
APROVECHAMIENTO DE CÁSCARA DE *THEOBROMA CACAO* L. EN LA OBTENCIÓN DE CATALIZADOR PARA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL

USE OF THEOBROMA CACAO L. SHELL IN THE OBTAINING OF CATALYZER FOR BIODIESEL PRODUCTION

Yeimy Katherin Caro P.¹

Mauricio Sierra S.²

RESUMEN

Actualmente, se identifica como una gran problemática ambiental el agotamiento de fuentes de energía no renovables y el uso inadecuado de subproductos de diversas cadenas agroindustriales. Por ello, se buscan nuevas alternativas, como es el caso del biodiésel, que se obtiene a partir de reacciones de aceites vegetales con alcoholes, junto con catalizadores homogéneos de tipo básico o ácido; sin embargo, al emplear este tipo de catalizadores se presentan desventajas, como reacciones paralelas de saponificación y problemas de separación del catalizador con el producto final, por lo que se generan un menor rendimiento y altos costos, lo que conlleva que el biodiésel no pueda ser competitivo con el diésel de petróleo en términos económicos. Los subproductos de la agroindustria del cacao representan cerca del 80 % del peso total del fruto, por lo que es de gran importancia establecer

alternativas para aprovecharlo y darle un valor agregado. En el presente trabajo, se evalúa el efecto de las condiciones de tratamiento y concentración de catalizador obtenido a partir de la cáscara de cacao sobre el rendimiento de biodiésel, empleando aceite de palma refinado. Se establecen diferentes condiciones de calcinación de la cáscara de cacao, con el fin de obtener el potasio contenido en ella. Posteriormente, se realizan pruebas de basicidad y caracterización de espectrofotometría de infrarrojo. En la obtención de biodiésel a partir de aceite de palma, se prueban diferentes concentraciones del catalizador obtenido. De igual forma, se hace una variación de la relación molar de aceite: metanol y se analiza cuáles son las condiciones óptimas para la producción de biodiésel con el catalizador sólido obtenido de la cáscara de cacao.

Palabras claves: catalizador sólido, potasio, transesterificación, rendimiento, eficiencia.

¹Estudiante de la Fundación Universitaria Agraria de Colombia, Facultad de Ingeniería, programa de Ingeniería Agroindustrial, Semillero de investigación DIA.

²Docente de la Fundación Universitaria Agraria de Colombia, Facultad Ingeniería, programa de Ingeniería Agroindustrial, tutor del proyecto de investigación y coordinador del semillero DIA.

ABSTRACT

Currently, a large environmental problem is identified, depletion of non-renewable energy sources, inappropriate use of by-products from various agroindustrial chains. What is sought are alternatives such as the case of biodiesel, which obtains the response of vegetable oils with alcohols and homogeneous catalysts of basic or acid type, however. Parallel saponification, problems of separation of the engine with the final product, generating lower performance and high costs, which leads to a biodiesel that cannot be competitive with petroleum diesel in economic terms. The byproducts of the cocoa agroindustry represent about 80% of the total weight of the fruit, so it

is of great importance for the use, giving an added value. In the present work the effect of the treatment conditions and the concentration of the results obtained from the cocoa husk on the yield of the biodiesel using refined palm oil is evaluated. Where the different conditions of calcination of the cocoa husk are observed in order to obtain the contained potassium, then the basicity tests are carried out, the biodiesel obtaining, they are tested, they differ from the molar form of oil: methanol, analyzing which are the optimal conditions for the production of biodiesel with the solid oil obtained from the cocoa husk.

Keywords: Solid catalyst, Potassium, transesterification, performance, efficiency.

INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática energética mundial, así como los efectos de tipo ambiental, y al agotamiento de recursos por el uso de fuentes no renovables, se ha estado investigando en el uso de diferentes fuentes alternas renovables de materias primas para la obtención de combustibles; así es el caso de la producción de biodiésel, que se obtiene a partir de la reacción de aceites vegetales con alcoholes que pueden ser no renovables, como el metanol, o renovables, como el etanol, y que, junto con catalizadores homogéneos de tipo ácido o básico, permiten obtener un biocombustible que consiste de esteres alquílicos simples de ácidos grasos (Berchmans y Hirata, 2008). Sin embargo, el empleo de catalizadores homogéneos implica desventajas, como la sensibilidad a ácidos grasos libres, agua y a reacciones paralelas, como la saponificación. Por ello, se generan bajos rendimientos en la producción de biodiésel, además, el catalizador generalmente se solubiliza con el producto final, razón por la cual el biodiésel se debe lavar para separar el catalizador, lo que genera, a su vez, un alto consumo de energía y una costosa separación del catalizador de la mezcla (Ferdous, Rakib, Khan, e Islam, 2013).

Por lo anterior, se evidencia la búsqueda de nuevos catalizadores sólidos heterogéneos para la reacción de transesterificación, ya que tienen un alto potencial para reemplazar los catalizadores líquidos homogéneos que presentan varias limitaciones en su uso. Cuando los catalizadores líquidos se reemplazan por los sólidos, se generan ventajas como la insensibilidad al contenido de ácidos grasos libres. Igualmente, la transesterificación ocurre simultáneamente, se elimina la etapa de lavado de biodiésel

y el catalizador puede reutilizarse y separarse del medio de reacción. Al obtener un producto con menor nivel de contaminación, se reduce el problema de corrosión de equipos. Adicionalmente, estos catalizadores pueden disminuir costos de separación y purificación del producto, lo que hace que el biodiésel sea más viable y pueda competir con el diésel de petróleo en términos de costos (Lam, Lee, & Mohamed, 2010). La concentración de catalizador es una de las variables más importantes en cuanto al rendimiento de biodiésel; con base a estudios realizados con silicato de sodio calcinado como catalizador, con un rango de 0,5 – 5, 0% de concentración de catalizador: La reacción con aceite de soya presenta un incremento del 53 %, hasta alrededor del 100 % a medida que incrementa la concentración de catalizador; sin embargo, cuando se emplea una concentración de catalizador del 3 %, el rendimiento de biodiésel es de 96 %; con una concentración por encima del 3 % de catalizador, el rendimiento de biodiesel no se incrementa significativamente (Guo, Peng, Dai y Xiu, 2010). Igualmente, en un estudio realizado con litio, sodio y potasio, soportado con silicato a partir de la cascarilla de arroz, el rendimiento de biodiésel varía con la concentración de catalizador empleado de 1 a 3 %. Se evidencia un incremento en el biodiésel a medida que aumenta la concentración, hasta llegar cerca del 100 % de conversión de biodiésel. Con una concentración del 4 %, el catalizador de litio soportado con silicato presenta un descenso al 68 % en el rendimiento, mientras que con el sodio y potasio soportado con silicato se mantiene el rendimiento cerca del 100 %, con la misma concentración de catalizador. De este modo, se evidencia la gran importancia de analizar el efecto de la concentración de

catalizador; porque presenta un rendimiento de biodiésel diferente con base en el catalizador empleado (Hindryawati, Pragas, Rezaul y Feng, 2014).

Con base en lo mencionado anteriormente, se han venido desarrollando investigaciones tendientes al aprovechamiento de las propiedades que posee la cáscara de cacao para la obtención de un catalizador heterogéneo, ya que presenta una tasa alta de alcalinidad por su significativo contenido de potasio (Martínez, Villamizar y Ortiz, 2015), y este subproducto puede llegar a representar más del 70% (p/p) del fruto maduro del cacao (Alemawor, Dzogbefia, Oddoye y Oldham, 2009).

Durante la recolección de los frutos de cacao, y en el pretratamiento de los frutos de cacao, la cáscara se separa de las almendras y se deposita en los cultivos, dado que se considera como un foco para la propagación de *Phytophthora*, que causa pérdidas anuales entre el 10 y el 30 % en la producción y genera una gran problemática para los cacaoteros (Drenth y Guest, 2004). Por este motivo, es necesario encontrar un uso adecuado de este subproducto, ya que representa entre el 70 y 80 % del peso total del fruto (Pérez, Lares y Álvarez, 2018). Igualmente, se dice que por cada tonelada de almendras de cacao secas se generan 10 toneladas de cáscara de cacao húmeda, así que el uso adecuado de este subproducto podría proporcionar ventajas económicas y ambientales (Mansur, Tago, Masuda y Abimanyu, 2014).

Estudios previos han considerado la cáscara de cacao soportada con óxido de magnesio para la producción de biodiésel a partir de

aceite de soya, usando una relación molar de aceite: metanol de 1:6, con un tiempo de reacción de 60 minutos a temperatura de 60 °C con una concentración de catalizador del 1 %, y han encontrado un rendimiento de 98,7 % (Ofori-Boateng y Lee, 2013). Igualmente, se ha investigado la ceniza de cáscara de cacao impregnada con óxido de magnesio como catalizador para la producción de biodiésel a partir de aceites usados con metanol con una relación molar alcohol: aceite 1:50, y una concentración de catalizador del 5 %, con agitación constante, a 50 °C durante un tiempo de reacción de 3 horas. Se presentó un rendimiento del 94% (Olugbenga, Mohammed y Ajakaye, 2013).

Por lo anterior, y en vista de la poca investigación en relación con el efecto del catalizador obtenido de la cáscara de cacao en la producción de biodiésel mediante aceite de palma refinado, esta propuesta pretende dar respuesta a la siguiente pregunta: ¿qué efecto tiene la concentración del catalizador obtenido a partir de la cáscara de *Theobroma cacao* L. sobre el rendimiento de biodiésel de aceite refinado de palma *Elaeis guineensis*?

El presente estudio tuvo como objetivo determinar el efecto de la concentración del catalizador sobre el rendimiento y las características fisicoquímicas del biodiésel a partir de aceite de palma refinado. Igualmente, se analizó el efecto de las condiciones de temperatura y el tiempo de calcinación de la cáscara de cacao sobre la basicidad del catalizador obtenido, así como se evaluó el efecto de la relación molar de la concentración de catalizador; relación molar de alcohol: aceite vegetal sobre el rendimiento de biodiésel.

MÉTODO

Pretratamiento de cáscara de cacao

La cáscara de cacao se lavó con agua para remover las partículas solubles, polvo y otros contaminantes presentes, de esta manera también se eliminó la arena y las impurezas pesadas (Rafiee, Shahebrahimi, Feyzi y Shaterzadeh, 2012). Finalmente, la cáscara se cortó en cubos de aproximadamente 1 cm y se secó en horno de convección a temperatura de 105 °C durante 24 horas (Adjin-Tetteh, Asiedu, Dodoo-Arhin y Karam, 2018), con el fin de retirar el contenido de humedad de la cáscara la cual se encuentra alrededor de 85 % (Oddoye, Agyente-Badu y Gyedu-Akoto, 2013).

Obtención de catalizador

Una vez seca, la cáscara se molió con el fin de obtener un polvo fino. Posteriormente, se calcinó el polvo de cáscara de cacao en una mufla a 550 °C y 600 °C durante 4 y 6 horas y se tomó el peso de cada una de las muestras, con el fin de determinar el rendimiento de cada tratamiento.

Basicidad del catalizador

Una vez obtenido, el catalizador se sometió a pruebas para determinar su basicidad. Se tomó una muestra de catalizador con agua destilada y se agitó constantemente durante una hora, luego la solución se filtró al vacío. Al filtrado se le adicionó metanol y gotas de fenolftaleína, paralelo a esto se preparó una solución de metanol ácido benzoico y con esta solución se tituló el filtrado para determinar el porcentaje de basicidad del catalizador.

Producción de biodiésel

Para la producción de biodiésel, se tomaron 100 ml de aceite de palma refinado en un reactor de vidrio, donde se calentó hasta llegar a una temperatura de 110 °C por espacio de 15 minutos. Posteriormente, este aceite se dejó enfriar hasta una temperatura de 50 °C. Al mismo tiempo, se preparó el catalizador con metanol, con diferente relación metanol: aceite, y se adicionó el catalizador en el metanol con agitación constante (Demirbas, 2005). A continuación, se adicionó el catalizador con el metanol al aceite y se dejaron reaccionar con agitación constante por espacio de 90 minutos. Finalizado este tiempo, la masa reactante se filtró al vacío, con el fin de separar el catalizador, y se procedió a una destilación simple del biodiésel con glicerina, con el fin de retirar el metanol de exceso. Posteriormente, la mezcla se dispuso en un embudo de decantación, con el fin de separar la glicerina del biodiésel. Se formaron dos fases, con el biodiésel en la capa superior y la glicerina en la inferior (Ferdous, Rakib, Khan e Islam, 2013). Una vez separado el biodiésel de la glicerina, se calcula el rendimiento y eficiencia del biodiésel obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base en las variaciones realizadas en cuanto a tiempo y temperatura de calcinación para la obtención del catalizador, se encontró que el tratamiento para obtener un mayor rendimiento de catalizador fue con un tiempo de 6 horas y una temperatura de 600 °C.

Tabla 1. Rendimiento de catalizador

Tiempo	Temperatura	
	550 °C	600 °C
4h	10,7 %	9,2 %
6h	11,8 %	26,7 %

Fuente: elaboración propia

Se encontró que la basicidad de los catalizadores obtenidos es mayor en el catalizador que se sometió a 4 horas y a una temperatura de 550 °C, en general, la basicidad encontrada a 4 horas es mucho mayor a la encontrada a 6 horas, y en temperatura se encuentra una mayor

basicidad a 550 °C. Se tiene en cuenta diferentes temperaturas de calcinación del polvo de cáscara de cacao, ya que tanto la basicidad como la actividad catalítica del catalizador pueden variar dependiendo la temperatura de calcinación (Xie & Huang, 2006).

Tabla 2. Basicidad del catalizador

Tiempo	Temperatura	
	550 °C	600 °C
4h	32,094 %	27,591 %
6h	18,613 %	8,914 %

Fuente: elaboración propia

Se evaluó la obtención de biodiésel con el catalizador que, a mayor porcentaje de basicidad, reportó obtenido bajo las características de pretratamiento de 550 °C y 4 horas, es decir, se encontró un rendimiento de hasta el 92 %.

la producción de biodiésel presenta un alto potencial, debido a que este subproducto presenta un alto contenido de potasio, que es de interés para obtener un catalizador de tipo básico.

CONCLUSIONES

1. El uso de la cáscara de cacao para la obtención de un catalizador para

2. Los catalizadores heterogéneos presentan diversas ventajas comparados con los homogéneos, ya que se pueden reutilizar cuando están

de forma sólida, son más amigables con el medio ambiente porque se omite la etapa de lavado de biodiésel para su purificación, y se obtienen mayores rendimientos, ya que la probabilidad de que ocurran reacciones paralelas, como saponificación, es menor:

3. Las variables con las cuales se puede obtener un mayor porcentaje de basicidad en el catalizador son a 4 horas y 550 °C.
4. Al usar un catalizador con mayor porcentaje de basicidad, se puede obtener un mayor rendimiento de biodiésel.

AGRADECIMIENTOS

Los investigadores agradecen a la Fundación Universitaria Agraria de Colombia quien, a través de la Vicerrectoría de Investigación Formativa, financió el desarrollo del presente proyecto.

REFERENCIAS

- Adjin-Tetteh, M., Asiedu, N., Dodoo-Arhin, D. & Karam, A. (2018). Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. *Industrial crops & products*, 119, 304-312.
- Alemawor, F., Dzogbefia, V., Oddoye, E. & Oldham, J. (2009). Effect of *Pleurotus ostreatus* fermentation on cocoa pod husk composition: Influence of fermentation period and Mn²⁺ supplementation on the fermentation process. *African Journal of Biotechnology*, 8(9), 1950-1958.

Berchmans, H., & Hirata, S. (2008). Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*, 99(6), 1716–1721.

Demirbas, A. (2005). Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31(5), 466–487.

Drenth, A. & Guest, D. (2004). Phytophthora on cacao. *Diversity and Management of Phytophthora in Southeast Asia*, 104- 114.

Ferdous, K., Rakib, M., Khan, M. e Islam, M. (2013). Preparation of biodiesel from soybean oil by using heterogeneous catalyst. *International journal of energy and environment*, 243-252 .

Guo, F., Peng, Z.-G., Dai, J.-Y. & Xiu, Z.-L. (2010). Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 322-328.

Hindryawati, N., Pragas, G., Rezaul, M. & Feng, K. (2014). Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 17(2), 95-103.

Lam, M., Lee, K. & Mohamed, A. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology advances*, 28(4), 500-518.

- Mansur, D., Tago, T., Masuda, T. & Abimanyu, H. (2014). Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals. *Biomass and bioenergy*, 66, 275-285.
- Martínez-Ángel, J., Villamizar-Gallardo, R. & Ortiz, O. (2015). Characterization and evaluation of cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk as a renewable energy source. *Agrociencia*, 49(3), 329-345.
- Oddoye, E., Agyente-Badu, C. & Gyedu-Akoto, E. (2013). Cocoa and its By-Products: Identification and utilization. *Chocolate in Health and Nutrition*, 7, 23-37.
- Ofori-Boateng, C. & Lee, K. (2013). The potential of using cocoa pod husks as green solid base catalysts for the transesterification of soybean oil into biodiesel: effects of biodiesel on engine performance. *Chemical Engineering Journal*, 220, 395-401.
- Olugbenga, A., Mohammed, A. & Ajakaye, O. (2013). Biodiesel Production in Nigeria Using Cocoa Pod Ash as a Catalyst Base. *International Journal of Science and Engineering Investigations*, 2(15), 144-147.
- Pérez, E., Lares, M. & Álvarez, C. (2018). The use of cocoa (*Theobroma cacao* L) for processing residues. *The Uses of Cocoa and Cupuacu Byproducts in Industry, Health, and Gastronomy*, 1-46.
- Rafiee, E., Shahebrahimi, S., Feyzi, M. & Shaterzadeh, M. (2012). Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). *International Nano Letters*, 7(22)2-29.
- Xie, W., & Huang, X. (2006). Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, 107(1), 53-59.