

POLIURETANOS COMO PRODUCTO DE LA BIOREFINERÍA DE LA INDUSTRIALIZACIÓN DE ARROZ

M. Lopretti¹, G. Lluberas¹, A. Montanez², C. Silva², J. Vega-Baudrit³, R. Pereira³

1) Laboratorio de Técnicas Nucleares Aplicadas a Bioquímica y Biotecnología, Centro de Investigaciones Nucleares, UdelaR, Mataojo 2055, CP 11400, Montevideo, Uruguay. Correo electrónico: mlopretti@gmail.com

2) Laboratorio de Microbiología de Suelos, Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales, Centro de Investigaciones Nucleares, Mataojo 2055, CP 11400, U de la R, Montevideo, Uruguay.

3) Laboratorio de Polímeros, POLIUNA, Escuela de Química Universidad Nacional, LANOTEC–Cenat–Conare, Costa Rica.

Recibido: Noviembre de 2018 Aceptada: Enero de 2019

RESUMEN

La valorización de la industrialización de biomasa tanto de granos como de cereales se considera hoy día una oportunidad para los países productores ya que permite obtener mayor valor de su producción y dar soluciones al acumulado de residuos.

En la actualidad debido al desarrollo de la química verde se busca la obtención de polímeros biodegradables, y hasta donde sabemos no existen muchos precedentes en el desarrollo de poliuretanos biodegradables. Esto se debe a que desde el desarrollo de del primer poliuretano hasta nuestros días la mayoría de los polioles y extendedores de cadena utilizados para la obtención de poliuretanos derivan de subproductos del petróleo.

Una alternativa a utilizar una materia prima no renovable, son los derivados naturales, tales como la lignina (componente principal de la cascara de arroz), ya que posee un origen natural y se encuentra abundantemente, lo que ocasiona un muy fácil acceso a la cascara de arroz. Se pretende comprobar que estos derivados naturales podrían proporcionar biodegradabilidad al poliuretano sintetizado, lo cual no se logra obtener mediante subproductos del petróleo.

Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de poliuretanos obtenidos a partir de cascara de arroz, así como del estudio de su degradación frente a diferentes medios biológicos.

Palabras claves: poliuretanos, biorefinería, cascara de arroz, química verde.

ABSTRACT

The valorization of the biomass industrialization of both grains and cereals is now considered an opportunity for countries that can already obtain higher production value and provide solutions to the accumulated waste.

Nowadays, due to the development of green chemistry, the aim is to obtain biodegradable polymers, and as far as we know that there are not many precedents in the development of biodegradable polyurethanes. This is due to the fact that from the development of the first polyurethane to the present day, most of the polyols and chain extenders for the production of polyurethanes derived from petroleum byproducts.

An alternative to using a non-renewable raw material, are the natural derivatives, stories such as lignin (main component of the rice husk), which has a natural origin and is abundantly found, which occasionally is very easy access to the husk of rice. It is a biodegradability to the synthesized polyurethane, which was not achieved by means of petroleum by-products.

This work focuses on the synthesis and characterization of polyurethanes obtained from rice husk, as well as the study of its degradation against different biological media.

Keywords: polyurethanes, biorefinery, rice husk, green chemistry.

INTRODUCCION

La razón de la selección de la cascarilla de arroz como el material natural a utilizar, 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. 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. Asimismo, se busca dar un nuevo uso a estos desechos que permita disminuir el consumo de algunas materias primas importadas, de alto costo o principalmente no renovables como el petróleo, en la elaboración de nuevos productos que tengan una aplicación en la industria.

Siendo Uruguay un país esencialmente agrícola y el séptimo exportador de arroz a nivel mundial, los desechos agroindustriales, como la cascarilla de arroz, constituyen cerca del 86% de los desechos sólidos generados anualmente en este país (Figura 1) [1].

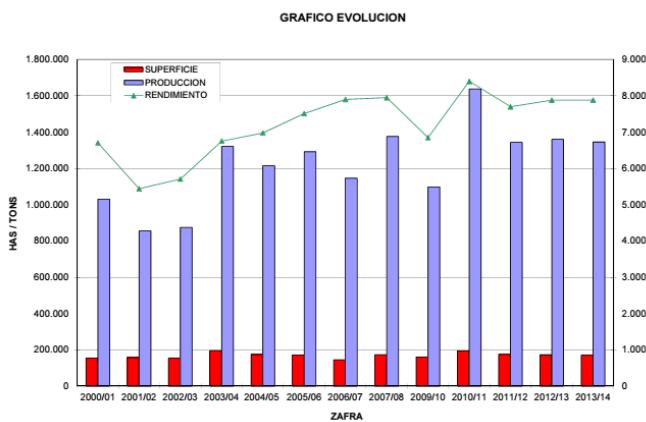


Figura 1. Evolución del cultivo de arroz en Uruguay.

El manejo o disposición final de la cascarilla de arroz es difícil pues tiene una densidad baja, ocupa un volumen grande al almacenarse, y por consiguiente un costo mayor. Además, si el desecho de la cascarilla de arroz se deja en vertederos a cielo abierto, se puede producir gas metano al fermentarse la biomasa, lo que provoca emisiones de este gas a la atmósfera. Adicionalmente, al quemarse la cascarilla de arroz, se generan gases y cenizas, que son nocivas para la salud de las poblaciones urbanas, pues el proceso de quema no es técnicamente controlado. Por estas razones es que se requiere encontrarle usos adecuados a este desecho y así obtener un producto útil, con un valor agregado.

Ya se realizaron estudios sobre el aprovechamiento de este tipo de desecho, más que todo, para la producción de papel, en donde el interés se basa en la celulosa que se puede obtener del desecho y la lignina obtenida es un subproducto, que no se utiliza en el proceso de la formación de papel. Otro uso de la cascarilla de arroz es como combustible, y las cenizas que se obtienen son una fuente de sílice, cuyos usos son como material filtrante, o de refuerzo para cementos, y también para la elaboración de vidrios [1,9].

Materiales lignocelulósicos y su importancia. En este trabajo en cuestión nos centramos en la lignina (figura 2) el cual 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 [10].

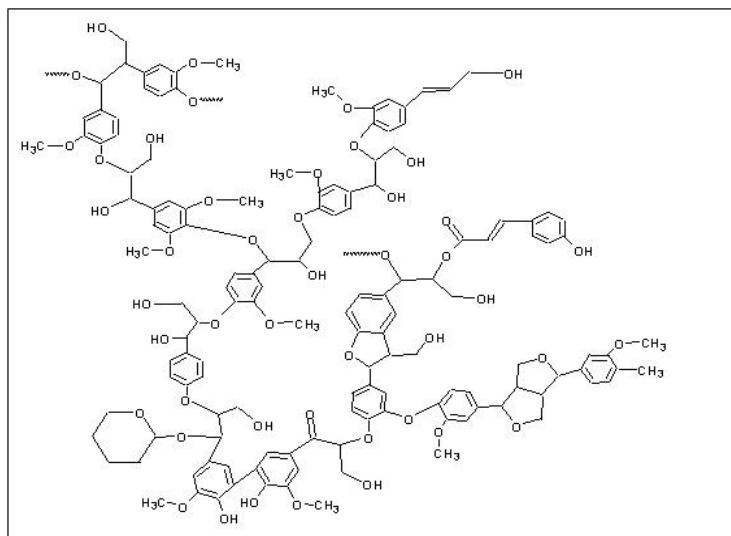


Figura 2. Estructura química representativa de lignina [11].

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 [12].

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.

Las áreas en las que se puede usar estos materiales son diversas, como es el caso del área de construcción de materiales compuestos y de polímeros, 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 [13–16].

MATERIALES Y METODOS

Síntesis: La producción de espuma se realizó a nivel de laboratorio, las condiciones para disolver el material orgánico, lignina funcionalizada, en polietilenglicol 200 (*Bayer*) y

polimerizaron con TDI realizado, para obtener espumas de poliuretano. El TDI (disocianato de tolueno (*Petroquímica Río Tercero*)). La mezcla se preparó con el Poliol de arroz (2 g) y TDI (1, 52 g) de poliol y 29 g de TDI se mezclaron con 3 g de agua y 0,1 g de catalizador de Sn (*T9, Bayer*) y 0,1 g de amina (*Tegamin 33, Bayer*) como actividad catalítica.

Espectrofotometría de barrido (S.E.M): Las muestras se analizaron en el equipo: JEOL modelo JSM–6390 LV. Bajo una aceleración de voltaje de 20 kV, SEI y tamaño de la mancha: 50 (μm). Las muestras se recubrieron con una capa muy fina de oro en una cubierta iónica EMS 550X *Sputter Coater* a 50 mA durante dos y medio minutos con un vacío de $1 \cdot 10^{-1}$ mbar. El análisis se llevó a cabo en 2 sesiones de 3 horas cada sesión, donde de cada muestra, las imágenes se tomaron con diferentes aumentos: X30, X50, X100, X150, X250, X500, X750, X1.000, X1.500, y X2.000.

Estudios de biodegradación: En este experimento, se evaluó la biodegradación potencial de PU por microorganismos del suelo de bosque de eucalipto. Se eligió este suelo porque la diversidad de microorganismos capaces de degradar lignina están enriquecidas en este tipo de ambientes. En pocas palabras, las diluciones en serie (10^{-1} – 10^{-6}) de una mezcla de microorganismos nativos del suelo se inocularon por duplicado en 10 mL de medio mínimo, MM (NH_4H_2 1,25 g·L $^{-1}$, KCl 0,25 g·L $^{-1}$, MgSO $_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,25 g·L $^{-1}$, K $_2\text{PO}_4$ 0,5 g·L $^{-1}$, y pH 7) y medio rico TY (Ref. 17), a los que se le agregó 0,5 ± 0,1 g de bioplástico. Las condiciones de crecimiento de los tubos fueron de 28°C, 140 rpm durante 90 días. A los 90 días de incubación, se tomó 1 mL de caldo de cada tubo y se centrifugó a 2.500 rpm durante 1 minuto y se analizó el sobrenadante mediante espectrofotometría para evaluar la presencia de oligómeros y monómeros producidos por la acción de los microorganismos responsables de la biodegradación. También se cuantificó la pérdida de peso del plástico en cada tubo y se expresa en gramos y porcentajes. Como control se utilizaron los mismos medios con el bioplástico, sin inocular con los microorganismos del suelo.

Espectrofotometría UV–Vis: Las muestras se analizaron por duplicado en el equipo utilizado fue un espectrofotómetro de la marca *Shimadzu*, modelo UV–1.800.

Aislamiento y caracterización de los microorganismos de suelo en los medios de cultivo. Del ensayo de incubación y enriquecimiento se seleccionaron los tubos con productos de biodegradación del PU para realizar los aislamientos de los microorganismos con posible acción biodegradadora.

Los aislamientos se realizaron en placas de TY y las cepas bacterianas fueron caracterizadas por su morfología y bioquímica. Para ello, a partir de las placas de TY utilizadas en los recuentos, se seleccionaron y re aislaron las colonias que mostraban una morfología distinta. Se clasificaron los morfotipos de acuerdo a las características macro de las colonias y micro por tinción de *Gram*. Las pruebas bioquímicas realizadas fueron catalasa y óxido–fermentación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización microscópica del PU. Las muestras se prepararon como se describió anteriormente y a partir de las pruebas de microscopía SEM llevadas a cabo en el poliuretano ecológico (Figura 3), vemos imágenes donde la estructura es la tradicional de poliuretanos de la petroquímica. Este tipo de estructura permite pensar en un comportamiento de propiedades similares entre el poliuretano de base biomásica y los tradicionales.

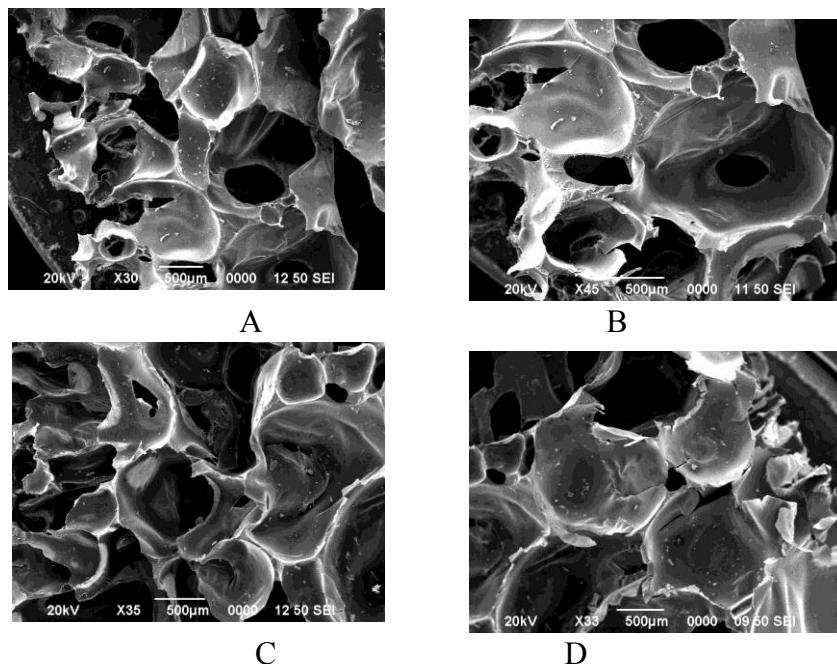


Figura 3. Espectrofotometría de barrido (S.E.M) de poliuretanos ecológicos.

Se concluyó que los poliuretanos ecológicos son potencialmente biodegradables, mediante la simulación de la degradación *in vivo* de los mismos por inmersión en diferentes medios durante distintos tiempos. Los medios utilizados fueron un medio mínimo (MM) el cual contaba con los nutrientes básicos para el crecimiento de los microorganismos de suelo forestal y un medio rico (TY) el cual contaba con los nutrientes básicos en mayor proporción que el medio MM. Las muestras de poliuretano ecológico fueron cortadas en cubo y pesadas con una precisión de $\pm 0,1$ g. Cada muestra fue introducida en un tubo individual con un contenido de medio de 10 mL y se incubó a 28°C y con agitación constante de 140 rpm durante un periodo de 3 meses.

Resultados del ensayo de biodegradación: Posteriormente se tomaron diferentes muestras del sobrenadante de los medios utilizados en cada tubo, donde mediante espectrofotometría se pudo evaluar la presencia de oligómeros y monómeros producidos por la acción de los microorganismos responsables de la biodegradación.

Al finalizar el tiempo establecido, se procedido a retirar las muestras de poliuretano

ecológico del medio de degradación, las cuales se secaron a 40 – 50°C en estufa durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se pesaron para determinar el porcentaje de pérdida de peso (como una indicación de la degradación) utilizando la ecuación:

$$\% \text{ } perdida \text{ } de \text{ } peso = \left(\frac{M_0 - M_d}{M_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

donde M_0 y M_d son las masas de poliuretano ecológico antes y después de llevar a cabo el ensayo de biodegradación. Se realizaron dos replicas de cada poliuretano y controles correspondientes (23–26), las muestras del 1–10 fueron ensayadas en medio mínimo (MM) y las del 11 – 22 fueron ensayadas en medio rico (TY), promediando los resultados (Tabla I).

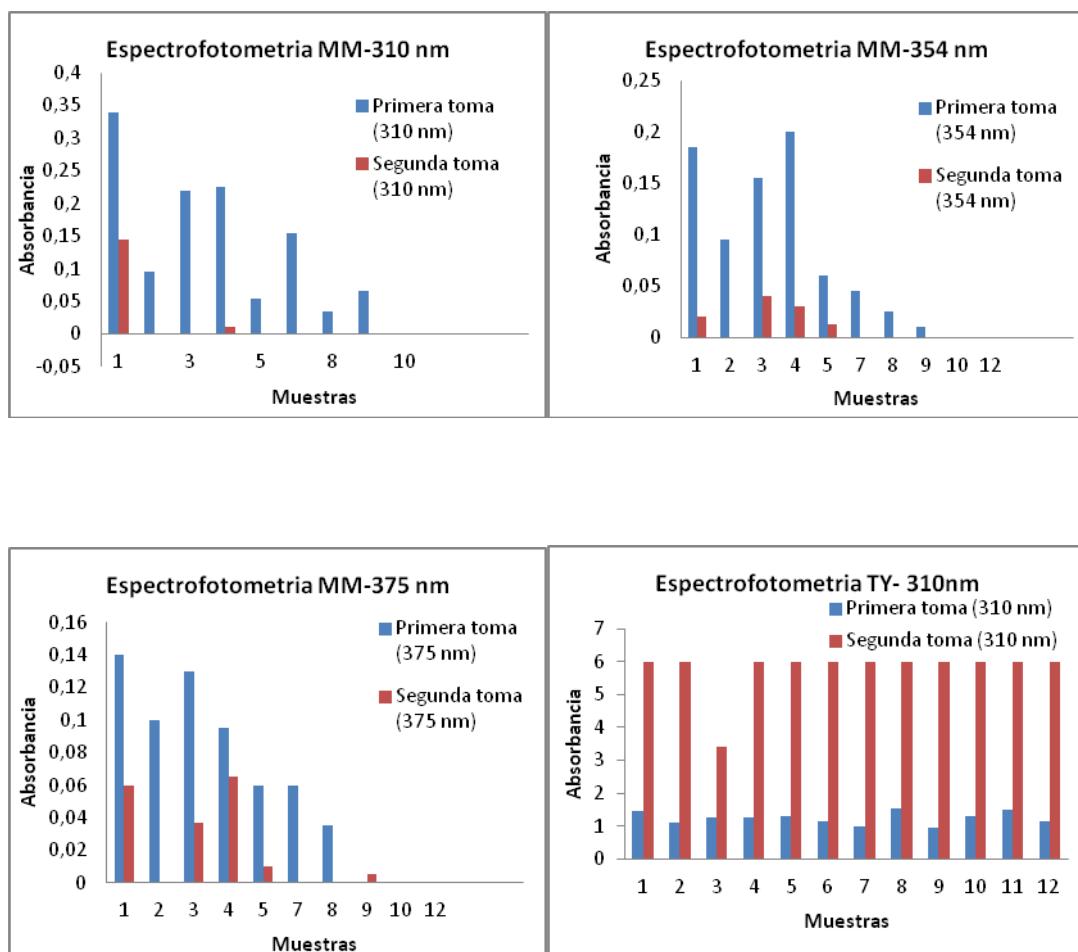
Tabla 1. Resultados obtenidos de la degradación de poliuretanos.

Muestra	Medio/Dilución	Peso inicial de PU (M_0)	Peso final de PU (M_d)	% de pérdida de peso
1	MM/ 10^{-1}	0,58	0,55	5,17
2	MM	0,56	0,49	12,5
3	MM	0,54	0,44	18,5
4	MM	0,49	0,43	12,2
5	MM	0,50	0,48	4,0
6	MM	0,50	0,45	6,0
7	MM	0,50	0,47	6,0
8	MM	0,57	0,49	14,0
9	MM	0,48	0,44	8,33
10	MM	0,54	0,51	5,56
11	TY	0,52	0,47	9,62
12	TY	0,47	0,43	8,51
13	TY	0,53	0,49	7,55
14	TY	0,52	0,49	5,77
15	TY	0,53	0,49	7,55
16	TY	0,51	0,46	9,8
17	TY	0,46	0,40	13,04
18	TY	0,49	0,40	18,37
19	TY	0,54	0,51	5,56
20	TY	0,52	0,46	11,54
21	TY	0,47	0,42	10,64
22	TY	0,45	0,42	10,64
23*	TY	0,55	0,55	
24*	TY	0,55	0,52	4,09
25*	MM	0,52	0,49	
26*	MM	0,55	0,53	4,66

Las muestran indicadas con el signo * corresponden a los controles realizados por duplicado

para cada medio, los cuales están constituidos iguales que las muestras con la diferencia de que no contienen microorganismos del suelo de bosque de eucalipto. Se utilizó como parámetro el promedio de los porcentajes de pérdida de peso para realizar los cálculos correspondientes, donde a los resultados de las muestras obtenidos de la degradación de poliuretanos de la Tabla 1 se les resta el porcentaje de pérdida de peso del promedio del control correspondiente.

Resultados de espectrofotometría UV–Vis: A partir de las diferentes muestras tomadas del sobrenadante de los medios utilizados en cada tubo, se procedió a la utilización del espectrofotómetro UV–1800 en un intervalo entre 250 a 400 nm mediante el cual se pudo determinar la presencia de oligómeros y monómeros producidos por la acción de los microorganismos responsables de la biodegradación, estos compuestos fueron investigados por la cátedra de TNA de *Bioquímica y Biotecnología* en trabajos anteriores [18], del cual sabemos que estos compuestos absorben a longitudes de ondas determinadas tales como 310, 354, y 375 nm y además poseen actividad germicida característica lo cual da un valor agregado a los poliuretanos ecológicos. Estos resultados se ven en la Figura 4.



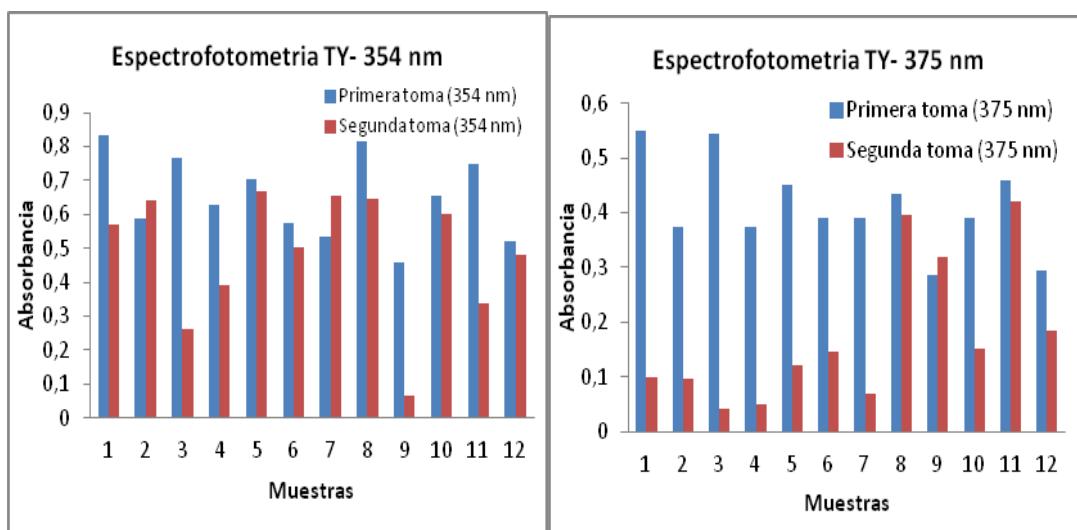


Figura 4. Espectrofotometria UV–Vis.

Los resultados muestran que la degradación de los poliuretanos en base a lignocelulósicos modificados se degradan tanto en suelo con medio mínimo como en suelos complementados, apareciendo compuestos que absorben a 310, 354, y 375 nm que corresponden a productos de la depolimerización y oxidación de la lignina.

Los resultados en medio mínimo son menores en cantidades de compuestos pero se realiza más tempranamente. En la primera toma, se muestran resultados mayores que en la segunda toma. Esto posiblemente se relaciona con que al ser un medio mínimo, los compuestos obtenidos de la depolimerización son utilizados como fuente de carbono por los microorganismos y baja su concentración.

Por otro lado, los ensayos de degradación en medio complementado los compuestos obtenidos aparecen en concentraciones altas tanto en la primera toma como en la segunda. Este comportamiento estaría relacionado con que el medio complementado estimula el crecimiento microbiano y que al haber otras fuentes de carbono no se consumen los compuestos formados por depolimerización. Este comportamiento no se manifiesta en compuestos que absorben a 375 nm ya que disminuyen como es el caso de ser utilizado como fuente de carbono.

Aislamiento y caracterización de cepas. Se obtuvieron tres morfotipos denominados: I, II, y III, con 7, 3, y 2 aislamientos, respectivamente, los que se describen en la Tabla 2. Dichos aislamientos con posible actividad biodegradadora, requieren de ensayos de confirmación, que se llevaran a cabo en futuros estudios conjuntamente con la identificación genética y la evaluación de actividad enzimática específica.

Tabla 2. Morfología y caracterización bioquímica de los aislamientos de bacterias con potencial acción biodegradadora de PU.

Morfotipo	Morfología de colonia	Tinción de Gram	Catalasa	Oxido–fermentación (O/F)	Foto
I	Colonia grande, blanca, granulada, friable, opaca, circular, elevada, borde ondulado	Bacilos –	–	–/+	
II	Colonia chica, amarilla, lisa, brillante, viscosa, opaca, irregular, convexa, borde entero.	Cocos –	+	–/+	
III	Colonia grande, blanca, brillante, lisa, viscosa, opaca, circular, convexa, borde entero.	Cocos –	+	–/+	

CONCLUSIONES

Se concluyo que los poliuretanos ecológicos son potencialmente biodegradables, mediante la simulación de la degradación en vivo de los mismos por inmersión en diferentes medios durante distintos tiempos. Los medios utilizados fueron un medio mínimo (MM) el cual contaba con los nutrientes básico para el crecimiento de los microorganismos de suelo forestal y un medio rico (TY) el 1 medio MM donde la fuente carbonada fue sustituida por PU. Deducimos que estamos ante poliuretanos ecológicos de gran valor agregado, sabiendo por los ensayos anteriores que los mismos son biodegradables por los microorganismos de suelo forestal y además son sintetizados a partir de una muy baja cantidad de derivados de petróleo los cuales tienen un mayor costo y es una fuente de recursos no renovables, sino que partimos mayoritariamente de residuos de la industria arrocera a los cuales se tiene un gran acceso en nuestro país, mediante el uso de esta fuente renovable como materia prima de partida le estaríamos dando un tratamiento de los desechos sólidos de la industria arrocera colaborando con el ambiente.

A partir de estudios anteriores se logro investigar las propiedades de la cascara de arroz [7], la cual le otorga una actividad germicida a los materiales sintetizados dándole esto un valor agregado para diferentes aplicaciones de los mismos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ahumada LM, Rodríguez-Páez JE “Uso del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio”, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 30 (117), 581
2. Asociación de Cultivadores de arroz (A.C.A), 2015.
3. Barba C “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, 2002
- 4. Basta A, Abd El-Sayed E, El-Saied H "Lignocellulosic materials in building elements. Part IV. Economical manufacture and improvement of properties of light-weight agro- panels", *International J. Polymeric Materials*, 709 (2004)
 - 5. Fishman M, Friedman R, Huang S "Polymers from Agricultural Coproducts", American Chemical Society, Washington, USA, 1994
 - 6. Kozlowski R, Wladyka-Przybylak M, Helwig M "Composites based on lignocellulosic raw materials", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 418, 131 (2004)
 - 7. Lopretti M, Lecot N, Rodriguez A, Lluberas G, Orozco F, Bolaños L, Montes De Oca G, Cerecetto H, Vega-Baudrit J, *Biorefinery of rice husk to obtain functionalized bioactive compounds*, JRM 2018
 - 8. Marx D "Activadores de la oxidación TAMLTM: Agentes blanqueantes "verdes" para la fabricación de papel". Consultado el 10 de agosto 2008 en <http://academic.uofs.edu/faculty/CANNM1/inorganic/inorganicmodulespan.html>
 - 9. Romay C, Sabalsagaray B, Rodríguez, Benítez A, Dalchiele E "Valorización del residuo obtenido de la quema de la cascara de arroz", FPTA N° 45, INIA (2013)
 - 10. Vásquez D "Estudio del Complejo Lignina-Fenol-Formaldehido y su posible utilización como plastificante". Proyecto de graduación sometido a la consideración de la escuela de Ingeniería Química como requisito parcial para optar por el grado de licenciatura en Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, 1986
 - 11. Marx D "Activadores de la oxidación TAMLTM: Agentes blanqueantes "verdes" para la fabricación de papel", Consultado el 10 de agosto de 2008, en <http://academic.uofs.edu/faculty/CANNM1/inorganic/inorganicmodulespan.html>
 - 12. Kozlowski R, Wladyka-Przybylak M, Helwig M "Composites based on lignocellulosic raw materials", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 418, 131 (2004)
 - 13. Barba C "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, 2002.
 - 14. Basta A, Abd El-Sayed E, El-Saied H "Lignocellulosic materials in building elements. Part IV. Economical manufacture and improvement of properties of light-weight agro- panels", *International J. Polymeric Materials*, 709 (2004)
 - 15. Fishman M, Friedman R, Huang S "Polymers from Agricultural Coproducts", American Chemical Society, Washington, USA, 1994
 - 16. Kozlowski R, Wladyka-Przybylak M, Helwig M "Composites based on lignocellulosic raw materials", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 418, 131 (2004)
 - 17. Josey DP, Beynon JL, Johnston AWB, Beringer JE "Strain identification in Rhizobium using intrinsic antibiotic resistance". *J. Appl. Bacteriol.*, 46, 343 (1979)
 - 18. Lopretti M, Lecot N, Rodriguez A, Lluberas G, Orozco F, Bolaños L, Montes De Oca G, Cerecetto H, Vega-Baudrit J, *Biorefinery of rice husk to obtain functionalized bioactive compounds*, JRM 2018