °C, agitación al 90%.

Como puede observarse en la Tabla 7 algunos LIs con anión halógeno que se emplearon como precursores de varios compuestos evaluados en este trabajo, se sintetizaron empleando calentamiento convencional y con el auxilio de las microondas; las reacciones en microondas transcurren en tiempos de reacción mucho menores en todos los casos, mientras que los rendimientos son comparables y en algunos casos mayores para el calentamiento con microondas. Adicionalmente las reacciones en microondas no requieren el uso de disolvente y pueden llevarse a cabo en sistema abierto y en sistema cerrado. En este último caso el efecto de la presión favorece que las reacciones se completen más rápidamente.

Recientemente Leadbeater y Stencel [41] reportaron la síntesis de biodiesel con el uso de las microondas empleando la catálisis básica convencional (catalizador: KOH, 5% en peso). Estos autores encontraron que la reacción se

completaba en sólo 1 minuto. Los resultados obtenidos por estos autores no resultan sorprendentes por cuanto la reacción de transesterificación transcurre a través de un estado de transición de mayor polaridad que la de los reactivos y por tanto es de esperarse que las microondas aceleren el curso de esta reacción, como ha sido demostrado para otras reacciones de esterificación y transesterificación [53].

En este trabajo se estudió la síntesis de biodiesel con el auxilio de las microondas, empleando como catalizador los líquidos iónicos que mostraron mejor desempeño en el estudio comparativo que se llevó a cabo a temperatura ambiente. Estos resultados serán discutidos en la sección 4.4.

4.3 Caracterización espectroscópica de los LIs.

La composición y estructura de los compuestos sintetizados en este trabajo fueron exhaustivamente caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), confirmándose la estructura esperada para el líquido iónico sintetizado en cada caso y una pureza superior al 95%.

A modo de ejemplo se muestra en las Figuras 10 y 11 los espectros RMN de protón (^1H) y de carbono-13 (^{13}C) para el líquido iónico Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, obtenido en un equipo de 300 MHz, empleando agua deuterada como disolvente. Este compuesto es el precursor del LI No. 14 y se toma como ejemplo dado que es un espectro de primer orden que presenta la mayoría de las multiplicidades de señales y desplazamientos químicos típicos de este tipo de compuestos.

carbono de la cadena alquílica ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) de la cadena alquílica. La siguiente señal del espectro en 1.86 ppm es un quintuplete que integra para dos protones con cuatro protones vecinos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

La señal ubicada en 3.92 ppm corresponde a un singulete que integra para tres protones, porque la señal corresponde a un carbón que tiene unido tres hidrógenos y no tiene protones vecinos, por lo que la señal corresponde al metilo unido al anillo de imidazol ($-\text{N}-\text{CH}_3$). En 4.22 ppm se encuentra la un triplete que integra para dos protones, esta señal corresponde a un carbono unido a dos protones y con dos protones vecinos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). El desplazamiento químico de estos protones a campo bajo se explica por estar enlazados al átomo de nitrógeno que se encuentra conformando la estructura del heterociclo deficiente de electrones.

La siguiente señal ubicada en 7.49 ppm corresponde a un doblete que integra para dos protones, este tipo de señales es clásica de los hidrógenos enlazados a un sistema insaturado, en este caso los protones vecinos del anillo de imidazol ($-\text{CH}=\text{CH}-$). La señal a campo más alto es un singulete ubicado en 8.8 ppm y que integra para un protón, esta señal corresponde al protón que se encuentra entre los átomos de nitrógeno del anillo imidazol ($-\text{N}-\text{CH}-\text{N}-$).

El espectro RMN de carbono-13 (^{13}C) para el mismo compuesto se presenta en la Figura 11, mostró los siguientes picos: 13.1, 19.2, 31.7, 36.2, 49.7, 122.7, 123.9, 136.2 ppm. Las cuatro primeras señales corresponden a los átomos de carbono del grupo butilo, la señal en 49.7 ppm se asigna al grupo metilo enlazado al nitrógeno y las tres últimas señales lógicamente corresponden a los átomos de carbono que conforman el anillo de imidazolio.

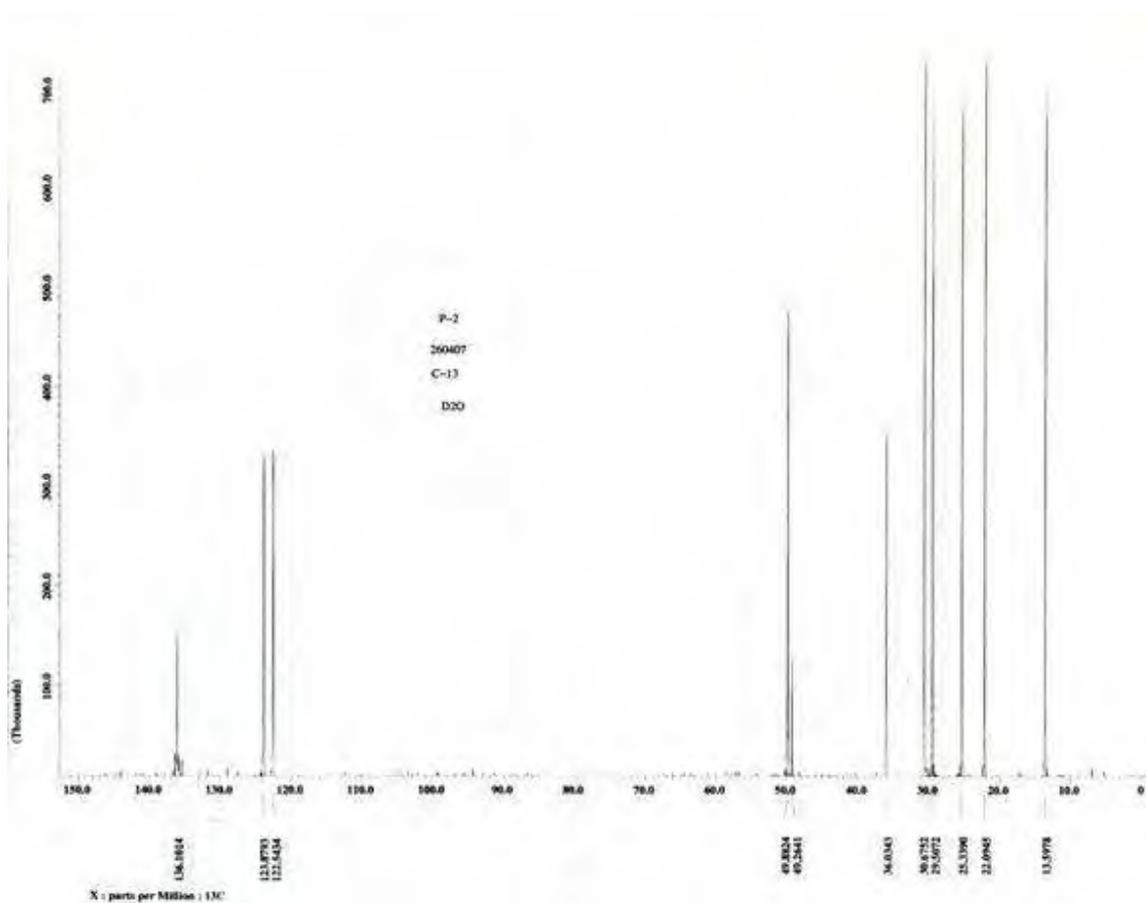


Figura 11. Espectro de RMN ^{13}C del Cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio.

De manera análoga a como se describió anteriormente se analizaron cada uno de los LIs sintetizados. La caracterización de los mismos se describe en la Parte Experimental de este trabajo.

4.4 Análisis de la evolución de la reacción de transesterificación.

En la literatura se han descrito diferentes métodos para la cuantificación del avance de la reacción de transesterificación para la preparación de biodiesel. Los métodos más usuales implican el uso de la cromatografía de gases [54], cromatografía líquida de alta resolución (en inglés, HPLC) [55], las que se emplean para determinar el intermediario mono y diglicéridos, sin embargo aunque precisos, estos métodos son tediosos porque requieren la calibración

del equipo y/o la derivación de la muestra para obtener compuestos volátiles [56]. Recientemente se describió un método de cuantificación basado en Espectroscopia Raman de transformada de Fourier [57].

Gelbard y colaboradores propusieron un procedimiento para la cuantificar el rendimiento de la reacción de transesterificación basado en la RMN ^1H [58]. Este procedimiento es simple, rápido y preciso para dicha cuantificación, por lo cual fue el método de elección empleado en este trabajo para seguir el curso de la formación de biodiesel y de este modo evaluar comparativamente el desempeño de los LIs como catalizadores.

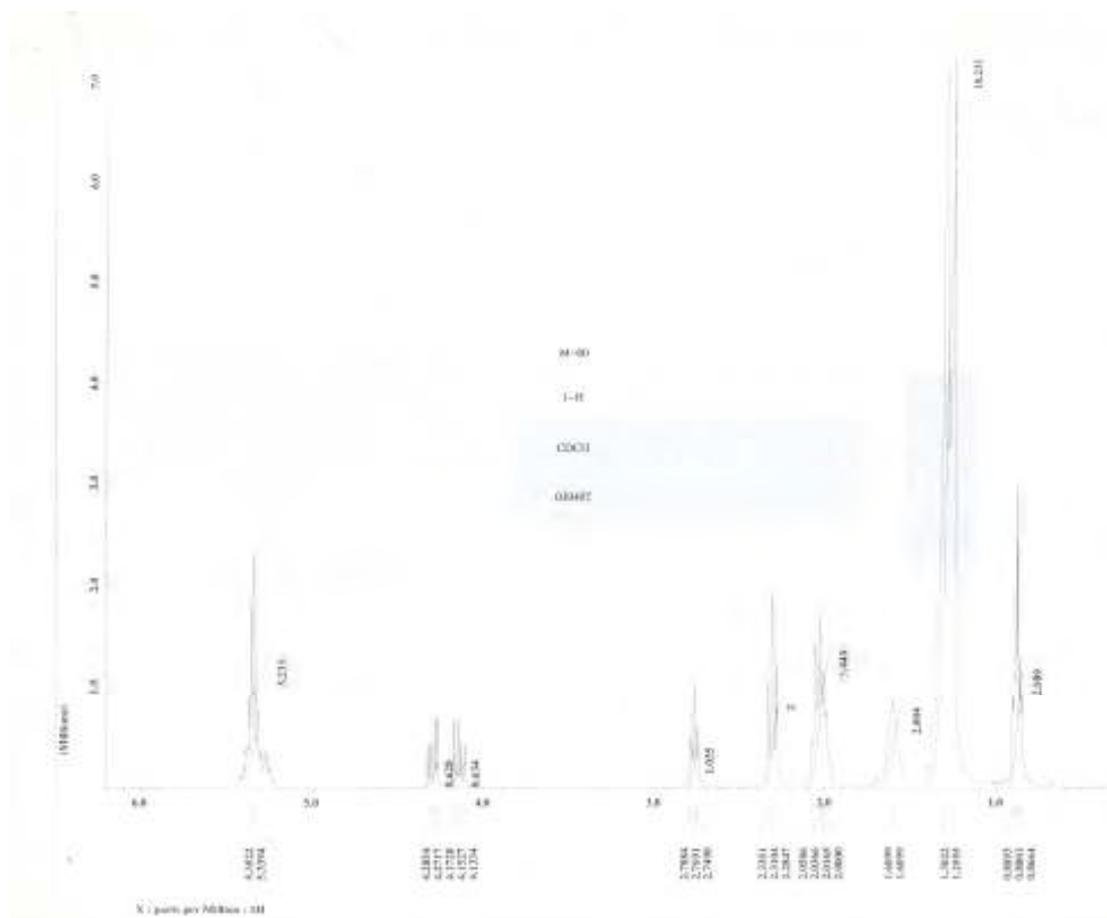


Figura 12. Espectro RMN ^1H del aceite de maíz.

En la Figura 12 se muestra el espectro RMN ^1H del aceite de maíz empleado en este trabajo como materia prima para la preparación de biodiesel.

El espectro del aceite muestra las señales características de los triglicéridos que componen mayoritariamente este aceite. Las señales ubicadas en la región 0.8-2.9 ppm corresponden a los protones enlazados a los átomos de carbonos sp_3 de las cadenas alquílicas de los triglicéridos (Figura 13).

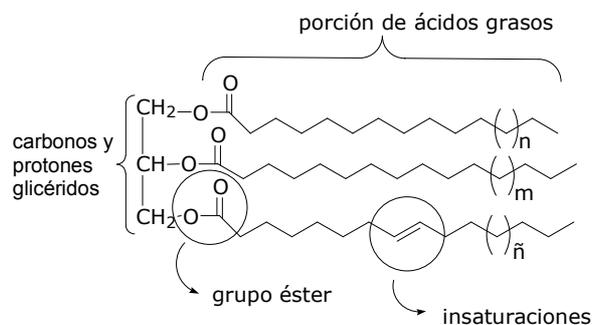


Figura 13. Estructura general de un triglicérido.

En la región entre 4.1-4.3 ppm se aprecian las señales correspondientes a los enlazados a los carbonos sp_2 que conforman las insaturaciones presentes en las cadenas alquílicas y de los grupos metilenos enlazados a los átomos de oxígeno. En tanto que en la región de alrededor de 5.2-5.5 ppm se detectan las señales del protón enlazados al carbono glicérido intermedio (CH).

En la Figura 14 se muestra el espectro RMN ^{13}C del aceite de maíz, en el que destacan las de los carbonos que conforman las cadenas alquílicas en la región entre 14 y 29 ppm. En 62.2 ppm la señal para los carbonos $\underline{C}H_2O$ y en 69.1 la señal para el carbono $\underline{C}HO$. Entre 128-131 ppm se observan las señales de los carbonos sp_2 y en 173.0 y 173.4 ppm las señales de los carbonos carbonílicos que conforman los grupos éster.

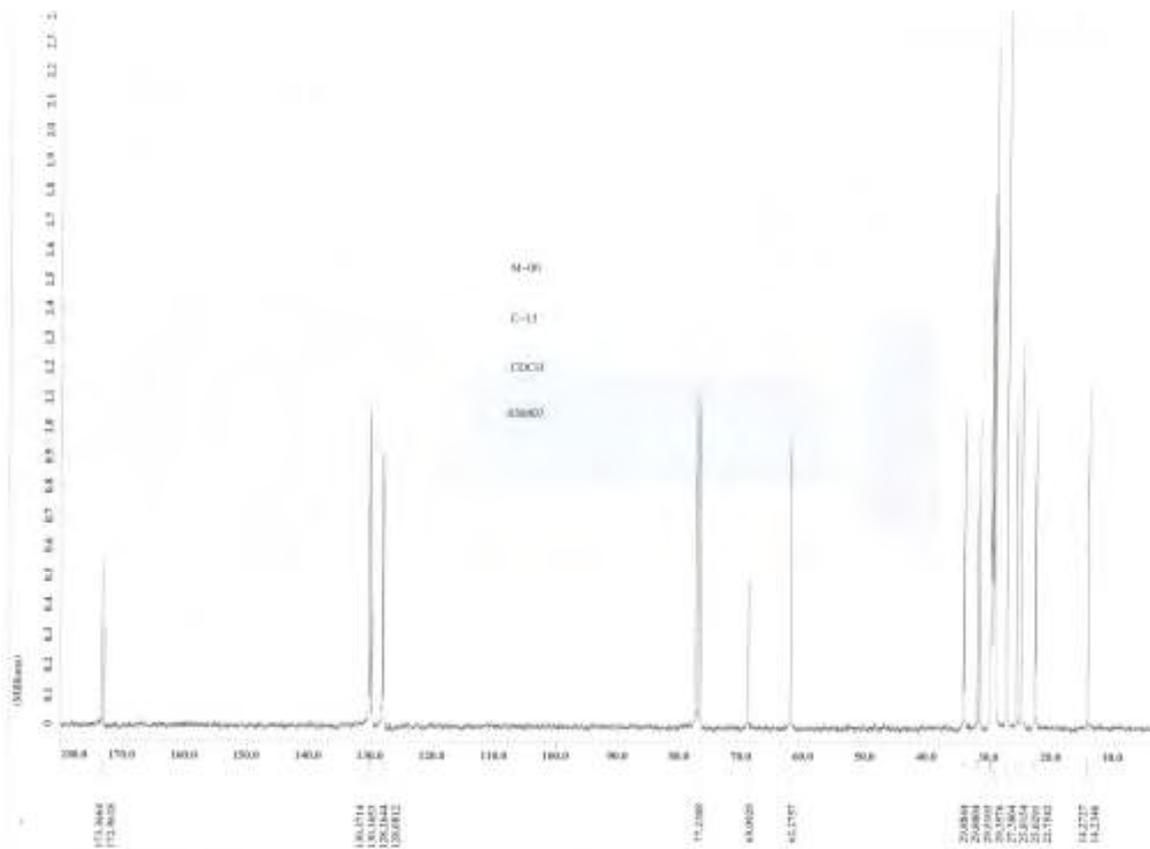


Figura 14. Espectro RMN ^{13}C del aceite de maíz.

Por su parte, la Figura 15 se muestra el espectro RMN ^1H de la síntesis de biodiesel empleando el LI 13 (ver Tabla 6) como catalizador.

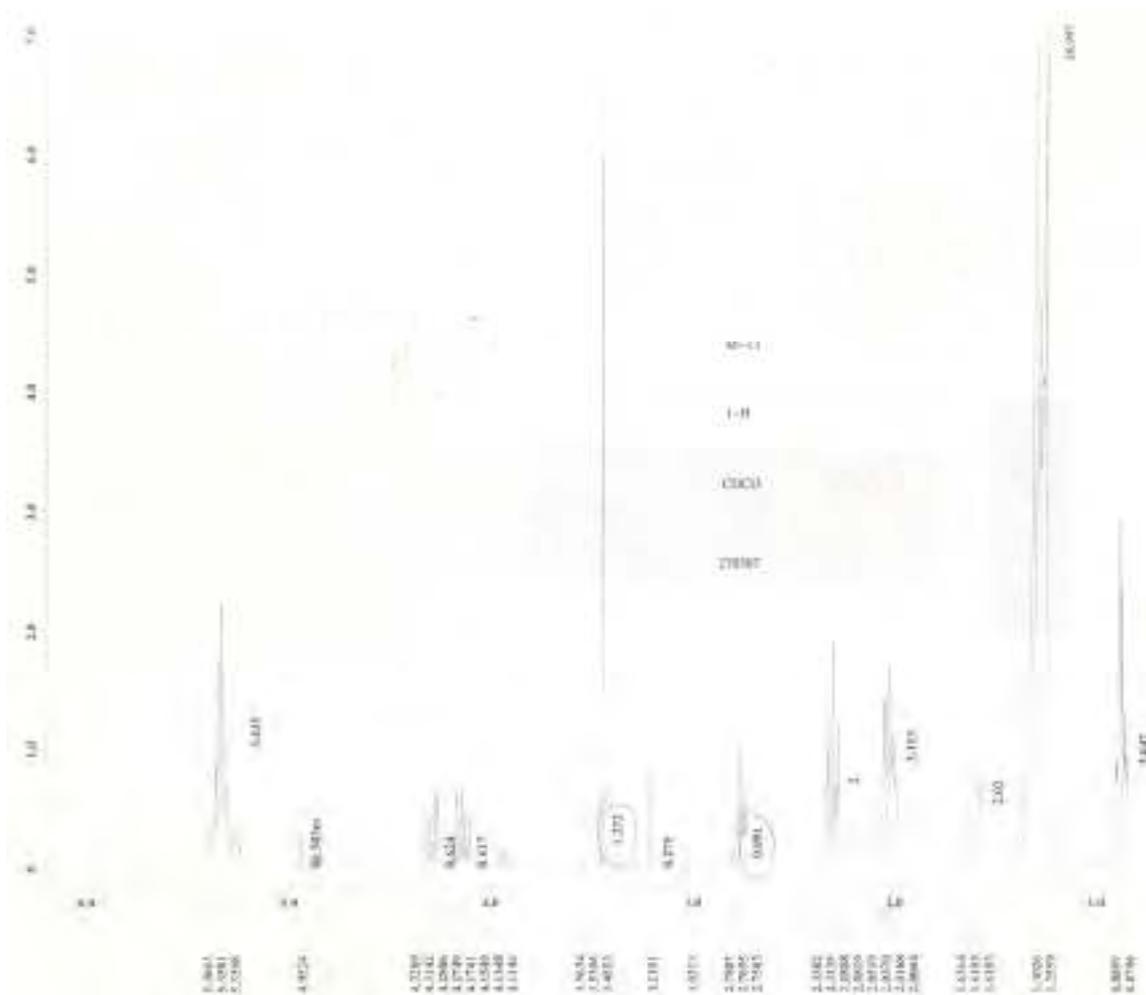


Figura 15. Espectro RMN ¹H de la síntesis de biodiesel empleando el LI 13 como catalizador.

Si se compara el espectro anterior con el del aceite de maíz (Figura 14) se observa que el producto de reacción presenta una señal singulete en 3.45 ppm que es debida a la formación del grupo metoxilo del éster. Por otra parte, el espectro muestra una señal triple en 2.77 ppm que corresponde al grupo metilénico vecino al grupo carbonilo (Figura 16).

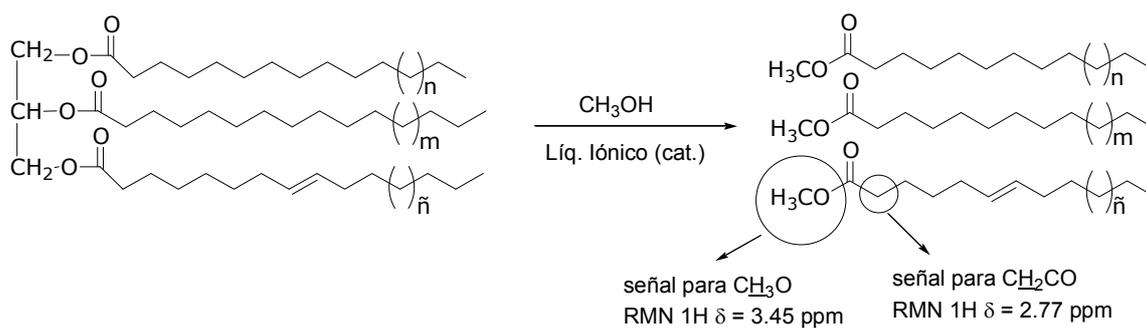


Figura 16. Reacción de transesterificación del aceite con metanol empleando un LI como catalizador (Como producto de la reacción también se forma glicerina).

A partir del área de las señales de CH_3O y CH_2CO , que pueden determinarse a partir de las curvas de integración en el espectro de RMN ^1H , es posible cuantificar de manera precisa el avance de la reacción según la siguiente ecuación [58]:

$$\%Avance = 100 \times \frac{2A_{\text{CH}_3\text{O}}}{3A_{\text{CH}_2\text{CO}}}$$

Que para el caso del ejemplo descrito anteriormente sería:

$$\%Avance = 100 \times \frac{2(1.272)}{3(0.991)} = 85.6\%$$

Este procedimiento se utilizó para cuantificar el avance de la reacción empleando los diferentes LIs sintetizados en este trabajo.

4.5 Síntesis de biodiesel empleando líquidos iónicos como catalizadores.

Para evaluar comparativamente el desempeño de los LIs como catalizadores en la preparación de biodiesel, se estudió la reacción de síntesis de biodiesel durante 1 hora en condiciones de temperatura y presión ambiente, empleando metanol y 5% en peso de LI como catalizador. Nótese que la síntesis

convencional de biodiesel en presencia de hidróxido de potasio como catalizador se completa en 1 hora de reacción pero a una temperatura de 80°C.

4.5.1. Criterios de selección de los LIs a sintetizar y evaluar en este estudio.

En la Tabla 8 se muestran los procesos catalíticos que han sido descritos para la síntesis de biodiesel.

Tabla 8. Comparación entre procesos catalíticos

Tipo de catálisis	Ventajas	Desventajas
Catálisis ácida homogénea (ej. H ₂ SO ₄)	<ul style="list-style-type: none"> - Esterifica ácidos grasos - No se forman jabones - Purificación simple - Catalizador barato 	<ul style="list-style-type: none"> - Elevado exceso de alcohol - Neutralización del catalizador - Condiciones energéticas: P, T
Catálisis básica homogénea (ej. NaOH, KOH, NaOMe)	<ul style="list-style-type: none"> - Esterifica ácidos grasos - Purificación simple - Catalizador barato 	<ul style="list-style-type: none"> - Se forman jabones - Difícil recuperación del catalizador - Elevado exceso de alcohol - Condiciones energéticas: P, T
Catálisis heterogénea (ej. Hidrotalcitas y aluminatos)	<ul style="list-style-type: none"> - Reutilización del catalizador -Facilidad de procesos continuos - No se forman jabones 	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidad de reacción media - Transferencia de materia - Condiciones energéticas: P, T
Catálisis enzimática	<ul style="list-style-type: none"> - No se forman jabones - Purificación simple - Proceso ecológico 	<ul style="list-style-type: none"> - Velocidad de reacción muy lenta

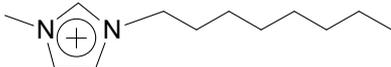
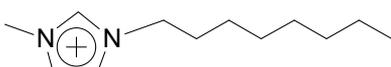
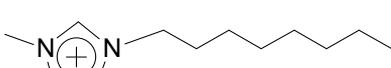
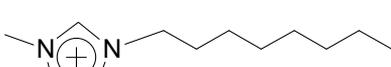
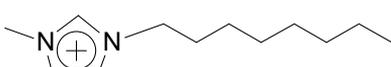
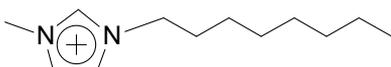
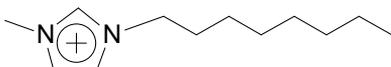
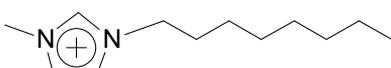
Dado que la reacción convencional de preparación e biodiesel puede ser catalizada tanto en medio ácido como básico, y además se han empleados catalizadores neutros, heterogéneos, soportado y biocatálisis, se sintetizaron y

evaluaron LIs ácidos de Lewis como los que presentan exceso de las sales de metal como aluminio y hierro. En estos casos los LIs con déficit de la sal que conforma el anión tienen propiedades básicas, o neutras cuando se emplean cantidades equimolares.

Se sintetizaron y evaluaron otros LIs con propiedades ácidas de Brønsted como aquellos con cationes conteniendo el grupo ácido sulfónico capaces de disociar un ión H^+ (entradas 16, 22, 24 y 25) y otros con carácter básicos debido a que el anión está constituido por la base conjugada de un ácido débil como el caso de los LIs con anión acetato (entradas 15 y 20) y *p*-toluénsulfonato (entradas 16 y 19). Hasta el momento no se han descrito métodos que permitan evaluar con eficiencia la acidez o basicidad de Brønsted y Lewis de los LIs.

Los resultados de estas evaluaciones muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Evaluación de líquidos iónicos como catalizadores de la síntesis de biodiesel.

Entrada	Catión	Anión	% Conversión
1		$AlCl_4^-$ (Propiedades Ácidas)	31%
2		$AlCl_4^-$ (Compuesto Neutro)	22%
3		$AlCl_4^-$ (Propiedades Básicas)	21%
4		$FeCl_4^-$ (Propiedades Ácidas)	0%
5		$FeCl_4^-$ (Compuesto Neutro)	0%
6		$FeCl_4^-$ (Propiedades Básicas)	0%
7		$AlBrCl_3^-$ (Propiedades Ácidas)	0%
8		$AlBrCl_3^-$ (Compuesto Neutro)	0%

9		AlBrCl_3^- (Propiedades Básicas)	0%
10		FeBrCl_3^- (Propiedades Ácidas)	0%
11		FeBrCl_3^- (Compuesto Neutro)	3%
12		FeBrCl_3^- (Propiedades Básicas)	17%
13		Cl^-	86%
14		H_3CSO_4^-	0%
15		CH_3COO^-	29%
16		$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$	0%
17		HSO_4^-	10%
18		H_2PO_4^-	0%
19		$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$	55%
20		CH_3COO^-	8%
21		CH_3COO^-	67%
22		$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$	0%
23		$\text{N}(\text{CN})_2^-$	67%
24		CF_3SO_3^-	0%
25		CF_3SO_3^-	0%

26		HSO_4^-	2%
27		CH_3COO^-	9%
28		CH_3COO^-	0%
29		CH_3COO^-	7%
30		CH_3COO^-	0%
31		PhCOO^-	4%
32		PhCOO^-	12%
33		PhCOO^-	6%
34		PhCOO^-	12%

*Condiciones: Tiempo de reacción: 1 hora, tiempo de reposo para la separación de fases: 30 min, temperatura y presión ambiente.

Como se observa en la Tabla 9 los LIs con anión conteniendo sales de metales no presentaron buen desempeño como catalizadores de la síntesis de biodiesel en estas condiciones de síntesis. Los LIs con catión AlCl_4^- , aunque pobre, mostraron un mejor desempeño que los de FeCl_4^- que tuvieron nula actividad catalítica. En el caso de los LIs con AlCl_4^- resultó más eficiente el compuesto con carácter ácido. Cuando el anión contiene Br la actividad catalítica es nula.

El cloruro de *N*-(etoximetil)-*N,N*-dimetiletanamonio (entrada 13) resultó ser el mejor catalizador de biodiesel a temperatura y presión ambiente. Cuando el anión cloruro fue sustituido por acetato, se observó una reducción significativa

de la actividad catalítica. Cuando se obtuvo la de amonio análoga con N-(metoximetil)-N,N-dimetiletanamonio (entrada 21) promovió un avance de reacción del 66%, al igual que el mismo catión con anión dicianamida (entrada 23).

De tal modo que los LIs iónicos más eficientes para catalizar la síntesis de biodiesel a temperatura ambiente fueron el 13, 21 y 23, por lo cual no encontramos una correlación lógica entre las propiedades ácido-base de estos LIs y su desempeño en la catálisis de esta reacción.

Los tres LIs con mejor desempeño fueron seleccionados para profundizar el estudio de su aplicación en esta reacción, para lo cual se evaluó el tiempo de reacción requerido para que la reacción se complete a una temperatura de 40°C. Los rendimientos obtenidos para diferentes tiempos de reacción se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Evaluación de tiempo de la reacción para la síntesis de biodiesel a 40 °C en presencia de diferentes LIs.

Tiempo de reacción (h)	LI No. 13	LI No. 21	LI No. 23
1	89	70	71
1.5	95	78	78
2	98	83	82
2.5	>99	92	91
3.0	>99	96	98

Como puede observarse en la Tabla 10, la reacción de preparación de biodiesel transcurre de manera cuantitativa en 3 horas de reacción a 40° C. En el caso del LI No. 13 la reacción se completa en 2.5 horas.

4.6 Síntesis de biodiesel empleando microondas

Los líquidos iónicos No. 13, 21 y 23 también se emplearon para estudiar la síntesis de biodiesel con el auxilio de microondas.

La reacción en microondas se llevó a cabo a una potencia de 100 W, con temperatura máxima de 50 °C. Se tomaron alícuotas del tubo de reacción cada 10 segundos y se analizaron por RMN. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Porcentaje de Rendimiento en la síntesis de biodiesel en microondas empleando LIs como catalizadores.

Tiempo de reacción (seg)	LI No. 13	LI No. 21	LI No. 23
10	99	95	97
20	>99	>99	>99
30	>99	>99	>99

Como se observa en la Tabla 11 el tiempo de reacción de redujo drásticamente con el auxilio de la microondas dado que la reacción se completa en sólo 20 segundos empleando los LIs 13, 21 y 23 como catalizadores.

Adicionalmente el LI No. 13 se empleó para estudiar la transesterificación del ácido oleico puro (Figura 17). Empleando este LI como catalizador la transesterificación del ácido oleico se completó (>99% de conversión) en 1 hora a temperatura y presión ambiente, y en sólo 10 segundos en microondas empleando las condiciones de reacción descritas anteriormente.

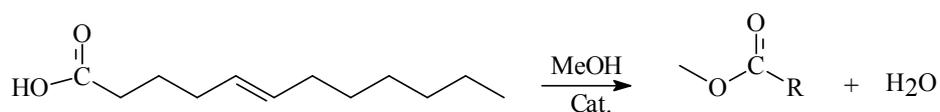


Figura 17. Transesterificación del ácido oleico en presencia del LI No. 13.

En la actualidad existen equipos para síntesis orgánica a “gran escala” empleando las microondas. La compañía Lambda Technologies, Inc. ha patentado una tecnología de frecuencia de microondas variables que ha generado la familia de hornos MicroCure [59] que permiten trabajar a flujo continuo, los cuales son de gran interés para el uso de las microondas con fines industriales, especialmente en materiales para la industria electrónica y procesamiento de polímeros [60], por lo cuál, en principio, el procedimiento

descrito en este trabajo pudiera implementarse para la producción continua y a gran escala, tanto del líquido iónico que se emplee como catalizador, como en la preparación de biodiesel.

Conclusiones

1. Se sintetizaron y caracterizaron espectroscópicamente (RMN) 34 líquidos iónicos (LIs) empleando tanto métodos convencionales de síntesis como con el uso de microondas. Utilizando este tipo de calentamiento dieléctrico, el tiempo de reacción para la síntesis de los LIs se redujo considerablemente.
2. Los LIs sintetizados se evaluaron como catalizadores en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de maíz. En particular tres LIs mostraron una buena capacidad catalítica para esta reacción a temperatura y presión ambiente, en tanto que los catalizadores convencionales requieren calentamiento por encima de 80 °C y varias horas de reacción.
3. Sabemos que existe una correlación entre las propiedades ácido-base de los LIs sintetizados y sus propiedades para catalizar la reacción de transesterificación, sin embargo el experimento diseñado no nos mostró esta dependencia.
4. La preparación de biodiesel empleando LIs como catalizador puede llevarse a cabo con el uso de las microondas, con lo cual el tiempo de reacción se reduce considerablemente (de horas a segundos).
5. Se desarrolló una metodología eficiente y "amigable al ambiente" para la preparación de biodiesel, que en principio pueda emplearse para la producción a gran escala de este biocombustible.

Bibliografía

1. <http://www.imp.mx/petroleo/>
2. <http://es.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo>
3. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 3772.
4. D. Appleby, C.L. Hussey, K.R. Seddon, J.E. Turp, *Nature* **1986**, 614.
5. K.R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, 693.
6. N.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 1391.
7. Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., Mathé, D. *Synthesis* **1998**, 41.
8. Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A., Hussey C. L., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.
9. Wilkes J. S., Zaworotko M. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 965-967.
10. Takahashi S., Koura N., Kohara S., Saboungi M. *Plasma and Ions* **1999**, 2, 91.
11. MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Pringle J. M., *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 113-119.
12. Fannin A. A., Floreani D. A., King L. A., Landers J. S., Piersma B. J., *Phys. Chem.* **1984**, 88, 2614.
13. Takahashi S., Koura N., Kohara S., Saboungi M., *Plasma and Ions*, **1999**, 2, 91.
14. MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Pringle J. M., *Aust. J. Chem.* **2004**, 57, 113.
15. Welton T., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
16. Marsh K. N., Boxall J. A., Lichtenthaler R., *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219, 93.
17. Erbedinger, M., Mesiano, A. J., Russell, A. J., *Biotechnol. Prog.*, **2000**, 16, 1129.
18. Bosmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P., *Chemical Communications* **2001**, 23, 2494.

19. Ye C., Liu W., Chen Y., Yu L., *Chem. Commun.* **2001**, 21, 2244.
20. Liu W., Ye C., Gong Q., Wang H., Wang P., *Tribology Lett.* **2002**, 13, 81.
21. Jaeger D. A., Trucker C.E., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1785.
22. Earle M., McCormac P.B., Seddon K.R., *Green Chem.* **1999**, 1, 23.
23. Armstrong D. W., He L., Liu Y. S., *Anal. Chem.* **1999**, 71, 3873.
24. Zhang W., He L., Gu Y., Liu X., Jiang S., *Anal. Lett.* **2003**, 36, 827.
25. C.F. Poole, B.R. Kersten, S.S.J. Ho, M.E. Coddens, K.J. Furton, J. *Chromatogr.* **1986**, 407.
26. A. Berthod, L. He, D.W. Armstrong, *Chromatographia* **2001**, 63.
27. E.G. Yanes, S.R. Gratz, M.J. Baldwin, S.E. Robinson, A.M. Stalcup, *Anal. Chem.* **2001**, 3838.
28. S. Carda-Broch, A. Berthod, D.W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 191.
29. J.H. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133.
30. A.J. Carmichael, M.J. Earle, J.D. Holbrey, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, 997.
31. S.K. Poole, P.H. Shetty, C.F. Poole, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 241.
32. Vaher M., Koel M., Kaljurand M., *Electrophoresis* **2002**, 23, 426.
33. <http://www.overde.com.ar/FRAMES/informes/biodiesel.htm>
34. http://www.zoetecnocampo.com/Documentos/biodie_lar/biodie_lar.htm
35. <http://www.cntq.gob.ve/view/docs/produccionbiodiesel.pdf>
36. <http://www.eco2site.com/informes/biodiesel-m.asp>
37. <http://es.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>
38. <http://rredc.nrel.gov/biomass/doe/rbep/biodeg/one.html>
39. 1997-2005. **Cidaut**. Fundación para la Investigación y Desarrollo en Transporte y Energía.
40. Martínez-Palou, R. *Química en Microondas*. CEM Publishing, Matthews, NC, 2006, Cap.1, p. 5-33.
41. Leadbeater, N.; Stencel, L. *Energy & Fuels* **2006**, 20, 2281.

42. Holbrey, J.D.; Reichert, W.M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. R.; Seddon, K. R. and Rogers, R. D. *Green. Chem.* **2002**, *4*, 407.
43. Yoshizawa, M.; Hirao, M; Ito-Akita, K and Ohno H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* 1057.
44. Cole, A. C.; Jensen J. L.; Ntai, I.; Loan, K.; Tran, T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C. and Davis J. H. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.
45. Weng, J.; Wang, C.; Li, H. R.; Wang, Y. *Green. Chem.* **2006**, *8*, 96.
46. Vygodskii, Y. S.; Lozinskaya, E. I.; Shaplov, A. S.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y.; Urman, Y. G. *Polymer* **2004**, *45*, 5031.
47. Sitze, M .S.; Schreiter, E.R.; Patterson, E.V.; Freeman, R. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2298.
48. a) Kadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Org. Proc. Res. Dev.* **2002**, *6*, 826. b) Fun, S. K.; Liu, S. T. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2059. c) Deetlefs, M.; Seddon, K. R. *Green Chem.* **2003**, *5*, 181. d) Fraga-Dubreuil, J.; Famelart, M.-H.; Bazureau, J. P. *Org. Proc. Res. & Dev.* **2002**, *6*, 374. e) Law, M. C.; Wong, K.-Y.; Chan, T. H. *Green Chem.* **2002**, *4*, 328-330. f) Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5381. g) Namboodiri, V. V.; Varma, R. S. *Chem. Commun.* **2002**, 342. h) Kim, Y. J.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1467. i) Kim, Y. J.; Varma, R. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882. j) Kim, Y. J.; Varma, R. S. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7447. k) Singh, J.; Gupta, N.; Kad, G. L. Kaur, J. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 2893-2900. l) Pal, S. K.; Kumar, S. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8993. m) Lenardao, E. J.; Mendes, S. R.; Ferrerira, P. C.; Perin, G.; Silveira, C. C.; Jacob, R. G. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7439.
49. Martínez-Palou, R. *J. Mex. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 178.
50. Vo-Thank, G.; Pegot, B.; Loupy, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *5*, 1112.
51. Para ejemplos de reacciones de esterificación y transesterificación en microondas, ver: a) Loupy, A.; Pigeon, P.; Ramdani, M. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6705. b) Casal, B.; Merino, J.; Ruiz-Hitzky, E.; Lami, L.; Álvarez, A.; Cuadra, L. *Green Chem.* **1999**, *1*, 199. c) Vanden Eynde, J. J.; Rutot, D. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 2687. d) Bratulescu, G.; LeBigot, Y.; Delmas, M. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 171. e) Gianotti, M.; Martelli, G.; Spunta, G.; Campana, E.;

Panunzio, M.; Medozza, M. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1725. f) Villa, C.; Mariani, E.; Loupy, A.; Grippo, C.; Grossi, G. C.; Bargagna, A. *Green Chem.* **2003**, *5*, 623. g) Saxena, R. K.; Isar, J.; Saran, S.; Kaushik, R.; Davidson, W. S. *Curr. Sci.* **2005**, *89*, 1000. h) Toukoniitty, B.; Mikkola, J. P.; Eranen, K.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Catal. Today* **2005**, *100*, 431. i) Donati, D.; Morelli, C.; Taddei, M. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2817.

52. a) Perreux, L.; Loupy, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199. b) "Microwaves in Organic Synthesis", Loupy, A., Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

53. de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.

54. Plank, C.; Lorbeer, E. *J. Chromatog. A* **1995**, *697*, 461.

55. Holcapek, M.; Jandera, P.; Fisher, J.; Prokes, B. *J. Chromatog. A* **1999**, *858*, 13.

56. a) Handbook of Analytical Methods for Fatty Acid Methyl Ester used as Diesel Fuel Substituted. Research Institute for Chemistry and Technology of Petroleum Products. University of Technology, Viena, Fichte Verlag, 1994. b) Mariani, C.; Bondioli, P.; Venturini, S.; Fedeli, E. *Riv. Ital. Sost. Grasse* **1991**, *68*, 549.

57. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Resck, I. S.; Alves-Dias, J.; Loureiro-Dias, S. C. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2475.

58. Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F. J. *Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1239.

59. www.microcure.com

a) Ku, H. S.; Siu, F.; Siores, E.; Ball, J. A. R.; Blicblau, A. S. *J. Mat. Proc. Technol.* **2001**, *113*, 184. b) Wei, J. B.; Ngo, K.; Tucker, D. A.; Fathi, Z.; Paulauskas, F. L.; Johanson W. J. *Microwave Power Electromagn. Energy* **1998**, *33*, 10; ver también: www.microcure.com/papers/htm