

Caracterización del subproducto cascarillas de arroz en búsqueda de posibles aplicaciones como materia prima en procesos

Vargas, J¹., Alvarado, P²., Vega-Baudrit, J³., Porras M³

¹Universidad de Costa Rica, San José, ²Laboratorio de Polímeros, Universidad Nacional de Costa Rica, Heredia, ³Laboratorio Nacional de Nanotecnología, San José, Costa Rica.

luis.vargas@intaco.com

Resumen

En general, el tratamiento de los desechos sólidos que producen contaminación del ambiente es uno de los temas de mayor importancia en la actualidad; ya que se buscan formas adecuadas para su manejo y disposición final, de manera tal que no dañen el ambiente. El incorporar los materiales lignocelulósicos en la elaboración de nuevos productos, es una tendencia que gana más fuerza conforme pasa el tiempo, ya que se obtienen productos similares a los provenientes de materias primas comerciales, y que además son amigables con el ambiente. La cascarilla de arroz es un subproducto generado del proceso de molienda del grano de arroz proveniente de los campos de cultivo.

Se caracterizó la cascarilla de arroz que se utiliza en este trabajo, mediante procedimientos de las normas American Society for Testing Materials (ASTM). Los resultados de mayor interés para la caracterización son la alfa celulosa presente (19,736%), y el contenido de lignina (6,270%).

Palabras Clave: caracterización, lignocelulósicos, cascarilla, arroz, subproducto.

Abstract

The treatment of the solid waste responsible of environmental pollution is one of the most important concerns at the present time; as appropriated methods for the handling and discarding are seek. Lignocellulosic materials incorporation in the manufacture process is an increasing trend due to the production of environmentally friendly products which are similar to those made with commercially available raw materials. Rice hulls are a byproduct of the rice milling process. Rice hulls were characterized according to the ASTM procedures. Relevant characterization results are the alpha cellulose (19.736%) and lignin (6.270%) content of the rice hulls.

Keywords: characterization, lingocellulosic, husk, rice by product.

Introducción

La química y obtención de los isocianatos orgánicos que llevan a la formación de los poliuretanos apareció aproximadamente a mediados del siglo XIX, cuando se sintetizaron los primeros isocianatos alifáticos. A partir de ese momento se prepararon varios isocianatos, pero no fue sino hasta 1937 que se exploró la posibilidad de utilizarlos en la industria de polímeros, con lo que surge entonces la química y tecnología industrial de los poliuretanos. En 1937, el profesor Otto Bayer y sus colaboradores descubrieron la polimerización de adición de di-isocianatos, que resultó en la preparación de muchos tipos de poliuretanos y poliureas. El trabajo inicial consistió en la reacción de di-isocianatos con diamidas, obteniendo poliureas infundibles y fuertemente hidrofílicas, de poco interés para aplicaciones en plásticos o en fibras. Sin embargo la reacción de di-isocianatos con glicoles, como el 1,4-butilenglicol, llevó a la formación de poliuretanos que poseían propiedades adecuadas en la producción de plásticos y fibras. (Saunders, 1961)

El desarrollo y mercado de los poliuretanos se vio afectado por efectos de la segunda guerra mundial, los primeros poliuretanos comerciales fueron vendidos con las denominaciones Perlon U e Igamid U, sin embargo el primero no se vendió mucho, y el segundo no se aceptó en Estados Unidos. No fue sino hasta 1952, que los poli-isocianatos, especialmente el Toluen diisocianato (TDI) estuvieron comercialmente disponibles con tasa de producción anuales de al menos de 100 toneladas (Oertel, 1985). Conforme al avance tecnológico de la post-guerra, la disponibilidad de agentes espumantes basados en clorofluorualcanos, así como polioles más económicos y la aparición del difenilmetano di-isocianato (MDI), dieron paso a las espumas

rígidas de poliuretano, las cuales al presentar buena estabilidad térmica y resistencia a la inflamabilidad, hicieron su aparición como material para aislamiento. Luego el aumento en la variedad de materias primas, así como la de catalíticos y tecnologías de producción, amplió las posibilidades en cuanto al tipo de poliuretanos que se podía obtener, por lo tanto incrementando las aplicaciones en distintas áreas de mercado como por ejemplo en las industrias: aeroespacial, automovilística y de la construcción. El uso de materiales naturales en las espumas rígidas de poliuretano es algo, que se estudia con mayor énfasis desde los años 90 del siglo XX, dado el interés en materiales alternativos que puedan utilizarse para sustituir parcialmente al poliol utilizado en la formulación del poliuretano. Esto afecta las propiedades finales de la espuma rígida, como por ejemplo mostrando mayores resistencias a los esfuerzos realizados sobre las mismas. Otra característica de interés es que las espumas rígidas que se obtienen al incorporar los materiales naturales, es que estos podrían ser biodegradables, siendo esto último de mucha importancia para nuestro ambiente.

Más recientemente, en el año 2004 empezaron a ganar atención polioles derivados de aceites vegetales como el de soya y maní, para poder utilizarlos en la elaboración de poliuretanos, debido al alza en los precios del petróleo y a la búsqueda de productos que sean amigables con el ambiente. Una de las compañías que apoya estos poliuretanos hechos con polioles de aceites naturales es la compañía de motores Ford.

El objetivo de este trabajo consiste en analizar la posibilidad de utilizar la cascarilla de arroz como sustituto parcial del poliol en la fabricación de espumas rígidas de poliuretano y además determinar algunas de sus propiedades. La razón de la selección de la cascarilla de arroz

como el material natural a utilizar en este trabajo, se debe a su alta disponibilidad, a sus propiedades físicas y químicas, y a la problemática ambiental que se presenta cuando no se dispone adecuadamente de este desecho agroindustrial. Las actividades agrícolas en Costa Rica representan aproximadamente un 7,5% del Producto Interno Bruto (PIB), siendo éstas solo una parte de las actividades del sector agropecuario. Como resultado del procesamiento de los productos de las actividades agrícolas, se generan toneladas de desechos sólidos, que en algunos casos no se aprovechan, y que pueden representar un problema de contaminación. Es por esto, que se buscan formas de aprovechar estos desechos, para así disminuir la contaminación provocada por estos y a la vez, obtener algún beneficio de los mismos. Los desechos agroindustriales son materiales lignocelulósicos, es decir que los contenidos de celulosa y lignina representan los mayores porcentajes de composición de estos materiales. Dado que ambos son polímeros de gran abundancia en la naturaleza y su fuente se encuentra en las estructuras de las paredes celulares de las plantas, se consideran como un recurso renovable. Es por esta razón que estos materiales adquieren mayor importancia día con día, dado que cada vez se les puede encontrar nuevos usos.

Materiales lignocelulósicos y su importancia
La celulosa es un polisacárido compuesto por unidades de glucosa, material rígido e insoluble, y su estructura química se muestra en la figura 1.

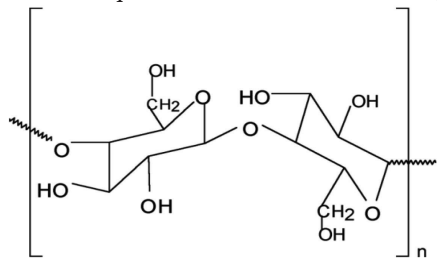


Figura 1. Estructura química de la celulosa (Catalán, 2001)

Dichas propiedades permiten que se encuentre en la naturaleza como soporte estructural para las plantas, su porcentaje de composición en las células vegetales varía dependiendo de la especie. Al provenir de la glucosa, una aldohexosa, posee varios grupos hidroxilo por molécula, los cuales pueden reaccionar químicamente con grupos funcionales como el isocianato, debido a los pares de electrones libres en cada oxígeno de los grupos hidroxilo.

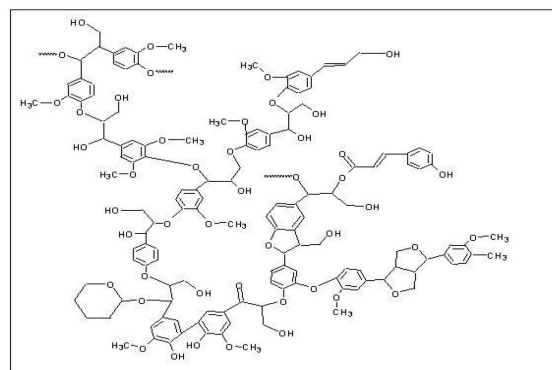


Figura 2. Estructura química representativa de lignina (Marx, 2005)

Por su parte, la lignina (Figura 2) es el polímero más abundante en la naturaleza, después de los polisacáridos, y no posee una estructura definida, dado que es muy compleja, esto porque la lignina es un complejo aromático no carbohidratado del cual existen muchas unidades estructurales. Las ligninas son de un color pardo, presentan insolubilidad en agua, ácidos minerales fuertes y en hidrocarburos, pero son solubles en soluciones alcalinas acuosas, además algunas son solubles en compuestos orgánicos oxigenados y en aminas (Vásquez, 1986). Los materiales lignocelulósicos se utilizan en diversas aplicaciones, su ventaja es la disponibilidad que tienen estos materiales en la naturaleza, es decir la utilización de recursos que son renovables anualmente como una alternativa al uso de derivados de petróleo, tomando en cuenta los beneficios ambientales

y económicos asociados a esto. (Fishman, 1994) El uso de materiales lignocelulósicos para obtener fracciones poliméricas y derivados químicos, es una de las áreas de mayor atención, porque los principales constituyentes de los materiales lignocelulósicos (la celulosa, lignina y hemicelulosas), pueden separarse por fraccionamiento y luego purificarse. A partir de estas fracciones se obtienen una amplia gama de productos de alto valor agregado para usos textiles, alimenticios o farmacéuticos, fibras papeleras, paneles, derivados de la lignina usados como adhesivos y derivados hemicelulósicos como xilosa, manosa o furfural. (Barba, 2002)

Las áreas en las que se puede usar estos materiales son diversas, como es el caso del área de construcción (Basta, 2004), de materiales compuestos (Kozlowski, 2004) y de polímeros (Fishman, 1994), donde los materiales lignocelulósicos contribuyen de manera diferente, ya sea como sustituyente de alguna materia prima, como refuerzo de algún material, o también como una forma de mejorar la resistencia a la exposición de ciertos factores ambientales.

Características bio-físico-químicas de la cascarilla de arroz.

La cascarilla de arroz representa solo una parte de la granza de arroz, dado que también hay otros subproductos que se obtienen al procesar el arroz. Por ejemplo, la semolina y la puntilla de arroz, cada una de estas también representa un determinado porcentaje en la composición de la granza de arroz y deben ser consideradas, pues también son desechos agroindustriales. La semolina es un producto derivado de la fricción del grano al ser beneficiado en las máquinas pulidoras. Está formada principalmente por las capas aleurónicas del grano, es decir, por la película externa o pericarpio, localizada entre la cáscara y el endosperma y representa todos los pulimentos que se desprenden del grano después de eliminar la cascarilla hasta que el grano queda listo para el mercadeo. (Vargas, 1995)

La puntilla de arroz son granos quebrados de arroz pulido, que contiene además entre 6 y 20% de partículas de color oscuro, que en su mayoría son granos dañados por el efecto de proceso, fermentación y por la acción de hongos (Vargas, 1985).

Tabla 1 Composición de la granza de arroz nacional

Producto	Porcentaje
Arroz pilado	65,33 %
Semolina	9%
Puntilla	2,5%
Cascarilla	23,17%

Fuente: Oficina de estadística de CONARROZ (2008)

En la tabla 11 se muestra la composición de la granza de arroz nacional, datos que fueron suministrados por la oficina de estadísticas de la Corporación Nacional Arrocera (CONARROZ).

La cascarilla de arroz es un subproducto generado del proceso de molienda del grano de arroz

proveniente de los campos de cultivo. Esta se encuentra en la parte exterior del grano de arroz maduro compuesta por dos glumas denominadas palea y lemma, unidas por dos estructuras que tienen forma similar a un gancho. (Bienvenido, 1985)



Figura 3. Pila de cascarilla de arroz (FAO, 2006)

La cascarilla de arroz (Figura 3) tiene varias aplicaciones incluyendo:

Conversión de la biomasa: se obtienen azúcares que pueden ser convertidos a otros químicos orgánicos, como por ejemplo etanol y furfural
En la elaboración de abonos y material para el cultivo de hongos

Obtención de papel y de pulpa

En materiales de construcción

Como combustible

Obtención de productos de silicio, a partir de la cascarilla o de sus cenizas.

La cascarilla de arroz tiene una naturaleza fuerte, leñosa y abrasiva; por lo cual, es resistente a factores ambientales, protegiendo al grano de arroz de sufrir deterioro durante el tiempo de desarrollo de la planta de arroz, a causa del ataque de insectos o de hongos.

La cascarilla de arroz no es apta para el consumo humano debido a su alto contenido de sílice, aunque en algunos casos, se usa para la alimentación de animales de granja. La cascarilla casi no aporta fibra a la dieta de los animales, y provoca la irritación de los tractos digestivos de los animales que la consumen por el alto contenido de sílice (Echandi, 1975). Por consiguiente en algunos países no se permite incluir más del 5% al 25% de este desecho en las dietas con que se alimentan los animales de granja.

En cuanto a su dureza, ésta es debida al silicio que está contenido en la cascarilla, por lo que se le utiliza de abrasivo para la limpieza de ciertos metales como hierro, acero, aluminio, latón, bronce, dado que el tamaño de la sílice es tan fino que no raya el metal (Angladette, 1969). El silicio entra a la planta de arroz a través de sus raíces en una forma soluble, probablemente como un silicato o un ácido monosilícico, y entonces se mueve hacia la superficie exterior de la planta, donde se concentra por evaporación y polimerización para formar una membrana silico-celulósica (Sun, 2001).

La conductividad térmica de la cascarilla de arroz es baja, inclusive su valor puede compararse bien con la conductividad térmica de excelentes materiales aislantes. (Bienvenido, 1985) Además, el hecho de que la cascarilla de arroz tenga una alta temperatura de incineración, hace que no se queme fácilmente (carácter ignífugo). Estas características son provechosas cuando la cascarilla de arroz forma parte de un material de construcción (tabiques), cemento, o de polímeros reforzados, donde se combinan su capacidad como aislante y su resistencia al fuego para proveer un material más resistente. El material lignocelulósico que se selecciona para este trabajo es la cascarilla de arroz, ya que tiene propiedades físicas y químicas que son de interés, en especial su baja densidad, alta dureza, su baja conductividad térmica, y su contenido de celulosa y lignina, ya que son propiedades que modifican las características finales, del producto de interés a obtener, en este caso la espuma rígida de poliuretano. Además la cascarilla de arroz tiene diferentes aplicaciones según sea el área en que se desee utilizar, sin embargo, las mismas están limitadas a métodos de preparación, a la cantidad, y calidad del producto a obtener según la aplicación.

Los poliuretanos

Los poliuretanos son unos de los polímeros que forman redes tridimensionales de mayor importancia, por la cantidad de aplicaciones en las que se les puede encontrar, debido a las propiedades que pueden presentar estos polímeros como los son la alta resistencia mecánica a los esfuerzos realizados sobre ellos, a la capacidad como aislantes en algunos casos, y su estabilidad dimensional.

Poliuretanos y las reacciones implicadas en su formación

La producción de los poliuretanos se debe a una reacción de poliadición (Oertel, 1985), entre poli-isocianatos y reactivos que contienen grupos funcionales hidroxilo, lo que lleva a la formación de las macromoléculas que conforman el poliuretano. Esta reacción se ve favorecida por la alta reactividad de los grupos isocianato, dado la pronunciada carga positiva que presenta el carbono que está unido al nitrógeno y oxígeno mediante dobles enlaces. Este fenómeno se observa mejor en las correspondientes estructuras de resonancia (Figura 4).

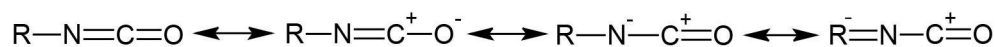


Figura 4. Estructuras de resonancia para el grupo isocianato (Oertel, 1985)

Nótese que el carbono presente en el grupo isocianato tiene carácter electrofílico, por lo tanto favoreciendo la reacción de adición entre mayor sea el carácter nucleofílico del otro reactivo. La reacción que es de mayor importancia para los isocianatos y de interés para este trabajo, ocurre con polioles; ya que estos contienen varios grupos funcionales hidroxilo, lo cual lleva a la formación de los poliuretanos.

La reacción para obtener los poliuretanos se lleva a cabo entre isocianatos con polioles con funcionalidades mayor o igual a dos. Esta reacción entre los poli-isocianatos y los polioles fue la invención básica de Otto Bayer, y se muestra a continuación en la figura 5.

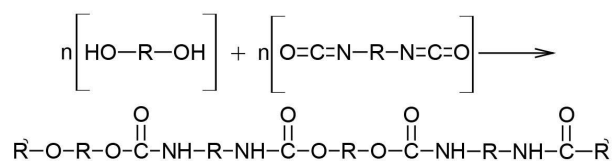
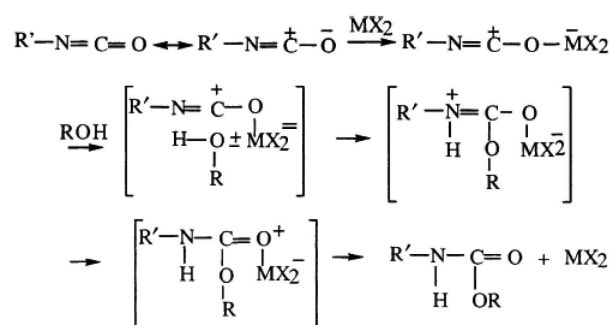


Figura 5. Reacción química general entre un poliol y un poli-isocianato para formar un poliuretano (Oertel, 1985)

Debido a la cantidad de polioles y poli-isocianatos disponibles, la variedad de poliuretanos que se pueden obtener es muy amplia. En el caso de los polioles hay gran variedad que se pueden utilizar, porque la funcionalidad, la reactividad, y el largo de cadena son muy variados (Oertel, 1985). En el caso de los isocianatos, también existe diferencias entre ellos, mayormente el tipo de estructura química (aromática, alifática, cíclica), lo que conlleva a que se pueden tener diferentes tipos de bloques de construcción. De manera que cada poliuretano producido con uno de estos bloques de construcción, tiene diferentes características las cuales pueden definir su aplicación. La formación de los poliuretanos no solo implica la mezcla de los polioles con los poli-isocianatos, hay que tomar en cuenta que existen otras variables que se deben controlar para la obtención de un producto adecuado. Por ejemplo se pueden mencionar, el tipo y cantidad de catalítico, la relación entre el poliol y el poli-isocianato utilizado, así como las características de los mismos, el uso de tensoactivos y de agentes espumantes, y el método de producción

Ni y Thring (2003) citan a Britain y Gemeinhardt, los cuales proponen un mecanismo para la reacción de un isocianato con un alcohol catalizada por un compuesto orgánico de estaño, como se muestra en la figura 6, mediante la formación de un compuesto ternario.

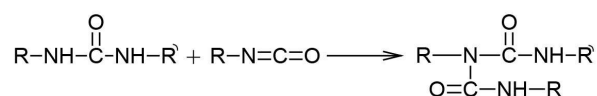


Según lo mostrado en la figura 6, primero se forma un complejo entre el catalítico (MX_2) y el isocianato, luego este complejo reacciona con el alcohol presente a través de un intermediario y al final, se descompone para producir uretano y regenerar el catalítico.

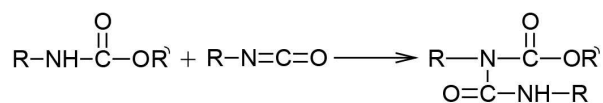
En la formación de los poliuretanos, no solo se

$$\text{RNCO} + \text{RNH}_2 \longrightarrow \text{RNHCONHR}$$

En este caso, el producto que se obtiene es urea y dióxido de carbono producido que ayuda como un agente espumante (Saunders, 1961). Como se ve en la primera parte de la figura 7, el isocianato puede reaccionar con agua que esté presente en el sistema, y así producir ácido carbámico, que por ser inestable se descompone en una amina y dióxido de carbono. En la segunda parte de la figura 7, la amina generada reacciona con el isocianato para formar una urea di-sustituida. Sin embargo, dada la gran reactividad de los isocianatos, la urea di-sustituida todavía podría reaccionar con isocianato para formar un biurete como se muestra en la figura 8.



Otra reacción secundaria que se puede presentar, es la que lleva a la formación de enlaces alofanatos, los cuales se forman por la reacción entre el isocianato y unidades de uretano. Esta reacción se muestra en la figura 9.



92

Estas reacciones de la formación del biurete y de los alofanatos, presentan una reactividad menor, comparada con la reacción para la formación del poliuretano. Sin embargo si las condiciones de reacción son más rigurosas (mayores concentraciones de isocianato o mayores temperaturas del sistema), estas reacciones se pueden ver favorecidas. En las reacciones mostradas en las figuras 7, 8, y 9, los reactivos aparecen monofuncionales, pero de igual, forma estas reacciones se dan, cuando se tienen presentes los poli-isocianatos, por lo cual las reacciones que se muestran en las figuras 8 y 9 (formación de biuretes y alofanatos), pueden actuar como enlaces entre distintas cadenas de poliuretano formando ramificaciones y al mismo tiempo aumentando la rigidez del poliuretano.

Dependiendo del bloque de construcción utilizado para formar un poliuretano, se obtendrán diferentes productos que presentarán propiedades diferentes. De acuerdo con la selección de los componentes utilizados, se pueden tener por ejemplo espumas flexibles, rígidas o elastómeros de poliuretano. Las espumas flexibles de poliuretano tienen una limitada resistencia a las cargas aplicadas sobre ellas, presentan celdas abiertas, y tienen una baja densidad ($12 - 15 \text{ kg/m}^3$). Además presentan alta permeabilidad al aire, y buenos coeficientes de transferencia de calor y humedad. (Oertel, 1985)

Los elastómeros de poliuretano provienen de la mezcla de cantidades equi-molares de di-isocianatos, ya sea con poli-éteres o poli-ésteres, de cadena larga y lineal, ligeramente cristalinos. El producto obtenido será un sólido suave de alto peso molecular y que esencialmente, no tiene entrecruzamiento químico (Oertel, 1985). Estos elastómeros presentan alta resistencia a los esfuerzos realizados sobre ellos, así como una alta elasticidad en todos los ámbitos de dureza.

Las espumas rígidas de poliuretano, presentan un alto grado de entrecruzamiento, una baja densidad (aunque un poco mayor que en el caso de las espumas flexibles), y la mayoría de sus celdas son cerradas (Oertel, 1985). Las propiedades mecánicas de las espumas rígidas dependerán de la densidad del material, de la estructura de las celdas y de los procesos de manufactura. Además suelen tener una baja conductividad térmica, mayor resistencia a la mayoría de los solventes, ácidos y bases débiles, aceite mineral, y combustibles que las flexibles. En el caso de las espumas rígidas de poliuretano, los poli-ésteres y los poli-éteres son utilizados como polioles, donde los últimos tienen una buena estabilidad hidrolítica y son compatibles con los más comunes agentes espumantes, combinado con una alta funcionalidad (Oertel, 1985).

Entre los isocianatos que se utilizan en la producción de espumas rígidas, están el toluen di-isocianato (TDI) y el difenilmetano di-isocianato polimérico (MDI polimérico). Y aunque ambos producen las espumas rígidas de poliuretano, a causa de más favorables propiedades fisiológicas, variedad, y usabilidad en muchas áreas, el MDI polimérico es el isocianato predominante para la elaboración de espumas rígidas (Oertel, 1985).

Poliuretanos y materiales lignocelulósicos
La celulosa y lignina son polímeros naturales conformados por muchas unidades estructurales, en cada una de las cuales se encuentran grupos hidroxilo; por lo que en condiciones adecuadas pueden reaccionar con grupos isocianatos para formar enlaces de uretano. En la figura 10 se muestra un esquema de un poliuretano formado con material lignocelulósico, donde el grupo hidroxilo de la celulosa o de la lignina ayuda a formar el enlace de uretano como lo haría normalmente el poliol.

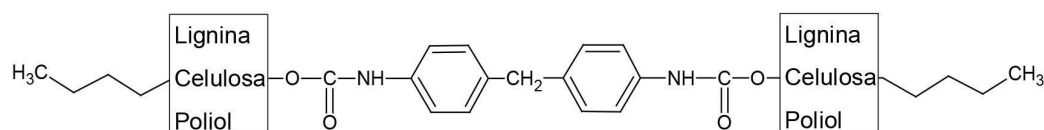


Figura 10. Esquema para la formación de poliuretano mediante la reacción de difenilmetanodiisocianato (MDI) y poliol natural/sintético (Alma, 2003)

La celulosa y la lignina tienen otros grupos hidroxilos disponibles, que pueden seguir reaccionando para aumentar el tamaño de las cadenas y el grado de entrecruzamiento. Muchos autores destacan que el uso de los materiales lignocelulósicos en la formación de poliuretanos mejora la resistencia a esfuerzos mecánicos. Sin embargo, también mencionan que si el contenido del material lignocelulósico es muy alto respecto al contenido de poliol, puede ser que decrezca la formación de la matriz homogénea de poliuretano, por lo que tanto las propiedades mecánicas como térmicas del poliuretano podrían disminuir. Por lo tanto es importante determinar la cantidad de material lignocelulósico que se puede emplear en la formación de poliuretanos para mantener un balance entre el uso de este material y las propiedades finales del poliuretano que se puede obtener.

Algunos otros materiales que se han utilizado como sustituto parcial de polioles en la elaboración de poliuretanos en otros trabajos y que se pueden mencionar son:

- Cáscara de piña (Vega, 1994)
- Melaza y fibra de bagazo (Delgado, 2004)
- Lignina proveniente del licor negro de desecho (Chahar, 2004)
- Polvo de madera (Alma, 2003)
- Harina y almidón pre-gelatinizados de maíz (Fishman, 1994)
- Lignina de solvólisis (Ni, 2003)
- Aceite de Higuierilla (Valero, 2008)

Materiales y métodos

Caracterización de la cascarilla de arroz
Como parte de los objetivos específicos de este trabajo se encuentra el caracterizar la cascarilla de arroz, es decir cuantificar algunas de sus propiedades bio-físico-químicas, en especial aquellas que están relacionadas con la presencia de grupos hidroxilo en el material lignocelulósico, y así comparar los valores obtenidos, con los reportados en la literatura. Para la caracterización de la cascarilla de arroz se realizan una serie de pruebas químicas con el fin de obtener los datos necesarios para el cálculo de las variables de respuesta. Porcentaje de extractos libres: cuantifican la cantidad de sustancias que son solubles en solventes neutros y que no son parte de la sustancia de la cascarilla de arroz. En esta prueba se realiza la extracción de las sustancias solubles en una disolución de etanol – ciclohexano, con la intención de preparar el material para la posterior prueba de la determinación del porcentaje de holocelulosa, y además cuantificar los extractos solubles. El procedimiento a seguir en esta prueba se obtiene de la norma ASTM D 1105 – 56, haciendo dos modificaciones, la primera es utilizar ciclohexano en lugar de benceno, para la disolución de extracción. La segunda modificación es hacer una sola extracción con la mezcla 2:1 etanol – ciclohexano, en lugar de hacer primero una mezcla 1:2 etanol – ciclohexano (benceno como lo da la norma), y luego otra extracción con

etanol al 95%, esto para poder hacer la extracción en una sola etapa.

Porcentaje de holocelulosa: se refiere a la cantidad de hemicelulosa y celulosa presente en la cascarilla de arroz. Siguiendo la caracterización de la cascarilla de arroz, se procede a cuantificar el contenido de holocelulosa presente en la misma, para esto es necesario preparar previamente una muestra de cascarilla de arroz que sea libre de extractos solubles en etanol – ciclohexano, y comenzar el procedimiento a partir de la misma. Para esta prueba se sigue el procedimiento de la norma ASTM D 1104 – 56, con una modificación debido a que la norma pone en su procedimiento el uso de gas cloro para la cloración de la muestra, por lo que se decidió cambiar el uso de gas cloro por el uso de hipoclorito de calcio junto con ácido acético glacial para producir cloro *in situ* para sustituir el uso de cloro gaseoso.

Porcentaje de alfa celulosa: es la cantidad de alfa celulosa en la cascarilla de arroz. Para obtener la alfa celulosa presente en la cascarilla de arroz, se necesita iniciar de una muestra libre de extractos libres de etanol – ciclohexano y luego eliminar la lignina de acuerdo al procedimiento de la determinación de holocelulosa, dejando luego secar la holocelulosa que ha sido aislada. El procedimiento a seguir se obtiene de la norma ASTM D 1103 – 60. Porcentaje de extractos solubles en etanol – tolueno: cuantifican la cantidad de sustancias tales como grasas, ceras, aceites, taninos, y otros compuestos insolubles en la disolución etanol – tolueno. En esta prueba se realiza la extracción de las sustancias solubles en una disolución de etanol – tolueno, con la intención de preparar el material para la posterior prueba de la determinación del porcentaje de lignina, y además cuantificar los extractos solubles en etanol – tolueno. El procedimiento de esta prueba es descrito en la norma ASTM D 1107 – 96.

Porcentaje de lignina: se refiere a la cantidad de lignina presente en la cascarilla de arroz. Una vez que se obtiene el material libre de extractos de etanol – tolueno, se procede a obtener la lignina, para así cuantificar el porcentaje presente en la cascarilla de arroz. El procedimiento para esta prueba se obtiene de la norma ASTM D 1106 – 96.

Porcentaje de extractos solubles en agua (fría y caliente): cuantifican la cantidad de taninos, gomas, azúcares, colorantes y almidones que son solubles en agua. Esta se realiza con el objeto de determinar el porcentaje de sustancias en la cascarilla de arroz que son solubles en agua fría y caliente. Se siguen los procedimientos tanto para la solubilidad en agua caliente como en agua fría, ambos descritos en la norma ASTM D 1110 – 84.

Porcentaje de cenizas: representan los remanentes luego de la oxidación de la cascarilla de arroz, es decir la cantidad de sustancias inorgánicas en la cascarilla de arroz. Las cenizas son una medida de la cantidad de sustancias inorgánicas presentes en la cascarilla de arroz, y su principal componente es la sílice. El procedimiento para realizar esta prueba se obtiene de la norma ASTM D 1102 – 84.

Determinación del número de hidroxilos presentes en el poliol y la cascarilla de arroz En la formulación de las espumas rígidas de poliuretano que utilizan cascarilla de arroz, se necesita determinar el aporte de los grupos hidroxilo provenientes tanto del poliol, como de la celulosa y lignina presentes en la cascarilla de arroz. Estos valores se necesitan para calcular las cantidades de materias primas a utilizar según las condiciones de diseño con las que se trabaje. Para determinar las cantidades de poliol y cascarilla de arroz necesarias en cada formulación a utilizar, se necesitan conocer la cantidad de grupos hidroxilo presentes en ambas sustancias,

y que reaccionan con el grupo isocianato para producir el enlace de uretano. Las variables involucradas en la determinación de los grupos hidroxilo del poliol y la cascarilla de arroz se presentan a continuación:

Grupos hidroxilo en el poliol, se refieren a la cantidad de grupos hidroxilo presentes. En esta prueba se determinan la concentración de los grupos funcionales hidroxilo presentes en el poliol que se utiliza en la síntesis de las espumas rígidas. El procedimiento que se sigue se obtiene de la norma ASTM D 4274 – 05, utilizando el método B con algunas modificaciones. Grupos hidroxilo en el poliol y la cascarilla de arroz. En esta prueba se determinan la concentración de los grupos funcionales hidroxilo presentes en la cascarilla de arroz.

Ácido libre en la cascarilla de arroz: es un valor que se utiliza para la corrección de los grupos hidróxido del poliol. Esta prueba es para el caso de que existan grupos ácidos (provenientes de ácidos carboxílicos) que aporten grupos hidroxilo que reaccionen con parte del isocianato. Parámetro:
pH de las disoluciones que se debe alcanzar (pH 10).

Resultados

Los datos experimentales para la determinación de las propiedades químicas de la cascarilla de arroz muestran que la masa de extractos libres es de 1.7687 g (Tabla 1), una masa de holocelulosa promedio de 1.0093 g (Tabla 2), alfacelulosa de 0.371 g (Tabla 3) y lignina de 0.7317 g (Tabla 4).

Tabla 1. Datos experimentales para determinar el porcentaje de extractos libres

Muestra	Masa de cascarilla de arroz	Masa de extractos libres
	M_C (g)	M_E (g)
1	2,011	1,756
2	2,004	1,765
3	2,029	1,785

Tabla 2 Datos experimentales para determinar la holocelulosa

Muestra	Masa de holocelulosa
	M_{HO} (g)
1	1,026
2	0,962

Tabla 3 Datos experimentales para determinar la alfacelulosa

Muestra	Masa de alfacelulosa
	M_A (g)
1	0,378
2	0,361
3	0,374

Tabla 4 Datos experimentales para determinar el porcentaje de lignina

Muestra	Masa de lignina
	M_{LIG} (g)
1	1,080
2	0,565
3	0,550

Discusión

La cascarilla de arroz no está tan bien caracterizada como el grano de arroz. En la literatura se encuentran diversos valores para las propiedades y composición de este desecho, variaciones que obedecen a los métodos y

materiales utilizados, así como a las diferencias que existen entre las cascarillas procedentes de diferentes tipos de arroz y por ende de diferentes zonas geográficas. En la tabla 5 se muestran algunas de las propiedades físicas que presenta la cascarilla de arroz.

Tabla 5 Propiedades físicas de la cascarilla de arroz

Propiedad	Valor
Densidad aparente (g/cm^3)*	0,1 – 0,16
Densidad real (g/cm^3)*	0,67 – 0,74
Conductividad térmica ($\text{W/m}^\circ\text{C}$)*	0,0359
Dureza Mohs*	6
Capacidad calorífica (cal/kg)**	3300-3600
Temperatura de incineración ($^\circ\text{C}$)**	800-1000

Fuentes: (Bienvenido, 1985)*, (Angladete, 1969) **

Este desecho orgánico, posee una baja densidad, lo cual puede presentar problemas para su almacenamiento, y los costos para su almacenamiento son mayores al incrementarse las cantidades de este desecho. Sin embargo, esta baja densidad también facilita su manejo, una vez que la cascarilla se desprende del grano. La capacidad calorífica que presenta este desecho es relativamente baja comparada a otros materiales sólidos que son fuente de energía (coque, carbón). Sin embargo, la cascarilla de arroz es un recurso renovable, y aunque es difícil de quemar, se puede utilizar para alimentar calderas que se encuentren en las instalaciones arroceras (figura 4). El alto contenido de cenizas producidas obliga a superar algunas dificultades; sin embargo, se compensa por la carencia de

productos perjudiciales como el azufre que están presentes en el carbón y en otros combustibles. (Angladette, 1969)

El principal componente de las cenizas de la cascarilla de arroz (figura 5) cuando ésta se quema, es el sílice, el cual representa más del 90% de las mismas, y tiene especial importancia por las aplicaciones que se le puede dar en polímeros (como material de relleno), en cementos, materiales de construcción, y en la fabricación de vidrios.

El porcentaje restante de las cenizas son impurezas que en la mayoría de los casos no tienen efectos negativos, sino más bien positivos, por lo cual a veces no se necesita purificar esta sílice. En la tabla 6 se presenta un análisis de las cenizas obtenidas de la cascarilla de arroz.

Tabla 6. Análisis de la ceniza de la cascarilla de arroz

Componente	Contenido (%)
SiO ₂	86.9 – 97.3
K ₂ O	0.58 – 2.5
Na ₂ O	0.0 – 1.75
CaO	0.2 – 1.5

Vistas algunas de las propiedades físicas de la cascarilla de arroz, es necesario revisar la

composición química de este desecho, la cual se presenta en la tabla 7

Tabla 7 Valores de los principales constituyentes de la cascarilla de arroz

Constituyente	Contenido
Proteína Cruda, % N x 6.25	1.9 – 3.0
Grasa Cruda, %	0.3 – 0.8
Fibra Cruda, %	34.5 – 45.9
Carbohidratos disponibles, %	26.5 – 29.8
Cenizas Crudas, %	13.2 – 21.0
Sílice, %	18.8 – 22.3
Calcio, mg/g	0.6 – 1.3
Fósforo, mg/g	0.3 – 0.7
Fibra detergente neutra, %	66 – 74
Fibra detergente ácida, %	58 – 62
Lignina, %	9 – 20
Celulosa, %	28 – 36
Pentosas, %	21 – 22
Hemicelulosas, %	12
Nutrientes digeribles totales, %	9.3 -9.5

Fuente: (Bienvenido, 1985)

Como podemos ver los constituyentes orgánicos que se pueden utilizar la cascarilla de arroz en aplicaciones como el papel y cartón, y la conversión de biomasa. En el caso de sustancias inorgánicas, la sílice representa aproximadamente el 20% de la cascarilla de arroz, que es la razón por la cual se le considera una fuente aprovechable de sílice o de silicio.

En el caso de este trabajo, los componentes

orgánicos de mayor interés son la lignina y la celulosa, los cuales tienen porcentajes considerables y son similares a los de otros materiales lignocelulósicos utilizados en la formación de poliuretanos.

Referencias

- Alma, M. H., Altay M., Digrak M. (2003) New polyurethane-type rigid foams from liquified woods powders. *Journal of materials science letters* 22. 1225 – 1227.
- Angladette, A. (1969) El Arroz, Editorial Blume, Barcelona, España.
- American Society for Testing and Materials. (2008) *Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics* (D1622)
- American Society for Testing and Materials. (2007) *Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood* (D1106-96)
- American Society for Testing and Materials. (1968) *Standard Test Method for Alpha-Cellulose in Wood* (D1103-60)
- American Society for Testing and Materials. (2007) *Standard Test Method for Ash in Wood* (D1102-84)
- American Society for Testing and Materials. (2004) *Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics* (D1621-04a)
- American Society for Testing and Materials. (2007) *Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood* (D1107-96)
- American Society for Testing and Materials. (1972) *Standard Test Method for Holocellulose in Wood* (D1104-56)
- American Society for Testing and Materials. (1972) *Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood* (D1105-56)
- American Society for Testing and Materials. (2005) *Standard Test Method for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols* (D4274-05)
- American Society for Testing and Materials. (2007) *Standard Test Method for Water Solubility of Wood* (D1110-84)
- Barba, C. (2002) *Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de plantas anuales*, Memoria para optar por al grado de Doctor en Ingeniería Química, Departament d'Enginyeria Química, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Química Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, España.
- Basta, A., Abd El-Sayed E., El-Saied H. (2004) Lignocellulosic materials in building elements. Part IV – Economical manufacture and improvement of properties of light – weight agro – panels. *International Journal of Polymeric Materials*. 709 – 723.
- Bienvenido, J. (1985) Rice: Chemistry and Technology. The American Association of Cereal Chemist, Minnesota, USA.
- Chahar, S., Dastidar, M. G., Choudhary, V., Sharma D. K. (2004). Synthesis and characterisation of polyurethanes derived from waste black liquor lignin. *J Adhesion Sci. Technol.*, Vol 18, N° 2, pp. 169 – 179.
- Corporación Arrocera Nacional. (CONARROZ, 2008) Informe estadístico período 2006/2007, Costa Rica.
- Corporación Arrocera Nacional. (CONARROZ, 2009) Informe estadístico período 2007/2008, Costa Rica.

- Delgado, K. (2004) *Uso alternativo de residuos de caña de azúcar para la obtención de espumas rígidas de poliuretano*, (Tesis Licenciatura en Química Industrial, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica).
- Echandi, O. (1975) *Alimentación del ganado con raciones a base de cascarilla de arroz, bagazo de caña o pulpa de café comparadas con pastoreo libre en verano*. (Tesis Ingeniero Agrónomo, Escuela de Zootecnia, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica).
- Fishman, M., Friedman, R., Huang, S. (1994) *Polymers from Agricultural Coproducts*, American Chemical Society, Washington, USA.
- Kozlowski, R., Wladyka – Przybylak, M., Helwig M. (2004) Composites based on lignocellulosic raw materials. *Mol. Cryst Liq. Cryst.* Vol 418, pp. 131 – 149.
- Ni, P., Thring, R. (2003) Synthesis of Polyurethanes from solvolysis lignin using a polymerization catalyst: mechanical and thermal properties. *International Journal of Polymeric Materials*, 52: 685–707
- Oertel, G. (1985) *Polyurethane Handbook*, Mc Millian Publishing, Co, New York, USA.
- Saunders, J. H. (1961) *Polyurethanes chemistry and technology*, Interscience Publishers, New York, USA.
- Sun, L., Gong, K. (2001) Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 5861 – 5877.
- Valero, M., Pulido, J., Ramírez, A., Cheng, Z. (2008) Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Vol 9 (2) pp 102– 118.
- Vargas, E. (1995) El valor nutritivo de los subproductos del arroz en Costa Rica. Composición química, disponibilidad y uso. *Nutrición animal tropical*. Vol 2 N° 1 pp 31– 50
- Vásquez, D. (1986) *Estudio del Complejo Lignina-Fenol-Formaldehído y su posible utilización como plastificante*. (Tesis de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica).
- Vega, J. (1994) *Obtención de espumas rígidas de poliuretano a partir de cáscaras de piña*. (Tesis de licenciatura en Química, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José. Costa Rica).