

CARACTERIZACION QUIMICA DE ALGUNOS DESECHOS AGROINDUSTRIALES EN COSTA RICA*

Rosario Sibaja B.
Manuel E. Moya P.
Marlen Durán Ch.
Rocío Pereira E.
Rocío Madrigal G.
Departamento de Química
Universidad Nacional
Heredia, Costa Rica

RESUMEN

Se caracterizó químicamente las cáscaras de piña, el aserrín de madera, la cascarilla de arroz, la brosa y el pergamino de café y se procedió a la separación de la lignina y la celulosa. Los análisis I R realizados no mostraron diferencias entre estos materiales y los que se encuentran en el comercio, obtenidos de otras fuentes. Con base en estudios de absorción de agua, se determinó que las celulosas obtenidas de desechos agroindustriales son más amorfas que la celulosa nativa Merck y la microcristalina Avicel.

ABSTRACT

Agricultural wastes of pineapple peel, saw dust, rice peel, coffee bean pulp skin and parchment, were chemically characterized, and the cellulose and lignin separated. The I R spectra of these lignocellulosic materials and commercial ones were similar. Water sorption studies showed that the celluloses from agrowastes were more amorphous than those from commercial samples of native and microcrystalline cellulose.

* Esta investigación forma parte del programa 871038-P., del Departamento de Química de la Universidad Nacional, Costa Rica.

INTRODUCCION

Costa Rica es un país de tradición agrícola, actividad que aporta la mayor cantidad de divisas. Actualmente se produce una importante cantidad de productos agrícolas, algunos de los cuales se muestran en el Cuadro 1.

Sin embargo, prácticamente no existen procesos de transformación y elaboración del producto final que aprovechen integralmente estos materiales; de manera que el volumen de residuos que se produce es elevado y constituye generalmente una fuente de contaminación ambiental. Actualmente se producen cientos de miles de toneladas de residuos agroindustriales que en algunos casos son utilizados como combustibles, como materiales de relleno o simplemente se descargan en los ríos (Cuadro 2). Estos desechos son una fuente de polímeros lignocelulósicos que podrían ser aprovechados como materia prima para la obtención de celulosa y sus derivados, que a su vez son muy utilizados como insumos por una gran variedad de industrias (Kirk y Othmer, 1979). De modo que su producción aumentaría el rendimiento de nuestra agroindustria.

Para la obtención de estos derivados de la celulosa es necesario modificarla mediante reaccio-

CUADRO 1

PRODUCCION DE ALGUNOS PRODUCTOS AGRICOLAS EN COSTA RICA
(MILES DE TONELADAS) (BCCR, 1986)

Producto	1982	1983	1984	1985
Café	115.1	124.0	136.9	124.0
Caña de azúcar	2446.2	2543.5	2925.9	2950.5
Arroz	146.2	246.8	231.8	234.6
Maíz	82.3	94.1	103.9	108.6
Palma africana				237.1 (1)
Piña				50.0 (2)

- (1) Ing. Marco Chaves Solera (Hurtubia y Monroy, 1986).
(2) PINDECO, Comunicación personal.

nes químicas; por ello es importante conocer la composición de los materiales de partida y además utilizar métodos de separación y purificación adecuados, que permitan obtenerla sin modificaciones y en el estado más puro posible.

En el presente trabajo se reportan los resultados de varios análisis de algunos desechos de la agroindustria así como los rendimientos de la separación de sus componentes principales, que son la lignina y la celulosa.

CUADRO 2

PRODUCCION DE DESECHOS DE ALGUNOS
PRODUCTOS AGRICOLAS EN COSTA RICA
DURANTE 1985 (HURTUBIA Y MONROY,
1986)

Producto	Desecho	Cantidad (miles TM)
Café	Brosa	228.0 (1, 2)
	Pergamino	25.7 (3)
Arroz	Cascarilla	18.0 (4)
Piña	Cáscara y corona	24.0 (5)
Madera	Aserrín	300.0 (6)

- (1) Considerando una relación subproductos/fruto 4,61/1.
(2) Brosa 40 % de los subproductos.
(3) Pergamino 4.5 % de los subproductos.
(4) Contenido de gransa 8 % del fruto cosechado.
(5) Fuente: PINDECO, comunicación personal.
(6) Miles de metros cúbicos (Hernández, 1986).

MATERIALES Y METODOS

Análisis de los materiales

El contenido de α celulosa se determinó con el método TAPPI T 203, el extracto acuoso con el ASTM D 1110-56, el extracto etanol-benceno con el ASTM D 1107-56, el contenido de cenizas se analizó siguiendo el método ASTM D 1102-56, el de lignina con el ASTM D 1106-56 y el de holo-celulosa con el ASTM D 1104-56.

Los análisis en espectroscopía infrarroja se efectuaron en un espectrómetro Perkin Elmer 737 B utilizando la técnica de pastillas de KBr.

Separación de la lignina y la celulosa

El método de separación para obtener los componentes lignícos y celulósicos fue el descrito por Sibaja et al. (1982). Los sustratos fueron secados al aire y molidos con un molino Willey a un tamaño de partícula de 1 mm.

La lignina fue extraída con una solución de NaOH al 2 % y luego precipitada mediante acidulación con H_2SO_4 hasta que el pH se encontrara entre 1 y 2. La celulosa obtenida fue blanqueada mediante un tratamiento con una solución de hipoclorito de sodio al 5 %, a temperatura ambiente, durante 4 horas.

Determinación de las isotermas de absorción de agua

Muestras de un gramo de celulosa molida a

CUADRO 3

ANÁLISIS DE LOS SUSTRATOS PROVENIENTES DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES (°/o)

Sustrato	Sólidos solubles						
	H ₂ O fría	H ₂ O caliente	Etanol-benceno	Humedad	Cenizas	Lignina	Holo-celulosa
Cáscara de piña	11.4 ± 0.1	12.0 ± 0.2	5.3 ± 0.2	9.2 ± 0.1	2.9 ± 0.1	14.5 ± 0.1	46.7
Aserrín	2.7 ± 0.1	2.7 ± 0.1	2.2 ± 0.1	9.2 ± 0.2	3.1 ± 0.1	30.7 ± 0.2	53.0
Cascarilla arroz	2.7 ± 0.1	4.2 ± 0.1	3.3 ± 0.1	8.9 ± 0.2	19.5 ± 0.2	34.7 ± 0.2	56.5
Brosa de café	14.2 ± 0.1	19.5 ± 0.3	5.0 ± 0.1	11.5 ± 0.2	7.9 ± 0.1	17.8 ± 0.1	37.7
Pergamino de café	1.3 ± 0.1	2.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1	8.7 ± 0.2	1.4 ± 0.1	24.9 ± 0.2	54.1

CUADRO 4

RENDIMIENTO DE LA SEPARACION DE LOS MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

Sustrato	Material de partida (g)	Celulosa blanq. (g)	Recuperación (°/o) (1)	Recuperación (°/o) (2)	Lignina (g)	Recuperación (°/o) (1)	Recuperación (°/o) (3)
Cáscara de piña	3.000	1.380	46.0	98.5	250	8.5	57.2
Aserrín	3.000	1.505	50.2	94.7	480	16.0	52.1
Cáscara de arroz	2.000	1.120	56.0	99.1	200	10.0	29.0
Brosa de café	3.000	1.125	37.5	99.5	273	9.1	51.1
Pergam. de café	2.000	1.070	53.5	99.0	130	6.5	26.1

(1) Respecto del material de partida.

(2) Respecto del contenido de holocelulosa.

(3) Respecto del contenido de lignina en el material de partida.

un tamaño de partícula menor de 140 mesh se seccionaron durante dos horas a 110° C y se pesaron exactamente. Se colocaron entonces en desecadores, donde se controló la humedad relativa a 25° C mediante soluciones saturadas de sales inorgánicas (Rockland y Nishi, 1980). El peso de las celulosas saturadas de humedad fue determinado después de 24 horas y la ganancia de humedad fue calculada como porcentaje de agua ganada en relación con las muestras secas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis químicos efectuados se muestran en el Cuadro 3. Los extractos con agua fría, que indican principalmente la presencia de taninos, gomas, colorantes y azúcares, son

significativamente mayores en los casos de las cáscaras de piña y de la brosa de café, debido probablemente a un mayor contenido de azúcares solubles. Los extractos con agua caliente son mayores que los efectuados con agua fría a causa de que también se extraen los almidones presentes. Los valores de los extractos etanol-benceno son un indicativo del contenido de grasas, ceras, resinas, aceites y taninos.

Los resultados de los análisis son típicos para esta clase de materiales (Angladette, 1975; Hatakeyama *et al.*, 1987; Kirk y Othmer, 1979). En el caso de la cascarilla de arroz, el alto contenido de cenizas se atribuye a la presencia de sílice (Angladette, 1975). En particular se puede notar que los principales constituyentes de estos desechos agro-

CUADRO 5

ANÁLISIS DE LA CELULOSA BLANQUEADA
OBTENIDA DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES (°/o)

Sustrato	Extracto Etanol-benceno	Humedad	Lignina	Holoceulosa	α Celulosa	Cenizas
Cáscara de piña	0.20 \pm 0.02	9.3 \pm 0.1	2.2 \pm 0.2	90.6 \pm 0.5	73.5 \pm 0.5	2.4 \pm 0.1
Aserrín	0.10 \pm 0.02	10.0 \pm 0.1	5.0 \pm 0.2	76.9 \pm 0.5	63.0 \pm 0.5	2.9 \pm 0.1
Casc. de arroz	0.10 \pm 0.02	12.0 \pm 0.1	7.1 \pm 0.3	64.8 \pm 0.3	57.2 \pm 0.2	5.9 \pm 0.1
Brosa de café	0.20 \pm 0.02	12.8 \pm 0.4	3.3 \pm 0.3	88.0 \pm 0.5	78.0 \pm 0.5	8.4 \pm 0.1
Pergam. de café	0.10 \pm 0.02	10.5 \pm 0.2	5.2 \pm 0.2	86.8 \pm 0.3	75.3 \pm 0.5	3.3 \pm 0.1

industriales son la lignina y la celulosa, por lo que podrían ser utilizados como fuente de estos materiales poliméricos.

La separación de la lignina y la celulosa se realizó en cantidad de kilogramos. En el Cuadro 4 se muestran los resultados de la recuperación de la lignina en forma de un polvo seco y de la celulosa blanqueada. Mediante el procedimiento aplicado se logró recuperar más del 50 % de la lignina presente en los sustratos, excepto en los casos de la cascarilla de arroz y del pergamino de café, en los que se recuperó menos del 30 %. En todos los casos los análisis I R efectuados a los materiales obtenidos, son similares a los espectros de la lignina comercial distribuida por la compañía American Can Company.

Los rendimientos en celulosa blanqueada fueron superiores al 94 %, si consideramos el contenido de holoceulosa en los materiales de partida. En todos los casos los espectros I R son similares al obtenido a partir de celulosa nativa Merck.

Los resultados de los análisis fisicoquímicos efectuados a estas celulosas se resumen en el Cuadro 5. Se obtuvieron materiales de color blanco hasta blanco amarillento, que no alcanzan la pureza del color blanco de la celulosa nativa Merck, con contenidos de α celulosa superiores al 57 %. Son celulosas prácticamente libres de extractos etanol-benceno. La lignina residual se encuentra entre 2 % y 7 %, siendo mayor en los casos del pergamino, del aserrín y de la cascarilla de arroz, lo que podría dificultar su utilización como materiales de partida para la síntesis de derivados de la celulosa. Esta misma observación podría hacerse

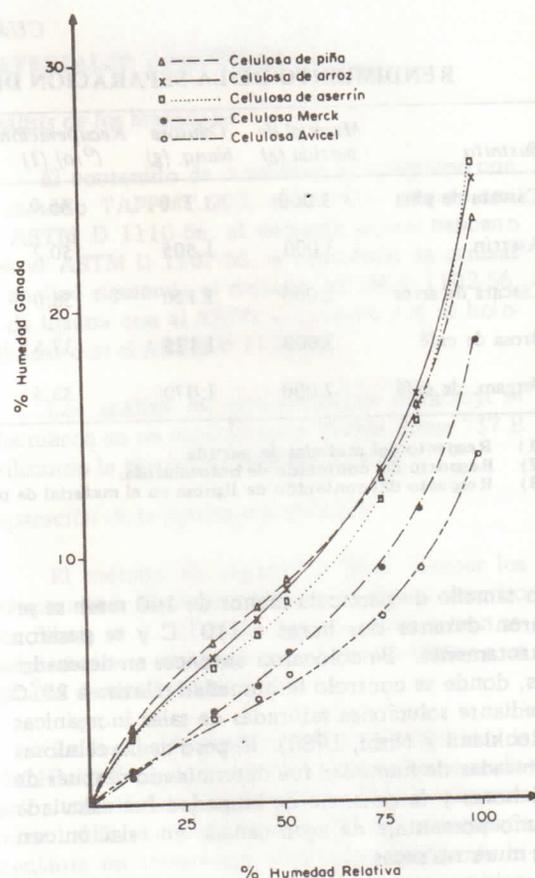


FIGURA 1. Curvas de absorción de agua de las celulosas pertenecientes a algunos desechos agroindustriales.

respecto del contenido de cenizas de estos materiales.

Existen otros procedimientos mediante los cuales se pueden obtener celulosas de mejor calidad, como el proceso Kraft o el de bisulfito (Hatakeyama et al., 1987), sin embargo, se empleó la extracción con NaOH, tomando en cuenta su simplicidad y bajo costo. Esta decisión debe ser evaluada cuando se analicen los resultados de la utilización de las celulosas obtenidas como sustratos para la síntesis de carboximetilcelulosa, acetato de celulosa, acetato ftalato de celulosa, celulosa regenerada y bencilcelulosa. Actualmente estos trabajos se están llevando a cabo con resultados muy prometedores.

Para obtener mayor información sobre la estructura de las celulosas se procedió a realizar un estudio comparativo de absorción de agua.

En la celulosa natural las macromoléculas están ordenadas en forma más o menos paralela formando zonas cristalinas, que constituyen entre un 70 y 80 % de la fibra, y otras menos ordenadas denominadas zonas amorfas; lo que está relacionado con la capacidad de absorción de humedad por esta clase de polímeros, pues el agua puede penetrar en los espacios donde el ordenamiento es menor y existen grupos hidroxilo libres que puedan ser solvatados, produciendo una hinchazón de la fibra de la celulosa (Martínez de las Marías, 1972). En otras palabras, el grado de absorción de agua puede servir como un indicativo del grado de cristalinidad de una celulosa.

En las Figuras 1 y 2 se muestran las isotermas de absorción de agua obtenidas al exponer las celulosas a un ambiente con diferentes grados de humedad relativa.

Como se puede notar en todos los casos de celulosas obtenidas a partir de desechos, la ganancia de humedad es mayor que en las celulosas comerciales, sobre todo respecto de la celulosa microcristalina Avicel, de alto grado de cristalinidad. Esto nos indica que las celulosas obtenidas en el laboratorio son más amorfas que las comerciales. Este aspecto es importante, pues, en forma similar a la ganancia de humedad, la mayoría de las reacciones utilizadas para modificar la celulosa, al menos en los primeros períodos, son de naturaleza heterogénea y, por consiguiente, están subordinadas a las variaciones de la estructura de las fibras. Algunas de estas modificaciones realizadas en nuestro laboratorio confirman la observación anterior, pues, en condiciones similares, en reacciones de carbometilación, se ha podido obtener un mayor grado de sustitución a partir de las celulosas más amorfas, es decir, las que ganan humedad más fácilmente. Estos resultados serán objeto de otra publicación.

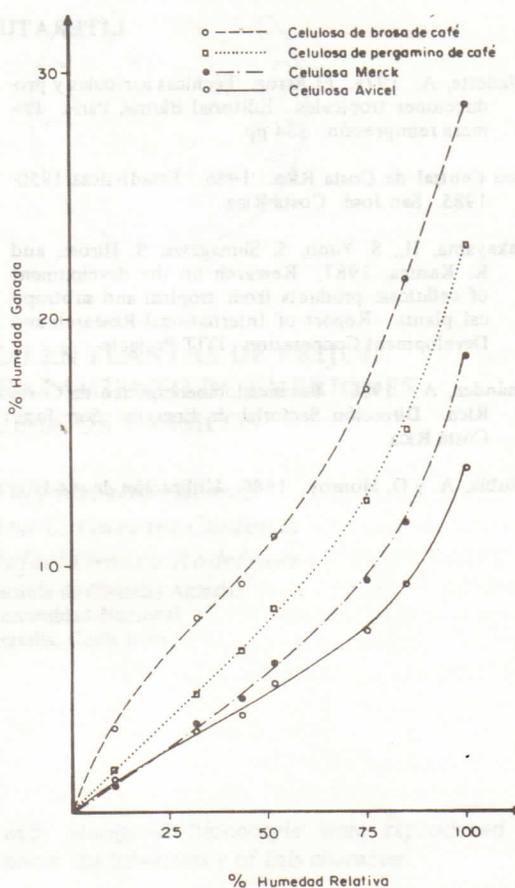


FIGURA 2. Curvas de absorción de agua de las celulosas pertenecientes a desechos de café.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se caracterizaron químicamente varios desechos agroindustriales y se mostró que es posible obtener la lignina y la celulosa en cantidades de kilogramos. El método utilizado es simple y permite obtener esos polímeros por separado con rendimientos adecuados si consideramos que se trata de residuos que actualmente son causa de contaminación ambiental.

Los análisis I R no revelaron diferencias significativas entre estos materiales y los obtenidos en el comercio.

Mediante las experiencias de absorción de agua se pudo concluir que las celulosas obtenidas son más amorfas que la celulosa nativa Merck y la microcristalina Avicel.

14 de abril de 1989.

LITERATURA CITADA

Angladette, A. 1975. El Arroz. Técnicas agrícolas y producciones tropicales. Editorial Blume, París. Primera reimpresión. 534 pp.

Banco Central de Costa Rica. 1986. Estadísticas 1950-1985. San José. Costa Rica.

Hatakeyama, H., S. Yano, S. Shinagawa, S. Hirose, and K. Kasuga, 1987. Research on the development of cellulosic products from tropical and subtropical plants. Report of International Research and Development Cooperation. ITIT Projects.

Hernández, A. 1986. Potencial bioenergético de Costa Rica. Dirección Sectorial de Energía. San José, Costa Rica.

Hurtubia, A. y O. Monroy. 1986. Utilización de residuos agrícolas y agroindustriales en América Latina y el Caribe. Memoria del taller regional PNUMA (CEPAL) GEPLACEA. Primera edición.

Kirk, R.E. and D.F. Othmer. 1979. Enciclopedia of chemical technology. John Wiley and Sons, New York, Third Edition. Vol. 5: 70-162.

Martínez de las Marías, P. 1972. Química y física de los altos polímeros y materias plásticas. Editorial Alhambra. México: 26-36.

Rockland, L.B. y S.K. Nishi. 1980. Food technology 42-59.

Sibaja, M., M. Durán, R. Bolaños y J. Mata. 1982. Ingeniería y Ciencia Química 6 (2): 183-184.