

Memorias del Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería - 2021

Tomo II. Compilación.

- | Biotecnología, nanotecnología, bioingeniería y materiales
- | Historia de la Ingeniería (150ING)
- | Mujeres en ingeniería y cambio social
- | Ingeniería sostenible. Energía, eficiencia energética, gestión ambiental y cambio climático



Editores: Luis Fernández Luco | Cristina Vázquez | Alejandra Acuña Villalobos | Guillermo Lombero | Roberto Giordano Lerena

Memorias del Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería

Memorias del Encuentro Argentino y Latinoamericano de Ingeniería : 2021 : tomo II /
compilación de Luis Fernandez Luco ... [et al.]. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires:
Luis Fernandez Luco, 2022.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga.

ISBN 978-987-88-7245-2

Obra Completa 978-987-88-7180-6

1. Ingeniería. I. Fernandez Luco, Luis, comp. II. Título.
CDD 620.00982

ISBN 978-987-88-7245-2



9 789878 872452

Biorrefinería de cascarilla de arroz: tratamientos preliminares para la separación de sílice y celulosa

Dagnino, Eliana Paola^a; Ruiz, Carlos Raúl^a, Chamorro, Ester^a

a. Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOBIO, FRRe, UTN), Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica (IMIT, CONICET, UNNE), French 414, 3500, Resistencia, Chaco, Argentina
epdagnino@ca.frre.utn.edu.ar

Resumen

Una biorrefinería se define como el uso optimizado de biomasa para obtener materiales, productos químicos, combustibles y aplicaciones de energía, donde el uso se relaciona con los costos, la economía, los mercados, el rendimiento, el medio ambiente, el impacto, el balance de carbono y los aspectos sociales. Más aún, la biorrefinería de biomasa que son consideradas residuos, propone aprovecharlos como materia prima para la obtención de productos de mayor valor. En este contexto, este trabajo tuvo como objetivo evaluar diferentes tratamientos de separación de sílice y celulosa de cascarilla de arroz (CA) y seleccionar el más apto para la posterior optimización de las variables que lo requieran. Se estudiaron tres tratamientos: A) CA con ácido acético y ácido nítrico; B) CA con solución de hidróxido de sodio y, C) CA con solución de hidróxido de potasio. El tratamiento A no cumplió con los objetivos, se obtuvo una recuperación de sólidos del 62% con una composición similar a la de partida. El tratamiento B mostró buenos resultados, se recuperó el 60 % de los sólidos con una composición de 98% celulosa y un líquido en el que se pudo recuperar el 76% de los inorgánicos de partida. Por último, el tratamiento C logró separar el 50% de los inorgánicos presentes en el material de partida, cumpliendo parcialmente con los objetivos.

Posteriormente, se trabajó sobre el tratamiento B para evaluar las variables significativas y el rango de estudio en el que se realizará la optimización.

Abstract

A biorefinery is defined as the optimized use of biomass to obtain materials, chemicals, fuels and energy applications, where the use is related to costs, economics, markets, performance, environment, impact, balance carbon and social aspects. Furthermore, the biomass biorefinery, which is considered waste, proposes to use it as raw material to obtain higher value products. In this context, this work aimed to evaluate different separation treatments of silica and rice husk cellulose (CA) and select the most suitable for the subsequent optimization of the variables that require it.

Three treatments were studied: A) CA with acetic acid and nitric acid; B) CA with sodium hydroxide solution and, C) CA with potassium hydroxide solution. Treatment A did not meet the objectives, a recovery of solids of 60% was obtained with a composition similar to the starting one. Treatment B showed good results, 60% of the solids were recovered with a composition of 98% cellulose and a liquid in which 76% of the starting inorganics could be recovered. Finally, treatment C managed to separate 50% of the inorganics present in the starting material, partially fulfilling the objectives.

Subsequently, it was worked on treatment B to evaluate the significant variables and the study range in which the optimization will be carried out.

Palabras clave: biorrefinería, cascarilla de arroz, sílice, celulosa.

INTRODUCCIÓN

La crisis de recursos, la contaminación ambiental y el crecimiento de la población son tres problemas principales que obstaculizan el desarrollo económico y, que requieren el avance urgente de alternativas al petróleo fósil. La lignocelulosa podría ser una opción potencial para satisfacer la demanda de recursos, siendo la conversión eficiente de biomasa un problema científico y tecnológico en todo el mundo. Producir más no significa usar más sino reusar de manera eficiente. Al utilizar un residuo como recurso se consigue un doble efecto: el beneficio ecológico al eliminar una fuente de contaminación y el económico al dotar al material de un valor agregado [1].

A través de un proceso de biorrefinería aplicado a los residuos lignocelulósicos se logra la separación de los diferentes componentes y su utilización como materia prima para la producción de productos biobasados de mayor valor agregado, como bioalcoholes, biohidratos, elastómeros, fibras, resinas, azúcares, antibióticos, sabores, colorantes, vitaminas, polioles, tensioactivos, aceites, dextrinas, ésteres etílicos, ácidos orgánicos y disolventes; usados en transporte, fabricación, construcción, cosmética, farmacéutica, química, plástico, papel, metalurgia, alimentos, madera, tratamiento de la contaminación y limpieza [2].

Los residuos lignocelulósicos (paja de arroz, cáscara de arroz, paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, rastrojo de algodón) son “subproductos” de la producción y los procesos agrícolas y agroindustriales, por lo que no requieren tierras, energía o agua adicionales para producirlos. Tradicionalmente se han utilizado como pienso para animales, combustible doméstico y como combustible para calderas en sus respectivas industrias [2]. La cáscara de arroz (CA) es un residuo abundante en la región noreste de Argentina (provincias de Corrientes, Entre Ríos, Santa Fe, Formosa y Chaco). Su producción en Argentina alcanzó las 1.434.300 toneladas en la campaña 2017/2018, de las cuales alrededor del 20% fue CA (Asociación Correntina De Plantadores De Arroz - Bolsa De Cereales De Entre Ríos, 2018). La composición de la CA es de 34,1% de celulosa, 14,6% de

hemicelulosas, 19,0% de lignina, 15,0% de inorgánicos y 8% de extractivos solubles en agua y etanol [3]. Esta composición coincide con la obtenida por otros autores [4], [5]. Cada año se producen verdaderas montañas de residuos que, además de contaminar las aguas subterráneas por lavado e infiltración de las sustancias extraíbles, se convierten en criaderos de alimañas que, en muchos de los casos, terminan quemados a cielo abierto.

La fibra de celulosa, presente alrededor de 35% en la CA, posee propiedades mecánicas físicas sobresalientes, con varios grupos hidroxilo y fuertes redes de enlace de hidrógeno. Las fibrillas de celulosa se disponen en regiones altamente ordenadas (estructura cristalina) de alta rigidez y resistencia y, regiones desordenadas (estructura amorfa) que contribuyen a la flexibilidad del material a granel. La celulosa microcristalina es un derivado de la α -celulosa despolimerizada, que se puede obtener mediante una hidrólisis ácida controlada. La fracción insoluble contiene más de 97% (en base seca) de celulosa de alta cristalinidad y se caracteriza por ser un polvo blanco y fino, inodoro, inerte, insoluble en agua, en solventes orgánicos y ácidos diluidos, y parcialmente soluble en álcalis diluidos [1]. Los grupos oxhidrilos pueden ser transformados en una gran variedad de grupos funcionales como ésteres, éteres, carboximetilésteres, etc., haciendo a la celulosa una materia prima versátil que puede ser modificada de acuerdo con los requerimientos particulares de muy diversas aplicaciones.

La CA tiene un contenido relativamente alto de compuestos inorgánicos, representando aproximadamente el 15% del peso seco de la cáscara. La sílice representa el 94% del total, mientras que el 6% restante son K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 y P_2O_5 en concentraciones decrecientes [6]. La sílice (SiO_2) es una materia prima básica, ampliamente utilizada en la electrónica, la cerámica, la obtención de nanomateriales y las industrias de polímeros. Se ha demostrado que el porcentaje de compuestos inorgánicos aumenta al pasar la etapa de pretratamiento ácido y luego soda-etanol-agua, la proporción de cenizas insolubles en ácido (sílice o silicatos) presentes en los compuestos inorgánicos varía de 93,6% en la CA sin tratamiento a 99,7% en la CA libre de

hemicelulosas [7]. La separación de los componentes inorgánicos de la celulosa en CA, en el contexto de una biorrefinería, a través de tratamientos químicos es un aspecto clave a ser considerado para obtener celulosa y luego sus derivados. Ludueña y colaboradores han propuesto un tratamiento con KOH seguido por HCl y demostraron a través de microscopía SEM que la sílice es en gran parte extraída [8].

La biorrefinería de residuos propone aprovecharlos como materia prima para la obtención de productos de mayor valor. En este contexto, este trabajo tuvo como objetivo evaluar diferentes tratamientos de separación de sílice y celulosa de CA, seleccionando el más apto para la posterior optimización de las variables que lo requieran.

Es importante mencionar que, la fracción sólida de CA, celulosa más inorgánicos, forma parte de una de las etapas de biorrefinería de CA. Esta fracción fue aislada de CA mediante procesos optimizados anteriormente [3], [8] - [11] que permiten la utilización integral de los mismos, mediante el aprovechamiento de todos los componentes estructurales para la obtención de productos de mayor valor agregado, tendiendo a residuo cero.

DESARROLLO

Materiales y Métodos

Materia Prima

Se utilizó la fracción celulósica de CA (residuos sólidos pretratados cuyo componente mayoritario es celulosa). Esta fracción fue obtenida en el proceso de biorrefinería que cuenta de dos etapas, un pretratamiento ácido (con solución al 0,3%p/v de ácido sulfúrico a 150°C durante 33 minutos) que separa las hemicelulosas, seguido de un tratamiento soda etanol agua (8% en base seca de NaOH y una solución etanol agua 54:46, 50 min, 160°C) que extrae la lignina, dejando la fracción de celulosa e inorgánicos. Estos procesos fueron optimizados en trabajos anteriores [3], [7], [10].

Esta fracción de celulosa de CA está compuesta por 65% de celulosa, 31% de

inorgánicos y 4% de lignina remanente, estos porcentajes son expresados en base seca.

Tratamientos

El objetivo de este trabajo fue evaluar diferentes tratamientos de separación de sílice y celulosa de CA y seleccionando el más apto para la posterior optimización de las variables que lo requieran. Para ello, se llevaron a cabo tres tratamientos.

En el tratamiento A se mezcló 0,20 g de la fracción celulósica de CA con 5ml ácido acético 80% (v/v) y 0,5ml ácido nítrico concentrado. Esta mezcla se colocó en un baño térmico a 120°C por 30min. Se detuvo la reacción colocando la mezcla en un baño de agua a temperatura ambiente. La mezcla se separó por centrifugación. Finalmente se lavó el residuo sólido con 20ml de etanol al 96%, luego con 20ml de agua destilada y, por último, con 20ml de etanol al 96%. Se secó el residuo sólido en estufa a 60°C hasta peso constante. Este fue un método adaptado de Rosa y colaboradores [12].

En el tratamiento B se mezcló 0,90 g de la fracción celulósica de CA con 30ml de solución de hidróxido de sodio al 5%p/v. Esta mezcla se colocó en autoclave a 121°C durante 30min. Se detuvo la reacción colocando la mezcla en un baño de agua a temperatura ambiente. La mezcla se separó por filtración al vacío. Se lavó el residuo sólido con agua desionizada hasta pH neutro. Se secó el residuo sólido en estufa a 60°C hasta peso constante.

En el tratamiento C se mezcló 0,50 g de la fracción celulósica de CA con 25ml de solución de hidróxido de potasio al 18%p/v. Esta mezcla se colocó en estufa entre 20 y 24°C por 24 horas. Posteriormente, la mezcla se separó por filtración al vacío. Se lavó el residuo sólido con agua desionizada hasta pH neutro. Se secó el residuo sólido en estufa a 60°C hasta peso constante. Este fue un método adaptado de Das y colaboradores [13].

Por último, buscamos variables que afecten al proceso B. Para ello, se realizó el tratamiento B variando la concentración de NaOH (5,0%, 2,5% y 0,5%), el tiempo de reacción (10min, 20min y 30min), la carga de sólidos (3g/100ml y 6g/100l) y, la temperatura se redujo a 80°C.

El residuo sólido obtenido post tratamientos se reserva para posterior caracterización. Mientras que, en la fracción líquida se separaron los componentes inorgánicos (NREL/TP 510-42622). En el tratamiento A, se evaporó cuidadosamente el líquido residual y se determinó el contenido de inorgánicos. En los tratamientos B y C se recuperaron los inorgánicos por descenso de pH, utilizando solución de ácido sulfúrico al 4%p/v, luego se centrifugó y se determinó el contenido de inorgánicos (NREL/TP 510-42622).

Caracterización de productos

En el residuo sólido obtenido posterior a los tratamientos detallados en el punto anterior, se determinó la recuperación de sólidos, mediante la relación entre el peso seco del residuo post tratamiento y el peso seco de la fracción celulósica de partida, expresado en porcentaje. Para ello, se determinó el contenido de humedad y/o sustancias volátiles, según norma estándar NREL/TP-510-42621, utilizando balanza analítica para determinación de humedad y volátiles. También se cuantificó el contenido de inorgánicos remanentes en esta fracción, por medio de la determinación del contenido de cenizas (sustancias inorgánicas), según norma estándar NREL/TP 510-42622. Se utilizó horno mufla a $575 \pm 25^\circ\text{C}$ durante 3h y el resultado se expresó como porcentaje en base seca.

Los inorgánicos recuperados de la fracción líquida se colocan en horno mufla según norma estándar NREL/TP 510-42622.

Resultados y Discusión

El tratamiento A produjo una recuperación de sólidos del 62%, cuya composición fue de 66% de celulosa y 34% de inorgánicos, siendo ésta muy similar a la de partida. Concluyendo que no produjo la separación esperada. Sin embargo, como puede observarse en la figura 1, el sólido obtenido pos tratamiento resulta ser el que menor coloración tiene comparado con los demás tratamientos. Esto podría deberse a la eliminación del remanente de lignina presente en el material de partida [12] y a la oxidación de compuestos coloreados por parte del ácido nítrico [14]. Con lo que se concluye que el tratamiento A no cumple

con los objetivos de separación y recuperación de componentes de celulosa e inorgánicos de la fracción celulósica de CA.



Figura 1. Imagen de la materia prima inicial (fracción celulósica de CA) y de los sólidos obtenidos pos tratamientos A y B.

El tratamiento B mostró muy buenos resultados, ya que permitió la separación del 90,6% de celulosa respecto al material de partida, con una pureza del 98%. El aspecto del sólido (figura 1) es muy similar al de partida. Los componentes inorgánicos se recuperaron por descenso de pH y centrifugación del licor de proceso con un rendimiento del 76% respecto a los inorgánicos presentes en el material de partida.

Por último, el tratamiento con KOH (tratamiento C) logró separar el 50% de los inorgánicos presentes en el material de partida, cumpliendo parcialmente con los objetivos. El sólido resultante no se muestra ya que es muy similar al obtenido por el tratamiento B (Figura 1).

A partir de los resultados hallados en los diferentes tratamientos se concluye que el tratamiento con NaOH es el que mejores resultados arrojó y, por lo tanto, es el que requiere de optimización de las variables que afecten en mayor medida al proceso.

Se continuó estudiando el tratamiento B variando la concentración de la solución de NaOH, manteniendo la temperatura en 121°C y tiempo 30min. Los resultados se observan en la Figura 2.

Como puede verse en la Figura 2, la concentración de la solución de hidróxido de sodio tiene influencia sobre el porcentaje de recuperación de celulosa pos tratamiento. Esta varía entre el 99,0% con 0,5% de NaOH y 90,6% con 5% de NaOH. La recuperación de celulosa es alta con bajas concentraciones de NaOH, pero la pureza de la misma es baja. La variación de la

pureza fue del 89,3% al 98,2% con 0,5% y 5%, respectivamente.

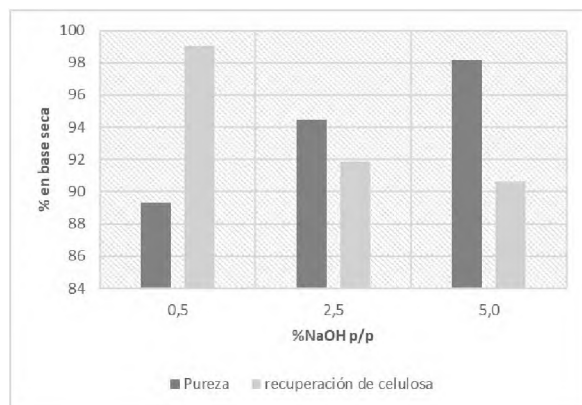


Figura 2. Porcentaje, en base seca, de la recuperación de celulosa y la pureza de la misma pos tratamiento en función a la concentración de la solución de NaOH utilizada en el tratamiento B.

Los ensayos de 0,5% y 2,5% no permitieron recuperar los componentes inorgánicos del licor, ya que se forma un gel que no permite su separación.

También se varió la carga de sólidos en el tratamiento B. Se utilizó el doble de la carga de sólidos utilizada (6g/100ml) que en el tratamiento de prueba (3g/100ml). Se observó que la carga de sólidos provoca un aumento en el porcentaje de componentes inorgánicos retenidos en el sólido pos tratamiento, de 1,8% (3g/100ml) a 3,7% (6g/100ml), pero su influencia es relativamente baja. A pesar de la baja influencia, su optimización podría mejorar los costos de procesos.

Se modificó, además, el tiempo de reacción, esta se realizó durante 10min, 20min y 30min, manteniendo la temperatura en 121°C y la concentración de 5%NaOH. Modificando el tiempo de reacción se logró un sólido con 3,6% 4,7% y 1,8% de inorgánicos remanentes, a los 10min, 20min y 30min, respectivamente. Las modificaciones producidas entre 10 y 20 min no muestran grandes diferencias, sin embargo, con 30min se logra extraer casi la totalidad de los mismos.

Por último, se disminuyó la temperatura de reacción a 80°C y se obtuvo un sólido con 10,8% de inorgánicos remanentes en el sólido post tratamiento y una recuperación de celulosa de 64%, con una pureza del 82%. No se recuperan componentes inorgánicos del licor de proceso.

CONCLUSIONES

Se logró cumplir con el objetivo de este trabajo. Se evaluaron tratamientos con ácido acético y ácido nítrico; con solución de hidróxido de sodio y con solución de hidróxido de potasio. El tratamiento con ácido acético no cumplió con los objetivos, con 62% de recuperación de sólidos de composición similar a la de partida. El tratamiento con NaOH recuperó el 90,6% de celulosa respecto al material de partida, con una pureza del 98% y, en el licor se recuperó el 76% de los inorgánicos de partida. Por último, el tratamiento con KOH separó el 50% de los inorgánicos presentes en el material de partida.

Posteriormente se estudiaron diferentes variables sobre el tratamiento con NaOH (concentración de la solución de NaOH, temperatura, tiempo y carga de sólidos) demostrando que las variables que requieren de optimización son la concentración de NaOH y la carga de sólidos, manteniendo la temperatura en 121°C y el tiempo de reacción en 30min.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad Regional Resistencia - Universidad Tecnológica Nacional por el financiamiento del proyecto IAI4707TC y por sus instalaciones.

REFERENCIAS

Artículos en publicaciones periódicas:

- [1] Vilorio, P.R.; Marfisi, S.; Rondón, P.O.; Rojas, B. (2014). Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (*Musa sapientum*). Síntesis de celulosa microcristalina. *Revista iberoamericana de polímeros*, 15(6), 286-300.
- [2] Kurian, J.K.; Nair, G.R.; Hussain, A.; Raghavan, G.V. (2013). Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 205-219.
- [3] Dagnino, E.P.; Chamorro, E.R.; Romano, S.D.; Felissia, F.E.; Area, M. C. (2013). Optimization of the acid pretreatment of rice

- hulls to obtain fermentable sugars for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 42, 363-368.
- [4] Barana, D.; Salanti, A.; Orlandi, M.; Ali, D. S.; Zoia, L. (2016). Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. *Industrial Crops and Products*, 86, 31-39.
- [5] Hsu, T.; Guo, G.; Chen, W.; Hwang, W. (2010). Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 101, 4907-4913.
- [6] Carmona, V.B.; Oliveira, R.M.; Silva, W.T.L.; Mattoso, L.H.C.; Marconcini, J.M. (2013). Nanosilica from rice husk: extraction and characterization. *Industrial Crops and Products*, 43, 291-296.
- [7] Dagnino, E.P.; Felissia, F.E.; Chamorro, E.; Area, M.C. (2018). Studies on lignin extraction from rice husk by a soda-ethanol treatment: Kinetics, separation, and characterization of products. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 209-216.
- [8] Ludueña, L.N.; Fasce, D.P.; Alvarez, V.A.; Stefani, P.M. (2001). Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica; North Carolina State University; *Bioresources*; 6(2), 1440-1453.
- [9] Dagnino, E.P.; Chamorro, E.R.; Romano, S.D.; Felissia, F.E.; Area, M.C. (2013). Optimization of the Pretreatment of *Prosopis nigra* Sawdust for the Production of Fermentable Sugars. *BioResources* 8(1):499-514.
- [10] Dagnino, E.P.; Chamorro E.R.; Romano S.D.; Felissia, F.E.; Area, M.C. (2017). Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. *Industrial Crops and Products*. 97: 156-165.
- [11] Dagnino, E.P.; Chiappero, L.; Nicolau, V.V.; Chamorro, E.R. (2020). Separation process optimisation and characterisation of lignin from black carob tree sawdust into a biorefinery. *Chemical Engineering Research and Design*. 155: 66-79
- [12] Rosa, S.M.; Rehman, N.; de Miranda, M.I.G.; Nachtigall, S.M.; Bica, C.I. (2012). Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers*, 87(2), 1131-1138.
- [13] Das, A.M.; Ali, A.A.; Hazarika, M.P. (2014). Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. *Carbohydrate polymers*, 112, 342-349
- [14] Onoja, D.A.; Ahemen, I.; Iorfa, T. F. (2019). Synthesis and Characterization of Cellulose Based Nanofibres from Rice Husk *Journal of Applied Physics*, 11, 80-87.