



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

*“ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE REACCIONES DE  
ESTERIFICACION”*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

Valeria Vianey Moreno González



MÉXICO, D.F.

2011



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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Lucio Antonio Reyes Chumacero**

**VOCAL:**                           **Profesor: Ramiro Eugenio Dominguez Danache**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Eduardo Guillermo Ramón Marambio Dennet**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: Humberto Hinojosa Gómez**

**2º SUPLENTE:**                 **Profesor: Mauro Cruz Morales**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LAB. 111 D. E. Pg. Edificio B**

**Asesor del tema:**

**M. en C. L. Antonio Reyes Chumacero**

**Sustentante:**

**Valeria Vianey Moreno González**

---

---

# Índice

---

Agradecimientos.....	1
Objetivo.....	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos.....	2
Introducción.....	3
Esterificación.....	6
Transesterificación.....	7
1. Conceptos básicos.....	8
1.1 Esterificación.....	8
1.2 Técnicas de esterificación.....	9
1.2.1 Esterificación de Fisher.....	10
1.2.2 Preparación de oleato de metilo por esterificación de Fisher.....	11
1.2.3 Sustitución nucleofílica en el grupo acilo.....	16
1.2.4 Esterificación de cloruros de acilo.....	18
1.2.5 Esterificación con anhídridos de ácidos carboxílicos.....	19
1.3 Síntesis de ésteres.....	20
1.4 Transesterificación.....	23
1.4.1 Proceso de transesterificación en medio ácido.....	24
1.4.2 Proceso de transesterificación en medio básico.....	26

2. Procedimientos y equipos experimentales.....	28
2.1 Aspectos metodológicos de la fisicoquímica de las reacciones de esterificación y transesterificación.....	28
2.2 Calorimetría de combustión.....	29
2.3 Calorimetría de solución.....	30
2.3.1 Equipo calorimétrico.....	30
2.3.1.1 Reactor.....	31
2.3.1.2 Circuito del termistor.....	31
2.3.1.3 Circuito de calentamiento del reactor.....	31
2.3.1.4 Termostato de los alrededores.....	32
2.3.1.5 Procedimiento general.....	32
3. Metodología computacional.....	34
3.1 Modelos de mecánica molecular.....	35
3.1.1 Métodos semi-empíricos.....	36
3.1.2 Métodos Ab Initio.....	36
3.1.3 Métodos TFD.....	36
3.1.4 Procedimientos generales usando Spartan Pro.....	37
4. Resultados experimentales.....	41
4.1 Memoria de cálculo.....	42
4.1.1 Calorimetría de combustión.....	42
4.1.2 Calorimetría de solución.....	45
4.1.3 Cálculos para calibración.....	46

4.2 Bomba calorimétrica.....	52
4.3 Calorimetría de solución.....	57
5. Resultados computacionales.....	68
5.1 Semi- Empírico.....	71
5.2 Hartree Fock.....	71
5.3 Hartree Fock 6-31 G+.....	72
5.4 Hartree Fock 6-31 G++.....	72
5.5 DFT.....	72
5.6 Resultados finales.....	74
5.6.1 Semi- empírico.....	74
5.6.2 Hartree Fock 3-21.....	74
5.6.3 Hartree Fock 6-31G+.....	75
5.6.4 Hartree Fock 6-31G++.....	75
6. Análisis de resultados.....	77
7. Conclusiones.....	80
8. Bibliografía.....	81,82

# Índice de Figuras

---

1.1 Grupo funcional.....	6,8,19
1.2 Ejemplo de reacción.....	7
1.3 Producción de ésteres.....	7
1.4 Modelo general.....	8
1.5 Grupo éster.....	9
1.6 Preparación de un éster.....	9
1.7 Esterificación de Fisher.....	10
1.8 Reacción reversible.....	11
1.9 Preparación de oleato de metilo.....	12
1.10 Ejemplos de síntesis de ésteres.....	13
1.11 Síntesis de ésteres.....	14
1.12 Reacción de esterificación de ácido oleico y metanol.....	14
1.13 Reactivos.....	15
1.14 Productos.....	15
1.15 Sustitución nucleofílica.....	16
1.16 Mecanismo.....	17
1.17 Esterificación con cloruros de acilo.....	18
1.18 Esterificación con anhídridos de ácidos carboxílicos.....	19
1.19 Forma general.....	20
1.20 Ejemplos específicos.....	21
1.21 Esterificación directa.....	21
1.22 Ataque nucleofílico.....	21
1.23 Protonación y ataque nucleofílico.....	22
1.24 Alcohólisis.....	23
1.25 Mecanismo de transesterificación.....	24
1.26 Proceso en medio ácido.....	25
1.27 Mecanismo de transesterificación de aceites vegetales en medio básico.....	27

2.1 Vaso Dewar.....	31
5.1 Ácido oleico.....	75
5.2 Metanol.....	75
5.3 Oleato de metilo.....	76
5.4 Agua.....	76

# Índice de tablas

---

5.1 Semi- Empírico.....	71
5.2 Hartree Fock 3-21.....	71
5.3 Hartree Fock 6-31G+.....	72
5.4 Hartree Fock 6-31G++.....	72
5.5 DFT.....	72
5.6 Resultados finales Semi- Empírico.....	74
5.7 Resultados finales Hartree Fock 3-21.....	75
5.8 Resultados finales 6-31G+.....	75
5.9 Resultados finales 6-31G++.....	76
6.1 Resultados bomba calorimétrica.....	77
6.2 Resultados Calorímetro isoperibólico.....	77
6.3 Método semi empírico.....	78
6.4 Método H.F. 3-21.....	78
6.5 Método H.F. 6-31 G+.....	78
6.6 Método H. F. 6. 31 G++.....	78

# Índice de ecuaciones

---

1.1 Constante de equilibrio.....	14
4.1 Valor de B.....	43
4.2 $r_1$ .....	43
4.3 $r_2$ .....	43
4.4 $\Delta t$ .....	43
4.5 Calor de sustancia.....	44
4.6 Constante del equipo.....	46
4.7 Capacidad térmica molar aparente.....	47
4.8 Capacidad térmica del metanol.....	47
5.1 Entalpía de reacción.....	73
5.2 Entropía.....	73
5.3 Energía libre de Gibbs.....	73
5.4 Temperatura.....	73
5.5 Energía libre de Reacción.....	73
5.6 Energía libre de Gibbs de Reacción.....	73
5.7 $\Delta G_{Rxn}$ .....	73
5.8 Constante de equilibrio.....	74

# Agradecimientos

---

A Dios,

Por darme la gracia de la vida y todas las bendiciones alrededor de ella.

A mis padres Carmen y Francisco,

Por todo el amor incondicional y los sacrificios día a día, por enseñarme que con esfuerzo y dedicación cualquier cosa es posible. ¡Por el simple hecho de ser mis padres!

A mi hermana Gladys,

Por apoyarme en cada decisión, estar siempre a mi lado, por compartir la vida, la alegría de ser hermanas y contar siempre la una con la otra, por ser mi mejor amiga.

A mi hermano Francisco,

Por traer de vuelta la frescura y diversión a la casa, por tu sinceridad y lindos momentos desde que llegaste a nuestras vidas.

A mis papás Trini y Tellito,

Por tanto amor y paciencia, por llevarme de la mano, darme todo lo que pudieron y estar conmigo siempre.

A mi novio Roberto,

Por ser el gran amigo y amor de mi vida, por impulsarme día a día y acompañarme en tantas etapas; y comprender tanto de la vida, por traer más felicidad a mi vida y compartir momentos inolvidables.

A mi asesor Antonio,

Por el apoyo y conocimientos brindados en este proyecto tan importante.

A la Facultad de Química y a la UNAM,

Por todas las herramientas y conocimientos, brindados para completar esta etapa tan maravillosa.



# Objetivo

---

## **Objetivo general**

El objetivo de este proyecto es presentar al lector información básica sobre los procesos de esterificación y transesterificación, desde una perspectiva Físicoquímica.

## **Objetivos específicos**

Presentar los aspectos más relevantes de las reacciones de esterificación y formular un análisis físicoquímico de éstas.

Presentar en forma detallada los trabajos experimentales realizados mediante la aplicación de técnicas calorimétricas al proceso de esterificación así como el proceso de transesterificación.

Presentar un estudio detallado mediante técnicas de modelado molecular de las reacciones de esterificación.



# Introducción

---

Para llevar a cabo el análisis del comportamiento de las reacciones de esterificación se efectuaron determinaciones experimentales de ácido oleico con metanol, mediante dos técnicas calorimétricas, una con un calorímetro isoperibólico para soluciones y otra con una bomba calorimétrica.

Por otro lado, se presenta la metodología computacional y los resultados del modelado molecular producidos.

## **¿Porqué realizar un estudio de los procesos de esterificación y transesterificación?**

Los combustibles fósiles son sustancias ricas en energía que se han formado a partir de plantas y microorganismos enterrados durante mucho tiempo. Estos combustibles, que incluyen el petróleo, carbón y gas natural, proporcionan la mayor parte de la energía que mueve a la moderna sociedad industrial.

La gasolina que utilizan los automóviles, el carbón que mueve muchas plantas eléctricas y el gas natural que se utiliza para calentar, son ejemplos de combustibles fósiles.

Químicamente los combustibles fósiles consisten en petróleo carbón y gas natural, que son compuestos formados por hidrógeno y carbono; algunos contienen pequeñas cantidades de otros componentes. Éstos se forman a partir de antiguos organismos vivos que fueron enterrados bajo capas de sedimentos hace millones de años. Debido al calor y la presión creciente que ejercen las capas de



sedimentos acumulados, los restos de los organismos se transforman gradualmente en combustibles fósiles.

La mayoría de los combustibles fósiles se utilizan en el transporte, las fábricas, la calefacción y las industrias de generación eléctrica. El petróleo crudo es refinado en gasolina, gasóleo y combustible para motores, que mueven el sistema de transporte mundial. El carbón es el combustible más utilizado para generar energía eléctrica y el gas natural es empleado sobre todo en la calefacción, la generación de agua caliente y el aire acondicionado de edificios comerciales y residenciales.

Hoy se consumen en el mundo alrededor de 80 millones de barriles de petróleo (un barril equivale a 159 litros, aproximadamente), 13 millones de toneladas de carbón y 7000 millones de metros cúbicos de gas natural al día.

Tal situación está modificando las responsabilidades políticas respecto a la emisión de gases de efecto invernadero. El panorama es preocupante por lo que se han buscado combustibles alternos a los fósiles.

### **La producción de los biocombustibles**

Los biocombustibles han comenzado a ser considerados mundialmente como una alternativa seria frente al petróleo. Además del actual precio del petróleo, otros elementos claves tras el desarrollo de este mercado se encuentran sus potencialmente menores emisiones de gases de efecto invernadero en comparación a los combustibles convencionales y sus impactos positivos sobre el desarrollo rural.

Uno de los biocombustibles que más se destacan es el biodiesel. Debido a su preparación y obtención. El biodiesel es uno de los biocombustibles más



populares porque es completamente compatible con el diesel fósil y el proceso de síntesis comercial se encuentra disponible.

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga se denominan Biodiesel. Estos ésteres se obtienen de aceites vegetales o animales por transesterificación con alcoholes. Las propiedades reológicas y termodinámicas del biodiesel son semejantes a las del diesel proveniente del petróleo, pueden usarse como sustitutos de los combustibles diesel o con frecuencia en mezclas de combustibles. Un biodiesel de aceites vegetales está formado de una mezcla de ésteres.

El biodiesel es el producto de triglicéridos de los aceites vegetales con metanol para formar ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES: Fatty Acid Methyl Esters).

El biodiesel es también un candidato como combustible renovable. Tiene propiedades similares a las de un combustible diesel del petróleo y se puede utilizar directamente en un motor diesel. El uso de combustibles, sin embargo, tendería a incrementar en la medida en que el biodiesel contenga menos energía por unidad de volumen que el diesel de petróleo.

La síntesis de biodiesel se realiza industrialmente por una transesterificación catalítica de aceites vegetales. Otros triglicéridos utilizados como materia prima son los desperdicios de aceite vegetal (WVO: Waste Vegetable Oil) obtenidos de restaurantes de comida rápida.



## Esterificación

Los ésteres se caracterizan por la presencia del grupo funcional

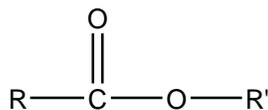


Fig. 1.1 Grupo funcional

Estos son productos de la eliminación de agua, catalizada por un ácido, entre un ácido carboxílico y un alcohol, en un proceso llamado esterificación

La reacción de esterificación da lugar a un equilibrio. La posición del equilibrio puede desplazarse a la derecha empleando un agente deshidratante para eliminar agua de la mezcla de reacción a medida que ésta se forma. Este tipo de reacción donde las moléculas se unen con la eliminación simultánea de otra molécula más pequeña se llama también una reacción de condensación.

La reacción de esterificación en este trabajo se llevará a cabo con ácido oleico, el cual fue seleccionado debido a que es fácil de purificar. Así como con metanol, para dar lugar a oleato de metilo y agua.

La experimentación se lleva a cabo con estos reactivos para diferentes composiciones, tanto para la bomba calorimétrica como para el calorímetro. Los resultados computacionales también se obtienen para los componentes mencionados anteriormente, estos se presentan más adelante en el capítulo 6.



## Transesterificación

En la transesterificación de diferentes tipos de aceites o triglicéridos que reaccionan con un alcohol, generalmente metanol o etanol, se producen ésteres y glicerina. Para lograr esto, se agrega un catalizador a la reacción.

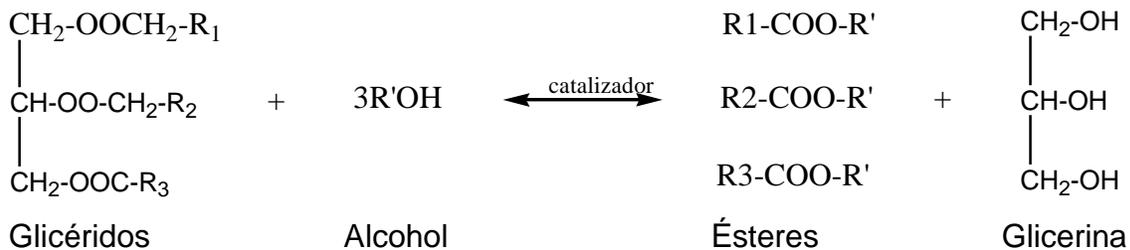


Fig. 1.2 Ejemplo de reacción

El proceso normalmente es una secuencia de tres pasos consecutivos, los cuales son reacciones reversibles. En el primer paso, se obtienen diglicéridos de triglicéridos, se producen monoglicéridos de diglicéridos y la glicerina de los monoglicéridos se obtiene en el último paso. En estas reacciones se producen ésteres.

La relación estequiométrica entre el alcohol y el aceite es 3:1. Sin embargo, un exceso de alcohol se utiliza para que la reacción se dirija hacia el producto deseado.

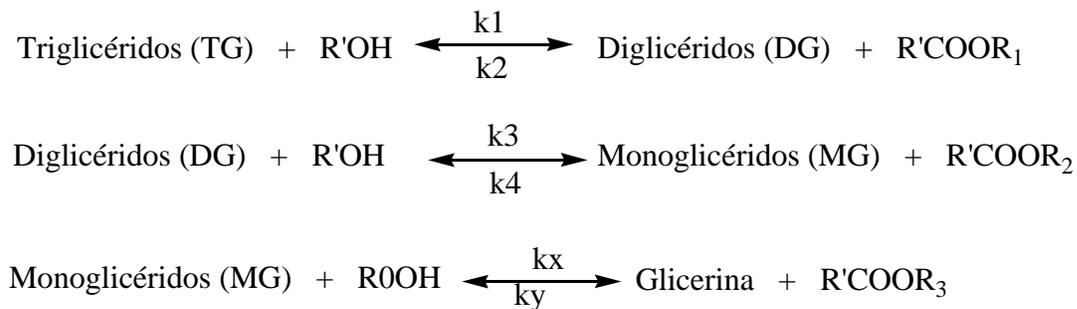


Fig. 1.3 Producción de ésteres



# Capítulo 1. Conceptos básicos.

En este capítulo se da un ejemplo de las reacciones de esterificación y transesterificación, así como algunos descubrimientos y usos que se le han dado a estas reacciones, las cuales demuestran ser de gran utilidad, especialmente cuando se trata de biocombustibles.

## 1.1 Esterificación.

Un modelo general de estos ésteres es:

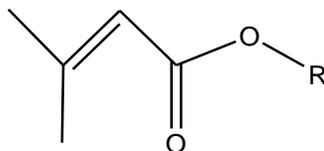


Fig. 1.4. Modelo general.

Los ésteres se caracterizan por la presencia del grupo funcional

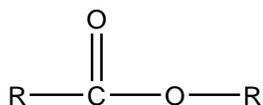


Fig. 1.1 Grupo funcional.



## 1.2 Técnicas de esterificación.

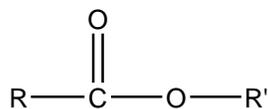


Fig.1.5. Grupo éster

El grupo éster, es un grupo funcional importante que puede ser sintetizado de diferentes maneras.

Los ésteres se pueden preparar por la reacción de un ácido carboxílico con un alcohol, en la presencia de un catalizador como ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico, ácido p-toluensulfónico o la forma ácida de algún ion de intercambio:

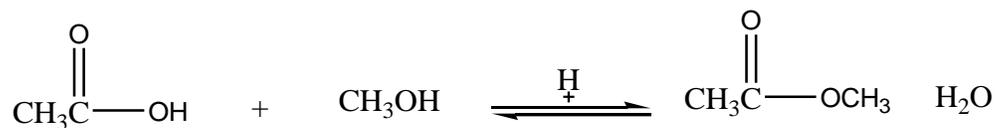


Fig.1.6. Preparación de un éster.



### 1.2.1 Esterificación de Fischer

Mezclando un alcohol y algún ácido carboxílico, dan lugar a un éster y agua en presencia de un catalizador ácido. La reacción es un proceso equilibrado que se puede llevar a cabo utilizando, ya sea, el ácido o el alcohol en exceso o removiendo el agua que se forma.

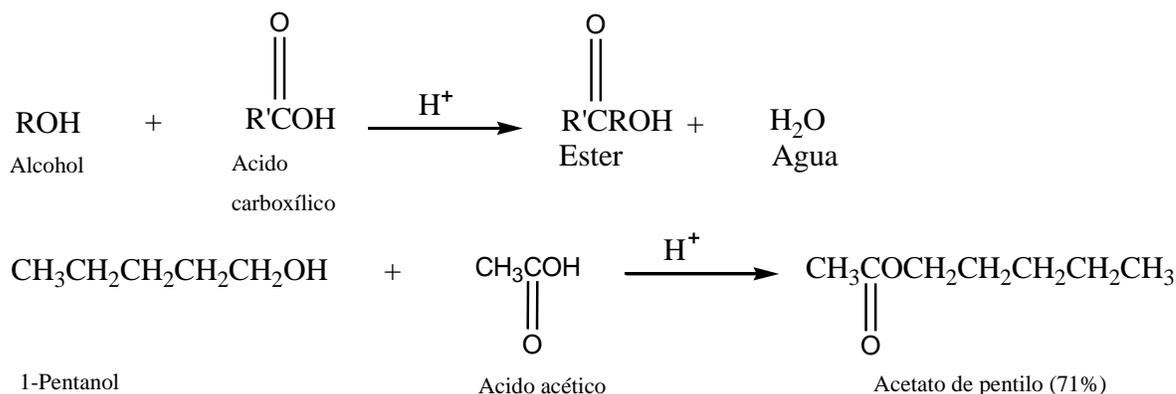


Fig. 1.7. Esterificación de Fischer

La esterificación de Fisher alcanza el equilibrio después de unas horas de reflujo. La posición del equilibrio puede cambiar agregando más del ácido o del alcohol, dependiendo del costo y la disponibilidad. El mecanismo de la reacción involucra una protonación inicial del grupo carboxilo, atacado por el hidroxilo nucleófilo, una transferencia de protones y pérdida de agua seguida de la pérdida de un protón por el catalizador para el éster. De acuerdo a estos pasos es completamente reversible, este proceso también es en sentido opuesto a la hidrólisis de un éster.

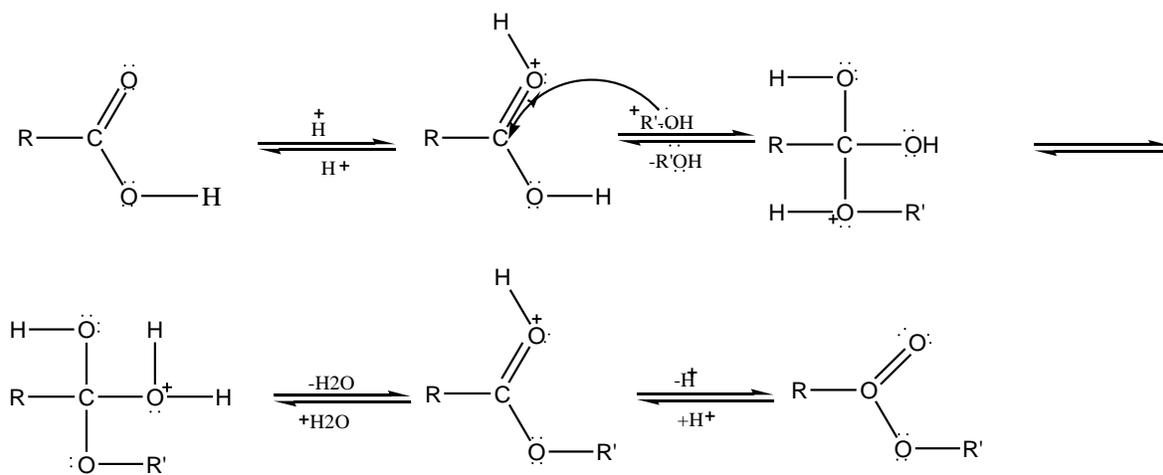


Fig.1. 8. Reacción reversible.

### 1.2.2 Preparación de oleato de metilo por esterificación de Fischer

Se pone ácido oleico y metanol en un matraz, enfriando la mezcla en hielo, se vierte ácido sulfúrico concentrado lentamente y con cuidado en las paredes del recipiente, agitando para mezclar los componentes. Se sujeta a un condensador de reflujo. Se enfría la solución, se decanta en un embudo de separación con una cantidad de agua, y se enjuaga el matraz con éter. Se agrega el éter al embudo, se agita vigorosamente y drena la capa de agua, que contiene el ácido sulfúrico y el metanol. Se lava el éter con agua seguido de bicarbonato de sodio para remover el ácido oleico que no reaccionó. De nuevo se agita vigorosamente, hasta que no se observe ninguna reacción.

Se lava la capa de éter en el embudo de separación con una solución de cloruro de sodio y secarla con sulfato de sodio anhidro en un matraz Erlenmeyer. Se agrega suficiente sulfato anhídrido para que no se agrupen en el fondo del matraz. Después de un pequeño periodo de tiempo, se decanta la solución de éter seco y se lava el agente secante con éter y se decanta de nuevo.



Se quita el éter por destilación o evaporación, cuando termine la evaporación se agrega una leve cantidad de sulfato de sodio anhidrido al aceite residual y se calienta por un tiempo. Se decanta el oleato de metilo y se destila.

Se vierte la capa de ácido sulfúrico en agua, combinándolo con una capa de bicarbonato, se neutraliza con carbonato de sodio y se enjuaga la solución con suficiente agua. Si el sulfato de sodio está libre de éter y oleato de metilo, se puede poner en un contenedor de desperdicios sólidos no peligrosos; de otro modo debe ir en un contenedor de residuos peligrosos. El éter va en un contenedor de disolventes orgánicos.

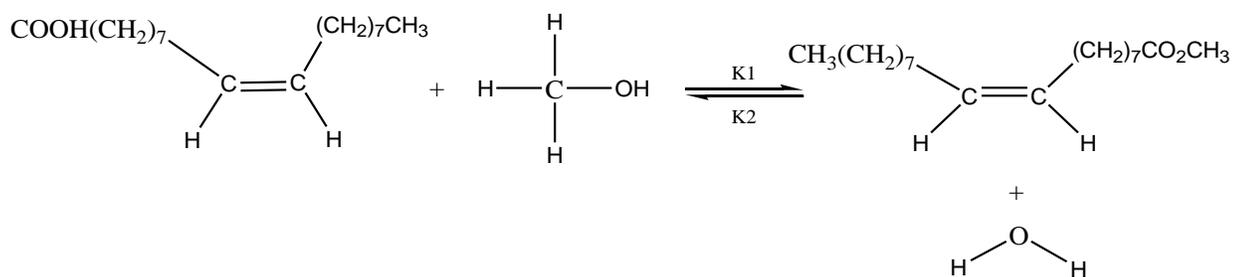


Fig. 1. 9 Preparación de oleato de metilo



Otros métodos disponibles para la síntesis de ésteres, pero la mayoría de ellos más caros y solamente se han llevado a pequeña escala. Por ejemplo, los alcoholes reaccionan con anhídridos y con cloruros ácidos:

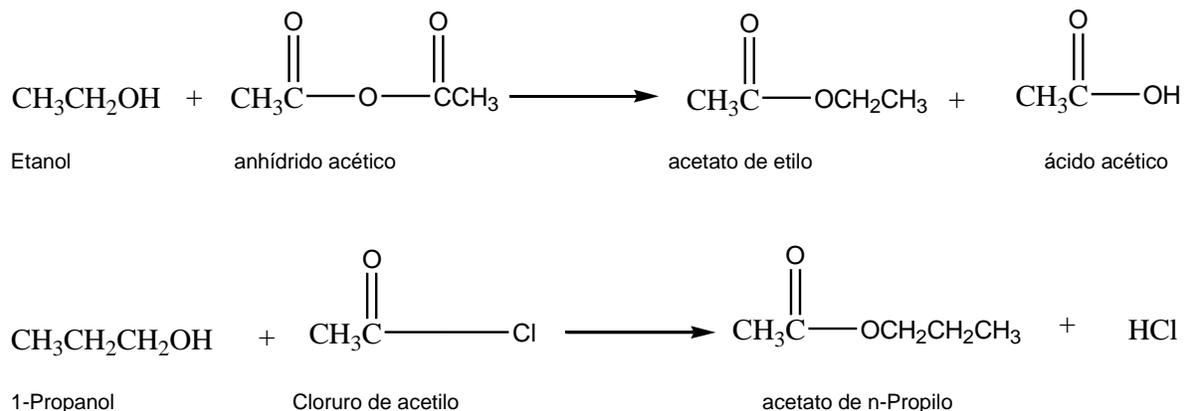


Fig.1. 10. Ejemplos de síntesis de ésteres

En la última reacción una base orgánica como la piridina se agrega para que reaccione con el cloruro de hidrógeno.

Otros métodos pueden utilizarse para la síntesis de grupos de ésteres; entre éstos está la adición de 2-metilpropeno a un ácido para formar t-butil ésteres, la adición de una cetena para producir acetatos y la reacción de una sal de plata con un halogenuro de alquilo:

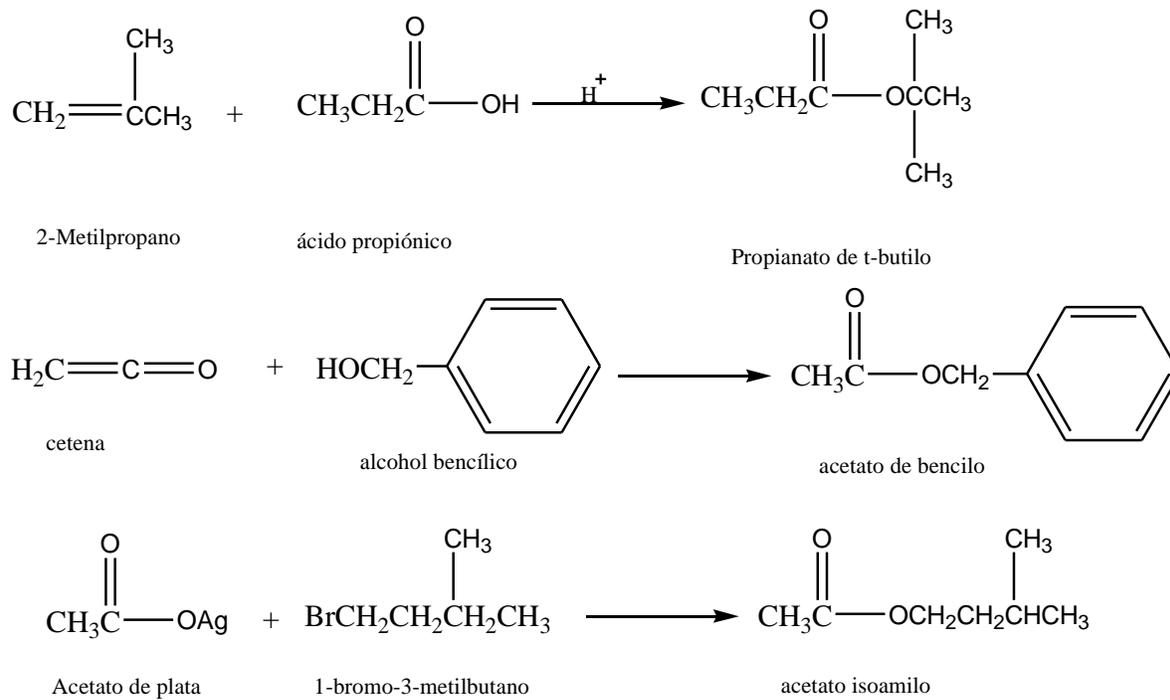


Fig. 1. 11. Síntesis de ésteres

Considerando la reacción de ácido oleico con metanol para dar oleato de metilo:



Fig. 1. 12. Reacción de esterificación de ácido oleico y metanol

La constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{[n - \text{BuOAc}][\text{H}_2\text{O}]}{[n - \text{BuOH}][\text{HOAc}]}$$

Ec. 1. 1. Constante de equilibrio



Para los alcoholes primarios con ácidos carboxílicos sin obstáculos,  $K_{eq} \approx 4$ . Si se permite reaccionar cantidades iguales de 1-butanol y ácido acético, al equilibrio el rendimiento teórico del éster sólo es de 67%. Para alterar el equilibrio, por el principio de Le Châtelier, se aumenta la concentración del alcohol o del ácido, como se observa arriba. Si cualquiera de los dos se duplica el rendimiento teórico aumenta a 85%, cuando alguno es triplicado se va a 90%.

Otra forma de alterar al equilibrio es quitando el agua, esto se puede lograr añadiendo a la reacción tamices moleculares. La mayoría de los agentes secantes no removerían el agua a las temperaturas en las que se forman los ésteres. Una tercera forma de alterar el equilibrio es quitar preferentemente el agua como un azeótropo.

Para llevar a cabo el desarrollo experimental los reactivos utilizados en este trabajo experimental son:

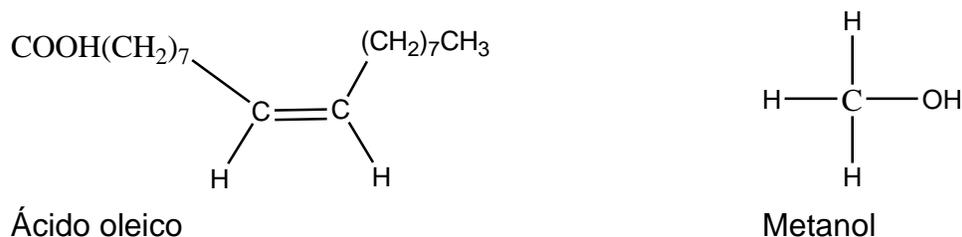


Fig. 1. 13. Reactivos

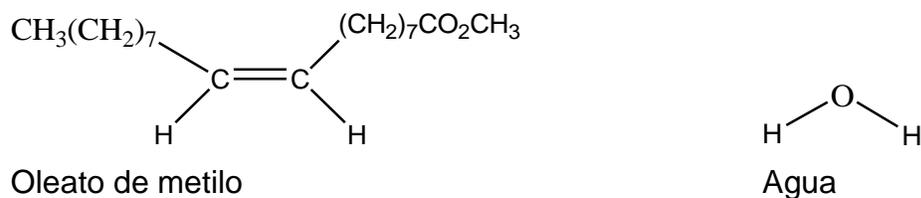


Fig. 1. 14 Productos



### 1.2.3 Sustitución nucleofílica en el grupo acilo

Las cetonas, los aldehídos y los ácidos carboxílicos contienen un grupo carbonilo, a pesar de que las reacciones de los ácidos son bastante diferentes de las de las cetonas y los aldehídos; éstos generalmente reaccionan mediante adición nucleofílica al grupo carbonilo, pero los ácidos carboxílicos (y sus derivados) lo suelen hacer por sustitución nucleofílica en el grupo acilo, donde un nucleófilo reemplaza a otro en el átomo del carbono carbonilo.

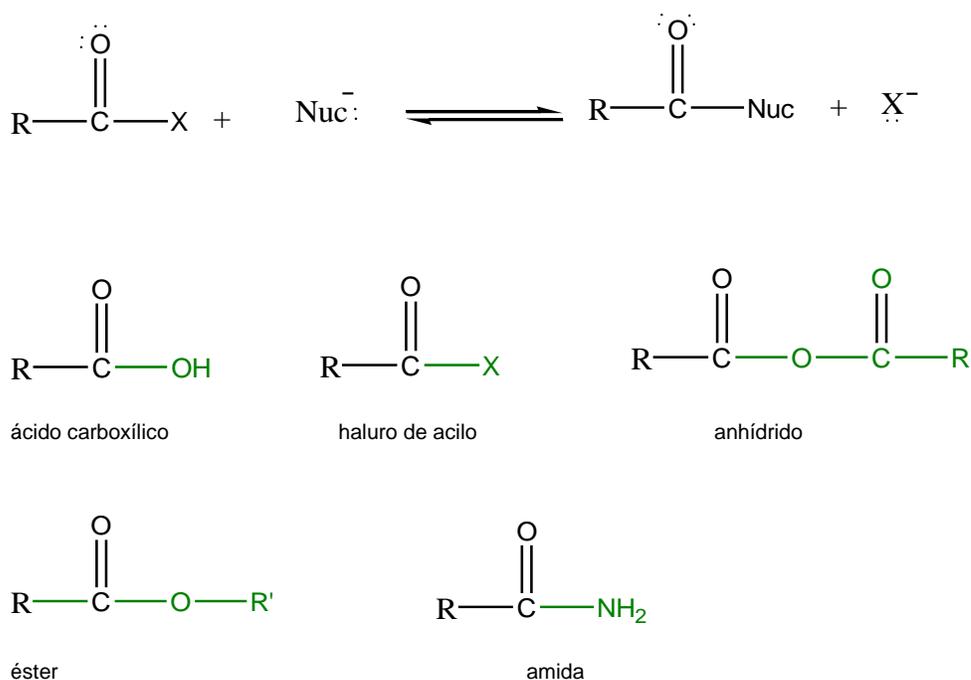


Fig. 1. 15. Sustitución nucleofílica

Los derivados de los ácidos difieren en la naturaleza del grupo saliente enlazado al carbono carboxílico: -OH en el ácido, -Cl en el cloruro del ácido, OR' en el éster y -NH<sub>2</sub> (o una amina) en la amida. La sustitución nucleofílica en el grupo acilo es el método más frecuente de interconvertir estos derivados.



Los mecanismos de estas sustituciones dependen de si la reacción tiene lugar en medio ácido o en medio básico.

En medio básico, se puede adicionar un nucleófilo fuerte al grupo carbonilo para dar a un intermedio tetraédrico. De este intermedio se elimina el grupo saliente. La hidrólisis de un éster a ácido, catalizada por una base, es un ejemplo de este mecanismo.

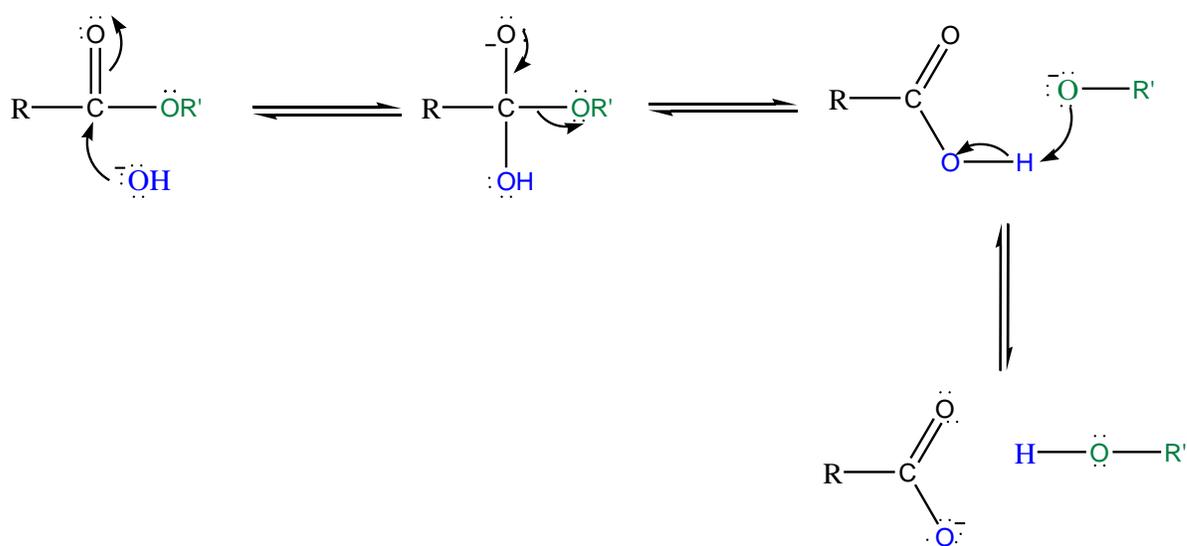


Fig. 1.16. Mecanismo

En condiciones ácidas, el grupo carbonilo se protona, aumentando su electrofilia y activándose para una sustitución nucleofílica en el grupo acilo. El ataque por un nucleófilo (débil) da lugar a un intermediario tetraédrico. En muchos casos, el grupo saliente se transforma antes de liberarse, ya que generalmente se desprende como una molécula neutra.



### 1.2.4 Esterificación con cloruros de acilo

Los cloruros de acilo reaccionan con alcohol para dar ésteres. La reacción usualmente se lleva a cabo en presencia de piridina.

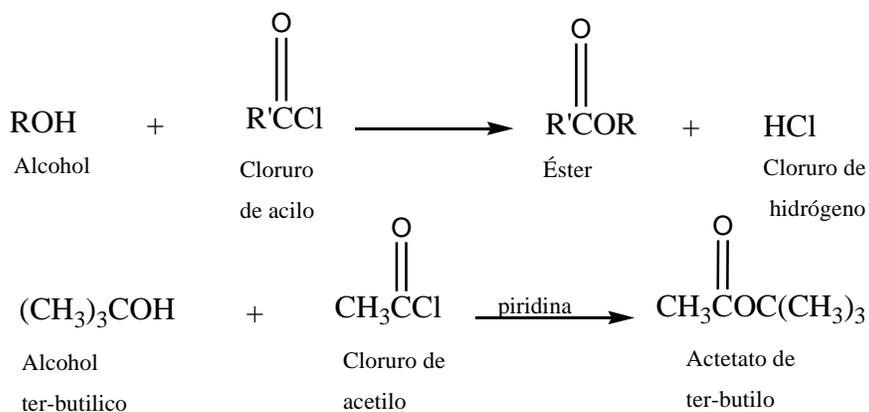


Fig. 1.17. Esterificación con cloruros de acilo.



### 1.2.5 Esterificación con anhídridos de ácidos carboxílicos

Los anhídridos de ácidos carboxílicos reaccionan con alcohol para formar ésteres de la misma forma que los cloruros de acilo.

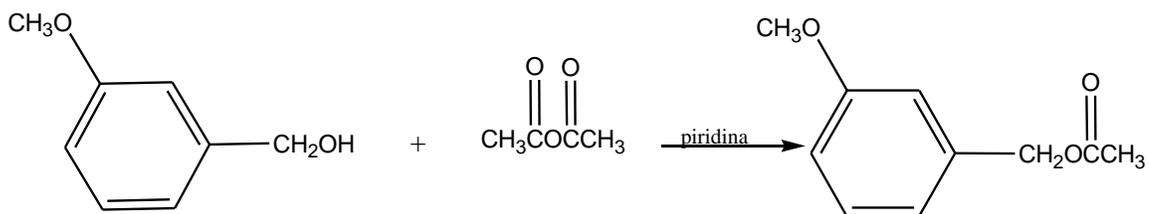
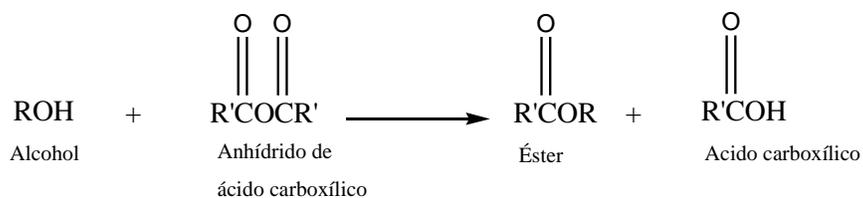


Fig. 1.18. Esterificación con anhídridos de ácidos carboxílicos.

A continuación se presentan ejemplos de esterificación y de sus usos.



### 1.3 Síntesis de ésteres.

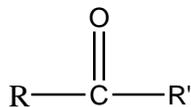


Fig. 1. 1. Grupo funcional

Los ésteres pueden producirse de muchas formas. En general.

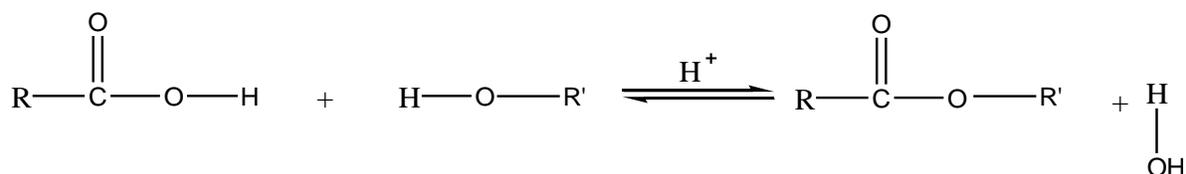


Fig. 1. 19. Forma general.

Ahora algunos ejemplos.

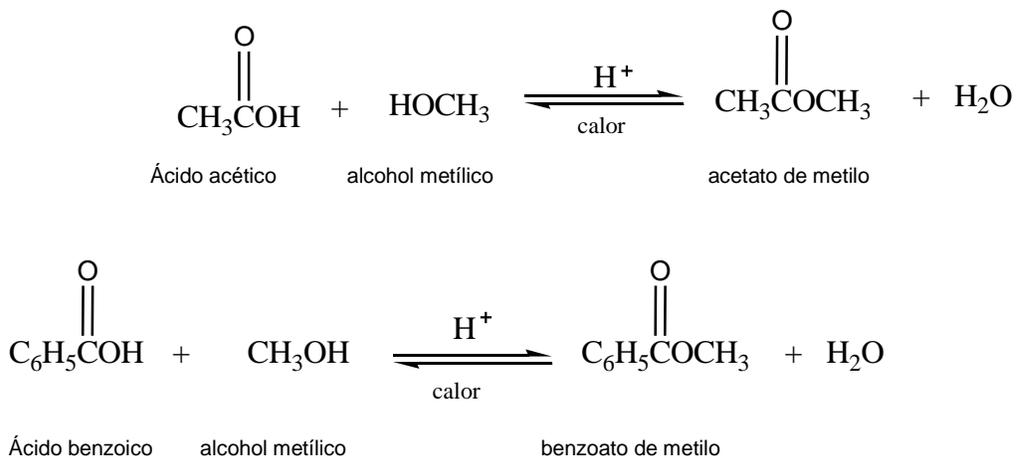


Fig. 1.20. Ejemplos específicos



Cuando se mezcla una proporción en moles de 1:1 y se calientan un ácido y un alcohol primario, aproximadamente un tercio de mol de ácido y alcohol estarán presentes todavía en el equilibrio; aproximadamente dos tercios de mol se transforman en éster y agua. El equilibrio puede modificarse a favor del éster, utilizando un gran exceso, ya sea de alcohol (por lo regular el material más barato) o de ácido, o retirando el agua (o el éster) conforme se vaya formando.

Si se permite que el metanol enriquecido en  $O^{18}$  reaccione con ácido benzoico, el  $O^{18}$  aparecerá en el éster, benzoato de metilo, en lugar de en el agua:

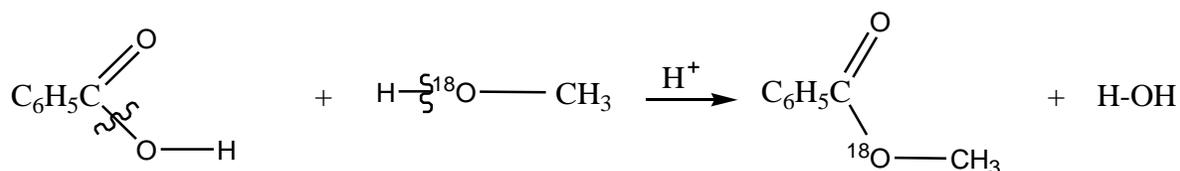


Fig. 1. 21 Esterificación directa

Este resultado revela que la esterificación directa involucra la ruptura del enlace C – OH en el ácido y del enlace H – O en el alcohol.

Para catalizar la reacción se usa comúnmente un ácido mineral, su función es la de protonar al grupo carboxilo para aumentar la magnitud de la carga positiva en el carbono del carbonilo; en estas condiciones, sufrirá con mayor facilidad un ataque nucleofílico por parte de la molécula de alcohol.

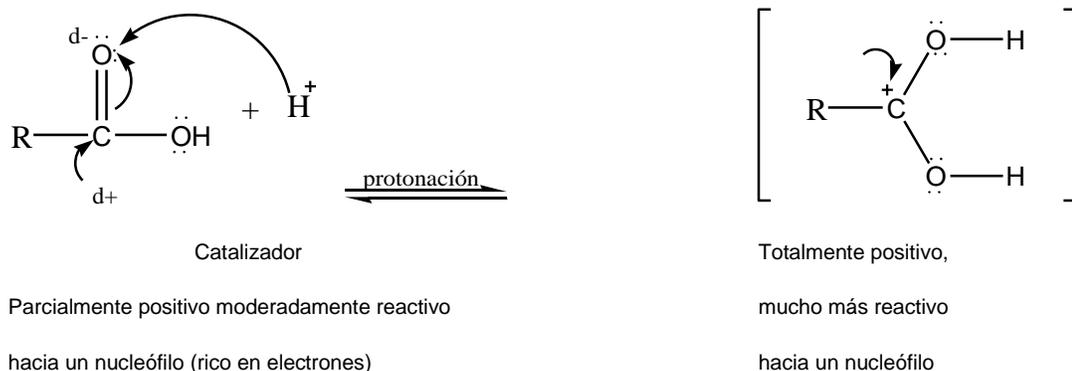


Fig. 1. 22. Ataque nucleofílico



Después de esta protonación del ácido, tiene lugar una sucesión de reacciones, todas las cuales involucran equilibrios.



Fig. 1. 23 Protonación y ataque nucleofílico.

Los equilibrios se desplazan de izquierda a derecha, o sea, hacia la formación de éster, por medio de un exceso de alcohol o retirando uno de los productos que se forman.

A la inversa, un éster puede convertirse en un ácido y su alcohol originales, mediante la acción de un exceso de agua, en presencia de un ácido fuerte como catalizador. El mecanismo para la hidrólisis de un éster es exactamente la inversa de la esterificación.

El proceso de esterificación para las FFAs se hace generalmente en una reacción homogénea con catalizador ácido o por intercambio de iones de resinas ácidas como catalizador heterogéneo.



### 1.4 Transesterificación

En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte, produciendo una mezcla de ésteres alquílicos y glicerol. Todo el proceso es una secuencia de tres reacciones consecutivas y reversibles, en la cual se producen monoglicéridos como intermediarios.

La estequiometría de la reacción requiere 1/3 de triglicérido y alcohol. Sin embargo un exceso de alcohol se utiliza para aumentar el rendimiento del éster alquílico y permite la separación del glicerol formado. Existen diversos aspectos, incluyendo el tipo de catalizador (ácido o básico), y la relación alcohol/ radio molar del aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (contiene principalmente agua) y los ácidos grasos libres contenidos tienen una gran influencia en el curso de la transesterificación.

La transesterificación es el término general que se utiliza para describir la importancia de las reacciones orgánicas donde un éster es transformado a otro. Cuando el éster original reacciona con un alcohol, el proceso de transesterificación se conoce como alcoholólisis.

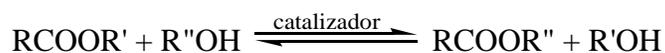


Fig.1.24. Alcoholólisis.

La transesterificación es una reacción de equilibrio y la transformación ocurre esencialmente mezclando los reactivos. Sin embargo la presencia de un catalizador (un ácido fuerte o una base) acelera considerablemente el ajuste del equilibrio. Para alcanzar una buena proporción de éster, el alcohol se debe de usar en exceso.



En este procedimiento el equilibrio se desplaza a la derecha (Fig. 1.14), permitiendo que el alcohol de bajo punto de ebullición destile de la mezcla reaccionante. El mecanismo de la transesterificación es similar al de la esterificación catalizada por ácidos (o al de la hidrólisis del éster catalizada por ácido).

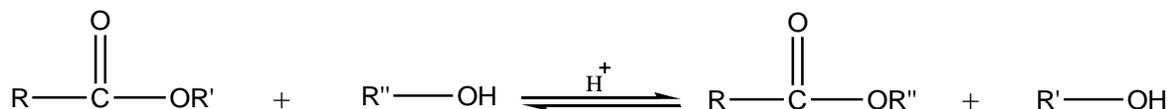
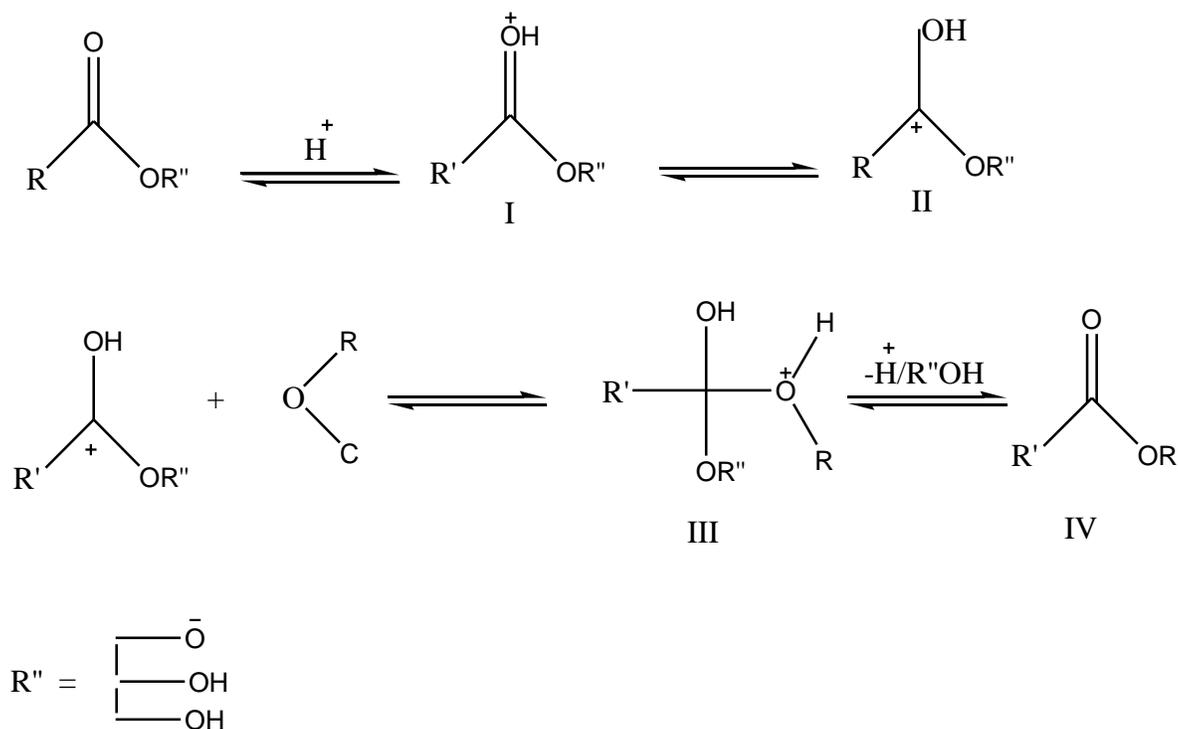


Fig.1.25. Mecanismo de transesterificación

#### 1.4.1 Proceso de transesterificación en medio ácido

El proceso de transesterificación se lleva a cabo con catalizadores ácidos de Bronsted, preferiblemente por ácido sulfúrico y sulfónico. Estos catalizadores dan rendimientos muy altos en ésteres alquílicos, pero la reacción es muy lenta, requiriendo típicamente temperaturas por encima de 100°C y más de 3 horas para conseguir la conversión completa. La relación de alcohol/aceite vegetal es uno de los factores más importantes en la transesterificación. Un exceso de alcohol favorece la formación de los productos. Por otro lado una cantidad excesiva de alcohol hace que la recuperación del glicerol sea difícil, así que la cantidad ideal de alcohol/aceite vegetal mejora, el aceite debe establecerse empíricamente, considerando cada proceso individual.



R' = Cadena de carbón del ácido graso

Fig. 1. 26. Proceso en medio ácido.

En el esquema se puede observar el mecanismo para la transesterificación ácida de aceites vegetales para un monoglicérido. Sin embargo puede extenderse a di y triglicérido. La protonación del grupo carbonil del éster da como resultado al carbocatión, que después del ataque nucleofílico del alcohol, produce al intermediario tetraédrico que elimina glicerol para formar un nuevo éster y regenera el catalizador H<sup>+</sup>. De acuerdo al mecanismo, los ácidos carboxílicos se forman con la reacción del carbocatión con el agua presente en la reacción de la mezcla. Esto sugiere que una transesterificación en medio ácido se debe llevar a cabo en la ausencia de agua, para evitar la formación de ácidos carboxílicos los cuales reducen los rendimientos de los ésteres alquílicos.



### 1.4.2 Proceso de transesterificación en medio básico

La transesterificación básica de aceites vegetales procede más rápido que la reacción ácida catalizada. Los catalizadores alcalinos son menos corrosivos que los compuestos ácidos, por lo regular los procesos industriales usualmente utilizan catalizadores básicos. El mecanismo de la transesterificación básica de aceites vegetales se muestra en el siguiente esquema. El primer paso (Eq. 1) es la reacción de la base con el alcohol, produciendo un alcóxido y el catalizador protonado. El ataque nucleofílico del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido produce un intermediario tetraédrico (Eq. 2) de la cual el éster alquílico y el anión del diglicérido se forman (Eq. 3). El último desprotona al catalizador, de esta forma se regeneran las especies activas (Eq. 4), que ahora puede reaccionar con una segunda molécula de alcohol, empezando con otro ciclo catalítico.

Los diglicéridos y monoglicéridos de igual forma se convierten por el mecanismo de mezclar ésteres alquílicos y glicerol.

Los alcóxidos alcalinos metálicos (como  $\text{CH}_3\text{ONa}$  para la metanólisis) son los catalizadores más activos, ya que tienen altos rendimientos en pequeños tiempos de reacción aún si se han aplicado en pequeñas cantidades molares. Sin embargo, es necesario que no haya agua ya que los hace inapropiados para procesos industriales típicos.

Los hidróxidos alcalinos metálicos (ej.  $\text{KOH}$  y  $\text{NaOH}$ ) son más baratos que los alcóxidos metálicos, pero menos activos. Aún así son una buena alternativa ya que pueden dar la misma conversión con los aceites vegetales si se aumenta la concentración de catalizador 1 o 2% molar.

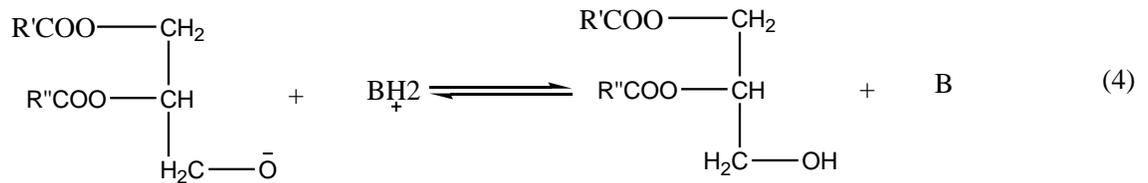
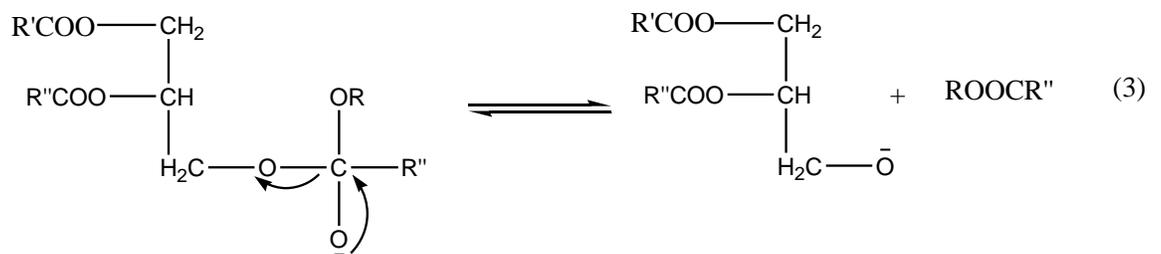
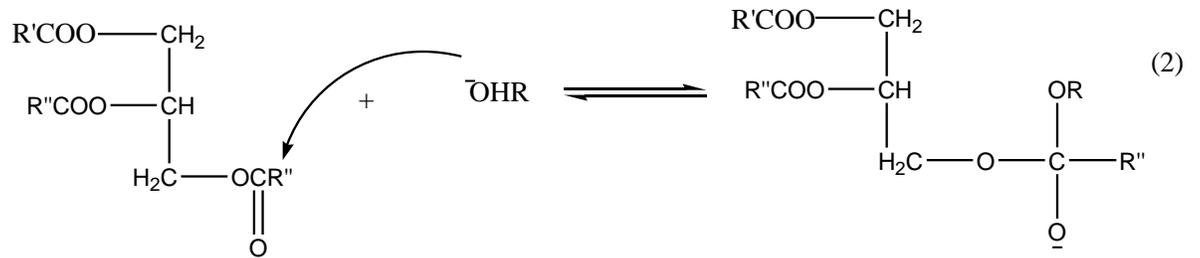


Fig.1.27. Mecanismo de transesterificación de aceites vegetales en medio básico.



## Capítulo 2. Procedimientos y equipos experimentales

---

### **2.1 Aspectos metodológicos de la fisicoquímica de las reacciones de esterificación y transesterificación.**

De ácidos grasos y metanol, los ésteres se producen de la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres, por medio de la hidrólisis de aceites vegetales o directamente de la transesterificación de aceites vegetales. La importancia de examinar las reacciones de esterificación de una forma más detallada se justifica debido a la gran cantidad y variedad de los aceites vegetales alrededor del mundo que están disponibles para la producción de biodiesel.

Con respecto específicamente a la composición química, el ácido oleico tiene grandes contenidos de aceite de soya, canola y girasol. Estos vegetales son conocidos por abarcar materiales puros con grandes potenciales para la producción de biodiesel, no sólo en Brasil, que es el de los países con mayor desarrollo hablando de biocombustibles, sino de otros países que también los generan.

A continuación se mencionan los aspectos termodinámicos más relevantes de este proyecto, debido a los resultados que se muestran más adelante.



## 2.2 Calorimetría de combustión

La bomba calorimétrica es un equipo en el que la experimentación consiste en medir el calor de combustión de componentes, así comparar los resultados con valores de tablas.

La bomba calorimétrica se usa para determinar el poder calorífico de un combustible cuando se quema a volumen constante. A continuación se explica de manera resumida su funcionamiento. El combustible cuyo poder calorífico se desea determinar; si es líquido se coloca en una tableta, si el combustible es sólido se coloca en forma de pastilla, dentro de la bomba calorimétrica.

Adicionalmente se agrega el oxígeno necesario para la combustión. La bomba calorimétrica se rodea de una camisa de agua que absorberá el calor liberado por el combustible. Todo esto se realiza dentro de una camisa adiabática para evitar fuga de calor que afecte el proceso.

Sin embargo, el calor que absorbe el agua no es el poder calorífico del combustible, debido a diversos factores, entre los cuales pueden nombrarse: absorción de calor por la propia bomba, liberación de calor del alambre que provoca el encendido del combustible, liberación de calor por la formación de ácido nítrico y sulfúrico, entre otros.



### 2.3 Calorimetría de solución

El calorímetro isoperibólico consiste de las siguientes partes, un vaso de reacción (reactor), un espacio de conducción térmica y unos alrededores a temperatura constante (termostato). En la operación del calorímetro isoperibólico, la transferencia térmica entre el vaso de reacción y el termostato de los alrededores, se mantiene tan pequeña como sea posible, y esencialmente se mide la diferencia de temperaturas entre el inicio y la finalización del periodo de la reacción térmica. El calorímetro isoperibólico opera casi adiabáticamente por lo que se puede denominar “Calorímetro Cuasi-adiabático”.

En éste trabajo se reporta la construcción de un calorímetro isoperibólico y su aplicación a la determinación de las capacidades térmicas de la mezcla a diferentes conversiones del sistema ácido oleico – metanol.

#### 2.3.1 Equipo calorimétrico

Por conveniencia el equipo se divide en: el vaso de reacción o reactor; el circuito del termistor; el circuito de calentamiento del reactor; el sistema de transferencia térmica del termostato de los alrededores, y el sistema de adquisición de datos.



### 2.3.1.1 Reactor.

El vaso Dewar con un tapón de teflón con dos termopozos de vidrio, uno con fluido térmico para el termistor y otro para la resistencia de calentamiento, y dos orificios, uno con un tubo de vidrio por el que pasa un agitador de vidrio, y otro para el paso de la aguja hipodérmica con la que se adiciona reactivo.



Fig. 2. 1. Vaso Dewar

### 2.3.1.2 Circuito del termistor.

El conductor acorazado del termistor llega a una unidad registradora-convertidora de dos canales, que alimenta a una tarjeta analógica/digital 8109-72 de 20 Bit C&P, colocada en una Pentium I a 150 MHz que tiene el paquete de software de adquisición de datos 08109-32 C&P.

### 2.3.1.3 Circuito de calentamiento del reactor.

La resistencia de calentamiento de 300 watts es alimentada por una fuente de poder de CA de 50 volts Macaléster Co., el voltaje se registra mediante un multímetro de 4 ½ dígitos MH modelo 700T conectado a una resistencia estándar



de 100 Ohms L&N, y el impulso térmico controlado por cronómetro/intervalómetro digital Dimco-Gray modelo 451.

#### **2.3.1.4 Termostato de los alrededores.**

El reactor se encuentra en el centro de una placa de teflón que se encuentra fija en una vasija(1) de acero cromado, y está dentro de otra vasija(2) de acero inoxidable, montada y sujeta con tornillos de acero inoxidable a un soporte, el cual se encuentra descansando sobre una vasija(3) de latón y una caja de madera de 2 cm de espesor, sujeto con tornillos para madera y todo el conjunto se encuentra tapado con una tapa de madera de las mismas características que la caja, toda ésta terminada con un material plástico. La vasija (3) tiene en el fondo un par de válvulas de entrada y salida de líquido termostático que es alimentado por un baño recirculador/calentador Colora controlado por un termómetro controlador, y un enfriador Colora con serpentín de extensión que se encuentra dentro del baño Colora controlado con un circuito electrónico. Entre ambas unidades se controla la temperatura deseada dentro del termostato.

#### **2.3.1.5 Procedimiento general.**

Después de pesar y colocar la muestra en el reactor, puesto el tapón de teflón y colocado el termistor, y la resistencia de calentamiento, se pone en su sitio la unidad, se coloca el agitador en su posición y se ajusta la tapa de acrílico con los tornillos correspondientes. Se cierra con el pasador la tapa. En estas condiciones se registra la temperatura de la muestra, y se ajusta la temperatura del termostato de  $0.5 - 0.7^{\circ}\text{C}$  por arriba de la temperatura de la muestra. Una vez que se haya logrado obtener el equilibrio del reactor y del termostato, con la diferencia de temperaturas anotada, se procede a efectuar la determinación para ésta muestra.



- 1) Se registra la temperatura del baño, del termostato, del reactor y del ambiente; se declaran las características de la determinación en el software de adquisición de datos.
- 2) Se inicia la adquisición de datos, se enciende el agitador del reactor, y se corre durante 5—10 minutos la agitación, haciendo el ajuste fino en los primeros 30 segundos.
- 3) Continuando la adquisición de datos y la agitación, se arranca la unidad de calentamiento durante 2-5 minutos, dependiendo del sistema, registrando el voltaje en condiciones normales durante la mitad del tiempo de calentamiento, y registrando el voltaje con la resistencia estándar de 200 Ohms en serie dentro del circuito el resto del tiempo de calentamiento.
- 4) Terminado el tiempo de calentamiento, se continua la adquisición de datos y la agitación durante el tiempo que nos permita obtener la constancia de la temperatura, del reactor, a  $\pm 0.00003$  volts ( $\pm 0.0025$  °C ). Obtenida esta condición de operación, se detiene la adquisición de datos.
- 5) Se prepara la siguiente determinación :
  - a) Por cambio de temperatura del termostato para la misma muestra, una vez adquirida las condiciones de equilibrio, se inicia otra vez la etapa (1) – (5).
  - b) Por adición de una porción del reactivo requerido, previamente preparado, adicionándolo mediante inyección directa. De manera que una vez adquirida las condiciones de equilibrio, se recorre de la etapa (1) – (5) una vez más.



## Capítulo 3. Metodología computacional

---

Los métodos computacionales a utilizar serán con el programa Spartan Pro debido a que es un software amable y confiable.

Por medio del cual se obtendrán diversos cálculos como:

- Entalpía
- Energía libre de Gibbs
- Entropía
- Calor de reacción
- Energía de activación
- Factor pre-exponencial
- Energía de formación o energía de la molécula

Los cálculos de mecánica molecular y cálculos de química cuántica juegan un papel cada vez mayor en la química moderna. Tradicionalmente, han servido para proporcionar información acerca de las estructuras, estabilidad relativa y otras propiedades de moléculas aisladas. Debido a su inherente simplicidad, los cálculos de mecánica molecular de moléculas complejas se han extendido ampliamente por toda la comunidad química. Cálculos químicos cuánticos, incluidos los de Hartree-Fock cálculos de orbitales moleculares, pero sobre todo los cálculos que tienen en cuenta la correlación electrónica, exigen de mucho tiempo.

Recientemente, hay computadoras lo suficientemente rápidas que están ampliamente disponibles para la aplicación de rutina entre los químicos convencionales.



Los cálculos de química cuántica también pueden ser llamados a presentar información sobre los mecanismos y la distribución de productos de reacciones químicas, ya sea directamente por cálculos en los estados de transición, o indirectamente por el modelado de las demandas estérico y electrónico de los reactivos. Los cálculos cuantitativos, que conducen directamente a la información sobre las geometrías de los estados de transición, y sobre mecanismos de reacción en general, son cada vez más comunes, mientras que modelos cualitativos siguen siendo necesarios para los sistemas que son demasiado grandes, para ser sometidos a los tratamientos más rigurosos. Por último, a los cálculos de química cuántica se les puede pedir que proporcionen información para complementar los datos experimentales o para sustituirlos por completo.

Spartan se ha diseñado para abordar el papel que toman cada vez más los cálculos en la química y áreas relacionadas. Spartan es un programa fácil de aprender y de utilizar como herramienta de mecánica molecular, semi-empíricos y Hartree Fock-cálculos orbitales moleculares, y una amplia gama de modelos gráficos. Todos los modelos se han aplicado con lo que creen que son los algoritmos más robustos disponibles en la actualidad, y han sido adaptados para el alto rendimiento en procesadores Intel.

### **3.1 Modelos de mecánica molecular**

El modelo de mecánica cuántica molecular proporciona cálculos de geometrías de equilibrio, las energías de tensión y las frecuencias vibratorias.



### 3.1.1 Métodos semi-empíricos

Es un método aproximado que se utiliza debido a las dificultades que presenta el ab initio, para tratar moléculas o sistemas de tamaño mediano o grande.

El módulo semi-empírico se prevé un cálculo de los calores de formación, funciones de onda, el equilibrio y las geometrías del estado de transición y las frecuencias de vibración, así como para la búsqueda conformacional.

### 3.1.2 Métodos Ab Initio

El método más simple de cálculo de la estructura electrónica ab initio el método Hartree-Fock, en la cual se toma en cuenta la repulsión electrón-electrón su efecto promedio en los cálculos.

El módulo de Hartree-Fock se prevé un cálculo de las energías y funciones de onda, el equilibrio y geometrías estado de transición y frecuencias de vibración, así como para la búsqueda conformacional.

### 3.1.3 Métodos TFD

Los métodos de la teoría funcional de la densidad, determinan la estructura electrónica molecular, utilizando parámetros derivados de datos empíricos, podrían considerárseles semi-empíricos. Este tipo de cálculos pueden ser muy precisos, pero no hay una manera sistemática de mejorar los métodos mejorando la forma del funcional.



El módulo funcional de la densidad se prevé un cálculo de las energías y funciones de onda, el equilibrio y geometrías estado de transición y frecuencias de vibración, así como para la búsqueda conformacional.

### 3.1.4 Procedimientos generales usando Spartan Pro.

Los métodos más simples de cálculo en Spartan son los modelos mecánico moleculares que utilizan el SYBYL y campos MMFF vigor, con correcciones disponibles para el segundo (MMFFaq).

Los métodos más simples de cálculo en Spartan están disponibles para determinar las geometrías de equilibrio y conformaciones de moléculas que comprenden más de varios miles de átomos. Los modelos de mecánica molecular son en la actualidad las únicas técnicas computacionales que se aplican a los biopolímeros como proteínas. Cálculos con moléculas de gran tamaño y conformación análisis de moléculas más pequeñas, pero conformación flexible, incluyendo la asignación de la conformación de más baja energía, la identificación de las colecciones de confórmeros razonable de bajo consumo energético y la creación de bibliotecas de diversos confórmeros, son tal vez los papeles más importantes de la mecánica molecular.

Los modelos de química cuántica son necesarios para dar cuenta de las geometrías de los estados de transición, así como para obtener las energías de reacción (Termodinámica) y la activación de las energías (cinética). El más simple de estos, semi-empírico, modelo de orbitales moleculares, puede ser evaluada aplicando a los sistemas con una o dos cientos de átomos. Compatible con Spartan son el modelo MNDO (con extensiones para la segunda fila y más pesado principales elementos del



grupo), el modelo AM1, PM3 con el modelo de parámetros para la mayoría de los metales de transición y el recientemente introducido de Hartree-Fock orbitales de modelos moleculares siguen siendo uno de los pilares de la física cuántica y técnicas químicas, en particular, para el equilibrio y el estado de transición, la determinación de la estructura, y para las comparaciones termoquímicos. Los modelos disponibles en Spartan puede ser empleada habitualmente a las moléculas con cincuenta hasta cien átomos.

El modelo de Hartree-Fock, sin embargo, no es adecuado para cálculos termoquímicos y comparaciones en las que los enlaces están rotos o formados, ni proporcionar debidamente en cuenta la geometría de las moléculas de la incorporación de los metales de transición. Varias clases de los modelos de correlación están disponibles en Spartan \*: modelos de la densidad funcional, los modelos de Møller-Plesset, junto con modelos de clúster y modelos de configuraciones cuadráticas de (QCI). Los modelos de la densidad funcional se pueden aplicar lo más ampliamente que los modelos de Hartree-Fock. Por otra parte, el modelo más simple Møller-Plesset (MP2) se limita a las moléculas que abarcan treinta o menos átomos.

Hartree-Fock y otros modelos de correlación se pueden usar con una variedad de los conjuntos de base, todos los electrones de Gauss. Los modelos de Hartree-Fock son a menudo bastante exitosos con juegos de base de valencia dividida, mientras que los modelos correlacionados exigen a los conjuntos de base menos la polarización, y en algunas situaciones base establece la incorporación de funciones difusas también.

Los cálculos químicos cuánticos se realizan con mayor frecuencia en las moléculas en su estado fundamental. Sólo recientemente se han utilizado



métodos prácticos y fiables para las especies en estado excitado disponible.

Spartan proporciona acceso a varias cantidades espectrales comunes, en espectros infrarrojos particulares (mecánica molecular, semi-empíricos, Hartree-Fock, los modelos funcionales de la densidad y MP2), \* espectros de RMN, (Modelos de Hartree-Fock y funcional de la densidad) y UV / espectro visible (CIS, CIS (D) y los modelos funcionales de la densidad). Estas están disponibles también como los datos numéricos (frecuencias vibratorias, los cambios químicos, etc). Las conexiones a Internet a IR, RMN y UV / visible bases de datos están disponibles permitiendo la comparación directa de calcular espectros experimentales. Spartan'06 es un potente conjunto de herramientas para cuantificar tanto la similitud de las estructuras moleculares y de los ambientes químicos características de estas estructuras. También está disponible la capacidad de identificar las moléculas que encajan en un ambiente químico específico. Spartan '06 proporciona una variedad de herramientas gráficas para ayudar a los químicos en la interpretación de los resultados de cálculos de la mecánica molecular y la química cuántica, así como los análisis de similitud. No sólo estos son la variedad habitual de los modelos de estructura, incluyendo los modelos de estructura de orbitales apropiados para biopolímeros, sino, también molecular, electrónica y la densidad de giro, los potenciales locales de ionización y el potencial electrostático que pueden visualizarse como superficies, cortes y mapas de la propiedad.

Introduciendo en Spartan '06 se puede observar la capacidad de distinguir accesibles e inaccesibles regiones en una superficie de densidad y en los mapas de propiedad sobre la base de esta superficie.



Todos los modelos gráficos pueden ser manipulados en tiempo real. Como muchos las cantidades que desee se pueden mostrar de forma simultánea y visual, es fácil de hacer comparaciones entre los dos por moléculas individuales y entre moléculas diferentes.

Las películas se pueden hacer, ya sea basado en los modelos estructurales solo en combinación con cualquier modelo de gráfica, y éstos a su vez son utilizados para representar el cambio conformacional o reacción química.



---

## Capítulo 4. Resultados experimentales

---

A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo de la experimentación tanto para la bomba calorimétrica como para el calorímetro isoperibólico.

Las gráficas mostradas a continuación son resultado del uso de la bomba calorimétrica y del calorímetro isoperibólico, respectivamente.



#### 4.1 Memoria de cálculo

##### 4.1.1 Calorimetría de combustión.

Con ayuda de los gráficos se pueden observar algunos datos necesarios para obtener los resultados que se desean obtener:

Se puede observar que se grafica tiempo vs temperatura, por lo que los datos obtenidos de ella serán estos dos.

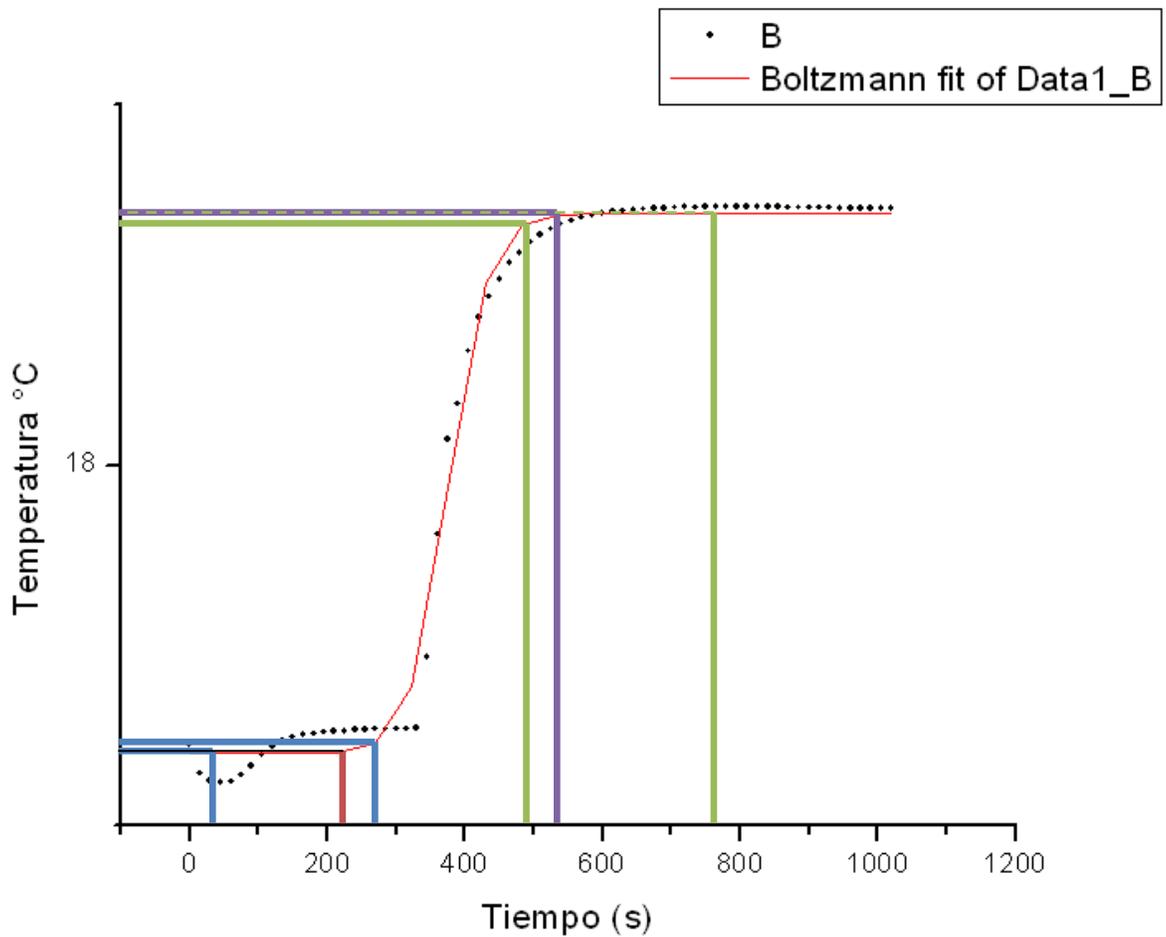


Fig. 4.1 Metanol 6.0



- Valores para obtener r1
- Valores para obtener r2
- Valor para a y ta
- Valor para c y tc

De acuerdo a lo observado en la gráfica podemos obtener el valor de A y Ta, así como el valor de C y Tc y de esta forma obtener B y Tb de la siguiente forma:

$$B = (C - A) * 0.6 + A \quad \text{Ec. 4.1}$$

Al obtener el valor de B, se busca en la gráfica y el valor que coincida será con el que se obtenga Tb.

Para el valor de r1 y r2, se obtienen los valores de igual forma de la gráfica, siguiendo los siguientes pasos:

$$r1 = \frac{17.2393 - 17.1976}{266.5574 - 32.7401} = 1.7867 \times 10^{-4} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$r2 = \frac{18.6919 - 18.6588}{777.6838 - 488.8056} = 1.1448 \times 10^{-4} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Ahora con los valores tanto de a, b, c, r1 y r2 se obtiene el valor de  $\Delta t$ :

$$\Delta t = (18.0566 - 17.1976) - 1.7867 \times 10^{-4} * (387.7283 - 188.6182) - 1.1448 \times 10^{-4} * (523.5128 - 387.7283) = 0.80788$$

°C



Metanol	0.6
A	188.618267
Ta	17.1975631
B	387.728337
Tb	18.0565709
C	523.512881
Tc	18.6840731

r1	-0.00017867
r2	0.00011448
$\Delta T$	1.50653917

Tablas. 4.1 y 4.2

Para la obtención del calor de la mezcla se utilizan los siguientes datos:

Datos	
R1	$2.5262 \times 10^{-5}$
R2	$-3.9465 \times 10^{-5}$
$\Delta T$	2.2121 °C

Tabla 4.3 Datos

De esta forma se obtuvo la constante de la bomba y se obtiene el calor para cada mezcla y sustancia pura

Constante= 2447.06 cal/°C

$$Q_{sust} = \frac{\Delta T * \text{cte.bomba}}{\text{masamuestra}} \quad \text{Ec. 4.5}$$

La tabla presentada a continuación muestra los datos obtenidos de la experimentación, así como las gráficas anexadas al final de este capítulo.



La cantidad de metanol y ácido oleico en total era de 0.6 ml por lo que en la tabla aparece la cantidad de metanol presente en la mezcla.

Metanol	0.6	0.5	0.4	0.2	0.1
<b>A</b>	188.618267	266.323185	302.903981	208.196721	290.395731
<b>Ta</b>	17.1975631	17.4960836	18.7069916	18.9875254	18.1900928
<b>B</b>	387.728337	432.482436	442.271663	391.160703	441.129391
<b>Tb</b>	18.0565709	18.6684073	20.2700899	20.7618219	20.0102347
<b>C</b>	523.512881	542.482436	532.693208	512.880562	547.398844
<b>Tc</b>	18.6840731	19.2959095	20.9419785	21.2375979	20.3969705
<b>r1</b>	-0.00017867	-0.00024031	-0.00021076	-0.00029332	-0.00014712
<b>r2</b>	0.00011448	0.0002121	0.00037868	0.00028401	-0.00015042
<b>ΔT(°C)</b>	1.50653917	1.81642421	2.23011865	2.26917034	2.24503804
<b>Qsust (cal/g)</b>	5766.17	7475.18	8066.41	9457.22	9070.61

Tabla. 4.4 Resultados

#### 4.1.2 Calorimetría de solución

Para el calorímetro isoperibólico, se lleva a cabo como se mencionó anteriormente el método experimental requerido, una vez obtenidos los resultados se hace la debida graficación, y los cálculos que se llevaron a cabo para la bomba calorimétrica. Una vez obtenido el  $\Delta t$  se toman en cuenta datos como el voltaje y la resistencia para llevar a cabo una calibración y con la constante de calibración de este equipo obtener el  $C_p$  de cada mezcla a utilizar.



### 4.1.3 Cálculos para calibración

Se utiliza la siguiente ecuación para calcular la constante del equipo

$$C_{\text{equipo}} = \frac{V_{\text{est}} V_c \theta_c}{4.184 * \text{Re}_{\text{st}} * \Delta T} \quad \text{Ec. 4.6}$$

cálculo para calibración						
Vest	Vc	Tiempo	Rest	delta T	mL ref	CpL ref
40.2	59.4	180	100	8.24914569	50	0.99795

Tabla. 4.5

Esta es la constante del calorímetro isoperibólico

Cequipo

74.5462439 cal

Ahora para obtener la capacidad térmica molar aparente:

$$C_{P_L} = \frac{V_{\text{est}} V_c \theta_c}{m_L^x 4.184 \text{Re}_{\text{st}} \Delta T} - \frac{C_{\text{eq}}}{m_L^x} \quad \text{Ec. 4.7}$$

Debido a que en la experimentación se utilizaron las mismas proporciones de metanol y ácido, sólo se mostrará el Cp para algunas mezclas.



En el caso de la primer muestra

Con 10 ml de metanol y 40 ml de ácido oleico, el ácido oleico se encuentra en exceso, por lo que se toman en cuenta las siguientes consideraciones.

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T
<b>Me1A4-25</b>	39.8	59.2	180	4.184	100	12.6379

Tabla 4.6

masa mezcla	kg disolvente	molalidad solX	solnX
<b>51.53</b>	0.03516	1465.58589	metanol

Tabla 4.7

Con los datos anteriores se puede calcular la capacidad térmica de la solución problema que en este caso sería el metanol.

Para la obtención de la capacidad térmica del metanol:

$$C_{P_L}^X = \frac{VestVc \theta c}{m_L^X * 4.184 * Rest * \Delta T} - \frac{Ceq}{m_L^X} \quad \text{Ec. 4.8}$$



Con los datos presentados anteriormente y la ecuación previa el resultado es:

CxPL	capacidad térmica de solución problema
0.109847	Metanol 10ml ácido 40ml

Tabla 4.7

Se hace el mismo cálculo para la mezcla de 20 ml de metanol y 30 ml de ácido oleico.

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T
Me2A3-25	39.8	59.8	180	4.184	100	18.963

Tabla 4.8

kg disolvente	molalidad solX	solnX
0.02637	1961.31968	metanol

**-0.3973450 Metanol 20ml ácido 30ml**

Tabla 4.9

Para la muestra siguiente el metanol es el que se encuentra en exceso, por lo que ahora se utiliza la molalidad del ácido oleico y también este es la solución problema.



La mezcla de 30 ml de alcohol con 20 ml de ácido oleico.

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T
<b>Me3A2-25</b>	39.3	53.9	180	4.184	100	9.8639

Tabla 4.10

masa mezcla	kg disolvente	molalidad solX	solnX
<b>50.22</b>	0.02445	2053.98773	Ácido

<b>CpxL</b>	<b>metanol 30 ml ácido 20 l</b>
<b>0.35526211</b>	

Tabla 4.11

Mezcla de 40 ml de alcohol con 10 ml de ácido oleico

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T
<b>Me4A1-25</b>	39.8	59.3	180	4.184	100	18.38

Tabla 4.12

masa mezcla	kg disolvente	molalidad solX	solnX
<b>50.18</b>	0.0326	1539.2638	ácido

<b>CpxL</b>	<b>metanol 40ml ácido</b>
<b>-0.3846</b>	<b>10ml</b>

Tabla 4.13



Metanol puro 50 ml

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T
<b>Metanol-25</b>	39	58.8	180	4.184	100	9.8738

Tabla 4.14

masa mezcla
52.7

CpxL metanol
0.48141438 50ml

Tabla 4.15

Oleato de metilo 50 ml a 25 °C

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T	masa mezcla
<b>Oleato-25</b>	39.9	59.1	180	4.184	100	10.8008	51.26
<b>CpxL oleato</b>							
0.37806551							

Tabla 4.16

Ácido oleico 50 ml a 25°C

	Vest	Vc	tiempo	cte joule	Rest	delta T	masa mezcla
<b>Oleico-25</b>	39.9	59.1	180	4.184	100	11.4902	55.28

Tabla 4.17

CpxL oleico
0.2486285



A continuación los resultados obtenidos tanto para las mezclas como para las sustancias puras.

	<b>Cp</b>
<b>Ácido oleico 50ml</b>	0.2486285
<b>Oleato de metilo 50ml</b>	0.37806551
<b>Metanol 50ml</b>	0.48141438
<b>40ml Metanol 10ml ácido</b>	-0.3846
<b>30ml Metanol 20ml ácido</b>	0.35526211
<b>20ml Metanol 30ml ácido</b>	-0.3973450
<b>10ml Metanol 40ml ácido</b>	0.109847

Tabla 4.18



### 4.2 Bomba calorimétrica

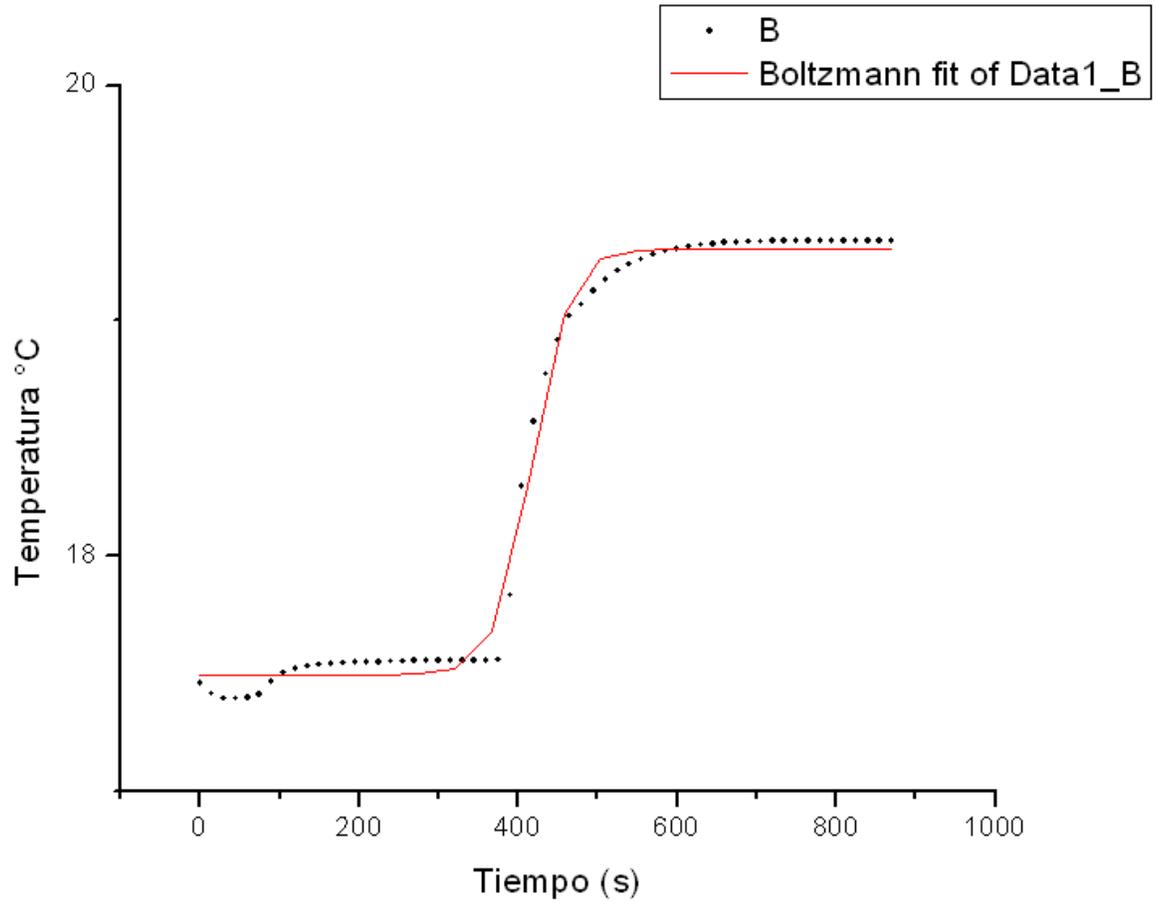


Fig. 4.2 Mezcla metanol 0.5ml /ácido oleico 0.1ml

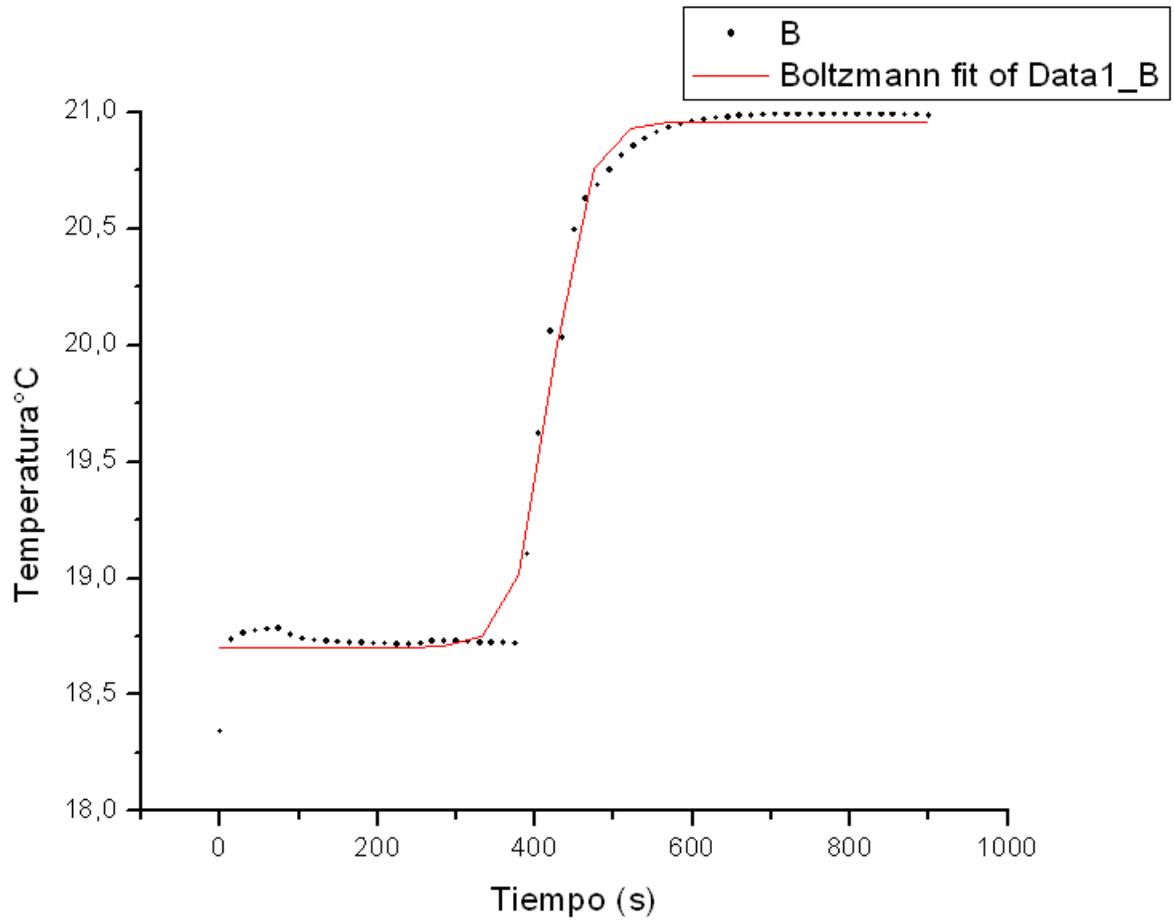


Fig. 4.3 Mezcla metanol 0.4ml/ ácido oleico 0.2ml

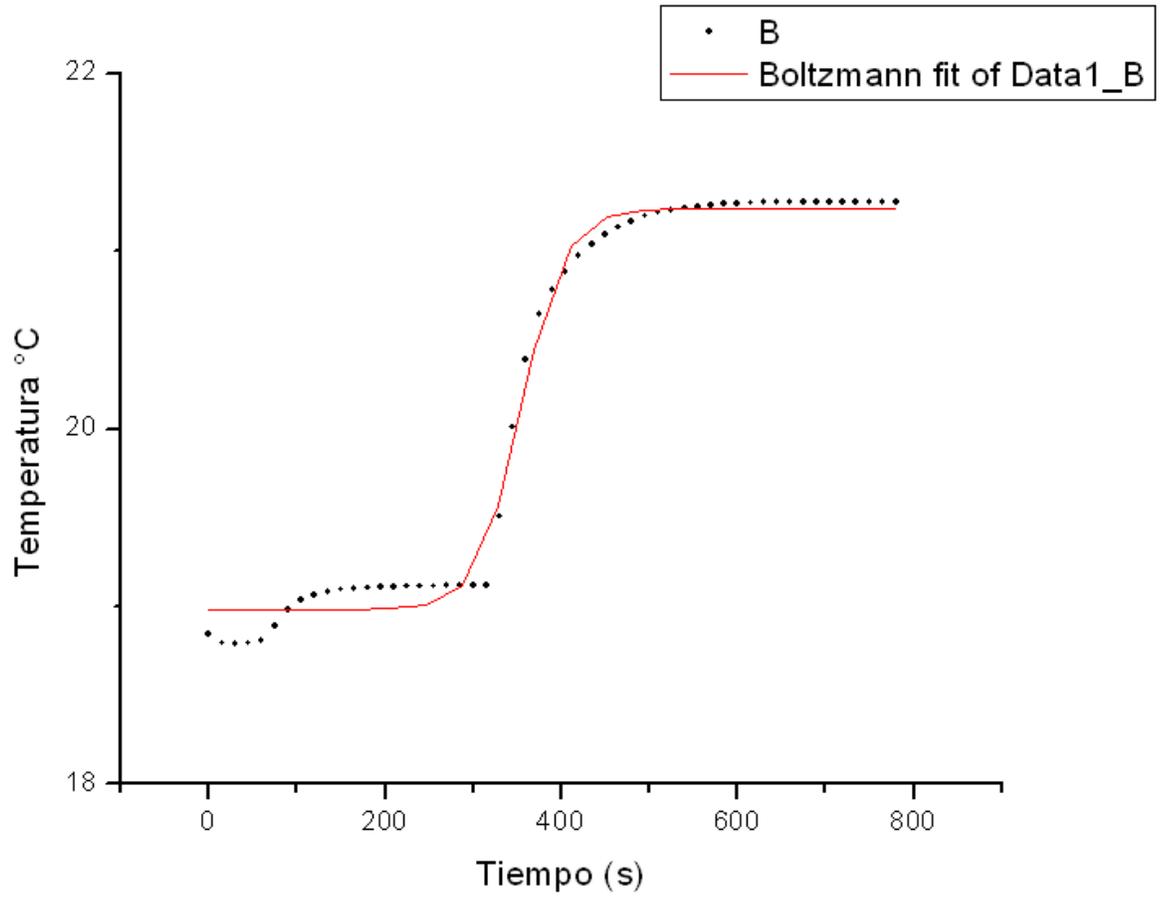


Fig. 4.4 Mezcla metanol 0.2ml/ ácido oleico 0.4ml

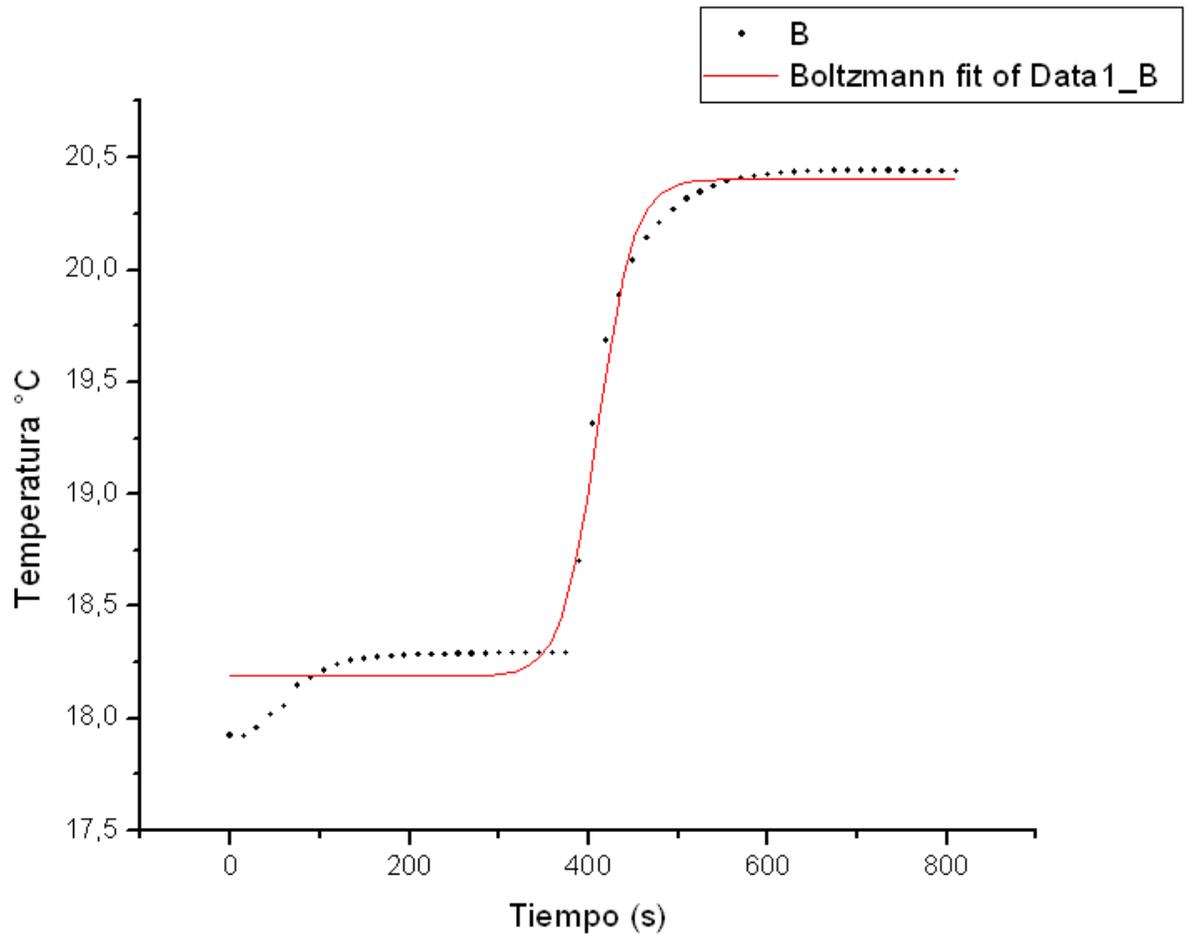


Fig. 4.5 Mezcla metanol 0.1ml/ ácido oleico 0.5ml

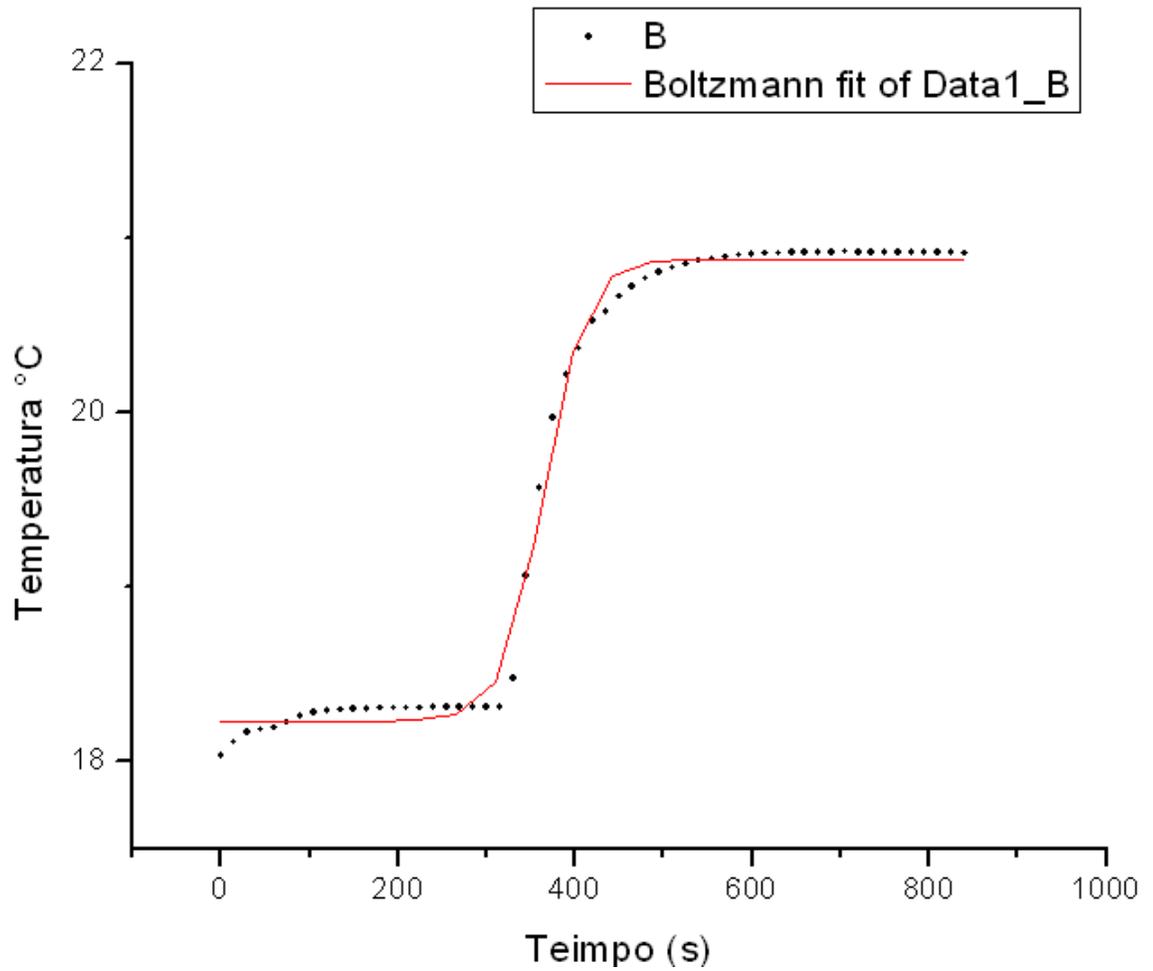


Fig. 4.6 Oleico 0.6

Oleico	0.6
A	215.058548
Ta	18.2402089
B	378.641686
Tb	19.8488541
C	493.5363
Tc	20.8671308

r1	-0.00072553
r2	0.00045067
$\Delta T$	2.69382705

Tablas 4.19 y 4.20



### 4.3 Calorimetría de Solución

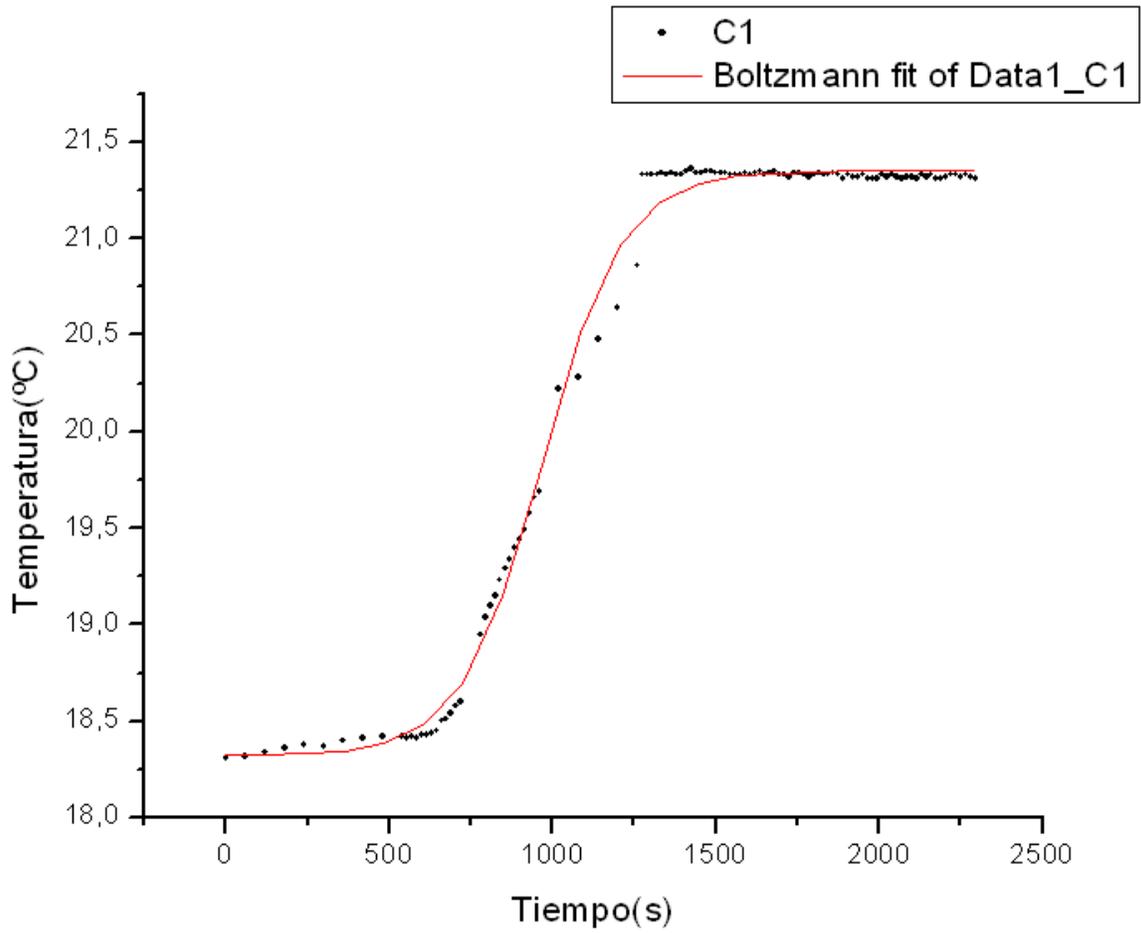
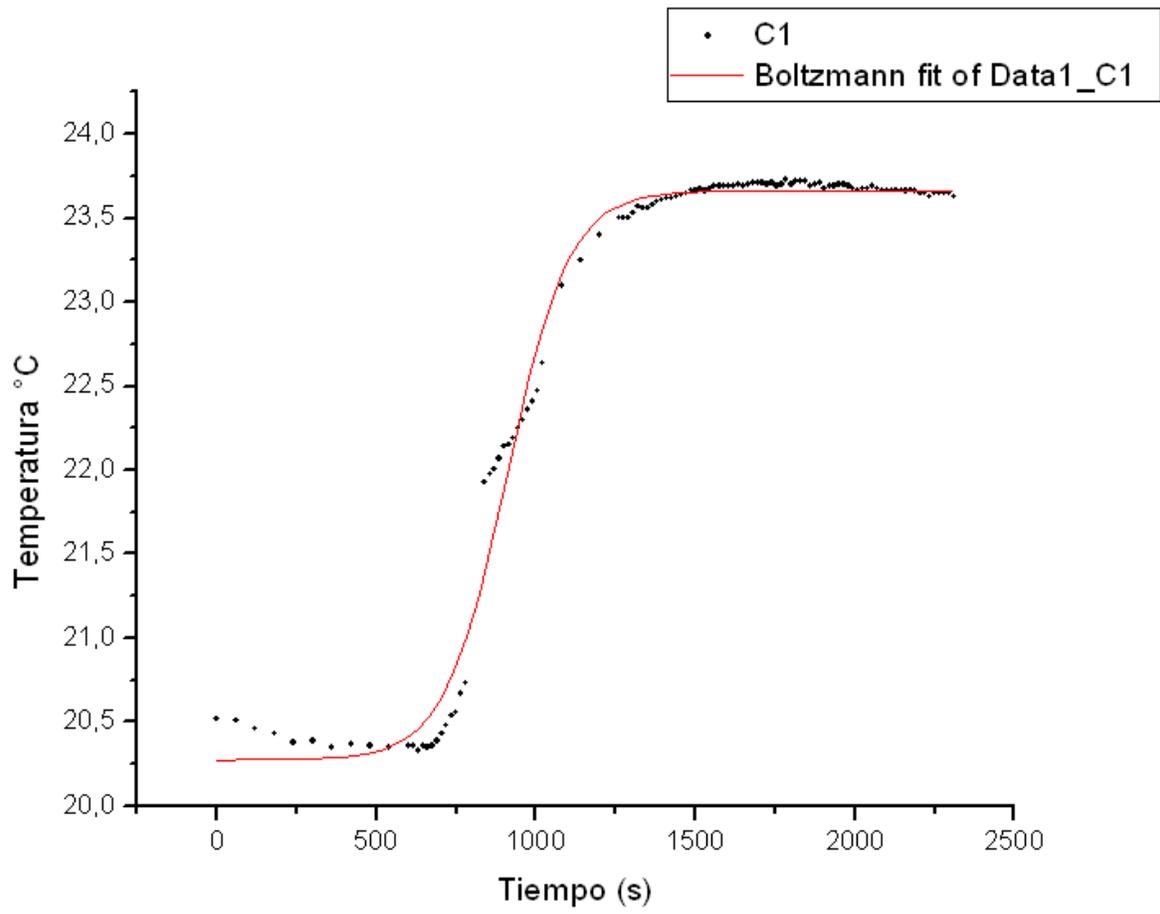
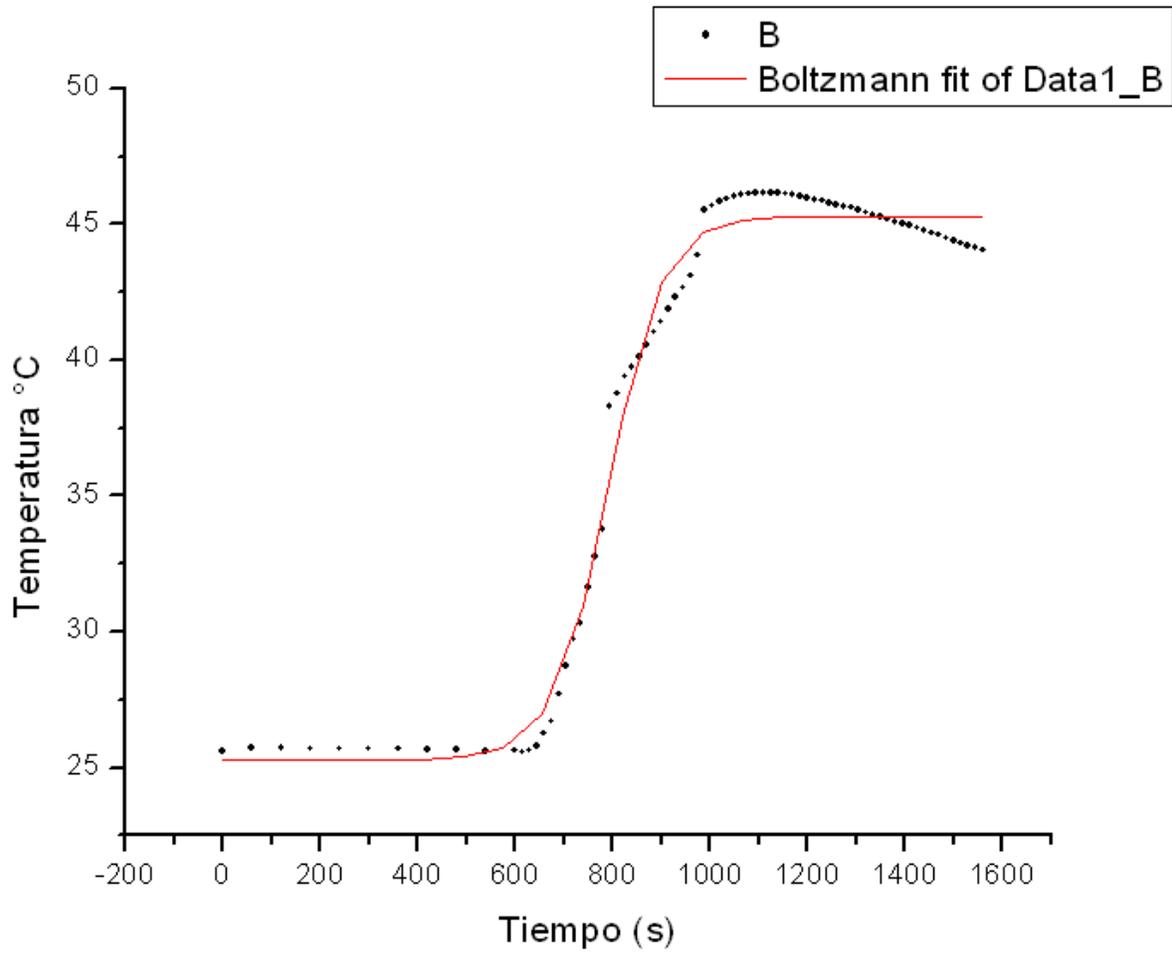


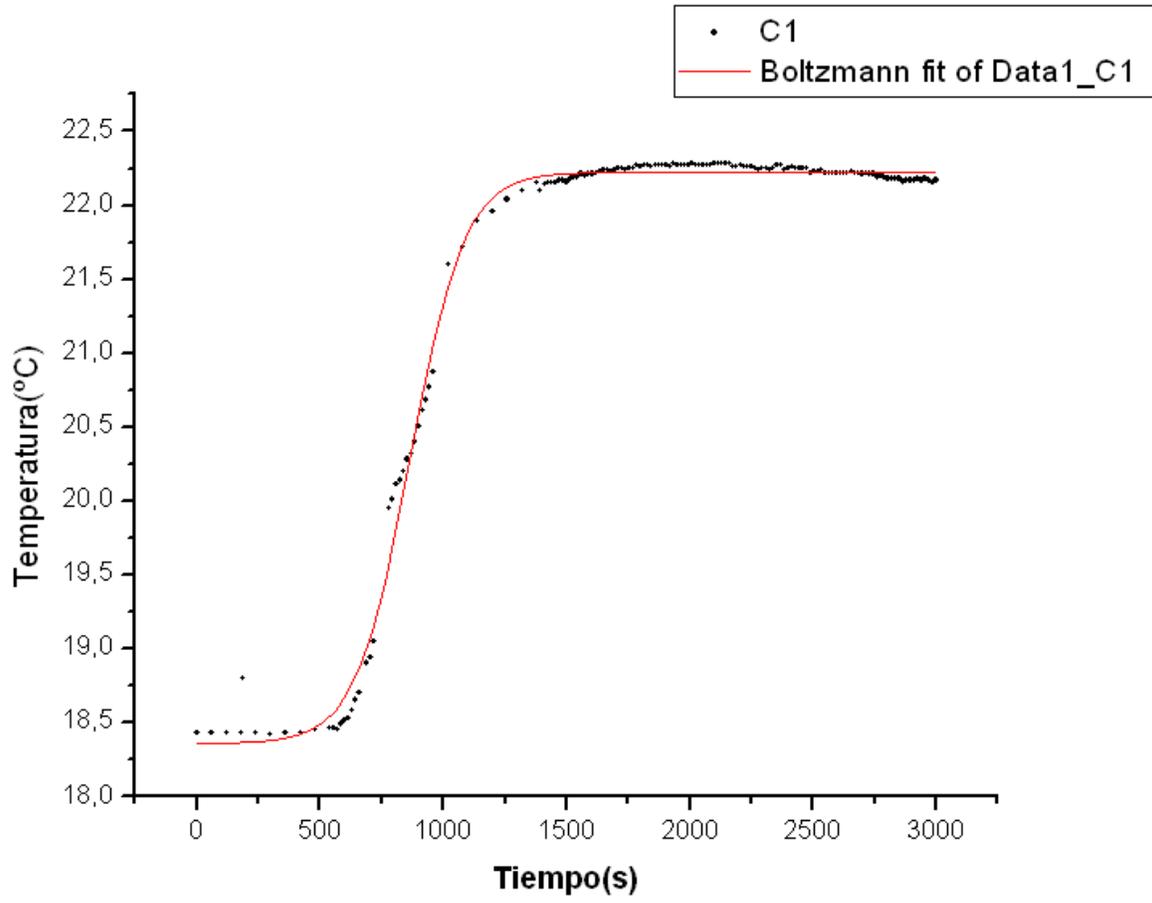
Fig. 4.7 Metanol 10 ml-Ácido oleico 40 ml a 20°C



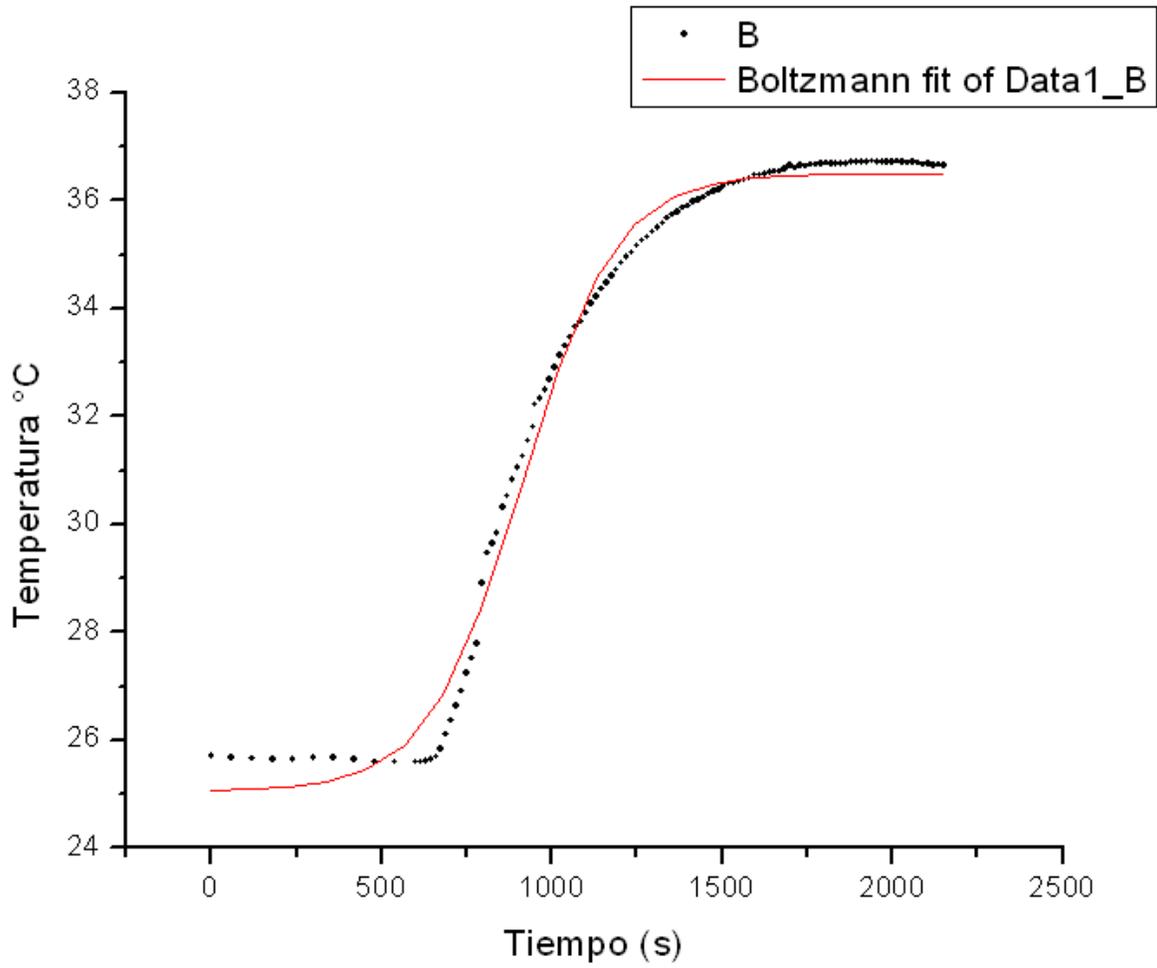
Metanol 20 ml-Ácido oleico 30 ml a 20°C



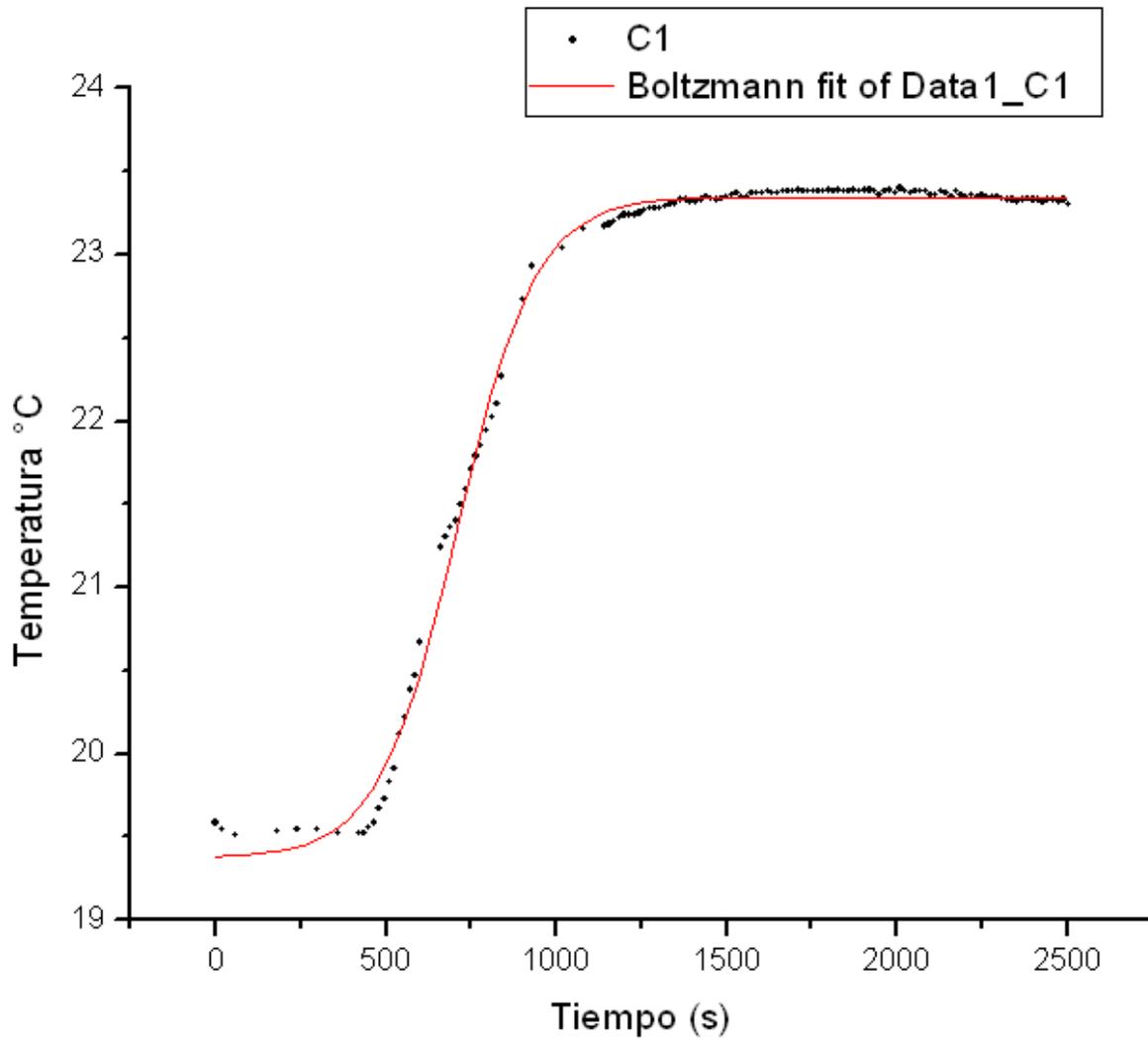
Metano 20 ml- Ácido oleico 30 ml a 25°C



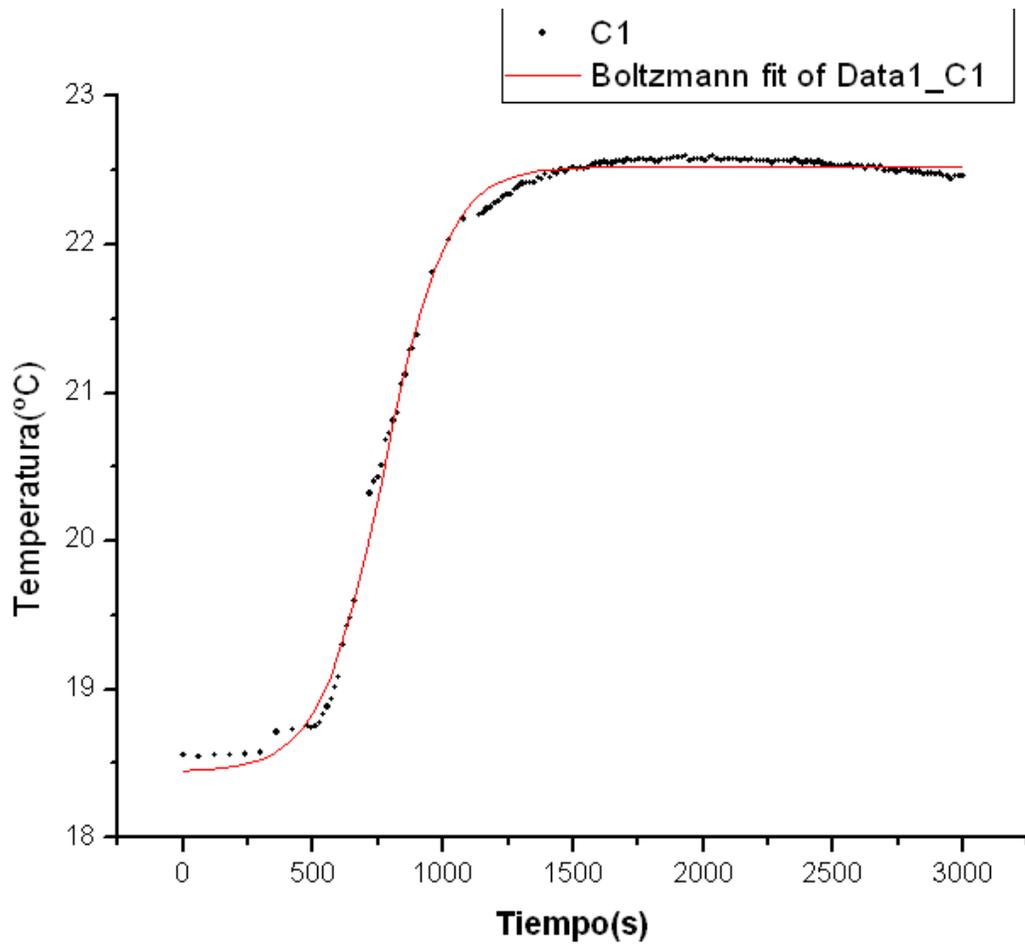
Metanol 30 ml-Ácido oleico 20 ml a 20°C



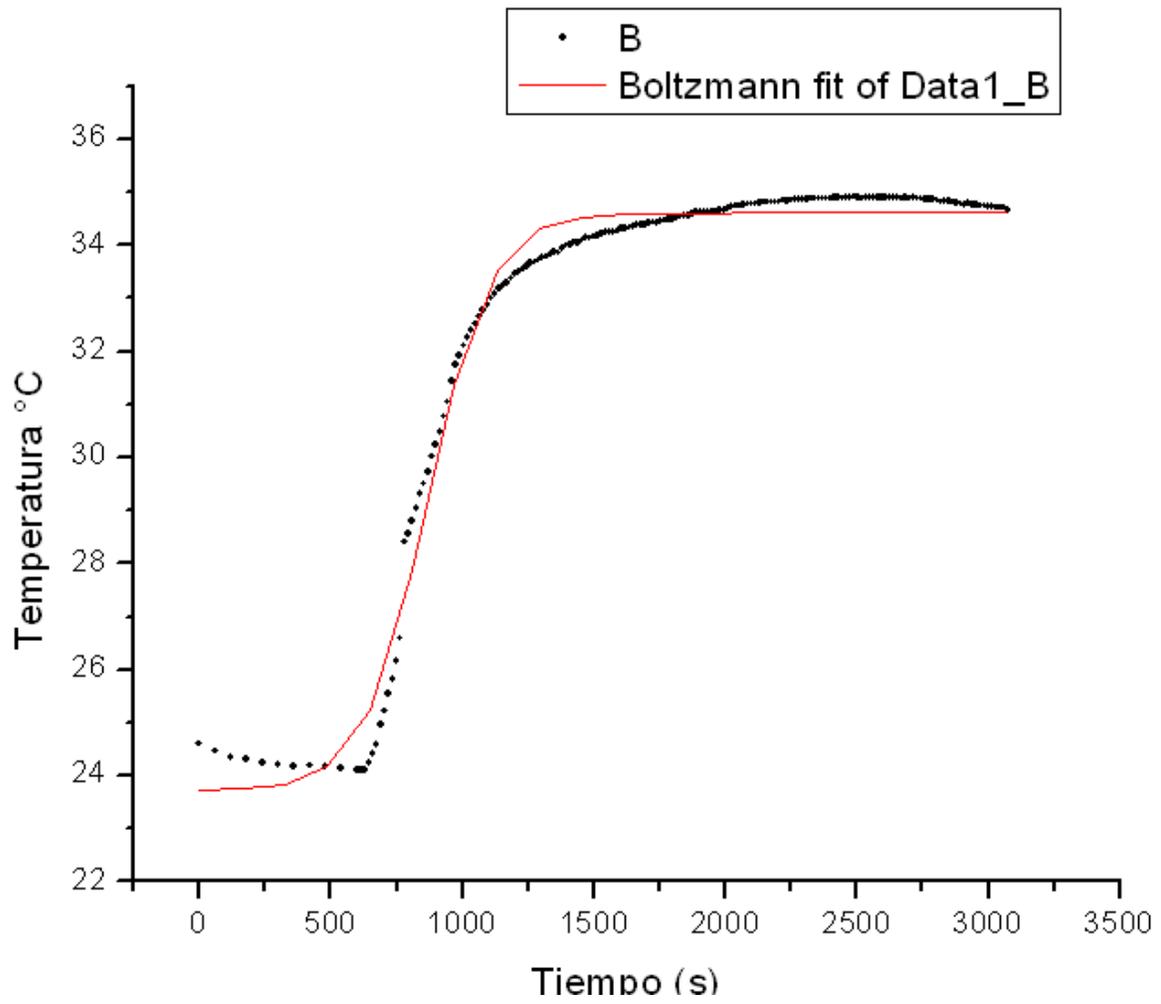
Metanol 30 ml- Ácido oleico 20 ml a 25°C



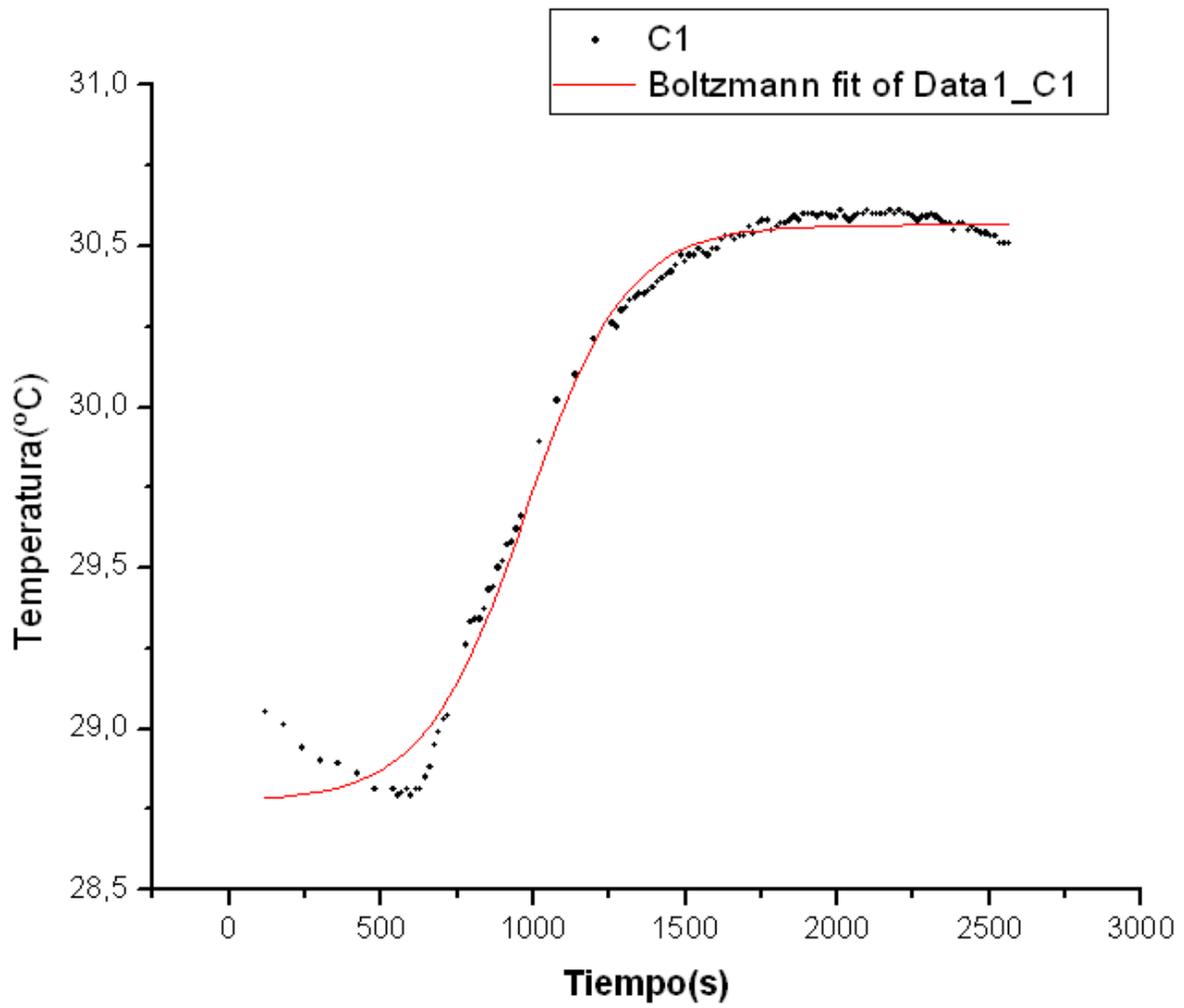
Metanol 40 ml-Ácido oleico 10 ml a 20°C



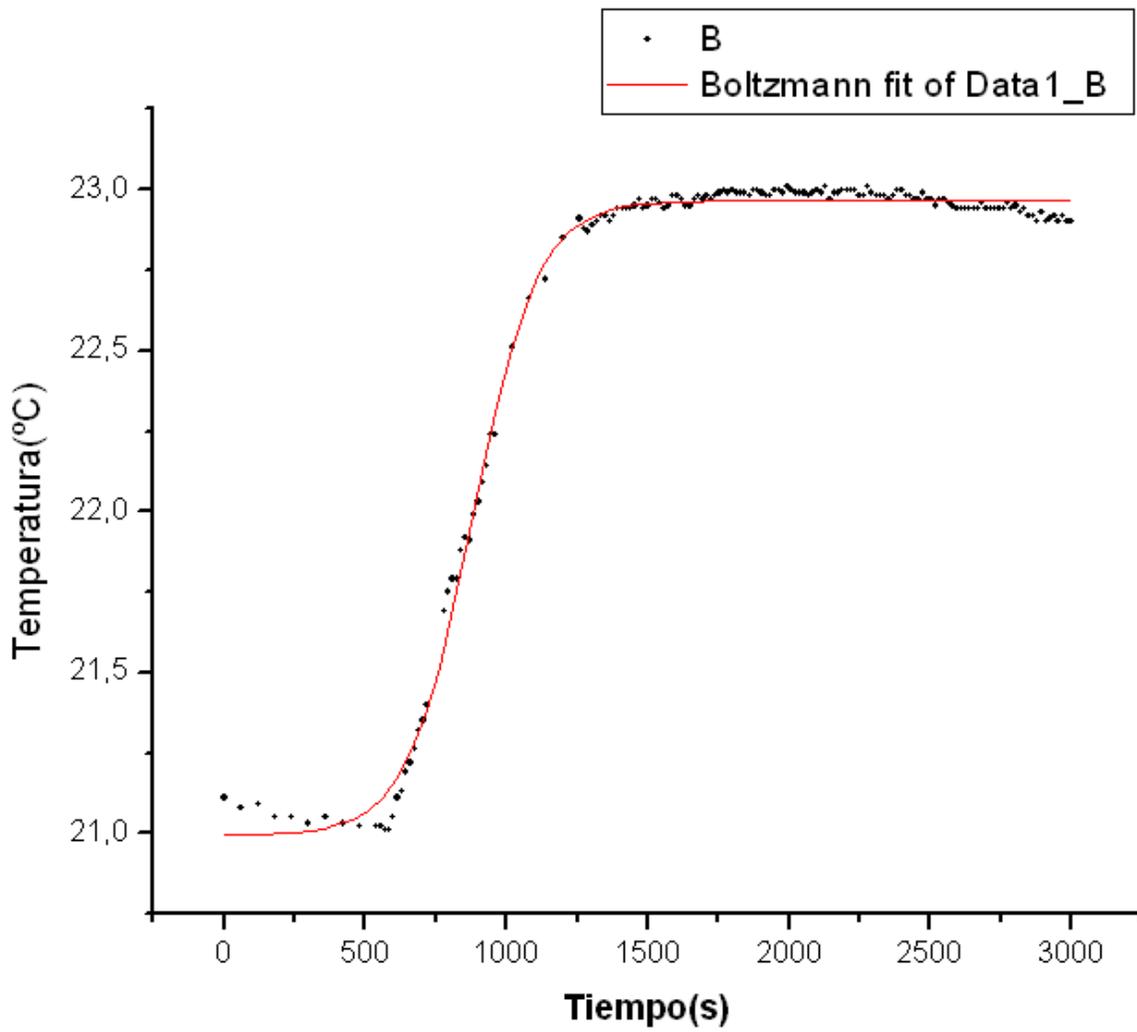
Metanol 50ml a 20°C



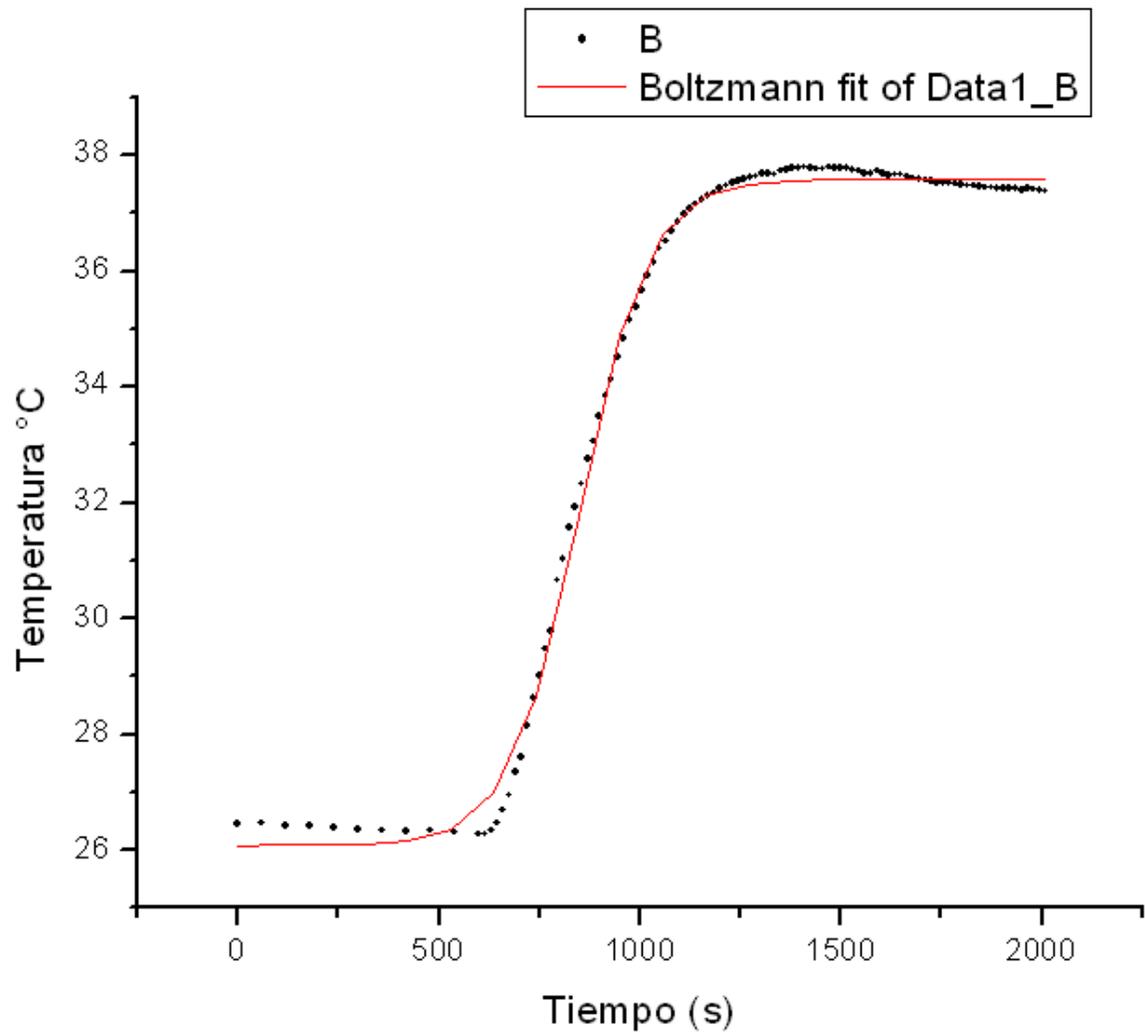
Metanol 50 ml a 25°C



Metanol 50 ml a 30°C



Oleato de metilo a 20°C



Oleato de metilo a 25°C



## Capítulo 5. Resultados computacionales

---

Para los ingenieros químicos, los cálculos de modelado molecular se utilizan para determinar las propiedades cinéticas y termodinámicas de un sistema de reacción.

Se espera que en un futuro las generaciones de ingenieros químicos tengan un dominio importante en el modelado molecular y en los cálculos mecánicos cuánticos para designar reacciones que produzcan fármacos, productos químicos industriales y moléculas complejas.

Spartan es un ejemplo del modelado molecular, del cual se obtienen resultados dependiendo del método a utilizar.

Para esto se realizaron cálculos en los que se puede observar una diferencia entre ellos debido al método y se hizo una comparación con los resultados experimentales.

Ahora se muestran las ecuaciones y resultados obtenidos por medio de los métodos mencionados anteriormente.

Las sustancias presentes en la reacción:

- Ácido oleico
- Metanol
- Oleato de metilo
- Agua



Las moléculas ingresadas tanto a Spartan como a Gaussian, se presentan a continuación, como se mencionó anteriormente.

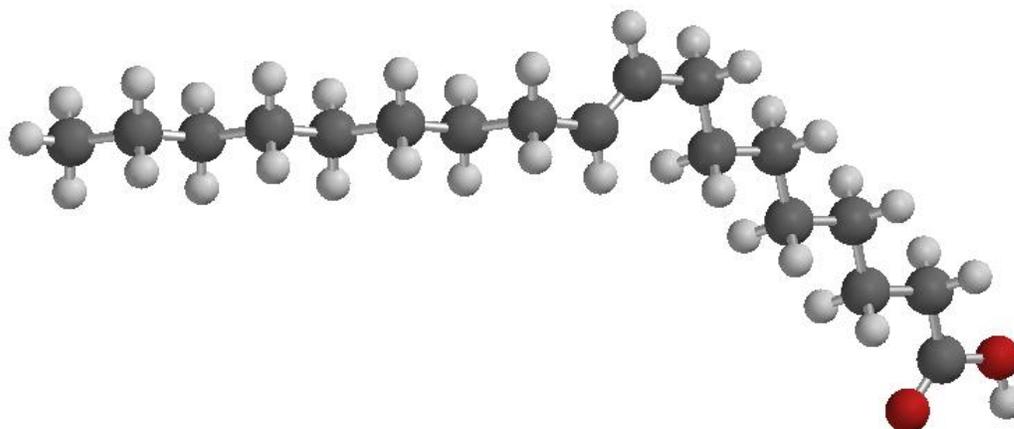


Fig. 5.1 Ácido oleico.

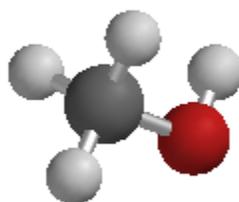


Fig. 5. 2 Metanol.

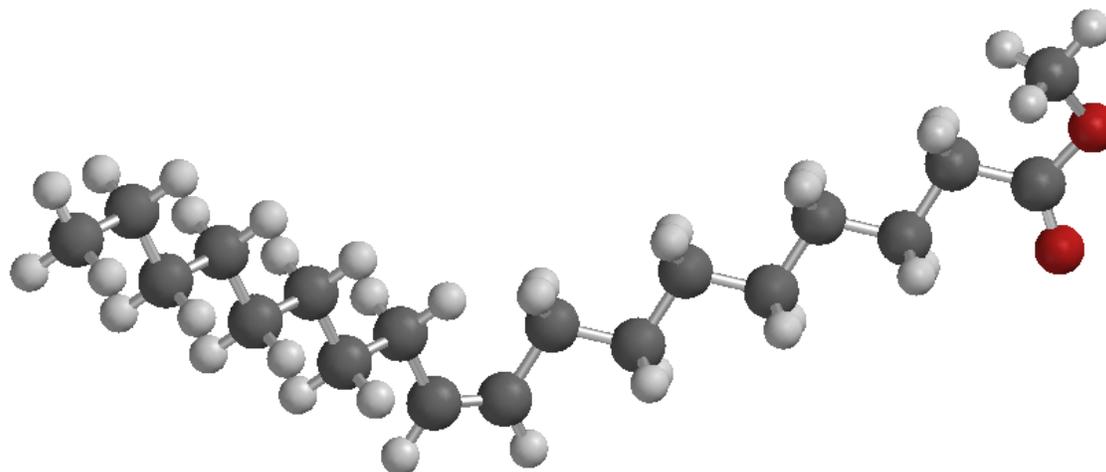


Fig. 5.3 Oleato de metilo

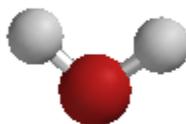


Fig. 5.4 Agua

A continuación se muestran los resultados obtenidos por medio de los programas Spartan Pro y Gaussian.

Estos resultados se toman en cuenta como resultados teóricos para compararlos con los experimentales.



Los métodos utilizados para la obtención de estos resultados son:

- Semi empírico
- Hartree Fock 3-21
- Hartree Fock 6-31 G+
- Hartree Fock 6-31 G++
- DFT

### 5.1 Semi-empírico

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	332.2793	348.198	181.54	294.1284042	-531151.48
Metanol	34.1808	36.8148	56.6130	19935.643	-71784.75
Agua	13.65778	16.0274486	45.065265	2591.25657	-555505.39
Oleato	351.7474	333.641	110.21971	311.7428094	-554249.61

Tabla 5.1

### 5.2 Hartree Fock 3-21

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	332.2793	348.198	181.54	294.12840	-531151.48
Metanol	34.1807	36.8148352	56.61309	19935.642	-71784.75
Agua	13.65778	16.0274486	45.06526	2591.256	-555505.39
Oleato	351.747	333.6409	110.21970	311.74281	-554249.61

Tabla 5.2



### 5.3 Hartree Fock 6-31G+

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	332.4318	348.340898	181.14957	294.33115	-500644.2832
Metanol	34.70998	36.451	55.732	20490.61156	-114.9934615
Agua	14.40891	16.334	44.958	2929.7723	-47685.64438
Oleato	351.7677	333.640864	110.70416	311.6754419	-554249.61

Tabla 5.3

### 5.4 Hartree Fock 6-31G++

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	330.6209	346.549307	181.16195	292.5358815	-500644.2832
Metanol	34.57821	36.347	55.694	20352.26947	-72162.5
Agua	14.55195	16.199	44.988	2785.8278	-47685.76808
Oleato	349.6549	333.64078	111.07671	309.487936	-347791630.3

Tabla 5.4

### 5.5 DFT

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	330.6209	346.549307	181.16194	292.5358815	-500644.2832
Metanol	34.57821	36.347	55.694	20352.26947	-72162.5
Agua	14.55195	16.199	44.988	2785.8277	-47685.76808
Oleato	349.6549	333.64078	111.07670	309.487936	-347791630.3

Tabla 5.5

De acuerdo al manual de termodinámica del M. en C. Lucio Antonio Reyes Chumacero y la Ing. Civil Alicia Allier Ondanza se toman las siguientes ecuaciones para calcular la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs.



La entalpía de la reacción se define como:

$$\Delta H_R = (EB_{oleato} + H_{oleato}) + (EB_{agua} + H_{agua}) - (EB_{oleico} + H_{oleico}) - (EB_{metanol} + H_{metanol}) \quad 5.1$$

La entropía se calcula por la diferencia de la entropía de los productos menos los reactivos.

$$\Delta S_{Rxn} = S_{prod} - S_{reac} \quad 5.2$$

La energía libre de Gibbs se calcula por el siguiente método.

$$G = H - TS \quad 5.3$$

$$T=298.15K \quad 5.4$$

$$\Delta G_{Rxn} = G_{prod} - G_{reac} \quad 5.5$$

$$\Delta G_{Rxn} = (H_{prod} - TS_{prod}) - (H_{reac} - TS_{reac}) \quad 5.6$$

Utilizando la energía basal total y la entalpía se resuelve:

$$\Delta G_{Rxn} = (EB_{prod} + H_{prod} - TS_{prod}) - (EB_{reac} + H_{reac} - TS_{reac}) \quad 5.7$$



La constante de equilibrio se calculó utilizando la energía libre de Gibbs de la reacción.

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{Rxn}}{RT}\right) \quad 5.8$$

## 5.6 Resultados Finales

A continuación los resultados obtenidos gracias a los diferentes métodos computacionales:

### 5.6.1 Semi empírico

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
<b>A. Oleico</b>	313.714	329.322	179.666	275.754	-531151.48
<b>Metanol</b>	32.219	34.285	56.789	17.354	-71784.75
<b>Agua</b>	12.827	14.605	45.089	1.162	-555505.39
<b>Oleato</b>	331.56	348.06	187.804	292.066	-554249.61

**$\Delta_rH$  -506819.712**

**$\Delta_rS$  -3.562**

Tabla 5.6

### 5.6.2 Hartree Fock 3-21

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
<b>A. Oleico</b>	332.2793	348.198	181.54	294.1284042	-531151.48
<b>Metanol</b>	34.18076	36.8148351	56.613091	19.93564262	-71784.75
<b>Agua</b>	13.65778	16.0274486	45.065265	2.59125657	-555505.39
<b>Oleato</b>	351.7474	14.370019	110.2197	311.7428094	-554249.61

 **$\Delta_rH$  -507173.3854** **$\Delta_rS$  -82.86811753**

Tabla 5.7

**5.6.3 Hartree Fock 6-31 G+**

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	332.4318	348.340898	181.14957	294.33115	-500644.2832
Metanol	34.70998	36.451	55.732	20490.61156	-114.9934615
Agua	14.40891	16.334	44.958	2929.7723	-47685.64438
Oleato	351.7677	333.640864	110.70416	311.6754419	-554249.61

 **$\Delta_rH$  -101210.7948** **$\Delta_rS$  -81.21941** **$\Delta_rG$  -101186.5792**

Tabla 5. 8

**5.6.4 Hartree Fock 6-31G++**

Sustancia	EPC (kcal/mol)	H(T) (kcal/mol)	S(T) (cal/mol)	G=H-TS (cal/mol)	E. Total (kcal/mol)
A. Oleico	330.6209	346.549307	181.16195	292.5358815	-500644.2832
Metanol	34.57821	36.347	55.694	20352.26947	-72162.5
Agua	14.55195	16.199	44.988	2785.8278	-47685.76808
Oleato	349.6549	333.64078	111.07671	309.487936	-347791630.3



**$\Delta_r H$  -347266542.3**

**$\Delta_r S$  -80.79124**

**$\Delta_r G$  -347266518.3**

Tabla 5.9



## Capítulo 6. Análisis de resultados

De acuerdo a la literatura se puede hacer un análisis de los resultados obtenidos experimentalmente y a continuación se puede hacer una clasificación.

Valores grandes de K valores negativos grandes de  $\Delta G^\circ$

Valor pequeño de K significa que la reacción escrita de tal modo no tiene lugar sin extensión apreciable.

Para asegurar que una reacción puede ser prácticamente completa es que vaya acompañada por un valor negativo grande de  $\Delta G^\circ$

Resultados obtenidos experimentalmente.

Las condiciones a las que se llevó a cabo la siguiente experimentación fueron a una temperatura aproximada de 22 a 24 °C y 586 mm Hg

Resultados obtenidos de la bomba calorimétrica.

Tabla. 6.1 Resultados Bomba calorimétrica

Metanol	0.6	0.5	0.4	0.2	0.1
$\Delta T(^{\circ}C)$	1.50653917	1.81642421	2.23011865	2.26917034	2.24503804
Qsust (cal/g)	5766.17	7475.18	8066.41	9457.22	9070.61

Resultados obtenidos de calorímetro isoperibólico.

Tabla 6.2 Resultados Calorímetro isoperibólico

Mezcla	Cp
Ácido oleico 50ml	0.2486285
Oleato de metilo 50ml	0.37806551



<b>Metanol 50ml</b>	0.48141438
<b>40ml Metanol 10ml ácido</b>	-0.3846
<b>30ml Metanol 20ml ácido</b>	0.35526211
<b>20ml Metanol 30ml ácido</b>	-0.3973450
<b>10ml Metanol 40ml ácido</b>	0.109847

Tabla 6.3 Método semi empírico

<b>Sustancia</b>	<b>EPC (kcal/mol)</b>	<b>H(T) (kcal/mol)</b>	<b>S(T) (cal/mol)</b>	<b>G=H-TS (cal/mol)</b>	<b>E. Total (kcal/mol)</b>
<b>A. Oleico</b>	332.2793	348.198	181.54	294.1284042	-531151.48
<b>Oleato</b>	351.7474	333.641	110.21971	311.7428094	-554249.61

Tabla 6.4 Método H.F. 3-21

<b>Sustancia</b>	<b>EPC (kcal/mol)</b>	<b>H(T) (kcal/mol)</b>	<b>S(T) (cal/mol)</b>	<b>G=H-TS (cal/mol)</b>	<b>E. Total (kcal/mol)</b>
<b>A. Oleico</b>	332.2793	348.198	181.54	294.12840	-531151.48
<b>Oleato</b>	351.7474	333.6409	110.21970	311.74281	-554249.61

Tabla 6.5 Método H.F. 6-31 G+

<b>Sustancia</b>	<b>EPC (kcal/mol)</b>	<b>H(T) (kcal/mol)</b>	<b>S(T) (cal/mol)</b>	<b>G=H-TS (cal/mol)</b>	<b>E. Total (kcal/mol)</b>
<b>A. Oleico</b>	332.4318	348.340898	181.14957	294.33115	-500644.2832
<b>Oleato</b>	351.7677	333.640864	110.70416	311.6754419	-554249.61

Tabla 6.6 Método H. F. 6. 31 G++

<b>Sustancia</b>	<b>EPC (kcal/mol)</b>	<b>H(T) (kcal/mol)</b>	<b>S(T) (cal/mol)</b>	<b>G=H-TS (cal/mol)</b>	<b>E. Total (kcal/mol)</b>
<b>A. Oleico</b>	330.6209	346.549307	181.16195	292.5358815	-500644.2832
<b>Oleato</b>	349.6549	333.64078	111.07671	309.487936	-544249.615



Los resultados mostrados anteriormente obtenidos en un equipo puesto a prueba, se consideran exitosos y correctos, debido a que la experimentación es confiable ya que se llevó a cabo de una forma adecuada y con repetitividad para tener el control del equipo y de las mezclas y sustancias a analizar.



## Conclusiones

---

Tanto México como los países en todo el mundo están preocupados por las reservas de combustibles fósiles que hay disponibles hoy en día, por lo que los biocombustibles han tomado una parte importante y primordial en el desarrollo de motores y producción de energía.

La reacción de esterificación es la base para poder llevar a cabo la reacción de transesterificación, la cual se utiliza para la obtención de estos biocombustibles.

La metodología que se presenta en este proyecto así como los resultados, se hizo pensando en un análisis fisicoquímico de la reacción de esterificación de un ácido graso (ácido oleico) y metanol, para dar como resultado un ester (oleato de metilo) y agua, de esta forma demostrar que los métodos llevados a cabo son los idóneos para hacer un buen análisis fisicoquímico.

La importancia de esta reacción es lo que impulsó este proyecto y por tanto se presentó en detalle la parte experimental así como los resultados obtenidos para cada uno de ellos.

De esta forma se puede observar que de acuerdo al equipo las condiciones de operación, se tienen resultados importantes que deben de ser tomados en cuenta ya sea para utilizarlos como comparación con otros equipos así como para observar el comportamiento dependiendo de las concentraciones de las mezclas, así como las sustancias puras.

Por otro lado se hizo una evaluación utilizando los métodos de la Fisicoquímica computacional, que han tenido un gran impacto en la química de hoy, estos procedimientos han jugado un papel muy importante lo que ha permitido modificar ampliamente la organización y la valoración de los métodos experimentales, lo cual se demuestra en las revistas de la bibliografía especializada. Es indudable, que dependiendo de la capacidad de la computadora y del método computacional utilizado, obtendremos una mayor aproximación a lo que se espera de los resultados experimentales. Y en este sentido, la base y metodología empleada,



nos permitirá tener una evaluación muy confiable de lo que debemos esperar en los resultados experimentales para que nos sirva de marco de referencia.

En la actualidad la preparación que deben de tener los ingenieros químicos o que se espera que tengan respecto a programas computacionales es de gran importancia, debido a que gracias a estos conocimientos se pueden determinar propiedades fisicoquímicas importantes que pueden colaborar con el diseño de procesos entre tantas otras aplicaciones en la ingeniería.

El aprendizaje del uso, así como la utilización de programas computacionales, en este caso de Spartan son herramientas importantísimas para poder observar el avance tecnológico en la vida del ingeniero químico actual, ya que se puede tener idea de propiedades como el  $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , etc, de forma teórica, ya que es una forma más de tener estos datos facilitando el trabajo y aportando conocimientos cruciales a la Química e Ingeniería.

Creemos firmemente en el hoy, que antes de hacer evaluaciones experimentales, debe realizarse investigación computacional, pues ello nos permitirá optimizar el empleo de reactivos, y reducirlos a su mínima expresión.

# Bibliografía

---

1. Possible methods for biodiesel production / J. M. Marchetti. // Renewable & Sustainable Energy Reviews. – 11(2007) 1300-1311.
2. Thermodynamic analysis of fatty acid esterification for fatty acid alkyl esters production / Camila da Silva. // Biomass & Bioenergy. XXX (2010) 1-8.
3. Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis / Suzana Yusup. // Biomass & Bioenergy. – 34 (2010) 1751- 1756.
4. Determination of Heat of Combustion of Biodiesel Using Bomb Calorimetry. A multidisciplinary Undergraduate Chemistry Experiment/ Stephen M. Akers// Journal of Chemical Education. 83, 2 (2006) 260- 262.
5. Biodiesel Synthesis and Evaluation: An Organic Chemistry Experiment/ Ehren C. Bucholtz// Journal of Chemical Education. 84, 2 (2007) 296- 298.
6. Biodiesel Synthesis by Simultaneous Esterification and Transesterification Using Oleophilic Acid Catalyst.
7. CAREY, Francis A. Organic Chemistry. New York: Mc Graw Hill, 2010
8. HOLUM, John R. Principios de Fisicoquímica, Química Orgánica y Bioquímica. Introducción a las bases moleculares de la vida. México: Ed. Limusa, 1986.
9. FIESER, Louis F. Organic Experiments. Toronto: D.C.Heath & Company Lexington, 1992.

10. REYES, Lucio A. Enseñanza de la Fisicoquímica Asistida por Computadora. UNAM-DGAPA: FQ: 2009.
11. GROSS, Ray A. A students guide to Spartan Pro. Department of Physical Sciences, Prince George's Community College.
12. Parr Operating Instructions for the Oxygen Bomb Calorimeter
13. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.
14. ALLEN, J. A. Cambios de energía en química. URMO, 1967.