

# SONOQUÍMICA: ACELERACIÓN DE REACCIONES APLICANDO ULTRASONIDO

Caso específico: Producción combustible de origen vegetal similar al gasóleo (diésel oil) derivado del petróleo

SONOCHEMISTRY: ACCELERATING REACTIONS BY APPLYING ULTRASOUND  
Specific case: Production of fuel vegetal source similar to (diesel) petroleum derivative

Erick C. Grudner Carranza\*

RESUMEN	ABSTRACT	RESUMO
De acuerdo con la importancia que tiene el gasóleo (diésel oil) en el ámbito productivo, y la necesidad por encontrar fuentes de suministro diferentes a la explotación petrolera. El contexto industrial para este caso de sonoquímica, ofrece oportunidades de innovación tecnológica en el material triglicérido ha utilizar, optimización de variables de proceso, métodos de análisis, modelado hidrodinámico y cinético, materiales de construcción de reactores y equipos electrónicos (osciladores) para la generación y control del ultrasonido en el proceso cinético: iniciación, progreso, extensión y colapso de burbujas; considerando éstas, como importantes iniciadores del transporte de energía y materia para la transesterificación asistida por ultrasonido cavitante.	In accordance with the importance of diesel oil in the productive sphere, and the need to find sources of supply other than oil exploitation. The industrial context for this case of sonochemistry offers opportunities for technological innovation in the triglyceride material to be used, optimization of process variables, analysis methods, hydrodynamic and kinetic modeling, reactor construction materials, electronic equipment (oscillators) for the generation and ultrasound control in the kinetic process: initiation, progress, extension and collapse of bubbles; considering these as important initiators of energy and matter transport for transesterification assisted by cavitating ultrasound.	De acordo com a importância do óleo diesel na esfera produtiva e a necessidade de encontrar outras fontes de abastecimento que não a exploração do petróleo. O contexto industrial para este caso de sonoquímica oferece oportunidades de inovação tecnológica no material de triglicerídeos a ser utilizado, otimização de variáveis de processo, métodos de análise, modelagem hidrodinâmica e cinética, materiais de construção de reatores, equipamentos eletrônicos (osciladores) para geração e controle de ultrassom em o processo cinético: iniciação, progresso, extensão e colapso das bolhas; considerando-os como importantes iniciadores do transporte de energia e matéria para transesterificação assistida por ultrassom cavitante.
<b>PALABRAS CLAVE:</b> Gasóleo (diésel oil) de origen fósil, y combustible vegetal, ultrasonido, modelado hidrodinámico y cinético, cavitación, sonoquímica y sonicadores industriales.	<b>KEYWORDS:</b> Diesel oil of fossil origin, and vegetable fuel, ultrasound, hydrodynamic and kinetic modeling, cavitation, sonochemistry and industrial sonicators.	<b>PALAVRAS-CHAVE:</b> Óleo diesel de origem fósil e combustível vegetal, ultrassom, modelagem hidrodinâmica e cinética, cavitação, sonoquímica e sonicadores industriais.
<b>History of the article:</b> Received 04/09/2023. Style review 12/09/2023. Accepted: 19/09/2023.		

## INTRODUCCIÓN

El sonido por su manifestación física corresponde a una vibración mecánica (onda), transmitida a través de un medio elástico siguiendo determinada frecuencia (número de ciclos u oscilaciones que la vibración efectúa en un tiempo determinado). Si la frecuencia de vibración está por encima del rango que detecta el oído humano (16 a 18 kHz<sup>1</sup>), se considera como ultrasonido (20 a 100 kHz) [1]. Actualmente el ultrasonido<sup>2</sup> está siendo utilizado en reacciones químicas de innovación, y en otros casos, para mejorar la cinética de reacción de las ya existentes. [2]

Esta segunda opción, será considerada como la temática del presente artículo de vinculación tecnológica, a través de un caso específico de sonoquímica actual, relacionado con la producción de combustible de origen vegetal similar al gasóleo (diésel oil) derivado del petróleo; aplicando un procedimiento ultrasónico cavitante.

### Gasóleo (diésel oil) y motor Diesel

El gasóleo líquido constituido en mayor proporción por una mezcla de hidrocarburos alifáticos fracción topping del petróleo C<sub>14</sub> a C<sub>22</sub> se comporta como combustible específico para motores de combustión interna tipo Diesel<sup>3</sup> (densidad 832 kg.m<sup>-3</sup> y poder calorífico de 45,10 MJ.K<sup>-1</sup>), denominado gasoil, fuel oil o diésel oil.

<sup>1</sup> La unidad de medida para la frecuencia sónica es el hercio (Hz). Comúnmente se hace referencia a un múltiplo en especial: kilohercio (kHz), Megahercio (MHz), etc., [1]

<sup>2</sup> Al igual que otras fuentes energéticas (calor, electricidad, luz, etc.

<sup>3</sup> Donde la combustión se efectúa a volumen constante, el de menor desgaste opera con los cuatro tiempos genéricos de los motores a combustión interna: 1) absorción de aire hacia la cámara de combustión, 2) compresión del aire a mínimo volumen, aumentando la temperatura a 440 °C, seguido de la inyección del diésel oil vaporizado dentro de la cámara de combustión que reacciona inmediatamente por la alta temperatura, 3) la reacción de combustión empuja los gases sobre el pistón originando la potencia del motor, y 4) expulsión de gases al igual que en los motores Otto. [3]

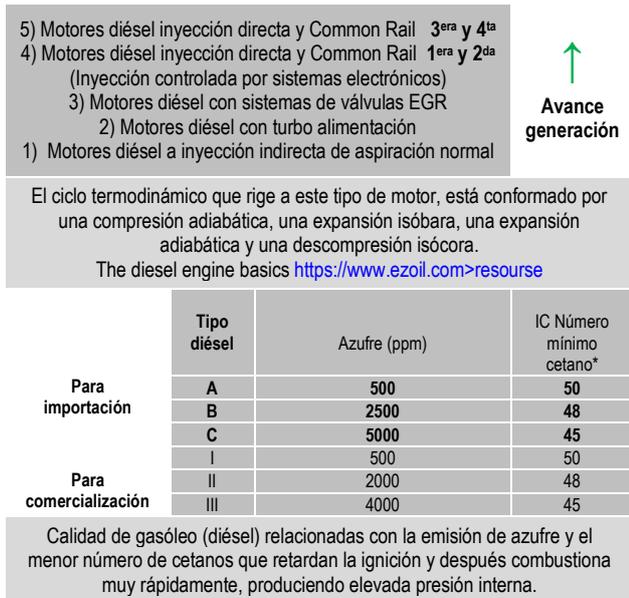
El denominativo diésel para este combustible, tiene relación con el motor construido en 1892 por el ingeniero mecánico alemán Rudolf Christian Karl Diesel, que para su funcionamiento utilizó como combustible aceites de palma, cacahuate y otros, con el propósito de beneficiar al sector agrario tanto en producción como en el acceso a una fuente alternativa de energía. Producción de aceite combustible postergado en su momento, debido al deterioro que provocaba en las partes internas de los primeros motores Diesel y por la mejor calidad que ofrece el gasóleo derivado del petróleo. [4]

Estos motores accionados por su combustible específico, (diésel oil) sirven principalmente en maquinarias agrícolas, vehículos para construcciones, de transporte pesado terrestre, ferroviario, de minas y túneles, embarcaciones marinas y fluviales y centrales térmicas.

Considerando las siguientes ventajas: Rendimiento elevado, combustible relativamente barato de mayor seguridad (no explosivo e inflamable), poca carga (a media carga o ralentí, consume 10 por ciento más de combustible), menor suministro de agua de refrigeración centrales térmicas (rapidez y menor tamaño, arranque rápido, pérdida de menor potencia).

Entre las desventajas está el mayor precio-peso-mantenimiento, debido especialmente a las condiciones de alimentación del combustible, es decir, alta compresión y mínima fuga de combustible en los sistemas de inyección-compresión; necesitando materiales más resistentes para su construcción. Limitaciones que se pueden minimizar frente a los beneficios reales que brindan estos motores para los sectores productivos. [4]

La figura 1, indica los principales cambios tecnológicos que se le ha efectuado en este motor para hacerlo más eficiente en consumo de combustible y menor contaminación.



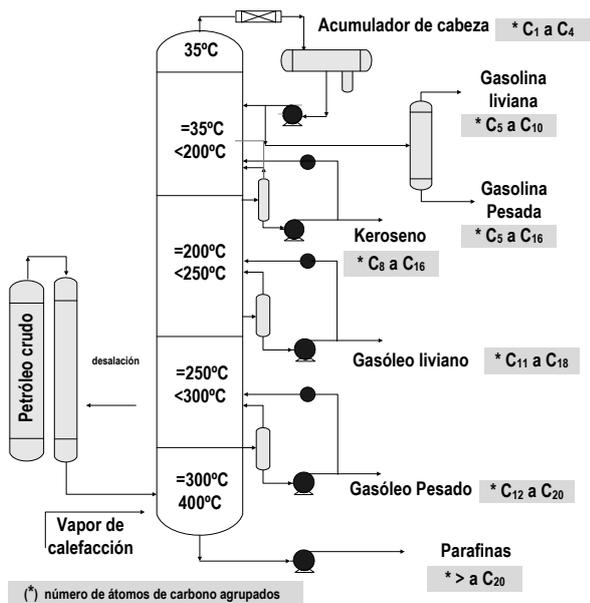
\* Gasóleo (diésel) número de cetano igual a X, presenta en el motor normalizado un intervalo de encendido equivalente al de una mezcla de X % en volumen de cetano (hexadecano IC = 100) con (100 - X) % en volumen de  $\alpha$ -metil-naftaleno (IC = 0).

Fuente: Elaboración propia sobre información [4], [5]

Figura 1. Cambios tecnológicos motores Diésel. Contenido máximo de S y cetanaje

**Gasóleo derivado del topping de petróleo crudo**

Por su constitución el petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos (compuestos que combinan el carbono e hidrógeno en agrupaciones moleculares diferentes por estructura y proporción). Para la separación de estos hidrocarburos en función a sus agrupaciones moleculares, el petróleo crudo es sometido a un primer proceso de destilación en columna a presión atmosférica, que distribuye según la disminución de temperatura (de abajo hacia arriba) zonas separativas coincidentes con cambios de estado líquido-gas de estas agrupaciones moleculares.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [4], [5], [6], [7]

Figura 2: Intervalos de temperatura para el cambio de estado líquido-gas según el sector de la columna de destilación y el número de átomos de carbono que conforman las agrupaciones moleculares clasificadas en general por un tipo de combustible líquido y sólidos residuales (parafinas)

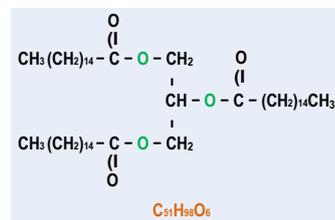
La figura 2 marca en general los intervalos de temperatura para el cambio de estado líquido-gas según el sector de la columna de destilación y el número de átomos de carbono que conforman las agrupaciones moleculares clasificadas frecuentemente por el nombre comercial de un tipo de combustible líquido y de los sólidos residuales (parafinas).

**Combustible de origen vegetal similar al gasóleo fósil**

Las fracciones de petróleo que destilan alrededor de los 300 a 200 °C (figura 2), se condensan, y posteriormente se comercializan como combustibles bajo normativas de calidad<sup>4</sup> vigentes; correspondiendo al gasóleo liviano y pesado; diferenciándose entre éstos respectivamente por el número de agrupaciones atómicas heterogéneas de carbono rangos: (C<sub>11</sub> - C<sub>18</sub>) y (C<sub>12</sub> - C<sub>20</sub>). [7]

Agrupaciones formadoras de hidrocarburos alifáticos de cadena larga como el cetano o hexadecano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) principal referencia para determinar el cetanaje<sup>5</sup> del gasóleo.

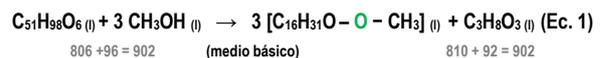
Efectuando una comparación actual, entre el gasóleo derivado del petróleo y los aceites vegetales utilizados en 1892 por R.C.K. Diesel para activar su motor. Se puede indicar que ambos combustibles tienen comportamiento similar, cuando se los somete a combustión interna en la cámara de aire comprimido de este motor. La causa de este comportamiento similar, está en las agrupaciones moleculares que caracterizan a los aceites y grasas vegetales o triglicéridos [8]<sup>6</sup>, reuniendo estos compuestos, cadenas alifáticas de ácidos grasos y glicerol (alcohol) en la estructura de la función orgánica éster<sup>7</sup>. Por ejemplo en el aceite de palma el 40 por ciento de su composición corresponde al éster tripalmitato de glicerilo (palmitina) C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub> fórmula estructural y compuesta [9]. Figura 3:



Fuente: Elaboración propia sobre información de [8], [9]

Figura 3: Representación formula estructural: éster natural Palmitina (C<sub>51</sub>H<sub>98</sub>O<sub>6</sub>) tripalmitato de glicerilo

Al respecto la referencia experimental señala que al tratar este aceite de palma u otro aceite vegetal con alcohol metílico en medio básico, el tripalmitato de glicerilo puede reaccionar según la ecuación 1:

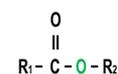


<sup>4</sup> Control relacionado con la reducción de compuestos sulfurados o azufre en el producto final (gasóleo).

<sup>5</sup> Término relativo al mayor o menor número de cetano (proporción mayor de hexadecano) en el combustible que garantiza la reducción de emisiones contaminantes al ambiente.

<sup>6</sup> Un tipo de lípido que almacena energía en las células animales y vegetales.

<sup>7</sup> Función éster R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> radicales alquílicos



Descomponiéndose el triglicérido palmítico en moléculas más simples de hexadecanato metílico  $C_{16}H_{31}O_2CH_3$ ; que separado de la glicerina (1, 2, 3 propanotriol)  $C_3H_8O_3$ . Proporciona el combustible de origen vegetal similar al derivado de petróleo que acciona los motores Diesel por combustión interna sin explosión.

Éster simple que al ingresar pulverizado en la cámara de compresión de los motores Diesel, puede producir la correspondiente reacción de combustión consumiendo menor cantidad de oxígeno que permite aumentar la compresión para alcanzar la temperatura de inflamación<sup>8</sup> de este combustible. En comparación con la misma reacción aplicada a un hidrocarburo de igual número de átomos de carbono componente del diésel oil derivado:



Este comportamiento parecido entre ambos compuestos de uso combustible, contrastando cinco características significativas, muestra lo siguiente:

Comparación	Gasóleo (DP)*	Ésteres simples (CV)**
Lubricación	Menor	Mayor
Poder calorífico	45,1 MJ·K <sup>-1</sup>	37,3 MJ·K <sup>-1</sup>
T. de inflamación	> 64°C	> 130°C
Densidad	832 kg·m <sup>-3</sup>	888 kg·m <sup>-3</sup>
Contaminantes sulfurados	Si	No
Acción sobre los inyectores y circuito combustible	No lubricante	Lubricante, reduce el desgaste

\* DP = Derivado del petróleo, \*\* Combustible vegetal

Fuente: Elaboración propia sobre información de [4], complemento [10]

Al no existir una diferenciación clara para el uso exclusivo del combustible vegetal<sup>9</sup>. La mezcla con gasóleo derivado del petróleo (combustible B) a partir de 1980 hasta hoy permite salvar emergencias relacionadas con el control de los factores económicos cambiantes en la comercialización mundial del petróleo<sup>10</sup> para obtener diésel oil<sup>11</sup> con reducción de emisiones ambientales [11].

<sup>8</sup> Temperatura donde el combustible líquido empieza a emitir vapor y facilita la ignición. <https://www.bizkaia.eu> >propiedades de los combustibles.

<sup>9</sup> Puede ser utilizado sin mezcla, efectuando modificaciones en el motor que protejan su rendimiento y mantenimiento. Sin embargo, a nivel mundial se está optando por el sistema B que mezcla proporciones de combustible vegetal (biodiésel) con diésel oil DP. [11]

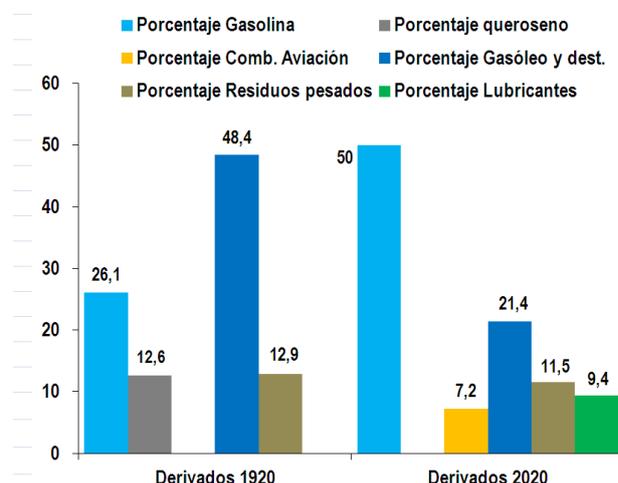
<sup>10</sup> **Actos políticos y efectos económicos en la comercialización del petróleo crudo y derivados:** 1973 marcó el final de la era del petróleo seguro y barato. los 13 países de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo) de ese entonces, aumentaron el precio del petróleo ocho veces más. Ocasionado la recesión económica mundial que recortó la demanda de petróleo crudo.

Una segunda crisis del petróleo se presentó el 1978, cuando la producción y exportación iraní de petróleo disminuyó significativamente, provocando que el aumento de la demanda ocasione para fines de 1980 que el precio del crudo sea 19 veces superior al de 1970. Provocando otra recesión económica mundial que conforme se reducía la demanda y aumentaba la oferta de petróleo, por el ingreso al mercado petrolero de países no miembros de la OPEP, (México, Brasil, Egipto, China, la India y países del mar del Norte), influyeron disminuyendo aún más el precio de éste.

Desde 1986 los precios internacionales del petróleo se han mantenido bajos, sin embargo, los cambios políticos y económicos que se producen en los países productores de petróleo, siguen preocupando a los países compradores. "Recursos energéticos." Microsoft® Encarta® 2009 [DVD]. Microsoft Corporation, 2008. Al respecto, tanto la pandemia originada en China (1919) como la guerra entre Rusia y Ucrania (febrero de 2022) también están influyendo en la oferta y demanda del petróleo, afectando directamente también a sus derivados entre estos al gasóleo (diésel oil). BBC News Mundo 15 junio 2022

<sup>11</sup> Proveniente de 680 refinarias de petróleo diseminadas a nivel mundial que cada vez procesa menos petróleo liviano libre de compuestos sulfurados (azufre). <https://elperiodicodelaenergia.com> >número de refinarias

Procedimiento comercial de mezclado del diésel oil que también es afectado por las variaciones en la producción que tienen las refinarias, destinando mayores volúmenes de petróleo crudo para producir por destilación primaria y cracking catalítico<sup>12</sup> gasolinas tanto para aviación (jet fuel) como para el uso vehicular liviano. Bajo esta perspectiva en la figura 4, se muestran las distribuciones porcentuales cambiantes de productos refinados obtenidos por barril de petróleo crudo (bdp = 159 L) años: 1920 y 2020.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [12] y <https://elperiodicodelaenergia.com>

Figura 4: Distribución productos refinados años: 1920 y 2020, base (1bdp)

La escasez de gasóleo (diésel oil), por efecto competitivo de la producción de gasolinas, ha permitido que la producción del combustible vegetal actualmente denominado biodiésel para el mezclado comercial reporte los siguientes datos mundiales. Ver tabla 1.

**Tabla 1**  
a) Principales productores combustible vegetal (Biodiésel)

Participación porcentual	País
16	Indonesia
13	Estados Unidos de N.A.
11	Brasil
8	Alemania
5	Francia
47	Argentina, España, Países Bajos, Tailandia y Malasia

b) Principales consumidores\*

Participación porcentual	País
14	Estados Unidos de N.A.
13	Indonesia
12	Brasil
8	Francia
5	Alemania
48	España, Suecia, Tailandia, Reino Unido, Italia y Argentina

\*El consumo de combustible vegetal (biodiésel) mundial periodo 2010 a 2019 mostró un crecimiento acumulado del 129 por ciento. Con una tasa de variación interanual que osciló entre el -6 y el 19 por ciento. En 2019 el consumo fue 48 E6 m<sup>3</sup>.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [12]

<sup>12</sup> Proceso de conversión química para descomponer hidrocarburos pesados y livianos (C<sub>18</sub> a C<sub>30</sub>) en cadenas carbonosas más cortas que favorecen la producción de gasolina C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> y productos gaseosos butano, eteno, propileno y metano principalmente.

**Proceso de producción combustibles vegetales**

El proceso de producción de combustibles vegetales tiene como fuente de materia prima al aceite obtenido de semillas y frutos oleaginosos destacando los aceites de que aportan mayoritariamente ácidos grasos agrupados por un número de carbonos de simple enlace (saturados), de un doble enlace (mono insaturados), de dos enlaces dobles (bi insaturados). Muy similares a las agrupaciones de átomos de carbono que presenta el diésel oil derivado del petróleo. Ver tabla 2.

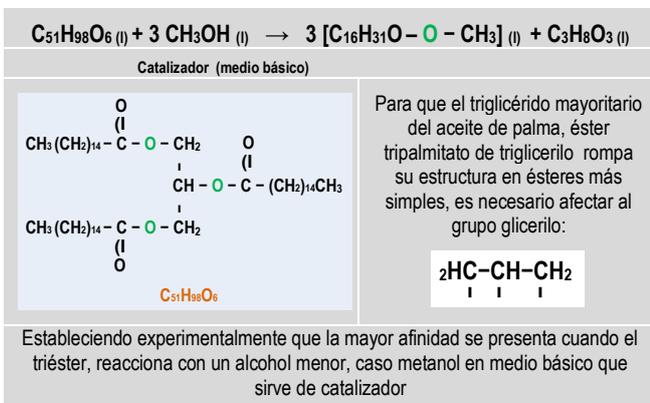
**Tabla 2**  
**Principal aporte del aceite en cadenas de carbono**

<b>Palma</b> <i>(Elaeis guineensis)</i> éster ácido saturado palmítico <b>C<sub>16</sub></b>
<b>Colza</b> <i>(Cruciferae; especie Brassica napus variedad oleífera)</i> éster del ácido mono insaturado oleico <b>C<sub>18</sub></b> ,
<b>Cacahuete (maní)</b> <i>(familia Fabaceae, especie Arachis hypogaea)</i> éster de los ácidos mono insaturado oleico <b>C<sub>18</sub></b> , y saturado palmítico <b>C<sub>16</sub></b> ,
<b>Soya</b> <i>(familia Fabaceae, especie Glycine max)</i> éster de ácidos bi insaturado linoleico <b>C<sub>18</sub></b> y mono insaturado oleico <b>C<sub>18</sub></b> ,
<b>Maíz</b> <i>(especie Zea mays, familia Gramineae)</i> ésteres de los ácidos saturados palmítico <b>C<sub>16</sub></b> y esteárico <b>C<sub>18</sub></b> ,
<b>Jatropha</b> <i>(Jatropha curcas)</i> ésteres de los ácidos mono insaturados palmítoleico <b>C<sub>16</sub></b> , oleico <b>C<sub>18</sub></b> ,
<b>Ricino</b> <i>(familia Euphorbiaceae, especie Ricinus communis)</i> , Ésteres de ácidos saturados esteárico <b>C<sub>18</sub></b> y palmítico <b>C<sub>16</sub></b> .

Fuente: Elaboración propia

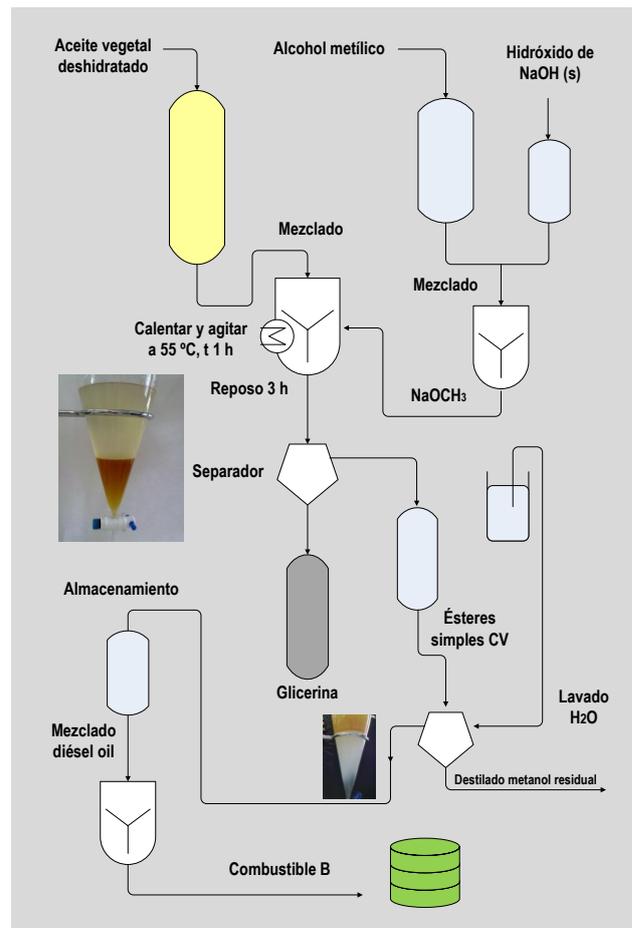
En consecuencia los ésteres triglicéridos de estos aceites pueden ser transesterificados<sup>13</sup> por medio del intercambio de grupos orgánicos entre el éster y un alcohol menor.

Volviendo sobre la ecuación 1



<sup>13</sup> Los químicos E. Duffy y J. Patrick en 1853, demostraron la posibilidad experimental de realizar reacciones de transesterificación utilizando directamente aceites vegetales y alcoholes menores. Conocimiento académico que fue convertido en un procedimiento industrial a partir de 1937 a través de la patente Belga otorgada a G. Chavanne por el proceso para transformar los triglicéridos de aceites vegetales en combustibles por reacción de transesterificación con metanol o con etanol. Biodiésel, <https://es.m.wikipedia.org>, <https://redaceite.com.ar>> el biodiesel

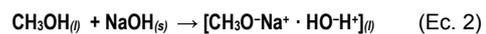
Reacción efectuada a escala industrial siguiendo el diseño general mostrado en la figura 5.



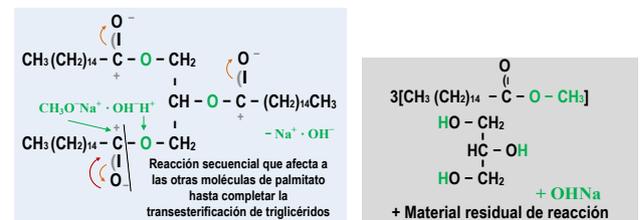
Fuente: Elaboración propia sobre información de [13], [14]

**Figura 5:** Proceso obtención de combustible vegetal

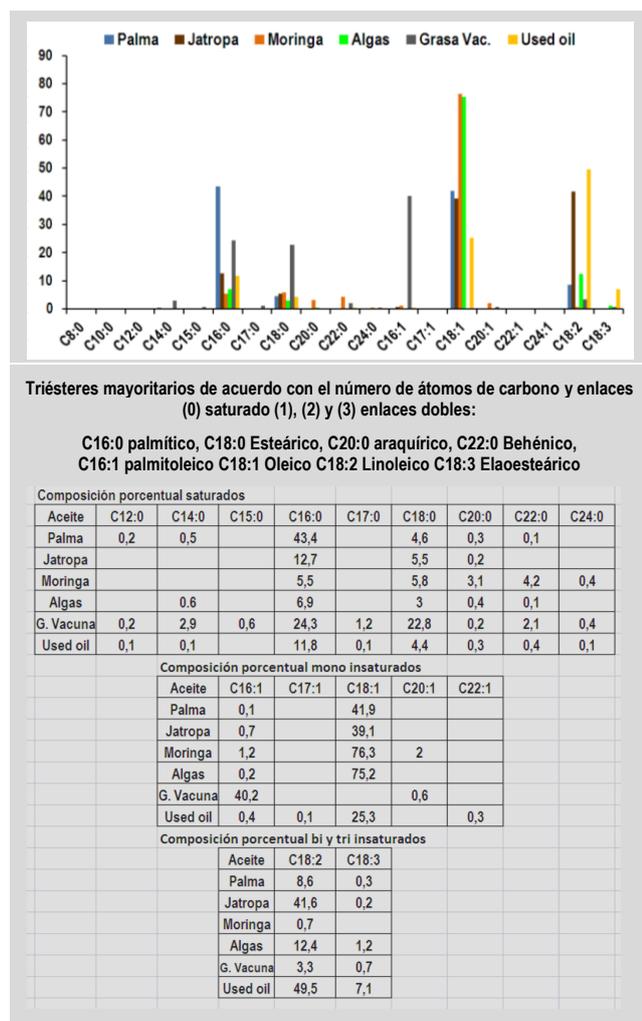
Representando en la ecuación 2 la disolución de la base (NaOH) en metanol se tiene:



Debido al movimiento del doble enlace grupo carboxilo (R-C(+)O(-)O...R'), Los extremos del complejo CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> · HO H<sup>+</sup> actúan sobre este grupo provocando la ruptura de enlace en el triéster y complejo básico adicionando el radical metoxi (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) y restableciendo el doble enlace. Además eliminando glicerina (CH<sub>2</sub>OHCHOHCH<sub>2</sub>OH) y catalizador (NaOH):



De forma similar pueden reaccionar los otros triésteres componentes de los diferentes aceites que se están utilizando actualmente como materia prima, En la figura 6, se indica la composición porcentual para los aceites vírgenes de palma, jatropha, moringa, de algas, de grasa vacuna y de aceite usado (used oil).



Fuente: Elaboración propia sobre información de [14], [15]

**Figura 6:** Composición porcentual aceites vírgenes de palma, jatropa, moringa, de algas, de grasa vacuna. Además de aceite usado (used oil)

**La reacción de transesterificación**

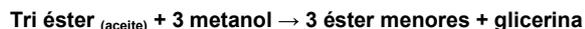
**Interacción de fases:**

- Mezcla de productos en estado líquido libre de agua, provocando una emulsión aceite - alcohol (parcialmente soluble), fase dispersa (alcohol) fase continua (aceite).
- Sistema viscoso con disminución en su capacidad para fluir (mayor viscosidad en relación con la viscosidad del agua). En consecuencia, para que reaccionen las fases requiere ser continuamente agitada.

**Factibilidad termodinámica:**

**Espontaneidad y extensión de reacción:**

Considerando la ecuación que representa la reacción genérica de transesterificación por:

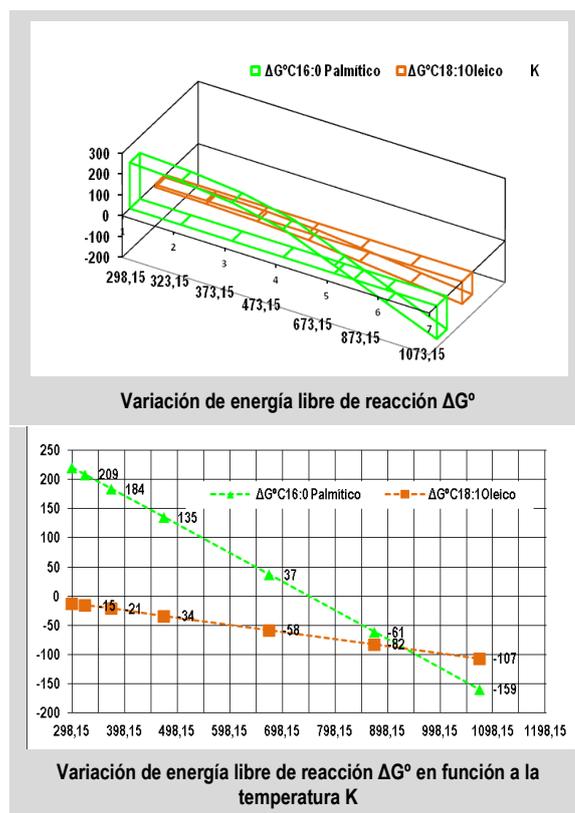


1. Para T = 298,15K; las variaciones estándar de energía libre de reacción ( $\Delta G^{\circ}_K$ ), de entalpía ( $\Delta H^{\circ}_K$ ) y la entropía ( $\Delta S^{\circ}_K$ ) relacionadas a través de la ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_K = \Delta H^{\circ}_{298,15} - T\Delta S^{\circ}_{298,15}$$

2. Permite evaluar indagando a diferente temperatura la variación de energía libre de signo negativo que se relaciona con la espontaneidad de la reacción (factibilidad que esta reacción desarrolle convenientemente desde productos a

reactivos). Es así que para los principales triglicéridos del aceite de palma: palmítico (C16:0) y oleico (C18:1), aproximando datos de simulación se llega a la figura 7.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [16], [17]

**Figura 7:** Variación de energía libre de reacción  $\Delta G^{\circ}_K$  función de la temperatura, triglicéridos mayoritarios del aceite de palma

3. Figura que muestra el efecto favorecedor del aumento de temperatura sobre la energía libre de reacción para ambos tri glicéridos. Factor que no es posible extender debido a la pérdida de reactivo cercano al punto de ebullición del alcohol metílico o etílico (rango 64 a 80°C ~ 353K) y de la reacción competitiva de saponificación<sup>14</sup>. En consecuencia, si bien la reacción es factible, su extensión controlada por la constante de reacción<sup>15</sup> (k) y entendida como el cambio significativo de productos a reactivos es menor.

**Velocidad de reacción**

4. Un aumento de 10 °C en una reacción, por regla general incrementa en el doble la velocidad de reacción. No obstante, cuando las moléculas reaccionantes tienen en su estructura un número elevado de átomos se presenta el **impedimento estérico** que se asocia con un aumento en la densidad de átomos alrededor del centro de reacción de la molécula provocando un incremento en la repulsión hacia la aproximación de otras moléculas. Disminuyendo la velocidad de reacción. [16]

En resumen la reacción de transesterificación común para todos los tri ésteres componentes de este y otros aceites; termodinámicamente corresponde a una reacción endotérmica que se favorece al aumentar la temperatura y alcanza lentamente el equilibrio químico estableciendo un rendimiento (conversión de productos a reactivos variable en función de la calidad de materia prima). Influyendo además del impedimento estérico también la naturaleza

<sup>14</sup> Reacción entre un triglicérido y una base produciendo una sal de ácido graso y glicerina.

<sup>15</sup>  $k = e^{-\Delta G^{\circ}/RT}$

del aceite a transesterificar, la relación aceite/alcohol, y la cantidad de ácido o base utilizada como catalizador homogéneo o heterogéneo. Factores en conjunto que contribuyen a una **cinética de reacción muy lenta**, para este tradicional procedimiento industrial. [13]

### Transesterificación e Innovaciones tecnológicas

Este proceso aun teniendo limitaciones en rendimiento<sup>16</sup> (ejemplos: palma 30, algas 19, jatropha 12, soja 6 bdp-ha<sup>-1</sup>) y manifestando velocidades de reacción lentas entre tres a ocho horas en etapas discontinuas o por bache, se adecúa especialmente a producciones reducidas de combustible vegetal.

Frente a estas condiciones estándar; debido a la emergencia actual marcada por el incremento en el consumo mundial de diésel oil fósil y reducciones sistemáticas de esta fracción en las refineras de petróleo crudo tanto por calidad y separación de fracciones con mayor demanda. Se ha buscado incorporar nuevas operaciones tecnológicas en el proceso industrial, principalmente de forma que mejoren el rendimiento y reduzcan el tiempo de reacción, manteniendo el fondo de la reacción de transesterificación, entre las cuáles están:

#### 1. Catálisis homogénea o heterogénea (en soporte sólido)

- **Catálisis básica homogénea:** Mezclando el alcohol con hidróxido de sodio o potasio y el aceite. [18]
  - **Catálisis básica heterogénea:** Mezcla el alcohol con hidróxido soportado en un gel inorgánico que está contacto íntimo con el aceite. [18]
2. **Esterificación y transesterificación:** Comprende una esterificación ácida inicial, seguida de la transesterificación básica. [18]
  3. **Proceso supercrítico:** A presiones y temperaturas elevadas cercanas al punto crítico del alcohol utilizado (metanol, etanol o butanol). El aceite con el alcohol forman una fase que reacciona de forma espontánea y a mayor velocidad, sin necesidad de incorporar el catalizador (NaOH o KOH). [19]
  4. **Proceso que utiliza enzimas (lipasas):** Actualmente en fase experimental, está centrado en la utilización de enzimas que puedan descomponer los triglicéridos de los aceites tales como las lipasas que actúan como catalizadores de la reacción aceite-alcohol. Su mayor limitación está en el elevado costo de producción industrial. [19]
  5. **Transesterificación en hornos de microondas:** Busca proporcionar energía calórica para efectuar la transesterificación. Concentrando el calor en el reactores por lotes que aumente la velocidad de reacción y el rendimiento con aplicación de menor energía calórica. El procedimiento aun está en etapa de desarrollo. [19]
  6. **Sonoquímica:** Uso de ultrasonido para efectuar la reacción de transesterificación, proporcionando simultáneamente mezcla y calor. Utilizando un reactor ultrasónico para la producción de combustible vegetal (biodiésel), se puede mejorar sustancialmente las condiciones del proceso discontinuo y convertirlo en un proceso continuo. [19]

Este último proceso como parte integral de la temática del artículo presente en su desarrollo corresponde a:

<sup>16</sup> x Barriles de petróleo por hectárea. (xL/159L por 1E4 metros cuadrados de cultivo).

## DESARROLLO

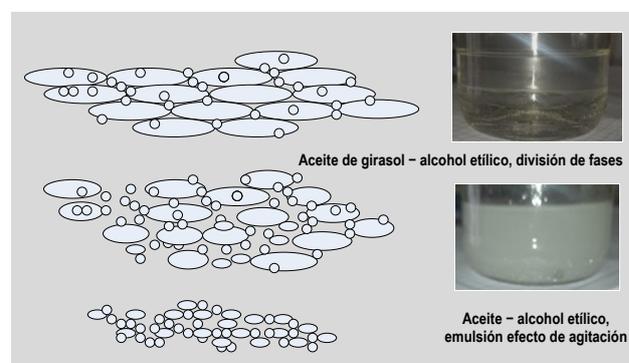
### Combustible vegetal tipo diésel oil producido por ultrasonido

#### Antecedentes

Con seguridad un factor que incrementa la velocidad de reacción es la vecindad íntima o mayor superficie de contacto entre los reactivos, condición que en sistemas homogéneos acuosos es más fácil de lograrlo.

Sin embargo, en sistemas líquidos no acuosos de alta viscosidad el aumento en la superficie de contacto entre dos fases para la mezcla o reacción es mucho más difícil de conseguir, necesitando agitación continua que genere el homogeneizado.

En la figura 8 se representa el sistema bifásico inicial aceite de girasol-alcohol etílico influido por agitación convirtiéndose en una emulsión (homogeneizado) donde el contacto entre los reactivos aumenta la superficie de contacto.



Crédito: E. Grudner C. 2023

**Figura 8:** sistema bifásico inicial aceite de girasol-alcohol etílico influido por agitación convirtiéndose en una emulsión (homogeneizado)

En consecuencia, buscando disminuir aun más el tamaño de partícula y amentar la superficie de contacto a través de agitación intensiva, se han efectuado investigaciones académicas y desarrollos tecnológicos relacionados con la aplicación de ultrasonido<sup>17</sup> que a la vez produce el fenómeno importante de la cavitación<sup>18</sup> en la reacción de transesterificación.

Al respecto, el montaje experimental frecuente con fines académicos o industriales hace referencia a la incorporación de una sonda de ultrasonido caracterizada por una frecuencia en kHz (sonicador) en el recinto contenedor del sistema bifásico aceite-alcohol y catalizador; que al interactuar con este medio, dispersa y homogeniza los reactivos para producir el fenómeno de cavitación, favoreciendo de esta forma a que la reacción de transesterificación se produzca en menor tiempo.

La tabla 2 reporta los resultados de seis de las variadas investigaciones que utilizaron en la línea del tiempo 2003

<sup>17</sup> La primera referencia académica de sonoquímica aparece en 1927 adjudicada al químico Alfred Loomis. Siguiendo con esa línea el uso de ultrasonido para la producción de biodiesel, desde 2003, ha tenido importantes contribuciones académicas y desarrollos tecnológicos con objetivos industriales.

<sup>18</sup> Fenómeno físico que forma burbujas de vapor o de gas, al interior de un líquido, y se produce por efecto de las variaciones de presión y temperatura que tiene el gas en estas condiciones.

a 2010 diferentes aceites, catalizadores y frecuencias de ultrasonido. [20]

Tabla 2

**Resultados tiempo de reacción y porcentaje de transesterificación, seis investigaciones que utilizaron diferentes aceites, catalizadores, frecuencias de ultrasonido y PWL**

Lifka, J., Ondruschka, B., 2004, Influence of the transport of substances on the production of biodiesel, *Chemie Ingenieur Technik*, 76:168-171, DOI: 10.1002/cite.2004033273  
 Generador (sonda ultrasónica)

**Materia prima:** Aceite de canola **Relación etanol-aceite:** 6:1  
**Catalizador:** NaOH ~1 por ciento **Ultrasonido:** 24 kHz **PWL\*:** 200W  
**Tiempo mínimo:** 0,5 h **Porcentaje de conversión:** 87

Deshmane, VG., Gogate, PR., Pandit, AB., 2009, Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate, *Industrial and Engineering Chemistry* 48(17):7923-7927, DOI: 10.1021/ie800981v  
 Generador (sonda ultrasónica)

**Materia prima:** Ácido palmítico **Relación metanol-aceite:** 7:1  
**Catalizador:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 por ciento **Ultrasonido:** 22 kHz **PWL\*:** 120W  
**Tiempo mínimo:** 3,33 h **Porcentaje de conversión:** 90

Deng X., Fang Z., Liu Y., 2010, Ultrasonic transesterification of Jatropha curcas L. oil to biodiesel by a two-step process, *Energy Conversion and Management*, 51(12):2802-2807, DOI: 10.1016/j.enconman.2010.06.017  
 Generador (reactor ultrasónico)

**Materia prima:** Aceite de jatropa **Relación metanol-aceite:** 7:1  
**Catalizador:** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 por ciento **Ultrasonido:** **PWL\*:** 210W  
**Tiempo mínimo:** 0,34 h **Porcentaje de conversión:** 95

Georgogianni, K G., Kontominas, M G., Pomonis, P J., Avlonitis, D., Gergis, V., 2007, Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, *Fuel Processing Technology* (89):503-509, DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.10.004  
 Generador (sonda ultrasónica)

**Materia prima:** Aceite de girasol **Relación metanol-aceite:** 7:1  
**Catalizador:** NaOH 2 por ciento **Ultrasonido:** 24 kHz **PWL\*:** 220W  
**Tiempo mínimo:** 0,34 h **Porcentaje de conversión:** 95

Hingu, SM., Gogate, PR., Rathod, V K., 2010, Synthesis of biodiesel from waste cooking oil sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(5):827-832, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.02.010  
 Generador (sonda ultrasónica)

**Materia prima:** Waste oil use **Relación metanol-aceite:** 6:1  
**Catalizador:** KOH 1 por ciento **Ultrasonido:** 20 kHz **PWL\*:** 200W  
**Tiempo mínimo:** 0,67 h **Porcentaje de conversión:** 89

Rodrigues, S., Mazzone, LCA, Santos, FFP, Cruz, MGA., 2009, Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 26:361-366, DOI: 10.1590/S0104-66322009000200013  
 Generador (baño ultrasónico)

**Materia prima:** Aceite de soya **Relación etanol-aceite:** 10:1  
**Catalizador:** NaOH 0,3 por ciento **Ultrasonido:** 40 kHz **PWL\*:**  
**Tiempo mínimo:** 0,5 h **Porcentaje de conversión:** 92

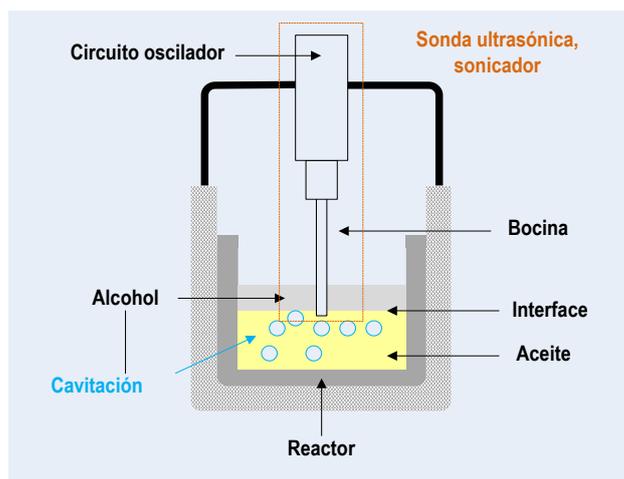
\* **Potencia acústica PWL (Power Wattage Level)** cantidad de energía radiada al medio en forma de ondas por unidad de tiempo desde una fuente determinada. unidad de medida vatío W.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [20]

En estas investigaciones el generador de ultrasonido corresponde a una sonda ultrasónica de frecuencia y potencia variable, como también, al transductor piezoeléctrico inverso aislado (baño) o de contacto directo. Ver figura 9a y 9b. [20], [21]

**Sonda ultrasónica (sonicador):**

Sistema electrónico capaz de entregar potencia y concentrar energía. En este dispositivo existe una distancia mínima entre el transductor (encargado de la irradiación) que transfiere la energía por el extremo de la bocina sumergido en el medio líquido.

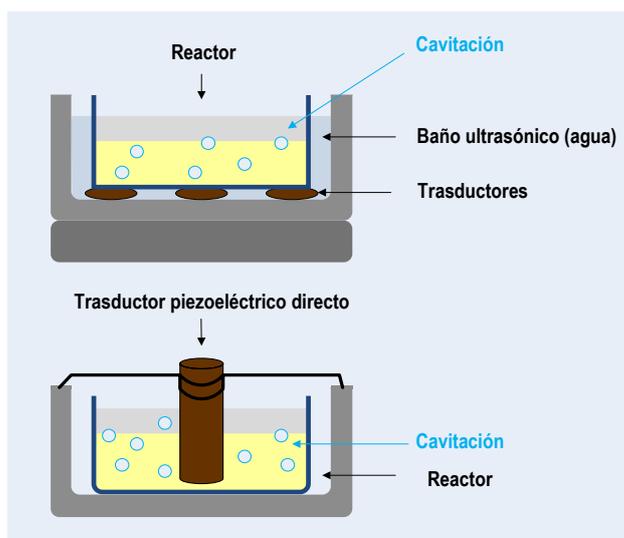


Fuente: Elaboración propia sobre información de [20],[21]

Figura 9a: Sonda ultrasónica de bocina electromagnética (sonicador)

**Ultrasonido por transductor piezoeléctrico aislado y directo**

Dispositivo generador de ultrasonido que tiene el reactor sumergido en un baño de agua, y el transductor fijado en la base de un baño lleno de agua. Todo este montaje permite que la energía se distribuya uniformemente en el medio de reacción. La frecuencia de operación está entre 30 y 50 kHz.



Trasductor piezoeléctrico en contacto directo con la mezcla de reacción (aceite-alcohol-catalizador).

Fuente: Elaboración propia sobre información de [20],[21]

Figura 9b: Trasductor piezoeléctrico inverso de baño y directo

### Aparato de ultrasonido (oscilador-trasductor)

En principio un aparato de ultrasonido es un generador de corriente continua que se convierte en un generador de corriente alterna que actúa a manera de un interruptor de encendido y apagado sobre el movimiento mecánico permanente de un dispositivo, haciendo que este pueda vibrar y propagar sus ondas en un medio determinado. El aparato está conformado siempre por un circuito oscilador y un transductor. [22]

El circuito oscilador (frecuencia mayor a 20 kHz) es un dispositivo electrónico que emite una señal de alta frecuencia, generando pulsos que aumentan el ciclo<sup>19</sup> del generador final de corriente alterna. Conectado a este circuito oscilador, está el transductor (lámina de cuarzo o disco piezoeléctrico) que por efecto de la corriente alterna por su paso mueve electromecánicamente la lámina o disco del transductor produciendo así, vibraciones acústicas intensas (ultrasonido) que se propagan por un medio; en este caso, (mezcla: aceite-alcohol-catalizador).

El uso de la sonda ultrasónica al presentar problemas de corrosión provocada por la cavitación en la punta de la bocina, baja eficiencia de operación (agitación menor del medio, y distribución del ultrasonido mayoritariamente en la punta con perjuicio de otras zonas aledañas de la bocina). Ha sido sustituida, por el transductor ultrasónico piezoeléctrico inverso<sup>20</sup> que al estar sumergido totalmente en el medio de reacción; aumenta la superficie de contacto, facilita la propagación de las ondas de ultrasonido, rompe eficazmente las burbujas en otras de mucho menor tamaño y prolonga la vida útil de estos aparatos vibradores frente a la cavitación de superficies sólidas. [20]

En la figura 10, se muestran aparatos de ultrasonido (transductor principio piezoeléctrico inverso) para la producción de combustible vegetal (biodiésel)



Fuente: Elaboración propia diseño de figura, sobre información e imágenes de

- (1) <http://www.bjultrasonic.com/shcp/ultrasonic-biodiesel-reactor-bjr-500>  
 (2) [www.hielscher.com](http://www.hielscher.com)

**Figura 10:** Aparatos de ultrasonido para la producción de combustible vegetal (biodiésel), transductor principio piezoeléctrico inverso

<sup>19</sup> Término que expresa la frecuencia que tiene la corriente eléctrica alterna equivalente al número de veces que una onda sinusoidal se repite o completa un ciclo.

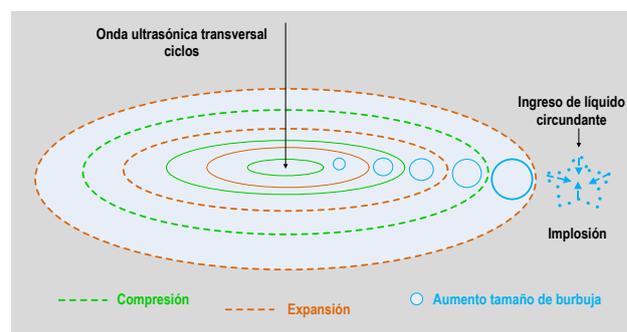
<sup>20</sup> Dispositivo de material piezoeléctrico (titanato de bario), que por efecto de la corriente eléctrica es inducido a vibrar (movimiento mecánica de tensión) que produce finalmente frecuencias ultrasónicas.

### Sonoquímica y cavitación [23],[24],[25]:

Las moléculas no pueden absorber directamente las ondas sonoras. En consecuencia, para que el sonido sea capaz de producir una reacción química (sonoquímica), es necesario producir el fenómeno de cavitación en el medio de reacción.

- La cavitación o aspiración en vacío es un fenómeno hidrodinámico que se produce cuando se forman burbujas (cavidades) de vapor dentro la estructura de un medio líquido sometido a importantes diferencias de presión, como puede suceder cuando el fluido pasa a gran velocidad por una abertura de diámetro menor, produciendo una descompresión del fluido. Demostrable analíticamente por el teorema de Bernoulli<sup>21</sup> y observable en tubos de Venturi<sup>22</sup>. En el rango de estas diferencias de presión, en líquidos puros, mezclas parcialmente solubles o inmiscibles, puede ocurrir que se alcance la presión de vapor de alguno de los componentes de tal forma que sus moléculas pasen al estado vapor, formándose burbujas o cavidades que se mueven y desarrollan hasta una presión crítica, circunstancia, que hace cambiar bruscamente el estado vapor a líquido de manera que la burbuja implosiona aplastándose bruscamente hacia dentro de la cavidad reduciendo la presión interna (succión) que hace ingresar al líquido circundante en la cavidad, intercambiando además una cantidad importante de energía con el medio que le rodea.

Los ultrasonidos al igual que los sonidos en general, se propagan en un medio a través de una serie de ciclos de compresión capaces de acercar las moléculas del medio, y de expansión donde el ultrasonido puede separar estas moléculas. Estos ciclos de expansión en un líquido pueden generar presiones negativas suficientes para debilitar las fuerzas de cohesión de las moléculas del medio líquido, separándolas y creando minúsculas cavidades especialmente en zonas donde se encuentra en contacto con moléculas de vapores y/o gases disueltos. Cavidades o burbujas que en función a reiterados ciclos de expansión, van aumentando de tamaño (desde una medida inferior al 1E-6 m hasta 1E-4 m), encerrando en su interior vapores o gases del medio. Así, después de muchos ciclos, la cavidad crece hasta tener una medida crítica que le permite absorber energía de la irradiación ultrasónica en demasía, ocasionando su implosión que succiona el líquido adyacente, ver figura 11.



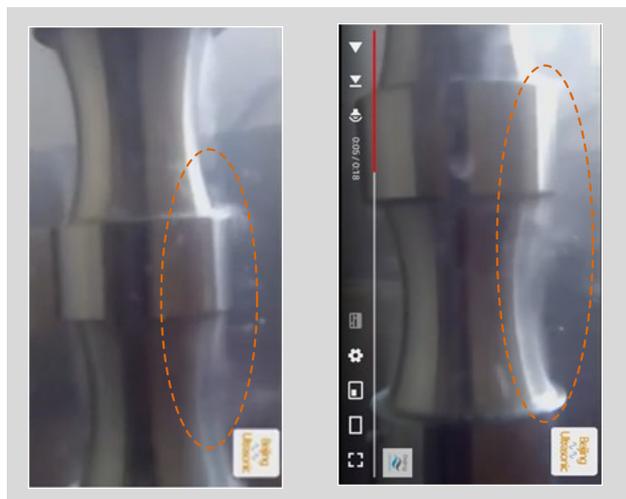
Fuente: Elaboración propia

**Figura 11:** Ciclos de expansión compresión del ultrasonido hasta llegar al estado crítico de cavitación e implosión

<sup>21</sup> Principio físico de estado relacionado con la conservación de energía en fluidos en movimiento a lo largo de la trayectoria de flujo, Demostrándose que a consecuencia de la conservación energética entre el estado 1 y 2, el aumento de velocidad de un fluido va acompañado por una disminución de la presión.

<sup>22</sup> El teorema de Bernoulli es aplicable al estudio de fluidos al paso por tuberías de diferente diámetro (tubo Venturi), donde forzando al fluido con mayor velocidad a transitar por un espacio de menor diámetro se consigue reducir la presión del fluido.

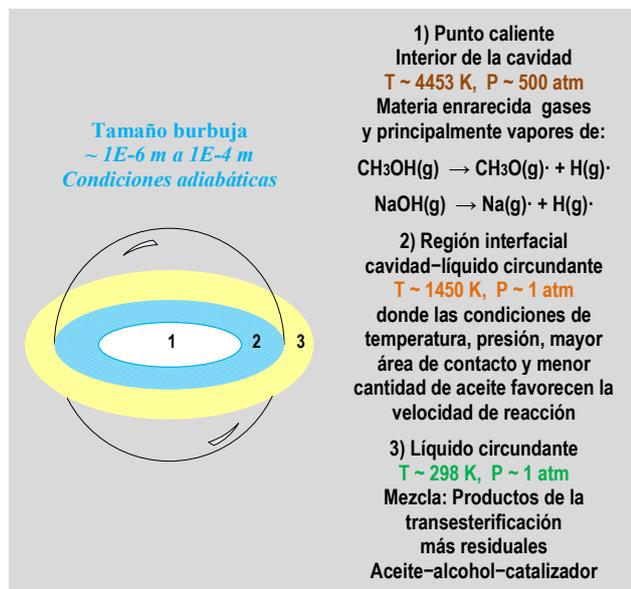
La figura 12a. muestra una captura de imagen del sonicador Beijing vibrando intensamente y produciendo una emulsión y gran cantidad de micro burbujas pasibles a cavitación.



Fuente: Caotura de imágenes Biodiesel processor Kits - Beijing ultrasonic youtube [https://youtu.be/OpgcM3Cci90?si=\\_Jzu3BxbsTlrr3nU](https://youtu.be/OpgcM3Cci90?si=_Jzu3BxbsTlrr3nU)

Figura 12 a: Sonicador vibrando intensamente y formación de micro burbujas cavitantes

La cavitación y posterior implosión de burbujas genera una rápida compresión de gases y vapores dentro de ésta, originando incrementos muy grandes de presión y temperatura, que por contacto con el medio circundante se hace imperceptible; considerando el micrométrico tamaño de las burbujas en comparación con el volumen del líquido circundante. Disipando ( $> 10^{10} \text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [25], con lo cual las condiciones ambientales se mantienen casi inalteradas.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [24], [25]

Figura 12 b: Zonas de intercambio de energía y materia burbujas o cavidades producidas por el ultrasonido

Representando en la figura 12 b, el corte transversal de intersección del plano que pasa por el centro de la burbuja (esfera), se localizan tres zonas importantes para el intercambio de energía y materia con una gradiente de temperatura y presión muy importante:

- 1) Punto caliente, interior de la cavidad o burbuja constituida por materia enrarecida gases atrapados y vapores alcohólicos (formación de radicales<sup>23</sup>).
- 2) Región interfacial, donde parte del líquido circundante es succionado violentamente a la cavidad (velocidad del sonido 1400 m·s<sup>-1</sup>) interactuando con los radicales de la materia enrarecida para iniciar la transesterificación a menor presión y temperatura.
- 3) Líquido circundante, que recibe los productos de reacción (ésteres simples de los triglicéridos (combustible vegetal y glicerina, más productos residuales reacciones competitivas especialmente de saponificación) a temperatura y presión normal.

### Proceso industrial de Hielscher [26]

Todos los procesos químicos de trascendencia industrial, han tenido que superar la barrera tecnológica que les permita cambiar total o en parte la operatoria del proceso discontinuo a otro continuo. Al respecto, Si bien en el fondo la transesterificación de triglicéridos mantiene las condiciones de reacción para la obtención de combustible vegetal mostrada en la figura 5.

La investigación y desarrollo innovador de llevar a cabo esta reacción incluyendo aparatos de ultrasonido que favorecen la manifestación de fenómenos cavitacionales con influencia sobre la cinética de reacción, disminuyendo el tiempo de reacción considerablemente (ver tabla 2). Ha mostrado a través del uso de sonicadores Hielscher (vibradores) uno de los procesos industriales continuos de mayor divulgación tecnológica sobre sonocímica para la producción de un combustible vegetal similar al diésel oil de origen fósil; que de acuerdo con la potencia en la frecuencia sonora permite obtener las siguientes producciones horarias de diésel oil vegetal. Ver tabla 3.

Tabla 3  
Producción continua nominal  
UIP4000hdT (4kW), UIP10000 (10kW) y UIP16000hdT (16kW)  
sonicadores Hielscher

Nº Homogeneizador Hielscher	Rango Galón·h <sup>-1</sup>		Rango* Bdp·día <sup>-1</sup>		Prom. Bdp·día <sup>-1</sup>
3x UIP4000hdT(4kW)	1920	3840	1097	2194	1645
5x UIP4000hdT(4kW)	3200	6400	1828	3656	2742
3x UIP10000 (10kW)	4800	9600	2742	5485	4114
3x UIP16000hdT(16kW)	7680	15360	4388	8775	6582
5x UIP1 6000hdT	12800	25600	7313	14626	10969

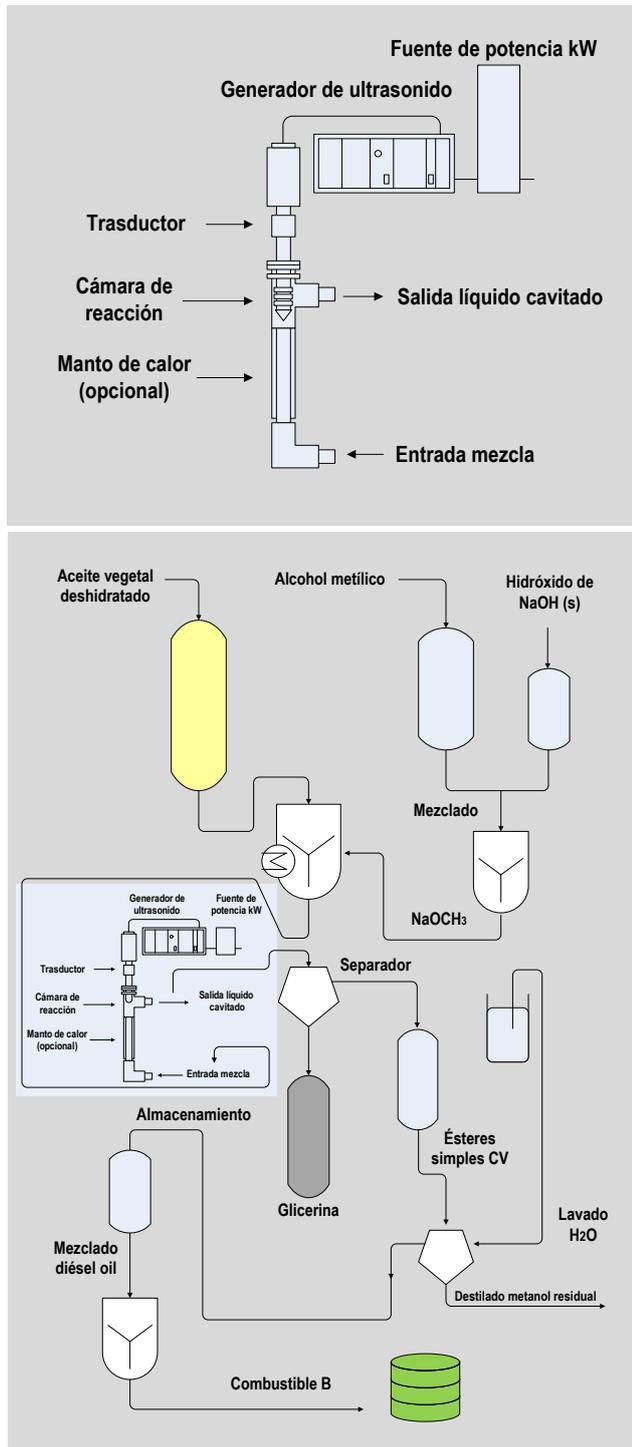
\* Factor conversión: (x galón x 3,785 x 24)/159  
Galón US= 3,785 L, Bdp = Barril de petróleo = 159 L



Fuente: Elaboración propia sobre información de [26]

<sup>23</sup> La aplicación de ultrasonido a la degradación de materia orgánica (grasas, proteínas) contaminante de las aguas, por reacción de Fenton (materia orgánica-Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ha establecido que por efecto de la cavitación se producen radicales oxhidrilo OH· capaces de degradar la materia orgánica. Aspecto considerado similar para la transesterificación por cavitación de aceites vegetales. Radicales CH<sub>3</sub>O(g)·. [24],[25]

La incorporación de estos equipos de ultrasonido en el proceso tradicional de obtención de combustible vegetal cambiando la cinética de reacción por líquidos cavitados se muestra en la figura 13.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [26]

Figura 13: Diagrama de proceso tradicional e incorporación de sonificadores Hielscher u otro equipo de ultrasonido

**Reacciones en sistemas dinámicos (circulación) [27]**

Cuando se utiliza un sistema de circulación en un proceso cinético, el procedimiento frecuente está en hacer circular un gas o un líquido dentro del reactor a determinada velocidad, analizando luego el material procedente para determinar el progreso de la reacción en observación. De

esta forma se puede calcular el orden de reacción y la constante de velocidad, efectuando ensayos en diferente intervalo de concentraciones y velocidades de circulación.

Para estudiar estos sistemas dinámicos de circulación, se tienen dos procedimientos, considerando en ambos casos que no hay un cambio significativo en el volumen reactivo confinado al interior del reactor:

- 1) Reactor sin agitación, llamado, a veces, circulación en una zona, observaciones en una franja estrecha.
- 2) Reactor con agitación lo suficientemente vigorosa para efectuar una mezcla completa dentro de éste.

Para este segundo caso de reactor con agitación en el que se mantienen constantes las concentraciones, no es necesario considerar una franja estrecha (primer caso), más por el contrario se puede establecer para el desarrollo de la reacción todo el volumen del reactor.

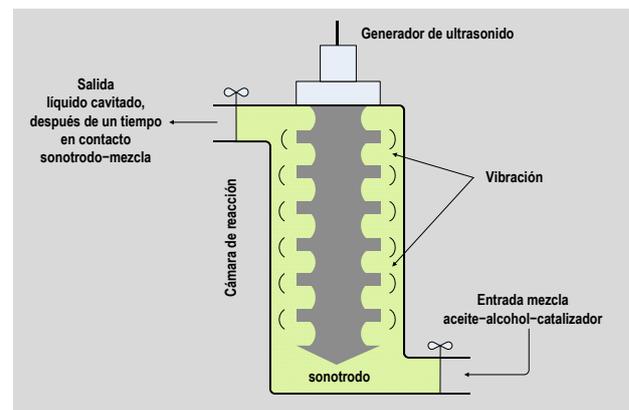
Por lo tanto si la velocidad de entrada de un reactivo en particular en el reactor, es  $uc_i$  ( $L \cdot s^{-1}$ )( $mol \cdot L^{-1}$ ) y la velocidad de salida es  $uc_f$ ; la diferencia entre estas velocidades, representa la velocidad de reacción en el reactor  $v$  por unidad de volumen  $V$ :

$$uc_i - uc_f = vV$$

$$v = (uc_i - uc_f) / V \quad [mol \cdot s^{-1}]$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción<sup>24</sup> se puede calcular determinando medidas de  $c_i$  y  $c_f$  a diferentes velocidades de circulación.

Bajo este criterio, en el sonicador Hielscher se puede considerar la cámara de reacción como un reactor con agitación suficiente, tomando para las observaciones todo el volumen de la cámara. Ver figura 14.



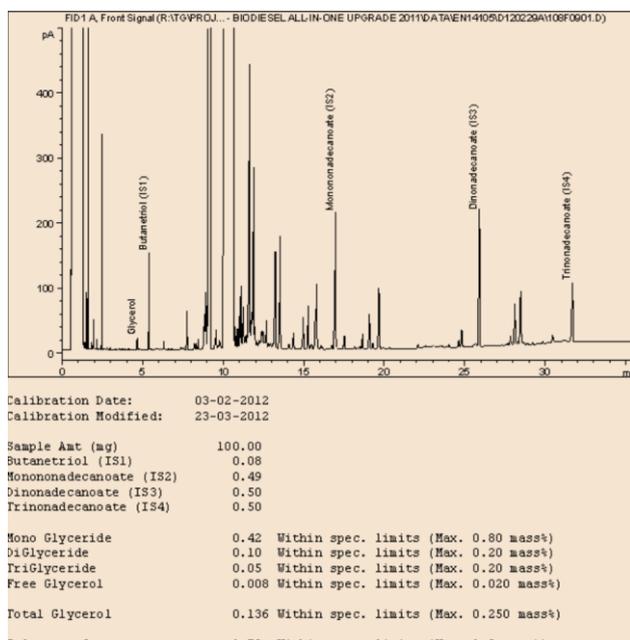
Fuente: Elaboración propia sobre información de [26]

Figura 14: Sistema cinético de circulación con agitación vigorosa para el volumen total de la cámara de reacción, reactor de teflón absorbente del sonido y sonotrodo de acero reflectante de las ondas sonoras

En consecuencia, la cámara de reacción ultrasónica puede representarse como el recinto transitorio para un volumen determinado de mezcla, donde el contenido inicial de triglicéridos y ácido grasos libres corresponde a concentraciones definidas que cambian conforme va desarrollándose el proceso ultrasónico; apareciendo en

<sup>24</sup> El orden de reacción y la constante de velocidad se obtienen trabajando a diferentes concentraciones iniciales y distintas velocidades de alimentación. [27]

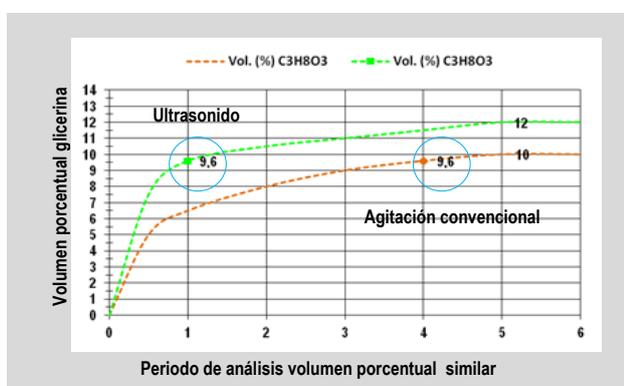
los productos finales principalmente la glicerina o glicerol ( $C_3H_8O_3$ ), acompañada por fracciones de glicéridos, remanentes de ácidos grasos libres y como producto de reacción fundamental los ésteres simples. En la figura 15, se muestra un análisis cromatográfico de gases para la composición final de combustibles vegetales, impuesto por la norma internacional EN 14105. Análisis que también puede ser aplicado en la cuantificación de estos productos en el proceso intermedio (seguimiento de la transesterificación por cavitación ultrasónica).



Fuente: [28]

Figura 15: Cromatograma de gases norma EN14105. Determination of Free and Total Glycerol, and, mono, di, triglycerides in Fatty Acid Methyl Esters (FAME)

La presencia de glicerina en los productos de reacción, comparando el proceso por agitación convencional con el proceso por ultrasonido, establece según la empresa Hielscher que una concentración intermedia similar se alcanza en un cuarto menor de periodo usando el proceso ultrasónico (mayor velocidad de reacción); además de un aumento en el volumen porcentual de glicerina que implícitamente indicaría obtener un mayor rendimiento de combustible vegetal en periodos similares de tiempo final. Ver figura 16.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [29]

Figura 16: Comparativo velocidad de reacción concentración similar proceso ultrasónico Hielscher frente al proceso por agitación convencional

### Sonoquímica de aceites vegetales

El conocimiento alcanzado sobre la sonoquímica de aceites vegetales utilizando transesterificación ultrasónica por cavitación, ha establecido las siguientes señales experimentales a considerar [25]:

- Frecuencia ultrasonido**, Aumentando la frecuencia del ultrasonido, la cavitación y el colapso de las burbujas es mayor.
- Viscosidad**, El ultra sonido produce en el aceite fuerzas de corte contrarias a las fuerzas de cohesión molecular y movimiento. Por lo tanto, cuanto mayor es la viscosidad de éste, El movimiento molecular y la localización de centros con diferencia de presiones para la cavitación es menor.
- Tensión superficial**, no tiene una relación directa y simple. La cavitación genera interfaces líquido-gas, que se facilitarían añadiendo agentes tensoactivos (emulsionantes).
- Presión de vapor**, Alcoholes simples con presiones de vapor bajas (mayor volatilidad) favorecen la cavitación aplicando menor potencia acústica.
- Componentes de burbuja**, la energía de colapso aumenta en el caso de vapores simples y/o gases monoatómicos con una relación politrófica grande ( $C_p/C_v$ ).
- Temperatura**, cualquier incremento de temperatura influye sobre la presión de vapor, por lo tanto, la cavitación será más fácil, y la implosión de burbujas será menos violenta.
- Intensidad de la frecuencia acústica**, en general, un aumento de la intensidad también aumentará los efectos sonoquímicos. Se requiere una intensidad mínima para alcanzar el umbral de cavitación.
- Relación aceite-alcohol-catalizador**, Casi en todos los casos de catálisis básica y ácida, esta relación influye en el avance de la reacción y su rendimiento (porcentaje de conversión, reactivos a productos).
- Presión acústica**, su incremento produce una mayor intensidad del colapso cavitacional, relacionándose su incremento o disminución con variables físicas, de diseño y químicas.

### Presión acústica [30]

La transesterificación ultrasónica por cavitación es una reacción que se produce al circular la mezcla: aceite-alcohol-catalizador por la cámara de reacción en contacto directo con el sonotrodo del transductor y el sistema ultrasónico.

- Efectuando un modelado numérico de simulación para el diseño de reactor sonoquímico continuo que produzca combustible similar al diésel oil de procedencia fósil a partir de aceites vegetales.
- Los investigadores Mohammed Noorul Hussain e Isam Janajreh del Masdar Institute of Science and Technology Abu Dhabi Emiratos Árabes Unidos presentaron el trabajo Sono-Chemical Reactor Design for Biodiesel Production via Transesterification (simulación de un reactor continuo de transesterificación ultrasónica por cavitación). Cuarta conferencia internacional de sostenibilidad y gestión de residuos sólidos efectuada en 2016 Lymassol Chipre. Traduciendo al español el documento<sup>25</sup>, se establece lo siguiente para el estudio de la presión acústica y velocidad de reacción:

<sup>25</sup> Traducción propia y asistencia del traductor Google.

**Análisis inicial:**

La presión acústica debe distribuirse por todo el volumen del reactor para aprovechar al máximo la energía disponible. Por lo tanto, Los factores que afectan estos aspectos del reactor son la densidad del fluido, el material del reactor, la geometría del reactor, la potencia nominal y la frecuencia. Adicionalmente es necesario relacionar a este componente físico con el componente reactivo o químico, representado por la constante de velocidad  $K_{\text{r}}$  que se rige por la presión acústica y la temperatura de la burbuja de cavitación.

**Cámara de reacción:**

Paredes interiores recubiertas con teflón, que se caracteriza por ser un material absorbente del sonido. Sonotrodo de acero material reflectante que provoca la reflexión de las ondas dentro de esta cámara.

**Componentes de la modelación numérica:**

**Presión acústica**, la onda ultrasónica fue simulada con la ecuación de Helmholtz. Considerando un número de onda complejo para tener en cuenta la atenuación debida a las burbujas de cavitación. Complementando con el criterio de Navier-Stokes ajustado con la ecuación de especies para modelar el flujo reactivo.

**Cinética de reacción**, se aplicó la ecuación de Arrhenius tanto para el flujo y burbuja.

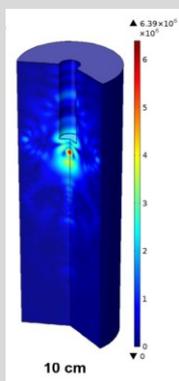
**Análisis de sensibilidad:** Factores considerados y rango de variación. En todos estos casos se analizaron exhaustivamente la presión acústica y la constante de velocidad de ultrasonido.

**Altura**, variación de 10 a 40 (incrementos de 10 cm)  
**Diámetro**, variación de 4 a 10 cm (incrementos de 2 cm)  
**Frecuencias**, 24kHz, 36kHz y 40kHz  
**Potencia**, variación de 100 a 500 W (incrementos de 50 W)

**Resultados simulación:**

- Ingresando el fluido por la parte superior, se estableció que operando la variable altura mayor del reactor (40 cm), la actividad acústica no llegaba a la región inferior de éste, debido a la atenuación provocada por las burbujas de cavitación. Pero aumentando el diámetro, la distribución de la presión acústica estaba muy extendida, lo que implicaba una menor atenuación en la dirección radial.
- La presión acústica aumentó directamente proporcional con la potencia nominal. Ampliando la frecuencia, la presión acústica aumentó manteniendo con cierta imprevisibilidad.
- La constante de velocidad de reacción  $K_{\text{r}}$  mostró resultados similares a los de la presión acústica en todos los casos, este resultado puede deberse a su dependencia con la presión acústica.
- La constante de velocidad del ultrasonido fue varios órdenes mayor que la constante de velocidad del flujo. El análisis se basó en un caudal de fluido aproximado de  $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ . por lo tanto, los resultados son adecuados para este rango de caudal, que está de acuerdo con la capacidad de los equipos de ultrasonido con sonotrodo existentes en el mercado.

- Un diseño óptimo de variables altura y diámetro, estableció **10 cm** de diámetro y **30 cm** de altura. Situación geométrica, donde la presión acústica y  $K_{\text{r}}$  fueron las más altas. Un diámetro mayor ayudaría a superar las pérdidas de atenuación por altura, además permite incorporar en el proceso un mayor volumen de fluido, para la producción de combustible vegetal.



Variación de presión acústica de 0 a  $6,39\text{E}6 \text{ Pa}$ , potencia 500W, 24kHz

Fuente: Elaboración propia sobre información de [30]

Si bien el modelado tiene alcance académico, demuestra prácticamente que para el diseño de cámaras de reacción donde se verifica la transesterificación por cavitación ultrasónica; las variables geométricas de (altura, diámetro) y las características del ultrasonido (potencia, frecuencia), pueden determinar a través de un modelo de dinámica de fluidos<sup>26</sup> la distribución de la presión acústica que contrae y expande el líquido provocando diferencias de presión que favorecen la formación de burbujas, la cavitación y posterior implosión, generando así, productos de reacción en menor tiempo, medido por la constante de velocidad de reacción<sup>27</sup> (ecuación de Arrhenius  $K_{\text{r}} = A e^{-E_a/RT}$ ).

**Transesterificación ultrasónica, tratamiento posterior**

La reacción de transesterificación efectuada por medios convencionales (agitación mecánica) o por ultrasonido (cavitación), se caracteriza por incorporar entre los productos de reacción a la glicerina<sup>28</sup> ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ), compuesto que es necesario separar. [13]



Además el reposo del material líquido permite terminar la reacción de transesterificación. Separada la glicerina, además es necesario lavar la fase de combustible vegetal para retirar especialmente el catalizador (NaOH, KOH), productos no reaccionantes, y el alcohol<sup>29</sup> utilizado en la transesterificación (formación ésteres simples combinados por el grupo metoxi  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ).

Cumplido el ciclo de lavados de purificación del combustible vegetal; éste, puede ser secado para disminuir el contenido de agua, procediendo finalmente al mezclado con diésel oil de origen fósil para su expendio a los usuarios finales como combustible (B)<sup>30</sup>, (figura 13).

<sup>26</sup> Coeficiente adiabático = 1,4.  
 Presión de ambiente líquido  $P_{\text{liq}} = 1\text{E}5 \text{ Pa}$ .  
 Límite Blake  $P_{\text{Blake}} = 1\text{E}5 \text{ Pa}$ .  
 Densidad del aceite  $\rho_{\text{oil}} = 883 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .  
 Viscosidad dinámica aceite  $\mu_{\text{oil}} = 1,62\text{E}-2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .  
 Densidad del metanol  $\rho_{\text{met}} = 883 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .  
 Viscosidad dinámica metanol  $\mu_{\text{met}} = 0,545 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .  
 Presión de vapor aceite  $P_{\text{voil}} = 543 \text{ Pa}$ .  
 Presión de vapor metanol  $P_{\text{vmet}} = 13020 \text{ Pa}$ .  
 Módulo de volumen metanol  $0,8\text{E}9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 Módulo de volumen aceite  $2,1\text{E}9 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 Tensión superficial metanol  $\sigma = 2,250\text{E}-3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ .  
 Difusividad térmica metanol  $D = 5,9\text{E}-8 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ . [30]

<sup>27</sup> Energía activación  $E_a = 164958,4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .  
 Pre-exponente  $A = 3,49\text{E}22 \text{ m}^3\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$ . [30]

<sup>28</sup> 1, 2, 3 propanotriol. Aplicaciones industriales importantes: obtención de nitroglicerina, preparación de tintas, licores, jabones, glicerofosfatos. En cosmética como humectante de cremas y lociones. También forma parte de líquidos con muy bajos puntos de congelación.

<sup>29</sup> El exceso de alcohol puede ser reciclado por destilación.

<sup>30</sup> Denominativo para distinguir el diésel de origen fósil mezclado con importantes porcentajes de combustible de origen vegetal. Ejemplo: B20, B25 (20, 25 por ciento en volumen combustible vegetal). [11]

Al respecto de la purificación del combustible vegetal, tomando en cuenta que este producto debe competir con el diésel de origen fósil, y en el caso de mezclarse con éste, no alterar el normal funcionamiento de los motores Diesel.

La norma internacional 14214, que para cada atributo tiene una norma complementaria (ejemplo: la EN 14105 análisis cromatográfico de gases control de la glicerina y otros (figura 15), toma en cuenta los siguientes límites en los atributos de calidad del combustible de origen vegetal. Ver tabla 4:

**Tabla 4**  
**Norma EN 14214 atributos Combustible vegetal (seguimiento de reacción y producto final)**

Atributo	Mínimo	Máximo
Contenido éster (% peso)	96,5	-
Densidad a 15 °C (Kg·m <sup>-3</sup> )	860	900
Viscosidad 40°C (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	3,5	5,0
* Punto de inflamación (°C)	>101	-
Contenido de azufre (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	10
Residuo carbonoso (% peso)	-	0,3
Índice de cetano	51	-
Contenido en cenizas SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (% peso)	-	0,02
** Contenido de agua (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	500
Contaminación total (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	24
*** Corrosión lámina de Cu (clasificación)	Clase 1	Clase 1
Estabilidad a la oxidación 110°C (horas)	6	-
Valor ácido (mg KOH·g <sup>-1</sup> )	-	0,5
**** Índice de yodo	-	120
Metil éster linoleico (% peso)	-	12
Metil éster polinsaturado (% peso)	-	1
Contenido metanol (% peso)	-	0,2
Contenido en mono glicéridos (% peso)	-	0,8
Contenido en di glicéridos (% peso)	-	0,2
Contenido en triglicéridos (% peso)	-	0,2
Glicerina libre (% peso)	-	0,02
Glicerina total (% peso)	-	0,25
<sup>1</sup> Contenido metales grupo I Na, K (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	5
<sup>2</sup> Contenido metales grupo II Ca, Mg (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	5
<sup>3</sup> Contenido P (mg·kg <sup>-1</sup> )	-	10

**Referencias:**

\* Temperatura mínima para que una sustancia combustible pueda mantener combustión en ausencia de una fuente de ignición.

\*\* El combustible de origen triglicérido si bien no es miscible en agua, tiene la propiedad de ser higroscópico (absorber agua del medio), y ocasionalmente mezclarse con éste. Por lo que la presencia de agua en el combustible debe controlarse exhaustivamente para minimizar o eliminar problemas asociados con: la reducción del calor de combustión, la corrosión del equipo (transporte de fluidos por bombas, tuberías, etc.), el desarrollo microbiano que puede obstruir los filtros y la bomba de combustible.

\*\*\* Corrosión por compuestos de azufre asociados a los combustibles.

\*\*\*\* Contenido de dobles enlaces en la muestra de aceite o grasa.

<sup>1</sup> Efecto del uso catalizadores homogéneos (fase líquido-líquido).

<sup>2</sup> Uso de catalizadores heterogéneos (líquido-sólido).

<sup>3</sup> Arrastre fosfo triglicéridos de aceites y grasas.

Fuente: Elaboración propia sobre información de [31]

**Innovación tecnológica para el combustible vegetal**

En el cuadro 1, se detallan aspectos relacionados con la innovación tecnológica implementada para la producción de combustible de origen vegetal similar al diésel derivado del petróleo.

**Cuadro 1**

**La reacción de transesterificación e innovación tecnológica en el sistema de agitación ultrasónica implementada para la producción continua de combustible vegetal similar al diésel derivado del petróleo**

**Extensión del material orgánico:** Considerando que la transesterificación y esterificación de material orgánico constituido por triglicéridos puede manifestarse en aceites y grasas de origen vegetal y animal (de proceso original o usado). Estas dos fuentes pueden ser utilizadas como materia prima para la producción de combustibles de origen triglicérido. Estando aún en cuestión el mejoramiento en calidad y rendimiento del producto final según sean usadas estas dos fuentes.

*Comparativamente la materia prima de origen vegetal ofrece mejores resultados.*

**Alcoholes utilizados para la transesterificación (metanol y etanol):** cuanto más simples sean éstos, desarrolla mejor la transesterificación, potenciando su acción el medio básico. La relación aceite-alcohol tiene variaciones significativas según el aceite utilizado en el proceso.

*En consecuencia, aun no hay compuestos importantes de cambio.*

**Catalizadores:** Los primeros catalizadores utilizados fueron los **homogéneos** (líquido-líquido), destacando el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH). Actualmente muchas investigaciones están referidas al uso de catalizadores **heterogéneos** en medio ácido o básico (líquido-sólido), destacando los óxidos de calcio (CaO), magnesio (MgO) y carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>. Además de otros compuestos orgánicos (**guanidinas sustituidas**<sup>31</sup>).

*Al respecto continúan las investigaciones para diferenciar cuál de estos tipos de catalizadores tienen en general mejor desempeño cinético. Manteniéndose por el momento el uso de catalizadores heterogéneos (bases de Na o K).*

**Factores de proceso:**

**Temperatura:** en todos los sistemas (líquido-líquido), que utilizan alcoholes simples (preferencia metanol).

*Se mantiene por debajo de 80 °C.*

**Presión:** la transesterificación se efectúa en sistema abierto.

*Presión normal 1,013E5 Pa (N·m<sup>-2</sup>) = 1 atm.*

**Volumen:** en las operaciones discontinuas (bache) con agitación mecánica y en operaciones semi continuas (agitación hidrodinámica y con cizallamiento), el volumen de la mezcla aceite-alcohol-catalizador es determinado de acuerdo con la capacidad de producción de las instalaciones industriales.

*En operaciones continuas (ultrasonido), el volumen de reacción se adecúa a las cámaras de reacción y el tiempo mínimo de residencia.*

**Sistema de movimiento de la mezcla:** La mayor innovación tecnológica para el proceso de transesterificación se ha presentado en este sistema de movimiento de la mezcla.

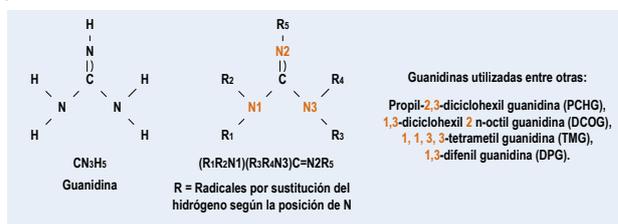
*Destacando por incrementar la cavitación como iniciador potente de reacción el sistema que utiliza ultrasonido.*

**Incremento velocidad de reacción:** La reducción en el tiempo de reacción, está relacionado con un aspecto fundamental de la cinética; el contacto íntimo entre los reactivos y la disminución del tamaño de partícula.

*Aspecto que se consigue adecuadamente asistiendo la reacción de transesterificación por ultrasonido*

Fuente: Elaboración propia sobre información de [32]

31



**Contexto industrial [32]**

En consecuencia, el cambio tecnológico de procesos industriales asistidos por reactores que operen con ultrasonido según la experiencia de la empresa Hielscher Ultrasonic, conduce a lo siguiente:

- **Frente a la limitación**

**Cinética y rendimiento de reacción del proceso tradicional:** La transesterificación de material triglicérido por alcoholes (metanol o etanol) y un catalizador, se considera como un proceso químico relativamente fácil. No obstante, la transesterificación convencional de material triglicérido a ésteres metílicos simples y glicerina es lenta y no completa. Durante la reacción especialmente por efecto estérico, no todas las cadenas de ácidos grasos integrantes de los triglicéridos son convertidos a ésteres simples (combustible similar al diésel derivado del petróleo). Condicionamiento que disminuye ostensiblemente el rendimiento y la calidad del producto final.

- **Factor importante a modificar**

**Un mejor mezclado, aumenta el rendimiento del producto combustible:** El uso de sistemas convencionales de agitación mecánica provoca efectuar la conversión en mayor tiempo y menor rendimiento del combustible producto. Al ser el aceite y metanol inmiscibles. Para que se produzca la reacción química de transesterificación en mayor extensión, es necesario formar emulsiones que rompan la inmiscibilidad y mezclen efectivamente el metanol con el aceite. Situación que se consigue asistiendo el proceso con cámaras de reacción por ultrasonido que pueden operarse continuamente.

### 1. Transesterificación ultra sónica discontinua

Cuando el catalizador está totalmente disuelto en el metanol, se mezcla con el aceite calentado (35 a 65°C). La bomba alimenta la mezcla a la cámara de reacción (celda de flujo). Mediante la válvula de contrapresión, la presión se ajusta a 1 a 3 bar (15 a 45 psi). La recirculación a través del reactor ultrasónico debe realizarse durante unos 20 minutos. Durante este tiempo, se produce la transesterificación. A continuación, se desconectan la bomba y el ultrasonido. La glicerina (fase más pesada) se separará del combustible producto (fase más ligera). La separación dura aproximadamente entre 30 y 60 minutos. Una vez finalizada la separación, se seca y almacena el combustible producto para el mezclado final con diésel derivado del petróleo, y su transporte a los centros de expendio al consumidor.

### 2. Transesterificación ultrasónica y separación continua

Para el procesamiento de combustible producto y su separación continua, el aceite calentado y el alcohol con el catalizador se combinan mediante bombas ajustables. Un mezclador estático en línea mejora la homogeneidad de la alimentación al reactor ultrasónico. La mezcla de aceite y catalizador pasa por la cámara de reacción, donde se expone a la cavitación ultrasónica durante unos 5 a 30 segundos. Se utiliza una válvula de contrapresión para controlar la presión en la cámara de reacción (celda de flujo).

La mezcla sometida a ultrasonido cavitante se almacena en una columna adicional por la parte superior. El volumen de esta columna adicional está diseñado para proporcionar un tiempo de retención de aproximadamente una hora. Durante este tiempo, se completa la reacción de transesterificación. La mezcla reaccionada de glicerina y combustible producto se bombea a la centrifugadora, donde se separan ambas fracciones. La purificación de estas fracciones incluye la recuperación del metanol, el lavado intensivo tanto de la glicerina como del combustible producto; finalmente el secado del combustible. Operaciones complementarias que también pueden efectuarse de manera continua. La implementación de procesos continuos de transesterificación, a parte de reducir el tiempo de reacción, busca eliminar reactores por lotes, agitadores convencionales y grandes depósitos separadores.

**Efectos colaterales [33]:**

3. **Uso de menores cantidades de alcohol (metanol) en el proceso:** En el proceso tradicional, se incorpora una mayor cantidad de alcohol para mejorar la cinética de reacción. Sin embargo, el exceso de metanol no reaccionante, se debe recuperar destilando las aguas de lavado correspondientes a la última etapa del producto combustible. Esta recuperación al utilizar calor y vacío. Afecta en los costos de producción. Así, en muchas instalaciones productivas que aplican la transesterificación de triglicéridos, el proceso adicional de recuperación del exceso de metanol es la etapa que demanda mayores gastos. En consecuencia, asistiendo la transesterificación con sistemas ultrasónicos, el exceso de metanol se reduce significativamente. Bajo esta perspectiva relaciones estequiométricas (1:4, 1:4,5) materia prima aceitera y metanol; en la mayoría de las instalaciones productivas, es suficiente para evitar el exceso innecesario de metanol.
4. **Cantidades mínimas pero efectivas de catalizador:** Los costes del material catalizador representan sólo una fracción marginal de los costes de producción del combustible producto. Sin embargo, al igual que con el exceso de metanol ha recuperado, en el caso del material catalizador, su recuperación genera un costo y afecta en la calidad de la glicerina producida.
5. Al respecto, asistiendo con ultrasonido a la mezcla, en el proceso de producción, mejora la emulsificación del metanol en el aceite y genera gotas de metanol con una mejor distribución de tamaño que favorece la formación de burbuja y cavitación con el enrarecimiento del material interior que al implosionar, genera un uso más eficiente del catalizador. Por otra parte, la cavitación ultrasónica mejora la transferencia de masa química. Como consecuencia, se puede ahorrar hasta un 50 por ciento del material catalizador en comparación con los mezcladores o agitadores convencionales o hidrodinámicos de cizallamiento.
6. **Glicerina de mejor calidad:** Una mayor tasa de conversión, asociada con un menor uso de alcohol (metanol) conducen a una y separación rápida y más nítida de la glicerina. En consecuencia, la glicerina (1, 2, 3 propanotriol) recuperada está menos contaminada con el catalizador (bases de Na o de K) y menor cantidad de glicéridos remanentes. Aspecto que reduce significativamente los costos de refinado de glicerina con fines de comercialización posterior.
7. **Necesidad de incrementar el abastecimiento de materia prima:** vegetal de origen o usada y extensión a materia de origen animal: La asistencia del proceso por ultrasonido mejora los resultados de conversión de cualquier materia prima. Esto provee combustible producto conforme a las normas ASTM 6751 o EN 14212 a partir de aceites con alto contenido en ácidos grasos libres o grasas de alta viscosidad. Adicionalmente, La instalación de cámaras de reacción ultrasónicas por cavitación efectiva en procesos de transesterificación reduce también los costos operativos en general, de pequeñas instalaciones semi continuas y en grandes instalaciones de producción continua.
8. **Consumo menor en energía eléctrica y calor**

Los sistemas ultrasónicos cavitantes de asistencia para la transesterificación, proporcionan una eficiencia energética excepcional en el consumo de energía eléctrica. Es así, que para producir 23,8 Bdp (1E3Gal. U.S.) de combustible producto, se requiere aproximadamente 7 kWh de energía eléctrica. Consumo mucho menor de energía eléctrica que el utilizado por los mezcladores de cizalla o mezcladores hidrodinámicos. Además, la transesterificación efectuada en cámaras ultrasónicas mezcladoras de alta efectividad, a menor temperatura, reduce el uso de calor a menos de 3 kWh.m<sup>-3</sup>, frente a consumos más altos (mezclado hidrodinámico > a 30 kWh.m<sup>-3</sup>, o de cizallamiento < a 5 kWh.m<sup>-3</sup>).

9. **Eliminación de residuos:** la tecnología de cavitación ultrasónica aplicada a la transesterificación al proporcionar una mayor conversión de productos de reacción (ésteres simples y glicerina), además de las reducciones importantes: en alcohol, catalizador y energía, se presenta más amigable con el medio ambiente en comparación con los procesos productivos convencionales. La estimación más prometedora indica que la tecnología de ultrasonido frente a la agitación convencional, reduce a una quinta parte la eliminación de residuos.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con la importancia que tiene el diésel oil en el ámbito productivo, y la necesidad por encontrar fuentes de abastecimientos diferentes a la explotación petrolera. El contenido desarrollado para este caso aplicativo de sonoquímica, establece lo siguiente:

- Las características moleculares de los triglicéridos componentes constitutivos mayoritarios de aceites y grasas, representadas por formaciones laminares largas intercaladas y discontinuas en movimiento (tipo resorte), permite conceptualizar la interacción hidrodinámica que provoca el ultrasonido entre los componentes de la mezcla (agitación, fraccionamiento y emulsificación), que forma burbujas de tamaños micro y/o nanométricos y espacios aptos para la inserción de estas burbujas con material enrarecido iniciador de reacción (alcohol y catalizador) que debido al aumento de tamaño y la diferencia de presiones implosionan succionando el líquido circundante (aceite), produciendo reacciones de transesterificación, fijadas por velocidades de reacción más altas y rendimientos mayores de conversión.
- En consecuencia, la investigación y desarrollo sobre la asistencia efectiva que presta el ultrasonido cavitante a la reacción de transesterificación, demuestra que éste procedimiento, puede ser una alternativa tecnológica viable que sustituya parcial o totalmente el método convencional para convertir el material triglicérido de aceites y grasas en ésteres simples con posibilidades potenciales para ser utilizados en mezclas con el diésel derivado del petróleo, combustible tipo B.
- En el contexto industrial, este caso de sonoquímica, ofrece oportunidades de investigación, desarrollo e innovación tecnológica relacionadas, con la extensión del material triglicérido ha utilizar (materia prima), optimización de variables de proceso, métodos de análisis seguimiento de reacción y producto combustible final, modelado hidrostático y cinético, materiales de construcción de reactores, e implementación de equipos electrónicos para la generación (relojes) y control del ultrasonido en el proceso cinético: iniciación, desarrollo, propagación y decaimiento de burbujas; iniciadores importantes del transporte de energía y materia necesario para la reacción de transesterificación asistida por ultrasonido cavitante.
- Finalmente, si bien la reacción de transesterificación tiene sus orígenes remotos en la saponificación de material triglicérido (ácidos grasos reaccionando con NaOH exclusivamente), el resultado conocido como jabón (sales alcalinas de ésteres simples) más glicerina (1, 2, 3, propanotriol). Al respecto de este

último compuesto útil para la obtención del importante explosivo nitroglicerina, posibilitó buscar una manera industrial capaz de separar la glicerina del jabón, siendo George Bradshaw de E.I DuPont, quien recibió la patente (US. 2.271.619) por el desarrollo de un proceso que mezclaba el material triglicérido vegetal, con aproximadamente 1,6 veces la cantidad teórica de metanol, reduciendo la cantidad de hidróxido de sodio o potasio. Esta mezcla calentada a 80 °C durante un prolongado tiempo 4 a 8 horas, posibilitó un 98 por ciento de conversión del material triglicérido en ésteres simples libres de agua, glicerina de alta calidad, y el exceso de alcohol. Fácilmente separable por diferencia de densidades de las fases. Extrayendo la glicerina para la obtención de nitroglicerina; y dejando los ésteres simples para saponificación. Así, en el siglo XX, el producto principal de la transesterificación de material triglicérido fue inicialmente el jabón y luego la glicerina; En la actualidad el producto principal de la transesterificación de triglicéridos, es la mezcla de ésteres simples (combustible vegetal) que puede obtenerse a través de un procedimiento continuo asistido por ultrasonido cavitante efectivo, rápido y competitivo (sonoquímica de triglicéridos, figura 13), al procedimiento convencional discontinuo vigente, planteado por G. Bradshaw en 1940. (figura 5).

## Referencias bibliográficas:

- [1] Alonso, M., Finn, E.J., Física Volumen 2, Capítulo 18 ondas pp: 731-735.1976, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, México,
- [2] Pacheco, J.D., Caba, A. E., 2013, Ejemplos selectos de sonoquímica: Una alternativa ecoamigable, NOVA SCENTIA: Volumen 1, No. 1 Enero - Junio 2013, p. 20, Barranquilla-Colombia, <https://www.researchgate.net> >322, PDF,
- [3] Encarta, 2008, Motor de combustión interna. Diesel, Microsoft® Encarta® 2009 [DVD], Microsoft Corporation, USA,
- [4] Grudner, C. C.E., 2013, Prospectiva del diésel (gasóleo) en función del cambio tecnológico GTL (gas a líquido) e industrialización del gas natural Boliviano, Revista Tecnológica Vol. 9, N° 15, p: 25, IIAT, Facultad de Tecnología – UMSA, La Paz-Bolivia,
- [5] Bosque, F.M., 2009, Tendencias globales para el diésel, Seminario 20-06-09 Ecocombustible II diésel y tecnología a favor de la salud, PETROBRAS-Paraguay,
- [6] Refino del petróleo (II): Sistema de fraccionamiento, [www.ingenieriaquimica.net>articulos>312-refino](http://www.ingenieriaquimica.net/articulos>312-refino). Consulta: 04/08/23
- [7] ICCT, International Council on Clean Transportation, 2011, Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre, pp: 14-15, URL: [www.mathproinc.com](http://www.mathproinc.com), Maryland-USA,
- [8] Wade, JR. L.C., 2004, Química orgánica quinta edición, Capítulo 25.3 Triglicéridos, pp:1163-1167, Pearson Educación-Prentice Hall, Madrid-España,
- [9] ¿Qué es la transesterificación? - Ingeniería Química Reviews [www.ingenieriaquimicareviews.com](http://www.ingenieriaquimicareviews.com) · 2020 · 06, Consulta: 07/08/23
- [10] Biodiésel, <https://es.m.wikipedia.org>, Consulta: 07/08/23,
- [11] Nuevo etiquetado para combustibles, <https://www.lavanguardia.com>> combustible, Consulta 09/08/23,
- [12] Torroba, A., Carvalho, C., 2020, Atlas de los biocombustibles líquidos 2019-2020, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), <http://www.iica.int>. PDF, San José-Costa Rica,
- [13] J. Van Gerpen, Shanks.B., Pruszko, R., Clements,D., Knothe,G., Technical Monitor: Tyson, S.K., 2004, Biodiesel Production Technology, Chapter four types of biodiesel production processes, pp: 34-36, National Renewable Energy Laboratory, Colorado USA,

## Continuación

- [14] García, R., M., 2012, Tesis doctoral, Estudio y simulación proceso de producción de biodiésel. Aplicación a la predicción de las propiedades físicas, Universidad de Zaragoza, Depto. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, p. 10, 17,
- [15] Palacios, Z., 2017, Biomoléculas, Tabla de ácidos grasos comunes, <https://zeltzinpalaciosbiomoleculas.blogspot.com/2017/10/lipidos.html> Consultas 10/08/23,
- [16] Allen, J.A., 1967, Cambios de energía en química, Capítulos: 1, 2, 3, 8, Ed, URMO, Bilbao-España,
- [17] Aca-Aca, M.G., Campos, G.E., Sánchez, D.O., et al, 2009, Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en la producción de biodiesel, Superficies y Vacío 22(3) 15-19, septiembre de 2009, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, México, <https://www.scielo.org.mx/scielo>, PDF,
- [18] Belén, N. M., 2018, Estudio de catalizadores sólidos heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación, Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata - Facultad de Ciencias exactas - departamento de química, Cap. 1: Transesterificación catalítica, pp: 39-50, <https://www.conicet.org>, PDF,
- [19] Trejo, Z.F., Hernández, L. F.J., et al, 2018, Kinetics of transesterification process for biodiesel production, (3.3), other transesterification methods, [www.interchopen.com/chapters/60694](http://www.interchopen.com/chapters/60694), Consulta: 07/08/24,
- [20] Oliveira, A.P., Baesso, M.R., Moraes, C.G., Alvarenga, V.A., Costa-Félix, R.P.B., 2018, Ultrasound Methods for Biodiesel Production and analysis, Chapter 7, pp.. 133, 145, Biofuels - State of Development,
- [21] Técnicas modernas en química, sección 3.6. 1. Fundamentos de la cavitación ultrasónica, <https://www.ub.edu/ta/q/es/node/190>, Consulta: 25/08/23,
- [22] Circuito oscilador ultrasonido y transductor, "El circuito oscilador ultrasónico y el transductor son dos componentes importantes en aplicaciones de detección ultrasónica. El circuito oscilador ultrasónico opera como un generador de señales de señal de reloj para generar una onda de pulso de ultrasonido". <https://www.trasductor.net>, Consulta: 20/08/23,
- [23] Técnicas modernas en química, sección 3.6. 1 fundamentación teórica del ultrasonido cavitante, <https://www.ub.edu/ta/q/es/node/190>, Consulta: 15/08/23,
- [24] Nieves, S. M., Hernández, C.O.M., Guerrero, F. CA., et al, 2012, Biodiesel current technology: ultrasonic process realistic industrial application, Biodiesel-Feedstocks, production and applications, [www.intechopen.com/chapters/39937](http://www.intechopen.com/chapters/39937), Consulta: 20/08/23,
- [25] Coneza, JA., 2021, Diseño de reactores avanzados Sonoquímica, Universidad de Alicante, <https://rua.es/bitstream> PDF,
- [26] Full scale industrial biodiesel ultrasonic reactors [https://www.hiescher.com/biodiesel\\_ultrasonic\\_mixing\\_reactors.htm](https://www.hiescher.com/biodiesel_ultrasonic_mixing_reactors.htm), Consulta: 25/08/23,
- [27] Avery, H.E., 1982, Cinética química básica y mecanismos de reacción, pp: 25-29, Ed. Reverté, Madrid-España,
- [28] EN 14105 Determination of Free and Total Glycerol and mono-, di-, triglycerides in Fatty Acid Methyl Esters (FAME), [www.paclp.cpm](http://www.paclp.cpm), PDF,
- [29] Transesterificación: omparativo cinética de reacción: agitación convencional versus cavitación ultrasónica, [https://www.hielscher.com/biodiesel\\_process\\_efficiency\\_](https://www.hielscher.com/biodiesel_process_efficiency_), Consulta: 25/08/23,
- [30] Mohammed Noorul, H. M., Janajreh, I., 2016, Sono-Chemical Reactor Design for Biodiesel Production via Transesterification, Mechanical and Materials Engineering Department, Masdar Institute of Science and Technology, Abu Dhabi, CYPRUS 2016, 4th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 23rd- 25th June 2016, Limassol, Cyprus, [www.cyprus2016.uest.gr](http://www.cyprus2016.uest.gr), [www.livewaste.org](http://www.livewaste.org), PDF,
- [31] UNE EN 14214, norma de calidad combustible vegetal (biodiésel), [www.Blogbiodiesel.blogspot.com](http://www.Blogbiodiesel.blogspot.com), PDF,
- [32] Los ultrasonidos mejoran la eficiencia del procesamiento de biodiesel [https://www.hielscher.com/biodiesel\\_transesterification\\_01.htm](https://www.hielscher.com/biodiesel_transesterification_01.htm), Consulta: 25/08/23,
- [33] Los ultrasonidos mejoran la eficiencia del procesamiento de biodiesel [https://www.hielscher.com/biodiesel\\_process\\_efficiency\\_](https://www.hielscher.com/biodiesel_process_efficiency_), Consulta: 25/08/23,

(\*), Químico Industrial,  
 Consultor Productividad, Calidad e Innovación Tecnológica,  
 Diplomado Investigación Operativa,  
 Editor Revista Tecnológica,  
 Facultad de Tecnología – UMSA.