



## VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL CULTIVO DEL ARROZ: PAJA Y CASCARILLA

Lin, Jiaming<sup>1</sup>; Colomer Mendoza, Francisco J.<sup>1</sup>; Gallardo Izquierdo, Antonio<sup>1</sup>; Carlos Alberola, Mar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INGRES, Ingeniería de Residuos. Depto. Ingeniería Mecánica y Construcción. Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales. Universidad Jaume I. Avda. Vicent Sos Baynat S/N, 12071 Castelló de la Plana (España), [fcolumer@uji.es](mailto:fcolumer@uji.es)

### Resumen

En España, más de 100.000 ha agrícolas están dedicadas al arroz, lo que representa un promedio de casi 800.000 t/año (el 28% de la UE). En Valencia, alrededor del lago conocido como "La Albufera" se cultiva una superficie mayor de 17.000 ha. En el cultivo del arroz se generan dos tipos principales de residuos: la paja y la cascarilla. Si la paja de arroz permanece en el cultivo puede provocar anoxia en las aguas de riego y suponer la muerte de especies piscícolas, y si se quema provoca contaminación atmosférica, lo cual causa molestias y peligros a la población circundante, por lo que es conveniente retirarla de los campos después de la cosecha. La cascarilla, por su parte, representa un 20% del peso del arroz recolectado y supone un residuo que en su mayor parte se desecha. Por sus características, la paja puede valorizarse energéticamente, de manera que pueda servir como combustible por su aceptable poder calorífico (4,30 kWh/kg). Por otro lado, la cascarilla tiene un elevado contenido en sílice (11 – 12%), el cual puede aprovecharse para la construcción o fabricación de vidrio. En este trabajo se describe una metodología para conseguir aprovechar estos residuos, de manera que se propone, por una parte, un tratamiento de la cascarilla con HCl a diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos, con la posterior calcinación para obtener sílice y, por otra parte, una determinación del poder calorífico, trituración y peletización de la paja para producir combustible.

### Abstract

In Spain, more than 100,000 agricultural ha are dedicated to rice, which represents an average of almost 800,000 t/year (28% of the EU). In Valencia, around the lake known as "La Albufera", a surface area of more than 17,000 ha is cultivated. Two main types of waste are generated in rice cultivation: straw and husk. If the rice straw remains in the crop, it can cause anoxia in waters and lead to the death of fish species. If it burns, it causes air pollution, which causes annoyances and hazards to the surrounding population. Therefore, it is convenient to remove it from the fields after harvest. The husk represents 20% of the weight of the harvested rice and represents a waste. Due to its characteristics, straw can be valued energetically, so that it can serve as fuel due to its acceptable calorific value (4.30 kWh/kg). On the other hand, the husk has a high content of silica (11-12%), which can be used for the construction or glass manufacture. In this work, a methodology is described to valorize these residues, so that, on the one hand, a treatment of the husk with HCl at different concentrations, temperatures and times is proposed, with subsequent calcination to obtain silica and, on the other hand, a determination of the heating value, crushing and pelleting of the straw to produce fuel.

**Palabras clave:** arroz, paja, cascarilla, valorización, sílice

**Key words:** rice, straw, rice husk, valorization, silica

## 1. Introducción

Dentro del contexto de la agricultura, se generan grandes cantidades de subproductos que tienen poco valor y son quemadas en el campo, como es la paja proveniente de cultivos de cereales. En los últimos datos registrados de la FAO, en España se produjeron entre 798.880 y 778.780 toneladas (2018-2019) de arroz. Según datos del informe del Sector Agrario Valenciano (GVA) en la Comunidad Valenciana se produjeron entre 128.645 y 124734 toneladas (2018-2019) de arroz, en cuarta posición dentro las comunidades autónomas españolas.

La cáscara de arroz es la vaina natural, o cubierta protectora que se forma sobre los granos de arroz durante su crecimiento (Amick, 1982). La composición química varía en función de los fertilizantes y de la composición química del suelo, además del tipo de variedad, año de cultivo, clima y geografía. En general, en la cáscara se puede encontrar un 72-85% de materia orgánica y el resto ceniza (sílice). Chandrasekhar (2003) analizó la composición química de la cascarilla de diversos países occidentales y asiáticos, dando una media del peso en seco: 20% ceniza, 22% lignina, 38% celulosa, 18% pentosanos y otras materias orgánicas en un 2%. El resto, son pequeñas cantidades de impurezas metálicas como Fe, Mn, Ca, Na, K y Mg que influyen en la pureza y el color de la sílice.

La sílice procede del suelo en forma de ácido silícico y es tomado y almacenado por la planta, alrededor de micro compartimentos de celulosa. La sílice formada naturalmente está en tamaño de nanopartículas dentro de la cáscara de arroz, proporcionando una buena alternativa como fuente de sílice amorfa, ya que la sílice obtenida de plantas suele ser básicamente amorfas y más reactiva en comparación con la sílice cristalina (Mahmud et al., 2016). Para obtener una sílice suficientemente pura es posible calcinar la cascarilla a diferentes temperaturas y atmósferas, precedido de un reflujo en medio ácido para eliminar las trazas metálicas y otros contaminantes.

Dado el fino tamaño de partícula y la alta reactividad de la sílice, la ceniza obtenida de la calcinación de la cascarilla se usa en la industria del cemento (Curtis y Rodrigues, 2006) y como fuente para la preparación de compuestos de silicio como carburo de silicio (Krishnarao et al., 1991, Krishnarao et al., 1998), nitruro de silicio (Hanna et al., 1985), sialones y zeolitas (Karera et al., 1986), también en la producción de sílice activada, silicato de sodio, silicato de potasio y silicio grado solar (Amick, 1986), entre otros.

En el presente trabajo se plantean alternativas para el aprovechamiento de estos residuos agrícolas, basándose en el concepto de economía circular. En este caso, se busca alguna herramienta o proceso que contribuya a la disminución de residuos y que genere un producto derivado de utilidad. Para ello, se han realizado una serie de determinaciones; en primer lugar, a partir de tratamientos químicos a base de HCl a distintas concentraciones y temperaturas para eliminar metales solubles y en segundo lugar, mediante un tratamiento térmico para eliminar sólidos volátiles y carbono fijo y poder obtener así, sílice a partir de la cáscara de arroz obtenido de los cultivos existentes en la superficie circundante del Parque Natural "La Albufera" en la provincia de Valencia (España)

## 2. Metodología

A continuación, se describe el proceso metodológico que se ha seguido para la obtención de sílice.

### 2.1. Digestión con HCl

Los elementos metálicos contenidos en la cáscara de arroz pueden ser eliminados previamente a la calcinación mediante reflujo en medio ácido como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> o solución alcalina de NaOH. Sin embargo, en la comparativa de los diferentes medios, el ácido clorhídrico resulta el más efectivo, porque el ión de Cloro (Cl<sup>-</sup>) se iona con el Silicio y forma SiCl<sub>4</sub> y entonces, como es menos soluble, hace que durante el proceso de lixiviado no se elimine. Por ello, se realizaron digestiones con diferentes concentraciones de HCl (0,1 M y al 15%) para ver cuál es más eficaz en la eliminación de los metales. Tras permanecer en remojo durante 2, 4, 6 y 24 horas, se lavó con agua destilada y secó en estufa a 100°C. Por otro lado, se realizaron tratamientos con HCl (0,1 M y al 15%) a 100°C durante 1 h. Posteriormente se lavó y se secó la muestra en estufa a 100°C (Amick et al., 1980; Liou, 2004).

### 2.2. Tratamiento térmico

Los tratamientos térmicos se probaron con las muestras resultantes: [1] muestras sin tratamiento, [2] muestras tratadas con HCl al 0,1M (a 25 y a 100°C) y [3] muestras tratadas con HCl al 15% (a 25 y a 100°C). Se proponen cuatro tratamientos térmicos, ya que en la bibliografía consultada se observan ciertas diferencias en cuanto a la pérdida de peso. Los tratamientos están descritos en la Tabla 1.

**Tabla 1: descripción de los distintos tratamientos térmicos**

T.T.1	T.T.2
a. Alcanzar 250°C en 30 min. b. Alcanzar 500°C en 30 min. c. Mantener 500°C durante 60 min. d. Alcanzar 815°C en 35 min. e. Mantener 815°C durante 60 y 120 min.	a. Alcanzar 275°C en 30 min y mantener durante 1h. b. Alcanzar 500°C en 30 min. c. Alcanzar 815°C en 40 min y mantener durante 60 y 120 min
<b>T.T.3. Aquí se cambió la temperatura de 500°C → 600°C, pero con menor duración. En total, el proceso se reduce 25min:</b>	<b>T.T.4. Aquí las temperaturas disminuyen a costa de aumentar el tiempo. En total, el proceso aumenta 1-2 horas:</b>
a. Alcanzar 250°C en 30 min. b. Alcanzar 600°C en 30 min. c. Mantener 600°C durante 35 min. d. Alcanzar 815°C en 35 min. e. Mantener a 815°C durante 120 y 180 min.	a. Alcanzar 250°C en 30min b. Alcanzar 400°C en 30min c. Mantener 400°C durante 120 min. d. Alcanzar 750°C en 35min e. Mantener 750°C durante 120 y 180 min.

### 2.3. Poder calorífico

Para determinar el poder calorífico de la paja y cascarilla la muestra se seca en estufa a 105°C durante 24 h y posteriormente se tritura hasta un tamaño de partícula de 1-2 mm. A continuación, se hace un pellet y se introduce en un calorímetro isoperibólico. A partir de los datos obtenidos y del contenido en hidrógeno de la muestra, se calcula el poder calorífico inferior (PCI). Se realizaron tres análisis para paja y tres para cascarilla.

## 2.4. Contenido en sílice y elementos mayoritarios

La sílice se determina mediante fluorescencia de rayos X (FRX), la cual es una técnica espectroscópica que usa la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. El equipo usado es un espectrómetro secuencial de rayos X por dispersión de longitudes de onda S4 Pioneer, BrukerSe. con disponibilidad de calibración de cuarzo (estado en la naturaleza de la sílice). Para hacer una placa válida, se elaboró una placa cristal con 1 g de muestra de cenizas de cáscara.

## 3. Discusión de resultados

Las primeras determinaciones demostraron que la paja tiene un contenido en cenizas bastante más bajo que la cáscara por lo que, debido a la poca cantidad, no se vio viable la obtención de sílice a partir de paja. Así pues, los siguientes tratamientos se realizaron sólo con la cáscara, dejando la paja como posible combustible.

Los resultados de pérdida de peso del tratamiento de las muestras con HCl a distintas concentraciones durante distintos tiempos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. pérdida de peso de las diferentes muestras tratadas con HCl

	Concentración HCl	Tiempo de tratamiento con HCL (h)	Pérdida de peso (%)
1	15%	2	10,04
2	15%	24	13,90
3	15% (100°C)	1	46,62
5	0,1 M	2	8,57
6	0,1 M	24	7,58
7	0,1 M (100°C)	1	22,37

Entre 0,1M y 15%, se observa claramente que al 15% se consigue mayor pérdida de peso que corresponde a la eliminación de sales inorgánicas en su mayoría metales como el calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), hierro (Fe) y manganeso (Mn) y constituyen el 8-14% del peso de la cáscara (Arcos et al., 2007). A mayor tiempo de remojo, se consiguen más pérdidas.

Según los resultados de la Tabla 2, con tratamiento químico con HCl 0,1M a 100°C, se observa una pérdida de peso del 22-24% en la muestra final. Sin embargo, tratando con una concentración del 15% del HCl a 100°C se pierde un 44-47% del peso. Los resultados de la pérdida de peso por calcinación a distintas temperaturas se resumen en la Figura 1 en la que se observa el peso remanente de cenizas que van quedando tras los dos tratamientos químicos que han resultado más eficaces.

En cuanto al poder calorífico inferior, la cáscara de arroz ha proporcionado un PCI promedio de  $3.465,37 \pm 223,23$  kcal/kg y la paja de  $3.914,80 \pm 22,86$  kcal/kg, lo cual lo convierte en un combustible de no excesiva calidad y que no cumple las normas de calidad de combustibles.

En las Tablas 3, 4 y 5 se muestran los resultados de los componentes de las cenizas en las muestras sin tratamiento, en las tratadas con HCl 0,1M y en las tratadas con HCl al 15%. Se observa un contenido en sílice elevado, sobre todo cuando la cáscara se ha sometido al tratamiento con ácido a 100°C.

Tabla 3. Muestras Sin Tratamiento. Elementos mayoritarios y minoritarios (%).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	MnO
TT1 1h	0,54	0,60	0,265	85,2	1,30	5,17	5,37	0,43	0,34
TT1 2h	0,60	0,61	0,50	89,7	1,16	5,60	1,66	0,65	0,34
TT4 2/3h	0,50	0,57	0,29	89,7	1,23	6,30	1,72	0,68	0,35

Tabla 4. Muestras tratadas con HCl 0,1M. Elementos mayoritarios y minoritarios (%).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
TT1 1h	0,19	99,7	0,35	0,20	0,07
TT1 2h	0,21	98,8	0,33	0,13	0,05
TT4 2/3h	0,22	99,2	0,33	0,22	0,06

Tabla 5. Muestras tratadas con HCl al 15%. Elementos mayoritarios y minoritarios (%).

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
TT1 1h	0,39	99,4	0,16	0,13	0,39
TT1 2h	0,25	99,4	0,13	0,07	0,25
TT4 2/3h	0,15	99,6	0,10	<0,05	0,15

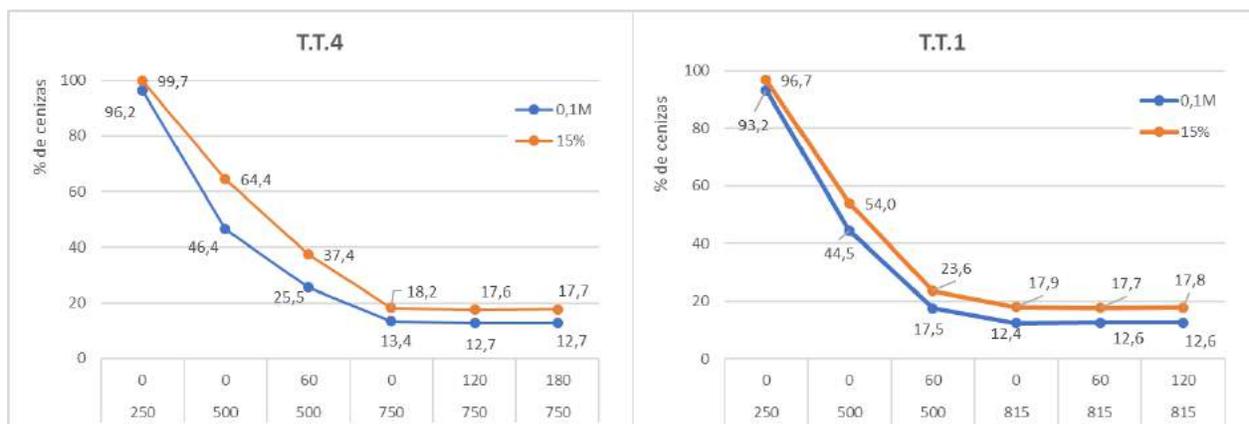


Figura 1. Evolución del porcentaje de cenizas respecto a la temperatura y tiempo

Sacando la curva de peso entre los dos tratamientos seleccionados (T.T.1 y T.T.4), las muestras al 15% o 0,1M tienen un comportamiento similar en cada tratamiento térmico. Si se comparan ambas, se puede decir que 500°C es una temperatura intermedia idónea para una eliminación rápida y eficaz de los elementos volátiles. Anteriormente se observó que las cáscaras tratadas con ácido podrán calcinarse

directamente a alta temperatura, pero esto alargaría el tiempo en la mufla, la pendiente después de pasar 2 horas por 400°C es menos pronunciada y los valores llegan a coincidir cuando ha pasado por 750°C después de 2 horas (HCl 15% = 17,6%; HCl 0,1M =12,6-12,7%), 5 horas y 35 minutos del proceso (T.T.1 = 2h). Esto explicaría también, los resultados de otros autores como Krishnarao et al. (1991) que a 400°C obtuvo cenizas suficientemente blancas, pero después de 16 horas en horno.

#### 4. Conclusiones

El tratamiento químico que se lleve a cabo no afecta a la temperatura de combustión, pero sí que influye en la pérdida de metales solubles en HCl. La temperatura también tiene efecto sobre la dilución de los metales en la muestra, ya que a 100°C se incrementa la eficacia y se disminuye el tiempo. Los tratamientos térmicos eliminan los sólidos volátiles en igual porcentaje, aunque un tratamiento térmico adecuado puede reducir el tiempo de calcinación con la misma eficacia.

Así pues, la cáscara de arroz tiene un elevado contenido en sílice el cual puede ser extraído mediante los procedimientos descritos. Esta sílice puede utilizarse para diversos usos, tales como fabricación de vidrio de distintas calidades, componente del cemento, etc. Por ello, un tratamiento químico y térmico adecuado proporciona un contenido de sílice en las cenizas muy elevado, por lo que sería una forma de valorizar este residuo tan presente en las zonas arroceras.

#### 5. Referencias

- Amick J. A.I. (1982) Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells. En: J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology. Vol. 129. pp. 864-866
- Arcos C.A., Pinto D.M., Páez J.E.R. (2007). La cascarilla de arroz como fuente de SiO<sub>2</sub>. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía, N°41 7-20.
- Chandrasekhar S., Satyanarayana K.G., Pramada P.N., Raghavan P., Gupta T.N. (2003) Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk- an overview,” Journal of materials science 38, pp. 3159-3168.
- Curtis KE, Rodrigues FA (2006) Early age hydration of rice hull ash cement examined by transmission soft X – ray microscopy”. Cement and Concrete Research Vol. 33, pp. 509-515.
- Hanna S. B., Mansour N. A. L., Taha A. S., Abd-allah H. M. A. (1985) Silicon carbide and silicon nitride from rice hulls-III-Formation of Silicon nitride. Br. Ceram. Trans. J. Vol. 84. pp. 18-21.
- Karera A., Nargis S., Patel S., Patel M.. (1986) Silicon based materials from rice husk. J. Sci. Ind. Res. Vol. 45. pp. 441-448.
- Krishnarao R. V., Godkhindi M. M., Chakraborty M., Mukunda P. G. (1991) Direct pyrolysis of raw rice husks for maximization of SiC whisker formation. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74. pp. 2869-2875.
- Krishnarao R. V., Mahajan Y. R., Kumar T. J. (1998) Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere”. J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 18. pp. 147-152.
- Liou T.-H., (2004) Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk,» Materials Science and Engineering A364, pp. 313-323.
- Mahmud A., Megat-Yusoff P.S.M., Ahmad, F., Farezzuan A.A. (2016) Acid leaching as efficient chemical treatment for rice husk in production of amorphous silica nanoparticles. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, pp. Vol.11, No.22, 2016.