

# Evaluación del potencial uso de la cascarilla de arroz (*Oryza sativa*) en la obtención de biodiésel de aceite de palma

## Assessment of potential use of rice husk (*Oryza sativa*) in biodiésel production from palm oil

Sierra Sarmiento M. A., Espinosa Gómez A. P., Hoyos-Leyva J. D. y Lozano-Gil R. A.

Programa de Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ingeniería, Fundación Universitaria Agraria de Colombia, Bogotá D. C., Colombia.

Fecha de recepción: marzo de 2019 / Fecha de aceptación: julio de 2019

## Resumen

La cascarilla de arroz es un residuo sólido agroindustrial de interés para su aprovechamiento, debido a que representa el 20 % del grano cosechado. El aprovechamiento de esta cascarilla se ha enfocado en su uso como sustrato para plantas en vivero y para producir energía mediante la combustión; sin embargo, dado su contenido de silicio, es un material potencial para ser usado en la obtención de catalizadores para la producción de biodiésel.

En el presente estudio se usó como catalizador sólido para la reacción de transesterificación con aceite de palma refinado en el proceso de producción de biodiésel. Se evaluaron los aspectos de preparación del catalizador tales como concentración del hidróxido y tiempo de impregnación de la ceniza. Los resultados experimentales revelaron que la mayor basicidad del catalizador es de  $8,13 \pm 0,1$  mmol/g, se obtuvo en una concentración de NaOH 2,5 M con un tiempo de impregnación de tres horas. Se observó en la espectroscopía de la ceniza de cascarilla de arroz, obtenida por calcinación a una temperatura de 700 °C por espacio de seis horas, la presencia de las bandas típicas para los enlaces O-Si-O (entre 1029,4cm<sup>-1</sup> y 786,7 cm<sup>-1</sup>) para el dióxido de silicio, característicos de la presencia de este compuesto en el residuo. Además, se observaron picos en longitudes de onda en el rango de 847,8 y 879,6 que indican la presencia de enlaces Si-O-Na. Este catalizador se empleó posteriormente en la obtención de biodiésel por reacción de transesterificación con aceite refinado de palma, variando la relación alcohol:aceite de 7:1 y 8:1, así como la concentración de catalizador con valores de 3 y 4 % en el peso del aceite. Se evidenció que el mayor rendimiento de biodiésel es de  $86,3 \pm 0,7$  %, se presentó con la relación de alcohol:aceite de 8:1 y una concentración del catalizador del 3 %.

**Palabras clave:** biocombustibles, basicidad, calcinación, aceite de palma, catalizador.

## Introducción

Comercialmente, la transesterificación de aceites vegetales o de grasas animales a biodiésel se lleva a cabo por catálisis homogénea en la presencia de una solución básica fuerte como el hidróxido de sodio o de potasio, los cuales han sido ampliamente usados en la producción industrial de biodiésel. Tales soluciones básicas pueden transformar los triglicéridos a sus correspondientes metilos ésteres de ácidos grasos con un alto rendimiento y en menor tiempo que la transesterificación realizada con un catalizador ácido, incluso a una temperatura más baja. Al final de la reacción, el catalizador deberá ser neutralizado con un ácido (Yang y Xie, 2007).

El uso de estos catalizadores homogéneos dificulta su posterior separación, adicionalmente los aceites vegetales o las grasas animales usualmente contienen ácidos grasos libres (agl) y agua, los cuales pueden tener efectos negativos significativos en la transesterificación de los glicéridos a alcoholes y que también obstaculizan la separación de los ésteres de ácidos grasos y glicerol, debido a la saponificación de los ácidos grasos, además de la generación de gran cantidad de aguas residuales (Ma y Hanna, 1999).

Debido a lo anterior, se han desarrollado catalizadores sólidos de fácil recuperación y reciclaje, los cuales pueden catalizar la transesterificación de aceites de baja calidad o grasas con presencia de ácidos grasos y agua, y se han explorado varios tipos de materiales catalíticos para mejorar

la transesterificación de glicéridos, dentro de los que se encuentran óxidos metálicos alcalinotérreos como el óxido de calcio (Meter, Kulkarni, Dalai y Naik, 2008; Zhu et al., 2006; Liu, He, Wang, Zhu y Piao, 2008) y metóxido de calcio (Liu et al., 2008), los cuales han mostrado una excelente actividad catalítica y estabilidad para la producción de biodiésel. No obstante, dichos catalizadores pueden absorber H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en el proceso de reacción y formar una suspensión con los productos, la cual puede incrementar la viscosidad haciendo más difícil la separación del producto. También se han hecho estudios sobre grupos de catalizadores sólidos y ácidos usados simultáneamente, los cuales han presentado problemas de lixiviación de los sitios activos además de presentar reacciones lentas (Castellar, Angulo y Cardozo, 2014).

Por otra parte, se ha evaluado el uso de residuos agroindustriales: cenizas de *Brassica nigra* (como catalizador heterogéneo para la producción de biodiésel a partir de aceite de soja y de *Jatropha*) (Nath, Das, Kalita y Basumatary, 2019) y cascarilla de arroz (como fuente de silicio en la elaboración de catalizadores de silicato de sodio usados en la obtención de biodiésel a partir de aceite de soja) (Guo, Wei, Xiu y Fang, 2012).

Para la obtención de dichos catalizadores a partir de cascarilla de arroz, este material se somete a procesos de secado y calcinación con temperaturas de hasta 110 °C y 600 °C respectivamente, las cenizas de cascarilla de arroz obtenidas del proceso de calcinación se someten a una etapa de impregnación con hidróxido de sodio a

diferentes concentraciones para obtener el catalizador (Rafiee, Shahebrahimi, Feyzi y Shaterzadeh, 2012).

Con el uso de silicato de sodio se han obtenido rendimientos en la transesterificación de aceite de soya de hasta 96 %, usando un 3 % de catalizador, una relación molar de metanol, aceite de soya de 7,5:1 y temperatura de reacción de 60 °C por espacio de 60 minutos, dicho catalizador se logró usar hasta cinco veces antes de perder su reactividad (Guo, Peng, Dai y Xiu, 2010).

El presente estudio permitió evaluar el efecto del pretratamiento de la cascarilla en la basicidad del catalizador, así como las variables de operación, tales como: concentración de catalizador, relación molar alcohol:aceite en el rendimiento de la obtención de biodiésel a partir de aceite de palma y etanol.

## Materiales y métodos

### Materiales

Los equipos usados en la investigación fueron: horno de secado Binder-ed23ul, horno de convección Labtech-ldo 080F, balanza analítica Precisa-xt 120A, plancha de calentamiento sci Finetech, espectrofotómetro jp Selectra, vortex Gemmy-vm 300P, baño termostado Lauda-011, pH metro Hanna ph21, autoclave Allamerilan y equipo viscosímetro Lauda E 100.

### Pretratamiento de la cascarilla de arroz

La cascarilla de arroz se lavó con agua para remover las partículas solubles, polvo y otros contaminantes presentes, de esta manera también se eliminaron la arena y las impurezas pesadas. Después de esto, se secó en horno de secado por convección forzada a una temperatura de 110 °C por un espacio de 24 horas (Rafiee et al., 2012).

Las muestras de cascarilla se sometieron a tratamiento térmico en crisoles cerámicos. Los ciclos de calentamiento se realizaron en una mufla eléctrica con una velocidad de calentamiento de 5 °C / min a una temperatura máxima de 700 °C por un espacio de seis horas. De esta manera se obtuvo la ceniza de la cascarilla de arroz (Patil, Dongre y Jyotsna, 2014).

### Obtención del catalizador

Se tomaron 10 g de muestra de ceniza y se llevaron a reacción con 80 mL de hidróxido de sodio en concentraciones de 2,5 y 3 N, para tiempos de impregnación de dos y tres horas, para lo cual se empleó un balón de fondo plano de 250 mL acoplado a un condensador de serpentín a reflujo constante, una vez terminado este proceso se dejó enfriar y luego se filtró la solución con papel filtro whatman grado 2 haciendo uso de una bomba de vacío, el residuo se lavó con 20 mL de agua destilada caliente (Monshizadeh, Rajabi, Hossein y Mohammadi, 2011).

Posteriormente, el residuo lavado se secó a 200°C por espacio de 15 a 20 minutos y luego se calcinó en una mufla a 400°C por un tiempo de dos horas, obteniéndose de esta forma el silicato de sodio (Guo *et al.*, 2010).

## Evaluación de la basicidad del catalizador

El procedimiento consiste en pesar 0,5 g de muestra a la cual se adicionan 20 mL de benceno y 1 mL de solución indicadora (azul de bromotimol) en un Erlenmeyer de 100 mL, la presencia de una coloración verde demuestra la presencia de las propiedades básicas del catalizador. A continuación, la muestra se titula con una solución de ácido benzoico 0,1 N en benceno, se toma como punto final de la titulación la desaparición del color verde en la muestra y la basicidad se reporta como los mmol. del ácido benzoico requerido sobre los gramos de muestra (Tanabe y Yamaguchi, 1963).

## Caracterización del catalizador por espectroscopia

El análisis de espectrofotometría se llevó a cabo en el laboratorio de cromatografía y espectrometría de masas de la Universidad Industrial de Santander, usando un espectroscopio ft-ir Alpha ii, para un rango de escaneo de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

## Evaluación del efecto de la concentración del catalizador y la relación molar en el rendimiento de biodiésel

Se empleó un reactor de vidrio de tres bocas de 250 mL equipado con un condensador para reflujo. Se cargaron al reactor 30 g de aceite de palma refinado, se usó una relación molar de aceite:metanol de 7:1 y 8:1, respectivamente, un contenido de catalizador de 3,0, 4,0 y 5,0 % en peso del aceite, temperatura y velocidad de reacción de 65°C y 250 revoluciones por minuto respectivamente (Guo *et al.*, 2010).

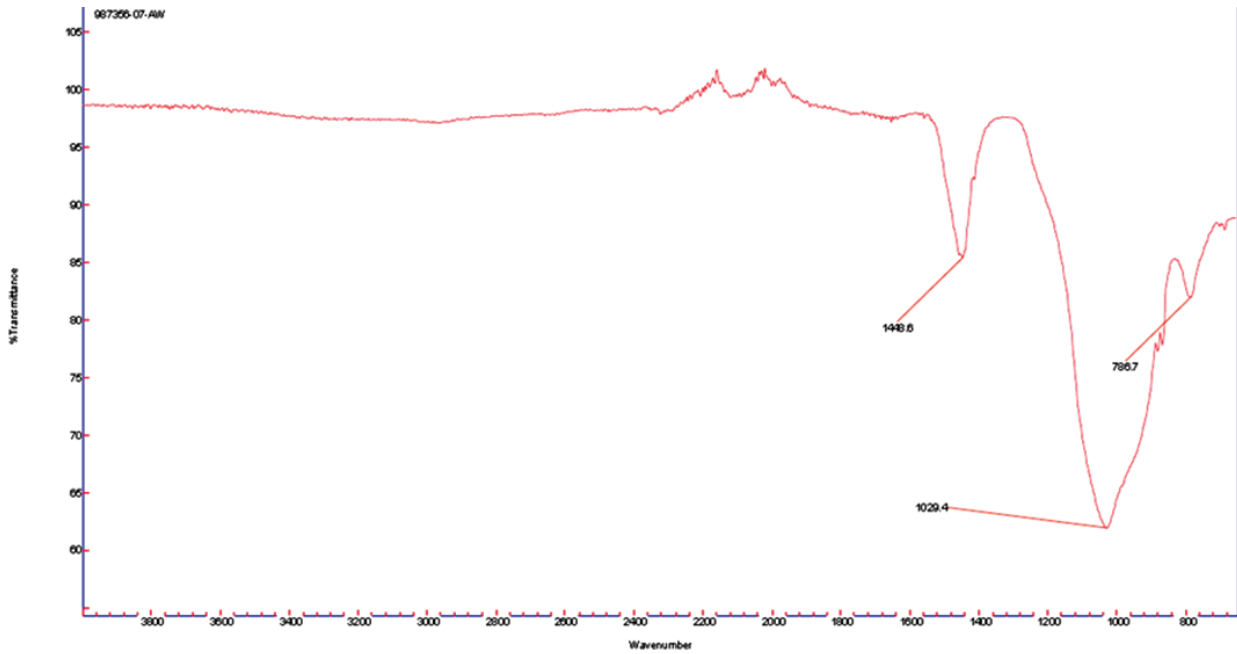
## Resultados y discusiones

### Pretratamiento de la cascarilla de arroz

Se obtuvo un 20,03 ± 0,034 % de ceniza de cascarilla de arroz, lo que está dentro de lo reportado por Rafiee *et al.* (2012) y que presenta un rendimiento de hasta un 22,50 %; mientras que Patil *et al.* (2014) reportan un rango de porcentaje entre 14 % y 25 % de cenizas de cascarilla de arroz, lo que permite inferir que el valor obtenido en este estudio está dentro esperado para este tipo de subproducto.

A las cenizas obtenidas se les efectuó un análisis de espectrofotometría de infrarrojo, obteniéndose el espectro presentado en la figura 1.

Figura 1. Espectrofotometría infrarroja de las cenizas de cascarilla de arroz



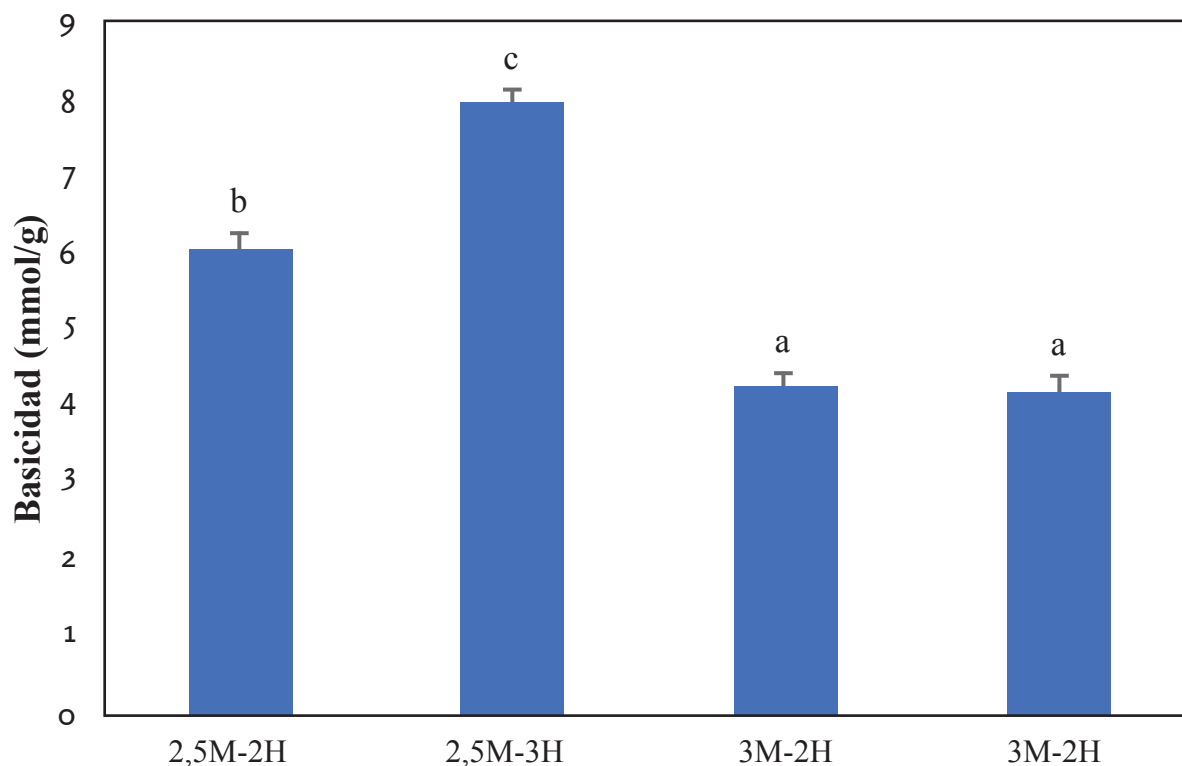
Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar, el espectro de infrarrojo de la ceniza de cascarilla de arroz (cca) reporta las bandas típicas para los enlaces O-Si-O (entre 1029,4cm<sup>-1</sup> y 786,7 cm<sup>-1</sup>) para el dióxido de silicio, lo anterior es comparable con lo reportado en estudios previos (Rafiee *et al.*, 2012), donde se reportan dichos enlaces para longitudes de onda de entre 1096 y 798 cm<sup>-1</sup>.

### Análisis de la concentración del hidróxido sobre la basicidad del catalizador

En la figura 2 se pueden observar los resultados del análisis de la basicidad del catalizador para los diferentes tratamientos.

Figura 2. Efecto de la concentración de hidróxido de sodio sobre la basicidad del catalizador



Fuente: elaboración propia.

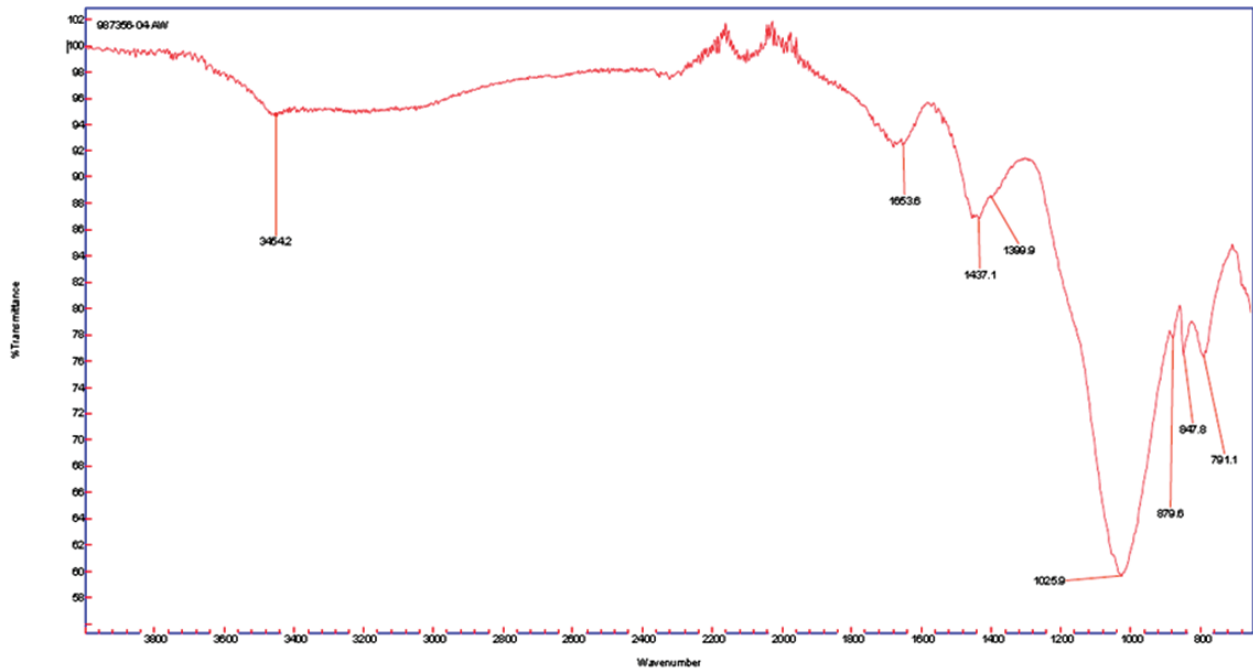
De acuerdo con la figura anterior y con el análisis de varianza se puede observar que existen diferencias significativas entre los tratamientos con una probabilidad de  $p < 0,01$ .

También se puede evidenciar que el tratamiento que presentó mayor porcentaje de basicidad con un valor promedio de  $8,1 \pm 0,1$  mmol/g fue el que corresponde a una impregnación de la ceniza con hidróxido

de sodio en concentración de 2,5 M por un espacio de tres horas. Este valor es un poco menor a lo reportado en estudios previos en el que después de calcinar silicato de sodio a  $400^\circ\text{C}$  por espacio de dos horas reportó valores de basicidad de 12,4 mmol/g (Guo *et al.*, 2010).

En la figura 3 se puede observar el resultado de la espectroscopia de infrarrojo del catalizador.

Figura 3. Espectrofotometría infrarroja del catalizador de silicato de sodio



Fuente: elaboración propia.

Del análisis de espectrofotometría efectuado al catalizador que presentó la mayor basicidad se puede evidenciar un pico con valor de 1439,1  $\text{cm}^{-1}$ , atribuido al enlace Si-O-Si; los picos con valores de 3622 y 3416,0  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidos a las vibraciones del grupo hidroxilo presentes en la estructura del catalizador (Rafiee *et al.*, 2012).

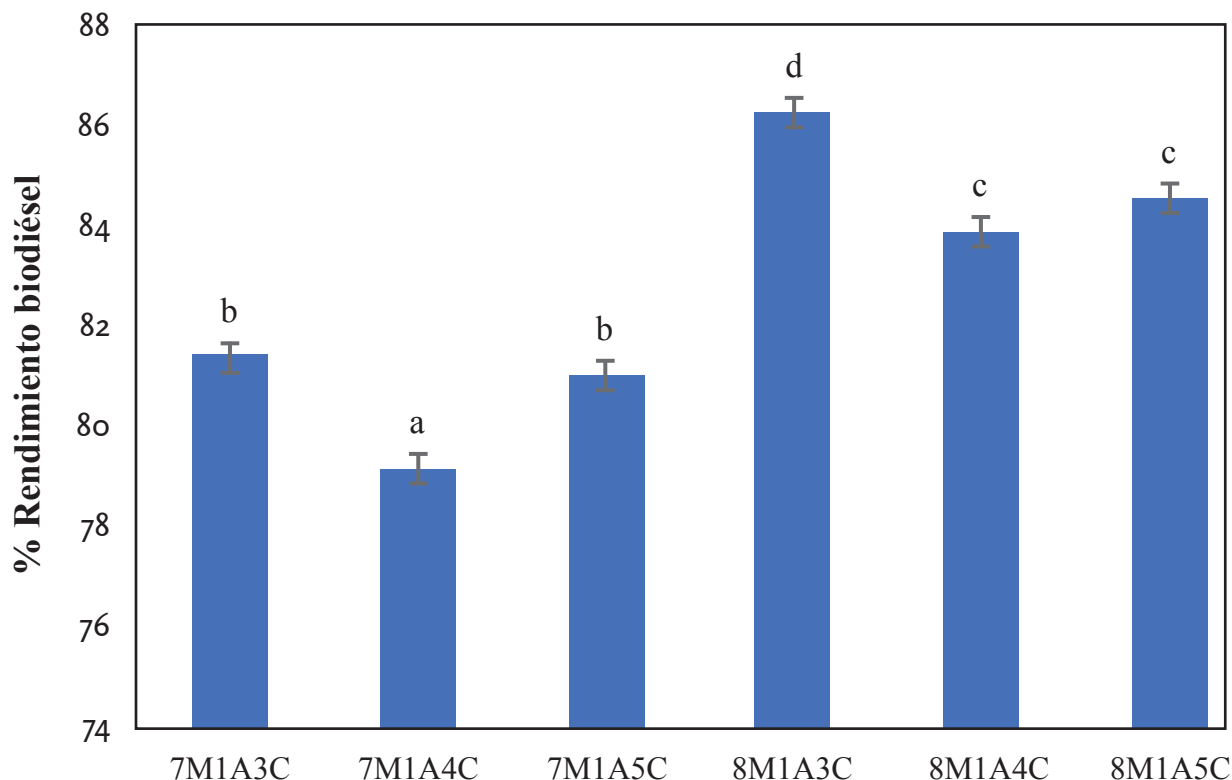
El pico en la longitud de onda de 879,6  $\text{cm}^{-1}$  es característico de un nuevo enlace Si-O-Si, indicando que el tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  presente en el catalizador cambió de un estado de baja polarización a uno de alta polarización (Guo *et al.*, 2010).

La presencia de bandas de absorción en longitudes de onda entre 847,8 y 879,6  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de enlaces Si-O-Na (Noor *et al.*, 2014).

### Evaluación de la concentración de catalizador y relación alcohol:aceite en el rendimiento del biocombustible

En la figura 4 se observa el análisis del efecto de la concentración del catalizador y la relación molar aceite:metanol en el rendimiento del biodiésel.

**Figura 4.** Resultados del efecto de la concentración de catalizador y relación alcohol:aceite en el rendimiento de biodiésel



Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar de la figura anterior y como resultado del análisis de varianza, los tratamientos presentan diferencias significativas respecto del rendimiento de biodiésel con un valor  $p < 0,01$ .

El mayor rendimiento de biodiésel se obtuvo con un porcentaje de catalizador del 3% para las dos relaciones de metanol:aceite 7:1 y 8:1, presentando rendimientos de  $81,4 \pm 0,7\%$  y  $86,3 \pm 0,7\%$ , respectivamente.

Estudios previos de biodiésel a partir de aceite de soya (Chen *et al.*, 2013) usando

relaciones de metanol:aceite de 9:1 y concentración del 3% del catalizador obtenido de la modificación de la ceniza de cascarilla de arroz, han permitido obtener rendimientos hasta del 96%.

## Conclusiones

Se pudo obtener un catalizador con características básicas de hasta  $8,13 \pm 0,14$  mmol/g, el cual se aproxima a los valores reportados por la literatura con impregnación de ceniza de cascarilla de arroz



con hidróxido de sodio en concentración de 2,5 M por espacio de tres horas.

El catalizador se evaluó en concentraciones de 3,4 y 5 % en peso del aceite refinado de palma en reacción de transesterificación con metanol para dos tipos de relaciones alcohol:aceite de 7:1 y 8:1, encontrándose que el mayor rendimiento se presenta para las condiciones de catalizador 3 % y relación molar alcohol:aceite de 8:1, obteniéndose un valor de  $86,33 \pm 0,67$  %.

El catalizador obtenido permitió evidenciar la presencia de grupos silanoles en su estructura, también se evidenció la presencia de bandas de absorción ratificando la presencia de enlaces Si-O-Na, lo que evidencia la incorporación de los iones de sodio a la estructura de silicio de la ceniza.

Del estudio se pudo evidenciar la posibilidad del uso de este residuo de la agroindustria arroceras en la obtención de productos de mayor valor agregado como los biocombustibles, dándole un uso a la cascarilla de arroz y minimizando de esta forma el impacto por la contaminación ambiental que presenta este subproducto.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de la Fundación Universitaria Agraria de Colombia.

## Referencias

- Castellar, G., Angulo, E. y Cardozo, B. (2014). Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos. *Prospectiva*, 12(2), 90-104.
- Chen, K., Wang, J., Dai, Y., Wang, P., Liou, C., Nien, C., Wu, J. y Chen, C. (2013). Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(4), 622-629.
- Guo, F., Peng, Z., Dai, J. y Xiu, Z. (2010). Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. *Elsevier*, 91, 1.
- Guo, F., Wei, N., Xiu, Z. y Fang, Z. (2012). Transesterification mechanism of soybean oil to biodiesel catalyzed by calcined sodium silicate. *Elsevier*, 93, 468-472.
- Hindryawati, N., Maniam, G.P., Karim, M.R. y Chong, 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.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. y Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), 216-221.

- Ma, F. y Hanna, M. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Meter, L., Kulkarni, M., Dalai, A. y Naik, S. (2008). Transesterificación of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108, 389-397.
- Monshizadeh, M., Rajabi, M., Hossein, M. y Mohammadi, V. (2011). *Synthesis and characterization of nano SiO<sub>2</sub> from rice husk ash by precipitation method*. Ponencia presentada en 3rd National Conference on Modern Researches in Chemistry and Chemical Engineering, Berlín, Alemania.
- Nath, B., Das, B., Kalita, P. y Basumatary, S. (2019). Waste to value addition: Utilization of waste Brassica nigra plant derived novel green heterogeneous base catalyst for effective synthesis of biodiesel. *Journal of Cleaner Production*, 239(1), 118-112.
- McNeff, C., McNeff, L., Yan, B., Nowlan, D., Rasmussen, M., Gyberg, A., Krohn, B., Fedie, R. y Hoye, T. (2008). A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 343(1-2), 39-48.
- Patil, R., Dongre, R. y Jyotsna, M. (2014). Preparation of silica powder from rice husk. *IOSR Journal of applied chemistry*, 26-29.
- Rafiee, E., Shahebrahimi, S., Feyzi, M. y Shaterzadeh, M. (2012). Optimization of synthesis and characterization of nanosilica produced from rice husk (a common waste material). *International Nano Letters*, 2(29), 1-2.
- Tanabe, K. y Yamaguchi, T. (1963). Basicity and acidity of solid surfaces. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 11(3), 179-184.
- Yang, Z. y Xie, W. (2007). Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*, 88, 631-829.
- Zhu, H. Zongbin, W., Yuanxiong, C., Zhang, P., Shijie, D., Xiaohua, L. y Zongqiang, M. (2006). Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. *Chinese Journal of Catalysis*, 27(5), 391-396.