

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“ OBTENCION DE FURFURAL A PARTIR
DE CASCARAS DE ARROZ ”**

**TESIS
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADOR POR:
FIORELLA PATRICIA CÁRDENAS TORO**

LIMA – PERU

2004

INDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN..... | 3 |
| CAPÍTULO I. GENERALIDADES. | |
| 1.1 EL ARROZ..... | 5 |
| 1.1.1 Clasificación Botánica..... | 6 |
| 1.1.2 Procesamiento del arroz..... | 8 |
| 1.1.3 Producción anual del arroz..... | 13 |
| 1.1.4 Rendimiento típico en peso..... | 13 |
| 1.1.5 Cascarilla de arroz..... | 14 |
| 1.1.5.1 Composición química..... | 15 |
| 1.1.5.2 Propiedades físicas de la cascarilla de arroz..... | 21 |
| 1.1.5.3 Usos de la cascarilla de arroz..... | 22 |
| 1.1.5.4 Volúmenes de producción en el Perú..... | 27 |
| 1.2 FURFURAL..... | 29 |
| 1.2.1 Descubrimiento y desarrollo industrial..... | 29 |
| 1.2.2 Naturaleza química..... | 32 |
| 1.2.3 Reacciones químicas involucradas en la formación de furfural..... | 32 |
| 1.2.4 Propiedades químicas y físicas del furfural..... | 37 |
| 1.2.5 Especificaciones técnicas del furfural..... | 39 |
| 1.2.6 Aplicaciones del furfural..... | 39 |
| 1.2.7 Materias primas utilizadas para la producción de furfural | 41 |
| 1.2.8 Demanda y volúmenes de importación de furfural en el Perú..... | 41 |
| 1.2.9 Procesos posibles a utilizar en la producción de Furfural..... | 42 |
| 1.2.9.1 Procedimiento combinado para el tratamiento térmico y químico de biomasa..... | 42 |

| | |
|--|----|
| 1.2.9.2 Reactor y método para la producción continua de furfural a partir de aserrín de madera en suspensiones líquidas..... | 43 |
| 1.2.9.3 Westpro – Huaxia Furfural Technology..... | 45 |
| 1.2.9.4 Instituto de Estudios Avanzados, Japón..... | 46 |

CAPÍTULO II. TECNOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE FURFURAL.

| | |
|---|----|
| 2.1 PROCESO SELECCIONADO: DISEÑO DE EXPERIMENTOS A NIVEL LABORATORIO..... | 49 |
| 2.1.1 Preparación de la materia prima..... | 49 |
| 2.1.2 Obtención de furfural..... | 50 |
| 2.1.2.1 Hidrólisis a presión atmosférica..... | 50 |
| 2.1.2.2 Hidrólisis ácida a sobrepresión..... | 53 |
| 2.1.2.3 Filtración..... | 55 |
| 2.1.3 Purificación de furfural..... | 56 |
| 2.1.3.1 Destilación por arrastre de vapor..... | 56 |
| 2.1.3.2 Extracción líquido – líquido con cloruro de metileno..... | 58 |
| 2.1.3.3 Destilación de solución de cloruro de metileno – furfural..... | 62 |
| 2.1.4 Diagrama de Flujo de Obtención de Furfural..... | 63 |
| 2.2 DETERMINACIÓN DE FURFURAL..... | 68 |
| 2.2.1 Método de Espectroscopia UV – Visible..... | 68 |
| 2.2.1.1 Reactivos, materiales y aparatos..... | 68 |
| 2.2.1.2 Preparación de la muestra..... | 69 |
| 2.2.1.3 Procedimiento..... | 70 |
| 2.2.2 Método de Cromatografía de Gases..... | 72 |
| 2.2.2.1 Reactivos, materiales y aparatos..... | 72 |
| 2.2.2.2 Procedimiento..... | 73 |
| 2.2.2.3 Cálculos..... | 73 |

CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

| | |
|---|----|
| 3.1 HIDRÓLISIS ÁCIDA..... | 76 |
| 3.1.1 Efecto de la relación carga : vol. ácido..... | 81 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.2 Efecto de la concentración de ácido..... | 81 |
| 3.1.3 Efecto del tiempo de reacción..... | 81 |
| 3.1.4 Efecto de la presión..... | 81 |
| 3.2 DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR..... | 82 |
| 3.3 EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO..... | 88 |
| 3.4 DESTILACIÓN DEL FURFURAL (PRODUCTO)..... | 93 |
| | |
| CAPÍTULO IV. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y PRODUCTO. | |
| 4.1 ANÁLISIS DE PENTOSANOS DE LA MATERIA PRIMA: CASCARILLA DE ARROZ..... | 96 |
| 4.2 ANÁLISIS QUÍMICO DEL PRODUCTO OBTENIDO: FURFURAL..... | 98 |
| | |
| CAPÍTULO V. BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA Y PERFIL DE DISEÑO DE EQUIPO | |
| 5.1 BALANCE DE MATERIA..... | 103 |
| 5.2 BALANCE DE ENERGÍA..... | 109 |
| 5.3 PERFIL DE DISEÑO Y SELECCIÓN DE EQUIPO..... | 111 |
| 5.3.1 Procedimiento de Diseño..... | 113 |
| 1. Diseño de Recipientes de almacenamiento..... | 113 |
| 2. Diseño de Equipos Principales..... | 116 |
| | |
| CAPITULO VI. COSTOS DE PROCESAMIENTO..... | 129 |
| | |
| CAPITULO VII. CONCLUSIONES..... | 132 |
| | |
| CAPITULO VIII. BIBLIOGRAFÍA..... | 135 |
| | |
| CAPITULO IX. ANEXO..... | 139 |
| Anexo I. Producción mensual de arroz cáscara según región o subregión 2002 – 2003 (Ton)..... | 140 |
| Anexo II. NMX – V – 4 – 1970. Norma Oficial de método de prueba | |

| | |
|--|-----|
| para la Determinación de furfural en bebidas alcohólicas destiladas. México D.F..... | 142 |
| Anexo III. Determinación de Absorbancias en cada una de las etapas de obtención de furfural | 147 |
| Anexo IV. Rendimiento de Furfural..... | 159 |
| Anexo V. Balance de Energía..... | 167 |
| Anexo VI. Especificaciones Técnicas de Furfural..... | 172 |

INDICE DE CUADROS

| | |
|---|----|
| Cuadro N° 1.1 Variedades sembradas en los principales valles arroceros..... | 7 |
| Cuadro N° 1.2 Balance de materiales en el proceso de molienda de arroz..... | 14 |
| Cuadro N° 1.3 Composición química de la cascarilla de arroz en materia seca..... | 16 |
| Cuadro N° 1.4 Composición de las hemicelulosas solubles en álcali de grano de arroz..... | 21 |
| Cuadro N° 1.5 Volumen de producción de cascarilla de arroz | 28 |
| Cuadro N° 1.6 Propiedades físicas del furfural | 38 |
| Cuadro N° 1.7 Recuperación de furfural de diversos residuos lignocelulósicos..... | 41 |
| Cuadro N° 1.8 Importación de furfural. 2002 – 2003..... | 42 |
| Cuadro N° 1.9 Valores de constante cinética de reacción como una función de catalizadores del ácido..... | 47 |
| Cuadro N° 2.1 Diseño Experimental de obtención de furfural a presión atmosférica..... | 52 |
| Cuadro N° 2.2 Diseño experimental de obtención de furfural a 2,4 atm..... | 55 |
| Cuadro N° 2.3 Diseño experimental de la destilación por arrastre de vapor... | 58 |
| Cuadro N° 2.4 Diseño experimental de la extracción líquido – líquido..... | 60 |
| Cuadro N° 3.1 Resultados de la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica..... | 77 |
| Cuadro N° 3.2 Resultados de la etapa de Hidrólisis ácida a presión atmosférica a nivel banco..... | 79 |
| Cuadro N° 3.3 Resultados de la etapa de hidrólisis ácida a presión de 2,4 atm..... | 80 |
| Cuadro N° 3.4 Resultados de Destilación por arrastre de vapor | 84 |

| | |
|--|-----|
| Cuadro N° 3.5 Resultados de extracción líquido – líquido a diferentes relaciones carga : solvente..... | 90 |
| Cuadro N° 3.6 Resultados de destilación de furfural | 93 |
| Cuadro N° 4.1 Resultados de análisis de Pentosanos de la Cascarilla de Arroz..... | 97 |
| Cuadro N° 5.1 Datos experimentales de las corrientes de proceso en la obtención de furfural..... | 108 |
| Cuadro N° 5.2 Volumen de diseño de recipientes de almacenamiento..... | 113 |
| Cuadro N° 5.3 Dimensiones óptimas de recipientes de almacenamiento..... | 116 |
| Cuadro N° 5.4 Capacidad y dimensiones de los principales equipos..... | 128 |
| Cuadro N° 6.1 Costo de materia prima e insumos en la producción de furfural a partir de cascarilla de arroz..... | 131 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura N° 1.1 Plantación de Arroz..... | 5 |
| Figura N° 1.2 Planta de Arroz..... | 6 |
| Figura N° 1.3 Máquina descascaradora de arroz de rodillos de goma | 9 |
| Figura N° 1.4 Máquina descascaradora de arroz por abrasión | 10 |
| Figura N° 1.5 Arroz cáscara y Grano de Arroz | 11 |
| Figura N° 1.6 Cadena agroproductiva de arroz | 12 |
| Figura N° 1.7 Principales Regiones Productoras en 2003..... | 13 |
| Figura N° 1.8 Grano de arroz en sección longitudinal | 15 |
| Figura N° 1.9 Estructura química de la celulosa | 18 |
| Figura N° 1.10 Carbohidratos constituyentes de las hemicelulosas de los cereales | 19 |
| Figura N° 1.11 Estructura principal de las hemicelulosas..... | 20 |
| Figura N° 1.12 Pilado de cascarilla de arroz | 27 |
| Figura N° 1.13 Estructura química del furfural | 32 |
| Figura N° 1.14 Estructura química de los pentosanos | 33 |
| Figura N° 1.15 Rendimiento de Furfural vs Relación líquido: sólido | 44 |
| Figura N° 2.1 Molienda de la cascarilla de arroz..... | 49 |
| Figura N° 2.2 Equipo para hidrólisis ácida a presión atmosférica..... | 50 |
| Figura N° 2.3 Hidrólisis ácida a nivel banco..... | 53 |
| Figura N° 2.4 Equipo para hidrólisis ácida a presión de 2,4 atm..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Figura N° 2.5 Filtración de la solución de furfural..... | 56 |
| Figura N° 2.6 Equipo de destilación por arrastre de vapor..... | 57 |
| Figura. N° 2.7 Equipo de la extracción líquido – líquido..... | 59 |
| Figura N° 2.8 Esquema de la extracción líquido – líquido..... | 61 |
| Figura N° 2.9 Equipo de destilación de furfural..... | 62 |
| Figura N° 2.10 Curva de equilibrio para el sistema cloruro de metileno y furfural..... | 63 |
| Figura N° 2.11 Diagrama de flujo de Preparación de la materia prima..... | 64 |
| Figura N° 2.12 Diagrama de flujo de obtención de furfural a presión atmosférica..... | 65 |
| Figura N° 2.13 Diagrama de Flujo de obtención de furfural a presión de 2,4 atm..... | 66 |
| Figura N° 2.14 Diagrama de flujo de purificación de furfural..... | 67 |
| Figura N° 2.15 Preparación de muestra a analizar..... | 70 |
| Figura N° 3.1 Hidrólisis con ácido al 5%..... | 78 |
| Figura N° 3.2 Hidrólisis con ácido al 10%..... | 78 |
| Figura N° 3.3 Hidrólisis con ácido al 20%..... | 79 |
| Figura N° 3.4 Rendimiento de Furfural vs Tiempo de Reacción a 2,4 atm..... | 80 |
| Figura N° 3.5 Recuperación de Furfural de solución de 3,1 g/L..... | 85 |
| Figura N° 3.6 Recuperación de Furfural desde Solución de 3,1 g/L..... | 85 |
| Figura N° 3.7 Recuperación de Furfural desde Solución 3,5 g/L..... | 86 |
| Figura N° 3.8 Recuperación de Furfural desde Solución 3,5 g/L..... | 86 |
| Figura N° 3.9 Recuperación de Furfural desde Solución 4,28 g/L..... | 87 |
| Figura N° 3.10 Recuperación de Furfural desde Solución 4,28 g/L..... | 87 |
| Figura N° 3.11 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 7,5 g/L..... | 91 |
| Figura N° 3.12 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 5,5 g/L..... | 91 |
| Figura N° 3.13 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 2,7 g/L..... | 92 |
| Figura N° 3.14 Extracción líquido - líquido a partir de solución de furfural por hidrólisis ácida..... | 92 |
| Figura N° 3.15. Producto furfural recién obtenido..... | 94 |
| Figura N° 3.16. Producto furfural después de un mes..... | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura N° 4.1 Cromatograma de furfural estándar | 100 |
| Figura N°4.2 Cromatograma de producto furfural obtenido en laboratorio.... | 101 |
| Figura N° 5.1 Esquema de Flujo del Proceso de Obtención de Furfural a partir de cascarillas de arroz..... | 112 |
| Figura N° 5.2 Gráfica para determinar el tamaño óptimo del recipiente..... | 115 |
| Figura N° 5.3 Curva de Equilibrio Cloruro de Metileno – Furfural..... | 122 |

*Dios gracias por darme la vida,
regalarme fortaleza y sabiduría.*

Dedicatoria:

*A mis padres Silvano, Teresa y a mi hermana
Gissella por sus consejos y apoyo incondicional
durante mis años de estudio para alcanzar mis
metas.*

*Al Ing. Enrique Neira por su asesoramiento en la
realización de la presente tesis.*

A mis profesores por sus enseñanzas impartidas.

RESUMEN

El furfural es el compuesto más importante de los que contiene el anillo furánico. Se obtiene a gran escala a partir de residuos lignocelulósicos como cáscaras de avena, cascarillas de arroz y otros residuos agrícolas que contienen pentosanos, cuya hidrólisis produce pentosas. Las pentosas, en medio caliente y medio sulfúrico concentrado, sufren una deshidratación que conduce a un anillo pentagonal de furfural.

La cascarilla de arroz es un subproducto de la industria molinera, se emplea para producir pulidores domésticos (pulitón), base para pisos en granjas de pollos, adobes reforzados con fibras de arroz.

El procedimiento de obtención de furfural a partir de cascarillas de arroz consiste en 2 fases, la primera es hidrólisis y deshidratación (llevadas simultáneamente) y la segunda es la purificación (extracción líquido – líquido) empleando cloruro de metileno como solvente extractor.

En la primera fase se evalúa la conversión (variable dependiente) en función de: relación carga de cascarilla:volumen solución ácida, concentración de ácido y tiempo de reacción (variables independientes) a presión atmosférica y presión de 243.18 Pa (2.4 atm), en la segunda fase se evalúa la recuperación de furfural (variable dependiente) en función de relación solvente extractor:solución de furfural y número de extracciones. La medición de la concentración de furfural se realiza por espectroscopia Ultravioleta – Visible empleando la Norma Oficial de Método de Prueba de Determinación de Furfural en Bebidas Alcohólicas NMX – V – 4 – 1970 basado en la reacción de furfural con anilina en medio ácido, la lectura se hace a 518 nm.

Los resultados mostraron que mayores conversiones se obtienen a presión atmosférica con concentración de ácido (20%) y menor proporción carga:volumen (1:12, corresponde a mayor volumen de solución). En estos experimentos se observa que las conversiones aumentan en el tiempo, pasado los 60 minutos se

puede apreciar que los valores obtenidos en conversiones disminuyen debido a una descomposición de furfural.

En la fase de purificación por extracción líquido – líquido se destila previamente por arrastre de vapor, a distintos flujos, la recuperación es independiente del flujo de vapor. La relación de extracción solución acuosa : solvente extractor es casi independiente cuando dicha relación son 2:1 o 3:1 y consiguiendo recuperar hasta el 95% de furfural en la solución acuosa en 2 etapas. La separación de cloruro de metileno se hace por destilación fraccionada, dando como resultados 78.2% de furfural medido por Cromatografía de gases.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años ha aumentado la preocupación por el uso de los residuos provenientes de la industria química y desechos provenientes de la práctica agropecuaria.

Somos un país productor de arroz con una producción de 2 139 052 TM al año, el pilado de éste tiene como residuo cascarillas de arroz con 470 591 TM, el cual constituye un 22% en las zonas arroceras, un residuo cuya utilidad en el Perú no está muy difundida. Dado el gran volumen de cascarilla de arroz se convierte en un problema ambiental, una alternativa es industrializarlo, uno de los productos obtenidos es el furfural.

El furfural es un líquido aceitoso ligeramente amarillento, su característica principal es su olor irritante como las almendras, en contacto con el aire éste fácilmente se polimeriza cambiando de color a rojo o marrón. Es estable al calor, en ausencia de materiales catalíticos y oxígeno.

El furfural es utilizado por su alta solubilidad característica y fácil recuperación por arrastre de vapor, como solvente selectivo en un proceso de extracción líquido - líquido, para obtener aceites refinados con un índice de viscosidad elevado; en síntesis química para la producción de alcohol furfurílico y derivados tales como el furano, el metilfurano, el amino furfural, ácido furoico y alcohol metilfurfurílico; ingrediente en la fabricación de resinas sintéticas, en especial las fenol – aldehídicas; y otros.

El furfural que se utiliza en el Perú es importado de países de Europa y Estados Unidos, por lo que el objetivo de este trabajo de tesis es: Proponer una alternativa de uso de la cascarilla de arroz; residuo lignocelulósico abundante como subproducto de la industria molinera; como materia prima en la obtención de furfural, evaluar los factores que influyen en la obtención de furfural: relación carga de cascarilla : volumen de solución ácida, % de ácido, tiempo de reacción, analizar el comportamiento del cloruro de metileno como solvente para la separación del furfural y su posterior purificación.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1. EL ARROZ.

Los cereales constituyen la principal de fuente de alimento para el hombre. El arroz es un cereal que tiene su origen en el Sudeste asiático y África alrededor de 2800 a.c. Fue introducido por los españoles en la segunda mitad del siglo XVI, en los valles costeros del sur del país.

El arroz es uno de los cereales que más se producen en el mundo. Es el fruto en grano de la planta de arroz (*Oriza Sativa*), herbácea de la familia de las gramíneas. Se cultiva en regiones pantanosas de clima templado o cálido y húmedo (Figura N° 1.1).



Figura N° 1.1 Plantación de Arroz.

El arroz es un cultivo adaptado a las regiones de la Costa y la Selva; ocupa importantes extensiones en los Valles del Norte y de la Ceja de Selva.

El periodo vegetativo dura de 150 a 170 días según la variedad. Las condiciones de cultivo son: temperatura de 22 a 26 °C, buena luminosidad, humedad relativa de 70 a 80% para la floración y suelos con: pH de 5-8, con 40% de arcilla y textura fina.

Las principales variedades de arroz que se cultivan en los diferentes valles arroceros son aproximadamente 30. Estas variedades de arroz provienen del International Rice Research Institute (IRRI – Filipinas) y del Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT – Colombia). Las principales variedades de arroz que se cultivan en la Costa Norte son: Viflor, Inti, Sican, Costa Norte, Taimy, Oro, Santa Ana, San Antonio y NIR – I; en la Costa Sur son: Viflor, BG – 90, San Antonio y NIR – I y en la ceja de Selva son: Amazonas, Huarangopampa, Utcubamba, Moro, Saavedra, San Antonio y Santa Elena. (Cuadro N° 1.1)

1.1.1. Clasificación botánica.

a) **Especie** : *Oryza Sativa L.*

b) **Familia** : Gramínea.

Origen : India.

Período Vegetativo : Según Variedad.

Tardío : 120 -180 días; Viflor, Tallán.

Semi precoz - Semi tardías : 155 - 165 días; NIR I, Inti, Amazonas.

Precoz : 110 - 130 días; Costa Norte, Santa Ana, Oro, Sican.



Figura N° 1.2 Planta de Arroz.

1.1.2. Procesamiento del arroz.

El arroz, a diferencia del trigo, se consume principalmente como grano. El grano blanco del comercio es el resultado de un proceso de elaboración en el que se desprenden, por fricción, la cascarilla, las cubiertas de la cariósida y el germen. El proceso de molienda consta generalmente de las etapas siguientes:

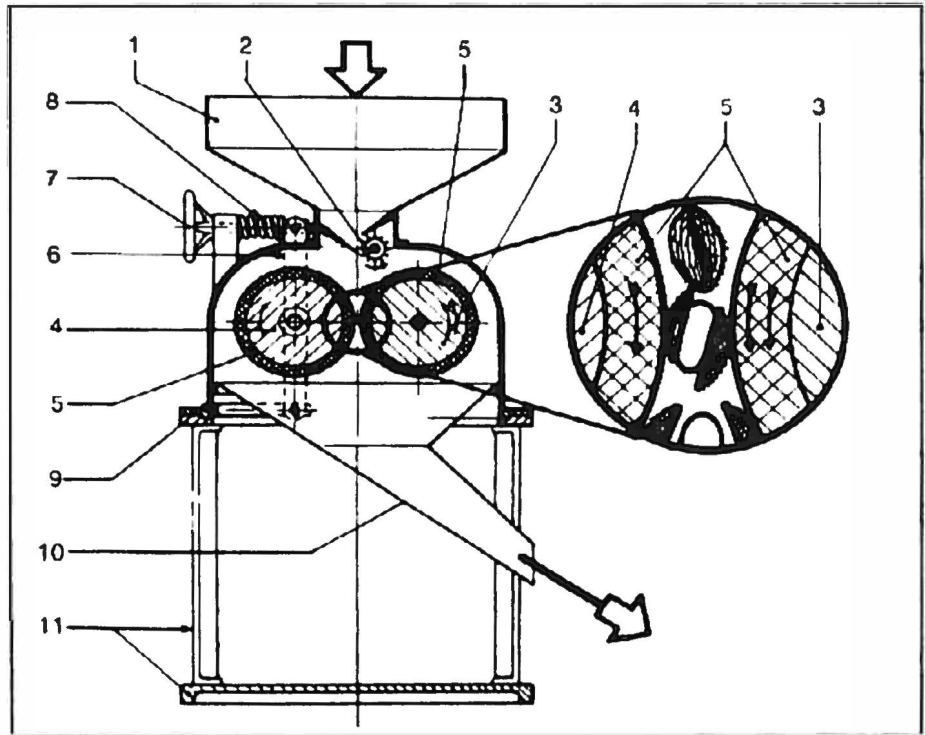
a) Limpia.

Consiste en la separación de las impurezas (piedras, polvo, semillas extrañas, paja, etc.) que acompañan al grano íntegro, tal como se cosecha (arroz cáscara). Se efectúa mediante aspiradores de polvo, tamices, separadores de piedras y separadores magnéticos.

b) Descascarillado.

Se produce la separación de la cascarilla. El arroz con cáscara es sometido a la separación de la cáscara del grano de arroz mediante el uso de una decorticadora, la más común consiste en una descascaradora de rodillos de goma.

Descascaradora de rodillos: El arroz bruto pasa entre los rodillos forrados de goma que giran en sentidos opuestos con velocidades diferenciales y se ajusta la presión entre los rodillos de acuerdo a las diferentes variedades para el descascarado conveniente. Son las preferidas a causa de su eficacia para descascarar (90%) y por que producen menos fracturas que las descascaradoras de discos (Figura N° 1.3).



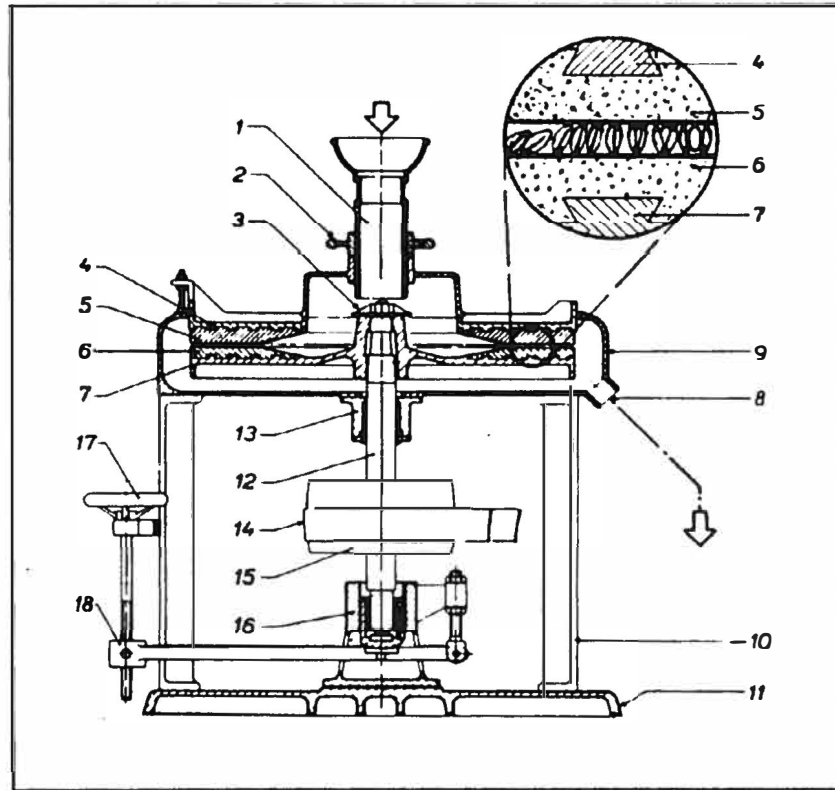
1, tolva; 2, rodillo alimentador; 3 y 4, rodillos activos; 5, forro de goma; 6 – 8; sistema de ajuste de presión; 9, cuerpo; 10, canalón de salida; 11, soporte.

Figura N° 1.3 Máquina descascaradora de arroz de rodillos de goma

Descascaradora de discos: tiene un disco de superficie abrasiva horizontal, que gira sobre un eje vertical, justamente debajo de un disco estacionario, con la superficie abrasiva. El arroz en bruto sale por entre los discos debido a la acción abrasiva de los discos sobre la cáscara de arroz que lija materialmente la parte de la cáscara y deja libre el grano de arroz. (Figura N° 1.4).

Una vez separado la cascarilla del grano de arroz, se realiza una separación basada en la densidad, donde se aparta por aspiración la cáscara y el grano de arroz en un separador por gravedad. Los

productos hasta ahora obtenidos son la cascarilla, el arroz moreno y el arroz moreno roto.



1, canal de alimentación; 2, compuerta; 3 y 7, rueda abrasiva giratoria; 4, rueda fija; 5 y 6, piedras abrasivas; 8, salida del producto; 9, cuerpo; 10 y 11, soporte; 12 y 16; mecanismo motor y cojinetes; 17 y 18, sistema de ajuste de distancia entre las piedras.

Figura N° 1.4 Máquina descascaradora de arroz por abrasión

c) Blanqueo o Molienda propiamente dicha.

Se produce la separación de las cubiertas exteriores de la cariósida y del germen. Se producen en blanquedoras de tipo vertical, de cono, normal o volcado; o de tipo horizontal, de forma cilíndrica las cuales blanquean el grano por abrasión, con una superficie de esmeril –

carburo silicio. Otro tipo de blanqueadora es una pulidora que pule el arroz por fricción de unos granos con otros.

El resultado de esta etapa es el arroz blanco elaborado, apto para el consumo humano, junto con el consumo de granos partidos; salvado y germen.

d) Clasificación.

En esta última etapa, los medianos se separan de los enteros mediante zarandas, y se clasifican por tamaños para su posterior venta.

En la Figura N° 1.5 se muestra el arroz con cáscara y el grano de arroz después de su procesamiento en el molino donde se elimina la cascarilla de arroz e impurezas y se le da un blanqueo para la comercialización.



Figura N° 1.5 Arroz cáscara y Grano de Arroz

En la Figura N° 1.6 se muestra cada una de las etapas de la cadena agroproductiva de arroz: producción del arroz – cáscara, su procesamiento en molinos, la comercialización del grano de arroz en mercado mayoristas, minoristas e importación y el consumo de arroz.

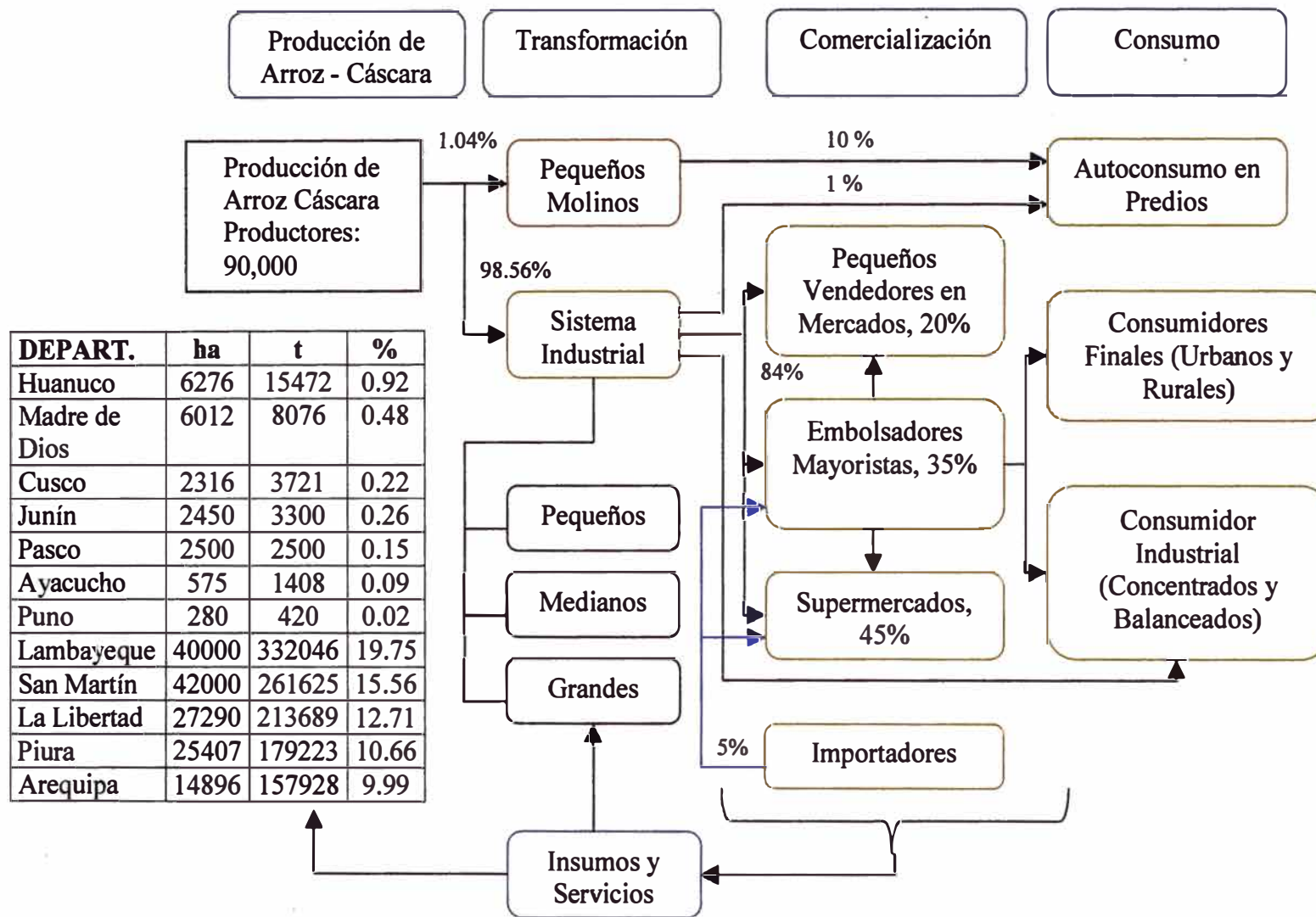


Figura N° 1.6 Cadena agroproductiva de arroz

1.1.3. Producción nacional de arroz

En el año 2003 se produjo 2 139 052 TM de arroz, de los cuales las principales regiones y subregiones productoras se presentan en la Figura N° 1.7 (ver Anexo N° I).

Se observa que las regiones que producen en mayor cantidad arroz en el año 2003 son: Lambayeque, Piura, San Martín, La Libertad, Arequipa y Amazonas.

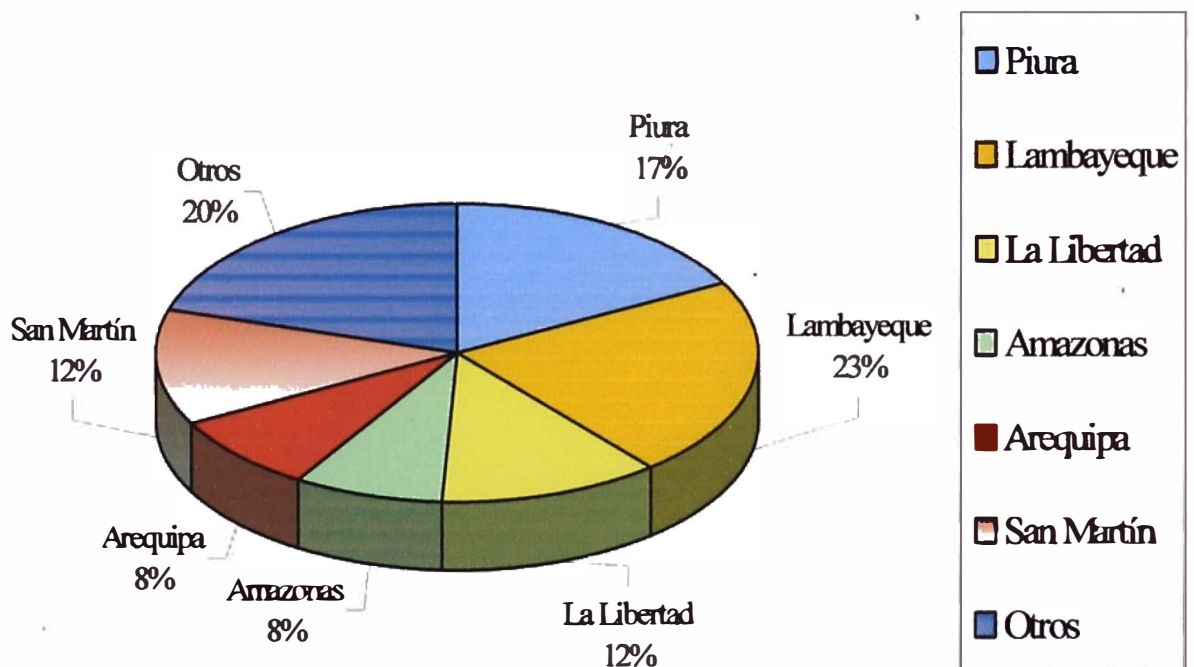


Figura N°1.7 Principales Regiones Productoras en 2003

1.1.4. Rendimiento típico en peso.

En el Cuadro N° 1.2 se aprecia que la cascarilla de arroz constituye un 22% del total de arroz producido, lo cual equivale a 470 591 TM, lo que es una gran fuente de materia prima para la obtención de furfural.

Cuadro N° 1.2 Balance de materiales en el proceso de molienda de arroz⁽¹⁾

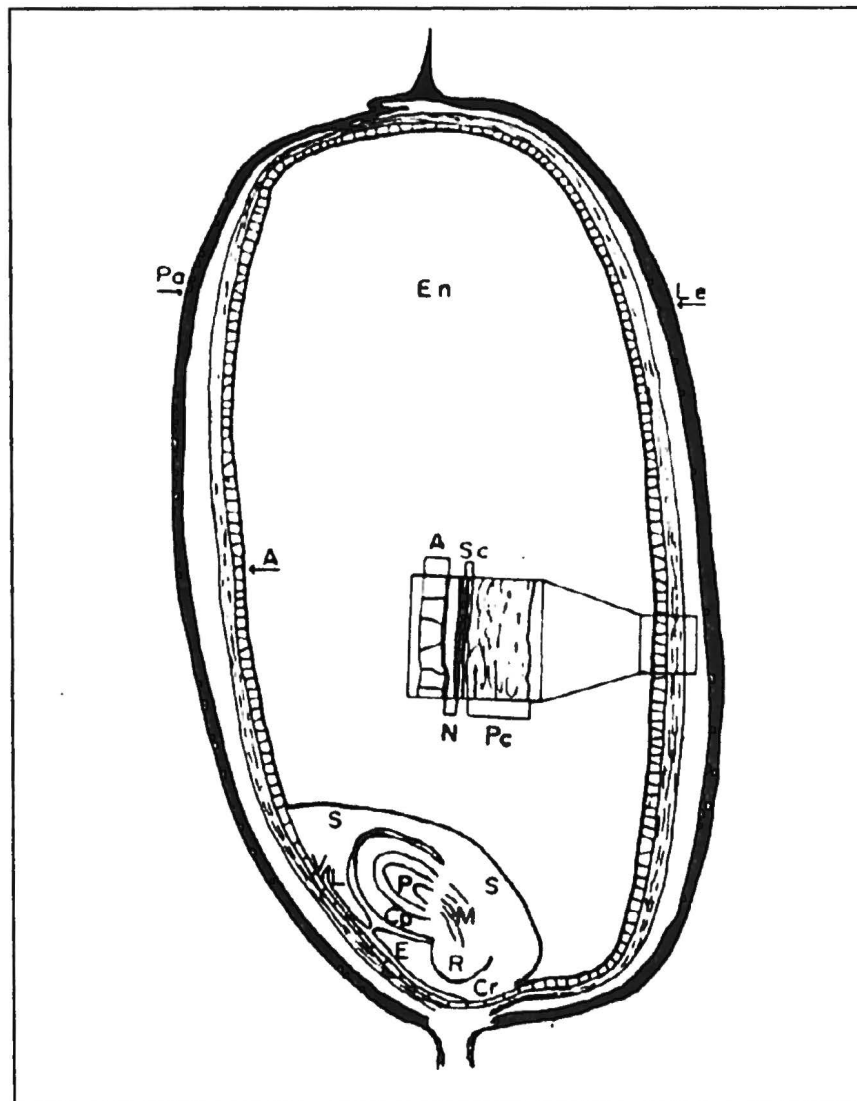
| PRODUCTO | PORCENTAJE EN PESO (%) |
|--|-------------------------------|
| Arroz cáscara | 100 |
| Arroz entero | 56-68 |
| Cascarilla | 19-22 |
| Granos partidos, inmaduros o verdes | 3-12 |
| Cilindro o harinaza | 4-5 |
| Salvado | 3 |
| Germen | 1-2 |
| Semillas de malas hierbas y materias inertes | 1 |

1.1.5. Cascarilla de arroz.

La cascarilla de arroz se compone de dos mitades: la lemma y la pálea (Figura N° 1.8). Las carióspsides o cáscaras de arroz no tienen surco, su longitud varía entre 5 y 9 mm y el peso varía entre el 16 y 26% del peso total del grano, y es por su volumen el mayor subproducto de la industria molinera; la variabilidad está relacionada con la variedad y del grado de maduración del grano en el momento de recolección: cuando la maduración es incompleta e imperfecta el peso porcentual de la cascarilla de arroz es superior.

La cascarilla de arroz es dura, leñosa, abrasiva y tiene escaso valor nutritivo. Permanecen unidas y adheridas estrechamente al grano, que se separan en las molineras de arroz.

A escala mundial se producen más de 60 millones de toneladas de este subproducto; debido a su baja densidad aparente (100 – 160 Kg/m³), su simple almacenamiento y eliminación constituyen un problema.



En, endospermo; Pa, pálea; Le, lemma; Pc, pericarpio; Sc, cubierta de la semilla; N, nucelo; A, aleurona. En el germen; S, escutelo; V, escama ventral; L, escama lateral; Cp, coleóptilo; P, plúmula; M, mesocótilo; R, radicela; E, epiblasto; C, coleorriza.

Figura N° 1.8 Grano de arroz en sección longitudinal

1.1.5.1. Composición química.

La composición química de la cascarilla es compleja (Cuadro N° 1.3), estando formada por numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos;

correspondiendo el mayor porcentaje a los carbohidratos. Los carbohidratos o hidratos de carbono presente en la cascarilla están conformados en su mayor parte de celulosas y hemicelulosas (principalmente pentosanos)

La celulosa, los pentosanos, la lignina y la pectina son las sustancias constituyentes principales de las paredes celulares, determinan la rigidez y consistencia de los tejidos orgánicos vegetales.

Una gran parte de la lignina se encuentra químicamente combinada con las hemicelulosas (aprox. 70%). El componente predominante de la ceniza de la cáscara de arroz es la sílice (94-96%).

Cuadro N° 1.3 Composición química de la cascarilla de arroz en materia seca⁽³⁾

| Componente | Cantidad (%) |
|------------|--------------|
| Celulosa | 30 |
| Pentosanos | 20 |
| Lignina | 20 |
| Proteína | 3 |
| Grasa | 2 |
| Vitaminas | 1 |
| Cenizas | 20 |
| Otros | 4 |

En el Cuadro N° 1.3 se observa un alto contenido de celulosa con un 30%; pentosanos, lignina y ceniza con un 20%; y una cantidad baja de proteína en un 4%.

a) Celulosa.

Es un polisacárido estructural más importante de las plantas, de cadena lineal compuesto de 200 unidades de glucosa como mínimo enlazados por enlaces glucosídicos β -1,4 (Figura N° 1.9), los cuales forman microfibrillas características las que le dan la mayor parte de su enorme resistencia.

Una microfibrilla está formada por 20 fibras elementales las cuales están formadas por 32 cadenas de celulosa.

Debido a su alto grado de ordenación e insolubilidad, este polímero resiste a muchos organismos y enzimas. En plantas vegetales se encuentra fuertemente asociada con la lignina, como es el caso de la cascarilla de arroz.

Se encuentra en forma abundante en la naturaleza y en la pared celular de los vegetales (aproximadamente la mitad del dióxido atmosférico que absorben las plantas durante la fotosíntesis se encuentran en forma de celulosa); por ejemplo, comprende del 30 al 50% en peso de los residuos lignocelulósicos (paja, forraje y cáscara), la madera contiene el 50% de celulosa y el algodón se encuentra en su totalidad.

La celulosa al hidrolizarse forma cadenas cortas como oligosacáridos y finalmente celobiosa y glucosa debido al enlace oxígeno reactivo que une las dos unidades de glucosa.

La celulosa en presencia de ácido concentrado o diluido en el rango de temperatura de 200 a 240 °C se produce la hidrólisis ácida dando 5-hidroximetilfurfural.

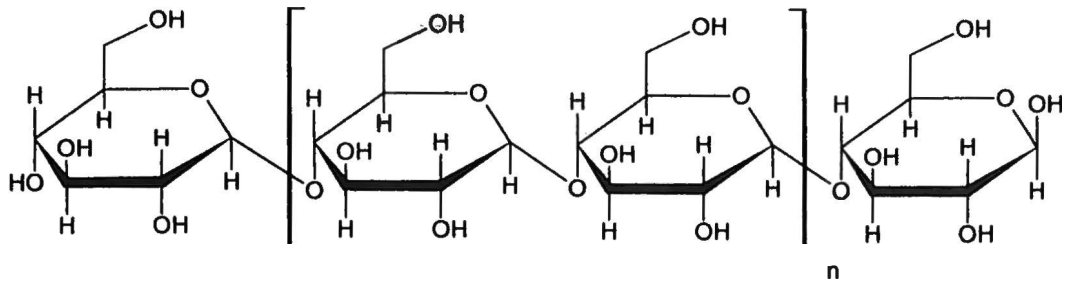


Figura N° 1.9 Estructura química de la celulosa

b) Hemicelulosa.

Se conoce como hemicelulosa a los polisacáridos distintos del almidón, las cuales son solubles en soluciones alcalinas concentradas.

Constituyen un componente fundamental en las paredes celulares; la mayoría posee estructura amorfa y otras poseen estructura fibrilar. Al realizar la hidrólisis, se forman pentosas (xilosas, arabinosas), hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y ácidos urónicos (galacturónico y glucurónico) principalmente.

Los carbohidratos más abundantes de la hemicelulosa son la D-xilosa y L – arabinosa; así mismo se han identificado, en menor proporción hexosas y sus derivados, principalmente D – galactosa, D-glucosa, ácido D-glucurónico y ácido 7-O-metil- D-glucurónico. (Figura N° 1.10).

La estructura de las hemicelulosas (Figura N° 1.11) posee una columna vertebral formado por azúcares unidos mediante enlaces β -(1,4) de la que salen ramificaciones muy cortas generalmente de un solo azúcar de longitud, como xiloglucanos, las cuales no pueden formar agregados como la celulosa por presentar el grupo –

CH₂OH sustituido con cadenas de xilosa, impidiendo la formación de enlaces de puente de hidrógeno entre las cadenas.

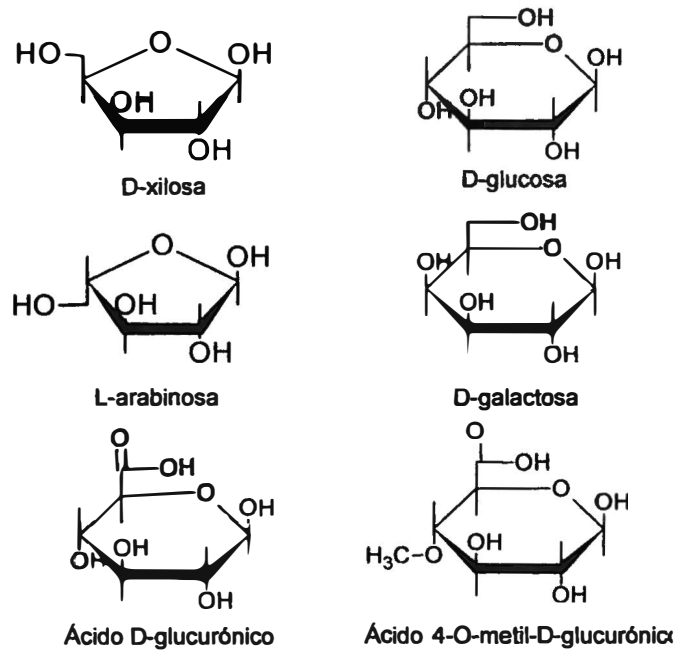
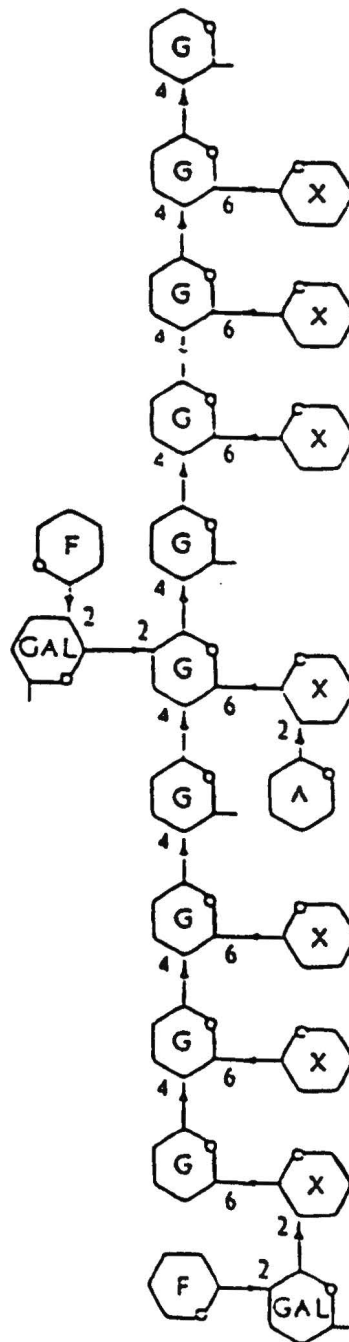


Figura N° 1.10 Carbohidratos constituyentes de las hemicelulosas de los cereales

El salvado de arroz y arroz elaborado están compuestos principalmente por arabinosa y xilosa en relación 1:1 (Cuadro N°1.4), el salvado contiene mayor cantidad de galactosa y el endospermo mayor cantidad de glucosa.

La hidrólisis de hemicelulosas se hace en presencia de ácidos concentrados a la temperatura de 100 a 160 °C dando como producto 2-furaldehído o furfural.

Figura N° 1.11 Estructura principal de las hemicelulosas



Donde:

A = Arabinosa, F = Fructosa, G = Glucosa

Gal = Galactosa, X = Xilosa

Cuadro N° 1.4 Composición de las hemicelulosas solubles en álcali de grano de arroz⁽⁵⁾

| Constituyente | Porcentaje sobre el total | |
|------------------|---------------------------|-----------------|
| | Salvado | Arroz elaborado |
| Arabinosa | 37 | 25 |
| Xilosa | 34 | 23 |
| Galactosa | 11 | 8 |
| Glucosa | Trazas | 23 |
| Ácidos Urónicos. | 9 | 7 |
| Proteína | 8 | 14 |

1.1.5.2. Propiedades físicas de la cascarilla de arroz.

a) Color.

El color de la cascarilla según la variedad de arroz de la que procede, varía de amarillo pajizo a rojo cobrizo o púrpura oscuro.

b) Longitud.

La longitud de la cascarilla varía entre los 5 y 9 mm, dependiendo de las dimensiones correspondientes al grano de arroz.

c) Humedad.

La cascarilla absorbe poca humedad del exterior: entre 14 a 15% cuando la humedad relativa del aire está próxima al 90%.

d) Dureza.

La dureza de la cascarilla, según la escala de Mohs, se encuentre entre 6 y 6,5; bastante próximo al 7 de la arena.

El grado de dureza está relacionado con la capacidad de abrasión de la cascarilla.

e) Densidad.

La densidad está relacionada con la finura de la cascarilla y de los sistemas de descascarillado que la pueden romper más o menos finamente y ampliamente.

Densidad verdadera = $737,5 \text{ Kg/m}^3$.

Densidad aparente = 100 Kg/m^3 .

La densidad aparente se debe al gran volumen que posee. Al embalar la cascarilla de arroz comprimiéndola se obtienen densidades próximas a 400 Kg/m^3 .

f) Poder Calorífico.

El poder calorífico varía entre 3 300 y 3 600 Kcal/Kg, valor próximo a la mitad de la capacidad calorífica del carbón natural.

Temperatura de combustión cascarilla de arroz = 800 – 1 000 °C.

1.1.5.3. Usos de la cascarilla de arroz.

Las posibles aplicaciones de la cáscara de arroz son numerosas, pero en la práctica el uso industrial de la cascarilla depende muy estrechamente de las situaciones del entorno en el que se envuelve la arrocería, como por ejemplo: la discontinuidad de la cantidad total disponible de cascarilla de arroz, irregular distribución de trabajo durante el año (ritmos productivos variables), posibilidad técnica y económica de efectuar instalaciones de transformación del subproducto. Además, la cascarilla no tiene valor en la alimentación humana por su bajo contenido en nutrientes y su alto contenido de silicio que afecta a los órganos digestivos y respiratorios del ser humano y de los animales.

Según Primo Yúfera ⁽⁵⁾, estimaciones indican que la cáscara producida queda sin utilizar hasta una tercera parte. En diversas partes del mundo, la investigación básica o aplicada se ha dirigido hacia el empleo en la alimentación animal, combustión, como cama de ganado, y otros usos agrícolas como material de embalaje o como aislante.

Las utilizaciones de la cascarilla de arroz, en definitiva, pueden ser las siguientes:

a) Combustible.

El uso principal de la cascarilla de arroz es para producir energía, que se emplea principalmente para producir vapor (2,5 – 3,0 Kg vapor /Kg cascarilla) para usos energéticos y la producción de aire caliente (para obtener una potencia de un CV se necesitan quemar 1,8 – 2,4 Kg de cascarilla de arroz). La cascarilla tiene la ventaja de arder sin producir contaminantes por la ausencia de azufre, y al mismo tiempo de disponer de sílice bastante pura.

El poder calorífico de combustión de la cascarilla de arroz es de 3 300 a 3 600 Kcal/Kg. Una tonelada de cascarilla puede proporcionar aproximadamente 0,32 m³ de combustible derivados del petróleo, y 2/3 partes de la madera. En algunos países, como en Tailandia, la cascarilla producida en un molino suministra toda la energía necesaria para la instalación.

La cascarilla se puede comprimir para formar conglomerados, con forma de ladrillo, y se puede comercializar como combustible de chimeneas.

b) Pienso de Ganado.

Desde el punto de vista agrícola, la cascarilla de arroz se puede usar desde poco triturada, hasta finamente molida en la alimentación del ganado, se mezcla con otros productos en los

piensos ricos en proteína destinados a la alimentación de los rumiantes, aves y conejos, ganado caballar, porcino, mulos y gatos.

El valor nutritivo de la cascarilla de arroz es menor comparada con la de otros cereales, por lo que se dosifica cuidadosamente en los piensos, como sigue:

Mediante tratamiento especiales:

- Con NaOH, se puede aumentar la digestibilidad en 5 - 20%.
- A elevadas temperaturas y presiones, con amoníaco anhidro en presencia de fosfato monocálcico, se aumenta el contenido proteico en aproximadamente un 10%.

c) Cama de ganado.

Se utiliza la cascarilla de arroz como cama de ganado, debido a la facilidad de evacuación de los residuos a eliminar; adicionándoles aditivos y formulados, se mejora su capacidad absorbente e insecticida.

d) Enmiendas, Fertilizantes y Protectores de Suelos.

La cascarilla de arroz es utilizada en los terrenos compactos, arcillosos y arenosos modificando la estructura del terreno favoreciendo la oxigenación de las capas profundas del suelo; removidos con la operación de enterrado.

La cascarilla de arroz, como valor fertilizante, después de su descomposición, aumenta la cantidad de fósforo soluble, que con su empleo aumenta la asimilación de sílice de la planta, aumentando su resistencia a los ataques de los insectos. La cáscara de arroz es usada entera, triturada, carbonizada o tratada con

funguicidas e insecticidas en cultivos hidropónicos o como protector del suelo.

e) Obtención de Furfural.

La cáscara de arroz, por su contenido de pentosanos, tratada con ácido sulfúrico diluido a presión atmosférica o bajo presión produce la hidrólisis de las pentosanos a pentosas; y la deshidratación de las pentosas a furfural. Se produce con un rendimiento del 5 al 12% (porcentaje bajo en comparación con la obtenida de la semilla de algodón o la cascarilla de avena).

El furfural se usa principalmente como disolvente selectivo de hidrocarburos no saturados en la refinación de aceite de petróleo, como disolvente de barnices, etc.

f) Aislantes.

La cascarilla se puede utilizar, por su cualidad hidrófoga y por su bajo peso, en la fabricación de conglomerados aislantes, junto con el cemento. En los paneles aislantes previene la condensación del vapor cuando la temperatura es baja.

g) Abrasivos.

La cascarilla es usada por su capacidad abrasiva para dar brillo a metales como hierro, aluminio, bronce, latón, cobre, mármoles y piedras preciosas, etc como sustituto de la arena por su acción más suave.

h) Materiales de construcción.

La cascarilla puede formar parte de conglomerados para la producción de bloques, ladrillos, tejas, baldosas y paneles ligeros cuyas principales características positivas son: bajo peso, porosidad, poder ignífugo e hidrófugo, elasticidad y poder aislante

antiacústico y térmico. Las negativas se refieren a su escasa resistencia a la rotura.

i) Aditivos.

La cascarilla finamente molida se utiliza como aditivo en la fabricación del linoleum, en los productos para calafatear, en las pinturas antideslizantes o en los revestimientos, y también en las suelas de calzado y en los neumáticos.

j) Material de soporte y material absorbente.

El polvo de cascarilla puede servir como soporte o producto absorbente en una amplia serie de productos: desde vitaminas y antibióticos hasta pesticidas y explosivos. La cascarilla sin moler puede ser utilizada como materia inerte de insecticidas, líquidos o en polvo, para su empleo en almacenes de cereales.

k) Otros Usos:

- Material de Relleno.
- Materiales de embalaje.
Filtros para aguas y combustibles.
- Pulpas de Celulosa.
- Aditivo para jabones.
- Fuente de carbón activo.
- Producción de silicato de sodio.
- Producción de silicato de calcio.
- Producción de tetracloruro de silicio.
- Producción de carburo de silicio.
- Producción de alcohol y otros destilados.

En la Figura N° 1.12 se muestra el pilado de la cascarilla de arroz que en algunos casos suelen formarse grandes montículos en la zona arocera de Chiclayo.



Figura N° 1.12 Pilado de cascarilla de arroz

1.1.5.4. Volúmenes de producción en el Perú.

En el Cuadro N° 1.5 se la producción anual de cascarilla de arroz que es de 470 591 toneladas para el 2003 y los volúmenes de producción de cascarilla de arroz por departamentos, observándose que la mayor cantidad se encuentra en Lambayeque.

Cuadro N° 1.5 Volumen de producción de cascarilla de arroz

| Región/ Subregión | Año | Total arroz cáscara (ton.) | Total de cascarilla (ton.) |
|------------------------------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Nacional | 2 | 2 118 616 | 466 096 |
| | 3 | 2 139 052 | 470 591 |
| Tumbes | 2 | 88 795 | 19 535 |
| | 3 | 104 054 | 22 892 |
| Piura | 2 | 342 493 | 75 348 |
| | 3 | 368 598 | 81 092 |
| Lambayeque | 2 | 450 510 | 99 112 |
| | 3 | 462 684 | 101 790 |
| La Libertad | 2 | 254 363 | 55 960 |
| | 3 | 254 368 | 55 961 |
| Cajamarca | 2 | 11 858 | 2 609 |
| | 3 | 11 417 | 2 512 |
| Chota | 2 | 12 319 | 2 710 |
| | 3 | 19 597 | 4 311 |
| Jaén | 2 | 106465 | 23 422 |
| | 3 | 115 561 | 25 423 |
| Amazonas | 2 | 175 108 | 38 524 |
| | 3 | 175 259 | 38 557 |
| Ancash | 2 | 49 492 | 10 888 |
| | 3 | 29 196 | 6 423 |
| Huanuco | 2 | 15 723 | 3 459 |
| | 3 | 17 477 | 3 845 |
| Pasco | 2 | 1 020 | 224 |
| | 3 | 2 263 | 498 |
| Junín | 2 | 2 527 | 556 |
| | 3 | 2 772 | 610 |
| Arequipa | 2 | 173 885 | 38 255 |
| | 3 | 175 260 | 38 557 |
| Ayacucho | 2 | 901 | 198.2 |
| | 3 | 1 109 | 244 |

Cuadro N° 1.5 Volumen de producción de cascarilla de arroz (Cont.)

| Región/ Subregión | Año | Total arroz cáscara (ton.) | Total de cascarilla (ton.) |
|----------------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|
| Cusco | 2 | 4 922 | 1 083 |
| | 3 | 3 024 | 665 |
| Puno | 2 | 302 | 66.4 |
| | 3 | 284 | 62.5 |
| San Martín | 2 | 310 847 | 68 386 |
| | 3 | 267 191 | 58 782 |
| Loreto | 2 | 95 913 | 21 101 |
| | 3 | 103 392 | 22 746 |
| Ucayali | 2 | 14 377 | 3 163 |
| | 3 | 20 060 | 4 413 |
| Madre de Dios | 2 | 6 796 | 1 495 |
| | 3 | 5 487 | 1 207 |

1.2. FURFURAL.

1.2.1. Descubrimiento y desarrollo industrial.

En 1821 se produce el descubrimiento del furfural, por el químico alemán Dobereiner.

De 1835 – 1840 Emmet observó que el furfural puede ser obtenido de muchas fuentes vegetales.

En 1840 Stenhous se asignó la fórmula correcta empírica, $C_5H_4O_2$, del furfural y se reconoció la tendencia a la formación de resinas del furfural.

En 1845 Fownes propuso el nombre “furfurol” (furfur = salvado, oleum = oil). En los Estados Unidos el sufijo “ol” fue cambiado por “al” debido a la función aldehído.

De 1914 a 1918 se produjo el deseo americano de la valorización industrial de los desechos agrícolas.

De 1910 a 1920 investigadores de la National Bureau of Chemistry (USA) investigaron las corontas de maíz como alimentación para la manufactura del furfural. Durante un proyecto de investigación en la digestión de cáscaras de avena para uso de alimento de ganado, Brownlee demostró que los grandes stocks de deshecho de cereal de la Avena Quaker eran un recurso potencial de furfural.

En 1922 el furfural llegó a ser disponible en cantidades de varias toneladas por mes de la fábrica de cereal de la compañía Avena Quaker en Cedar Rapids (Iowa, USA).

En 1923, Durite Plastics Inc. fue el primer productor de resinas de fenol - furfural de secado rápido para la producción de componentes moldeables.

En 1925 se dio el moldeado en frío de ruedas abrasivas con furfural.

En 1926 se purificó la resina de madera con furfural por una técnica de destilación extractiva.

En 1933, la primera unidad de refinación para aceites lubricantes con furfural construido por un subsidiario de Texas Company (Texaco), la compañía Refinería Indica.

En 1934, la planta industrial de furfural se inició en Cedar Rapids, Iowa.

En 1942, Avena Quaker establece una División Química para su negocio de furfural.

En 1942, se separó y purificó de hidrocarburos C_4 para la destilación extractiva con furfural. Para la manufactura de enormes cantidades de caucho sintético de 1,3-butadieno fueron necesitadas. Las cáscaras del maíz y las cascarillas de la semilla de algodón se usaron como materia prima para la producción de furfural.

En 1949, DuPont inicia la producción de adiponitrilo para la manufactura de nylon 6 – 6 a partir del furfural. Furano, tetrahydrofurano y diclorobutano son los intermediarios químicos en

esta síntesis de cuatro etapas. Esta ruta se usó en el descubrimiento del éter politetrametileno.

En 1951, el uso expandido del furfural por la DuPont, fue el responsable de la construcción de una nueva planta en Omaha, Nebraska.

En 1953, la utilidad comercial del alcohol furfurílico; hoy día es el más alto volumen derivado del furfural.

En 1955, Avena Quaker y el Ingenio Azucarero Dominicano, que son propiedad de la corporación Central Romana (1983), iniciaron la producción de furfural fuera de los Estados Unidos basados en bagazo de la caña de azúcar.

En 1958, se introdujo las resinas furánicas como cubiertas en la industria de la fundición con el proceso de furanos no homeados (resinas de furanos – úrea).

En 1961, DuPont abandona el proceso de adiponitrilo a partir del furfural, por la ruta de hidrocianación del butadieno.

En 1966, DuPont produce tetrahidrofurano basado en la síntesis de Reppe usando acetileno y formaldehído.

En 1972, la división química de Quaker construyó una adicional fábrica de producción de alcohol furfurílico en Geel (Bélgica).

En 1975, ocurre una expansión de la fábrica de producción de alcohol furfurílico en Geel, Bélgica.

En 1984, se introduce las resinas fenólicas como cubiertas en la industria del carbón y refractarios.

En 1994, se incorpora la International Furan Chemical B.V. en los Países Bajos, por un grupo de personas quienes se especializaron en el mercado del furfural, alcohol furfurílico y sus derivados.

En 1995, la International Furan Chemicals USA, se incorporó al mercado americano.

En 1998, la fábrica de producción de alcohol furfúrico de Bélgica, llegó a ser una entidad independiente como Transfurans Chemicals, que es el líder de producción de alcohol furfúrico en el mundo.

1.2.2. Naturaleza química

El furfural también llamado 2- furancarboxialdehído, furaldehído, 2- furaldehído, fural, furfurol; es el compuesto más importante de los que contiene el anillo furánico, de cinco miembros, caracterizado por un átomo de oxígeno. Es un aldehído, con el grupo CHO en la posición 2 o α . Tiene fórmula química $C_4H_3O.CHO$.

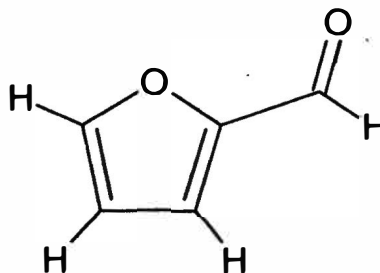


Figura N° 1.13 Estructura química del furfural

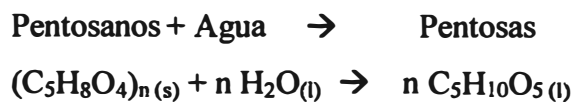
El furfural se obtiene a gran escala a partir de residuos lignocelulósicos como cáscaras de avena, mazorcas de maíz, cáscaras de la semilla de algodón y otros residuos agrícolas que contienen pentosanos, que al hidrolizarse dan pentosas. Las pentosas, a temperatura mayor de 60°C y medio sulfúrico concentrado (mayor a 5%), sufren una deshidratación que conduce a un anillo pentagonal de furfural.

1.2.3. Reacciones químicas involucradas en la formación de furfural.

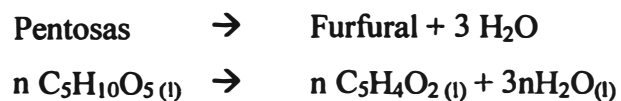
El furfural es producido principalmente de desechos agrícolas ricos en pentosanos por hidrólisis catalizada por ácidos fuertes. Los pentosanos se hidrolizan a pentosas y las pentosas se deshidratan a furfural en un

procedimiento unificado. Las reacciones principales involucradas en la formación de furfural se muestran a continuación.

1. Hidrólisis de pentosanos.



2. Deshidratación de las pentosas.



Reacción General.



MECANISMO DE REACCIÓN.

Los pentosanos están conformados de poliacetales cíclicos de 5 carbonos unidos por oxígenos (Fig. N° 1.14).

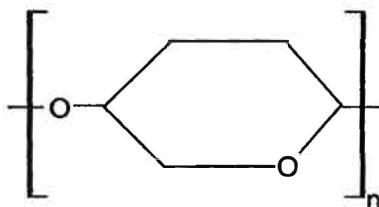
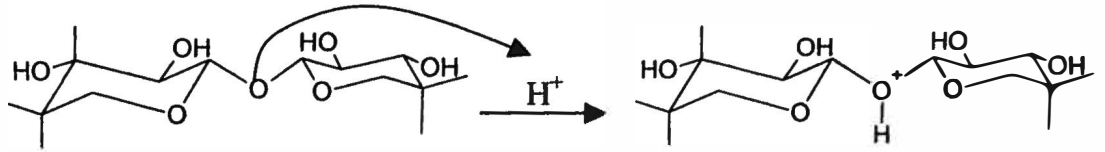


Figura N° 1.14 Estructura química de los pentosanos

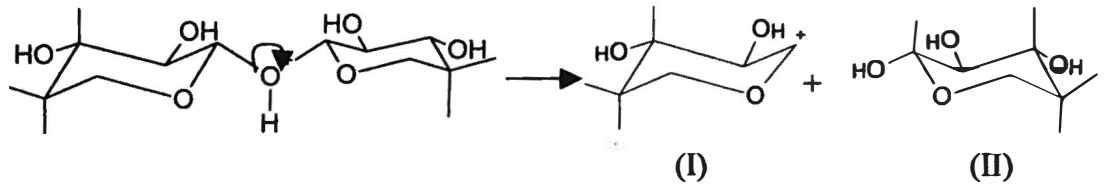
1. Hidrólisis ácida de pentosanos.

El mecanismo de la hidrólisis ácida de pentosanos comprende 4 etapas:

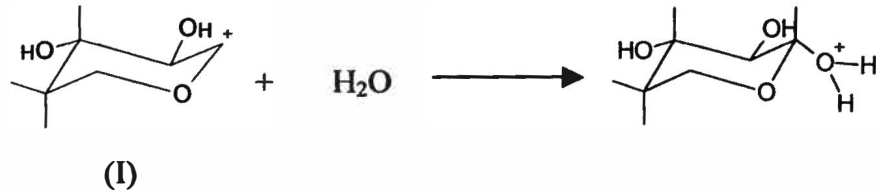
(1) Protonación del oxígeno correspondiente al enlace glucosídico



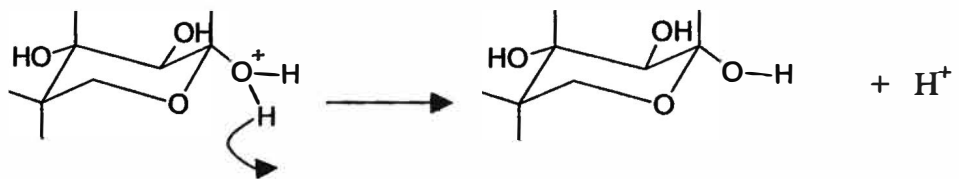
(2) Formación del carbocatión.



(3) Ataque nucleofílico por el agua en I.



(4) El resultante H_2O^+ libera el ión hidrógeno dejando al grupo hidroxilo, y

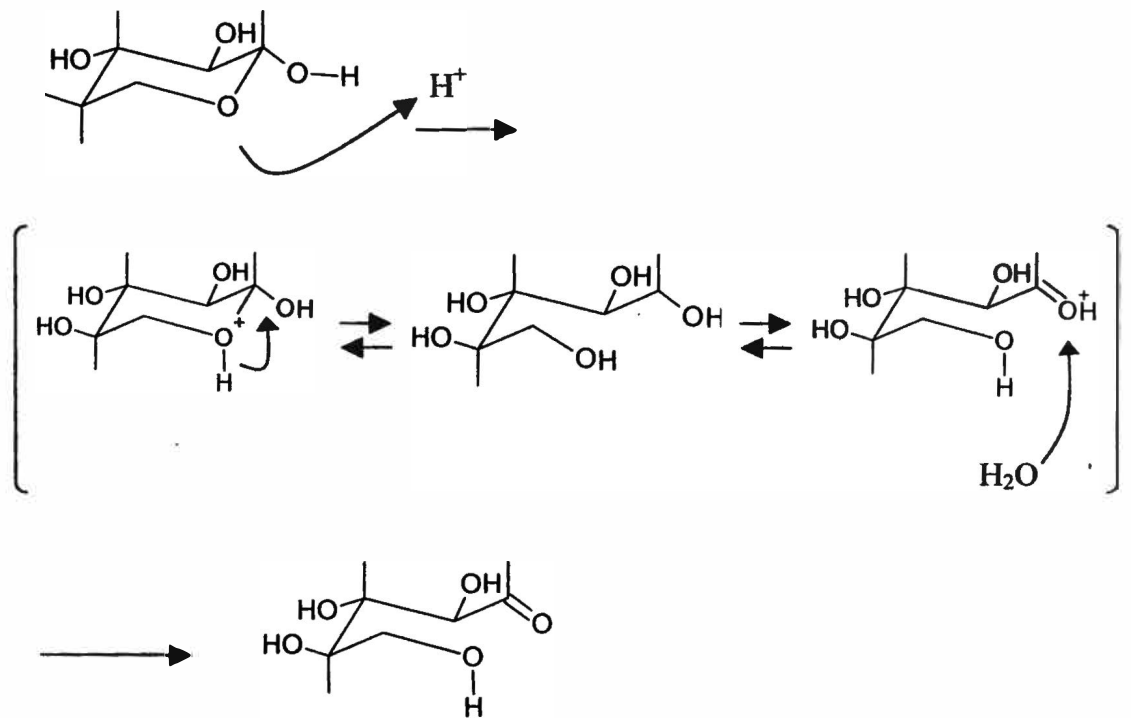


La secuencia del procesamiento es repetida hasta que todos los pentosanos sean hidrolizados a pentosas.

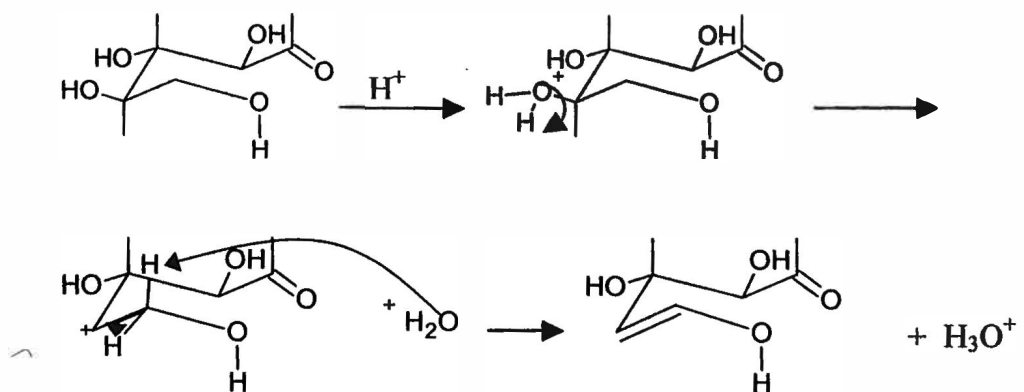
2. Deshidratación de pentosas.

Las pentosas se encuentran en equilibrio en la forma de cadena abierta como hemiacetal. Las etapas de reacción que involucra a la deshidratación de pentosas son las siguientes:

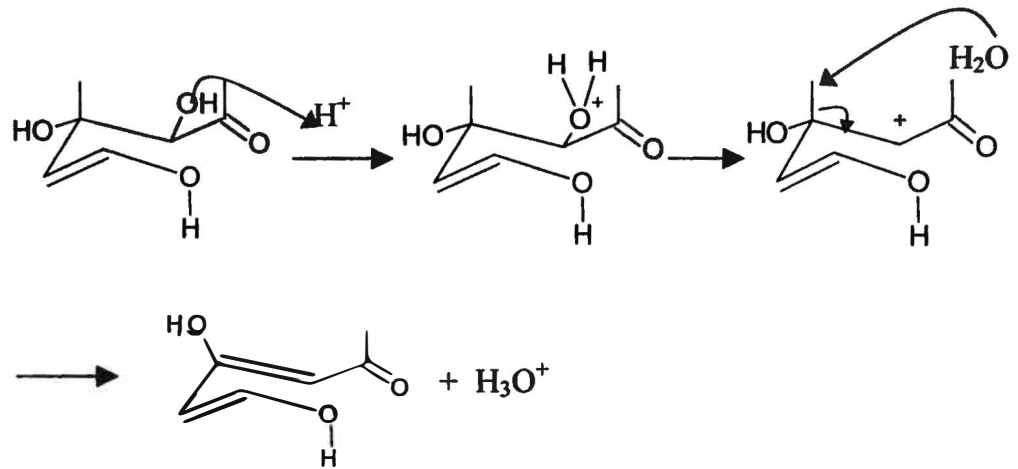
(1) Protonación del oxígeno del anillo.



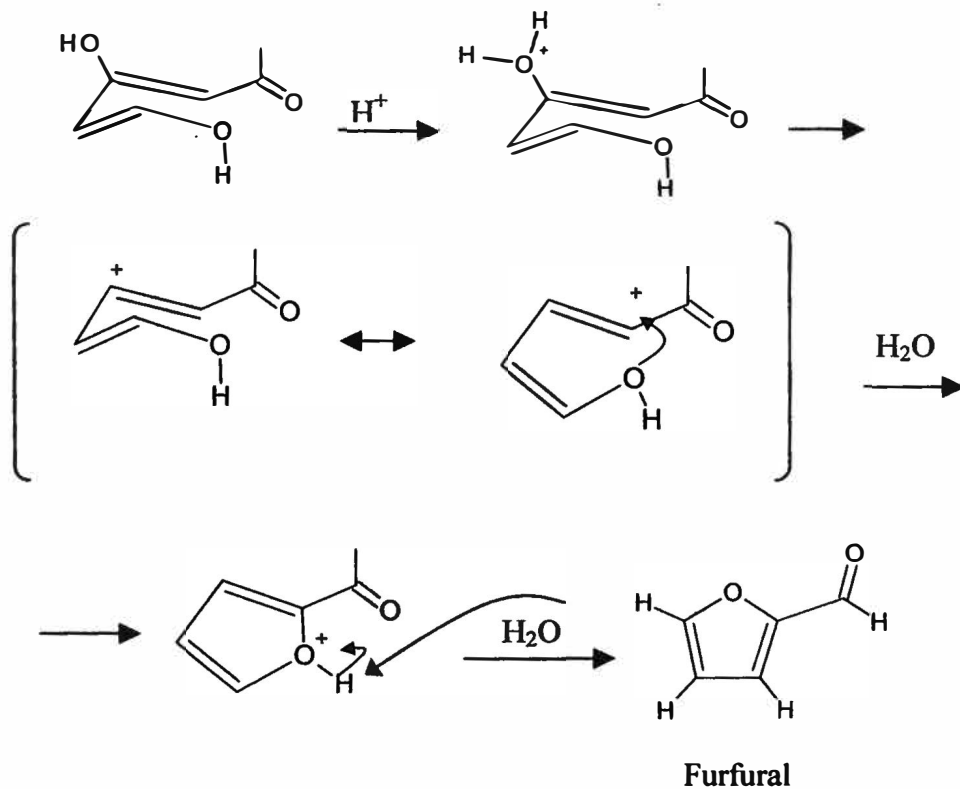
(2) Eliminación del carbono 3 – 4.



(3) Eliminación del Carbono 1 – 2.



(4) Formación del furfural.



Se puede formar 5 – hidroximetilfurfural a partir de hexosas pero es más inestable que el 2 – furfural; es muy reactivo y es fácilmente removido como ácido levulínico.

1.2.4. Propiedades químicas y físicas del furfural.

El furfural es un líquido aceitoso ligeramente amarillento con un suave olor irritante característico a almendras. El núcleo furánico del furfural tiene una naturaleza polifuncional, debido a su insaturación conjugada, suele clasificarse como aromático y posee un orden alto de estabilización por resonancia. Al darse la sustitución, se da preferentemente en las posiciones alfa (2 o 5). Sin embargo, el carácter aromático del furano es muy débil, como lo demuestra la capacidad para sufrir adiciones casi tan fácilmente como los dienos alifáticos éter vinílico y butadieno.

El furfural es un líquido incoloro cuando está puro, pero propicio a oscurecerse en contacto con el aire, volviéndose rojo o marrón, debido a la polimerización (sin riesgos). Es notablemente estable al calor, en ausencia de materiales catalíticos y oxígeno. A 565 °C se descompone en CO, furano y producto de pirólisis de furano. No obstante, con catalizadores adecuados, se produce la descarboxilación a furano a temperaturas bajas.

El furfural cuando se mezcla con ácidos fuertes o álcalis ocurre una polimerización exotérmica casi explosiva. Reacciona violentamente con ácido fórmico. Reacciona con materiales oxidantes, se enciende en contacto con peróxido de hidrógeno al 85%. Forma resinas fácilmente en presencia de ácidos, es incompatible con ácidos orgánicos. Al mezclarse con bicarbonato de sodio, puede ocurrir una ignición espontánea. No tiene reactividad con el agua. El furfural, al igual que los aldehídos, forma parte en las reacciones de este grupo (reacción con Fehling, Tollens, formación de acetales, reactivo de Grignard, etc.) y debido a la reactividad del núcleo (furano), puede introducir complejidades que afectan el curso de la reacción.

Cuadro N° 1.6 Propiedades físicas del furfural

| Propiedades generales | |
|--|-----------|
| Peso Molecular | 96,08 |
| Punto de Ebullición a 101.3 KPa (1 atm), °C | 161,7 |
| Punto de fusión, °C | -36,5 |
| Indice de Refracción, nd, 20°C | 1,5235 |
| Densidad, a 20°C, g/cm ³ | 1,1598 |
| Presión de Vapor a 20°C | 1,1 mm Hg |
| Presión crítica, P _c , MPa | 5,502 |
| Temperatura Crítica, T _c , °C | 397 |
| Solubilidad, en %W/W | |
| agua, a 20°C | 8,3 |
| alcohol; éter | infinito |
| Propiedades termodinámicas | |
| Calor de Vaporización (liq), KJ/mol | 42,8 |
| Capacidad Calorífica (liq), J/(g.K) 20-100°C | 1,74 |
| Entalpía de formación, KJ/mol | -151 |
| Propiedades de fluidos | |
| Viscosidad, mPa.s, 25°C | 1,49 |
| Tensión Superficial, mN/m (dina/cm) a 29.9°C | 40,7 |
| Propiedades eléctricas | |
| Constante dieléctrica, 20°C | 41,9 |

1.2.5. Especificaciones técnicas de furfural.

1. Especificaciones de Furfural grado técnico

| | | |
|-----------------------------------|---|-------------|
| Contenido de Furfural (min.) | : | 98,5 % |
| Contenido de agua (máx.) | : | 0,20 % |
| Acidez máxima (eq./L) | : | 0,016 |
| Densidad 20°C (68°F), g/mL | : | 1,158~1,161 |
| Índice de Refracción, 20°C (68°F) | : | 1,524~1,527 |

2. Especificaciones de Furfural P.A.

| | | |
|-----------------------------------|---|-------------|
| Contenido de Furfural (min) | : | 99,0 % |
| Contenido de agua (máx) | : | 0,10 % |
| Acidez máxima (eq./L) | : | 0,010 |
| Densidad 20°C (68°F), g/mL | : | 1,159-1,161 |
| Índice de Refracción, 20°C (68°F) | : | 1,525-1,527 |

1.2.6. Aplicaciones del furfural.

El furfural se emplea principalmente:

a) Refinación de Aceites Lubricantes.

La solubilidad característica y su fácil recuperación por destilación a vapor permite que el furfural sea usado en la refinación de aceites lubricantes. El furfural tiene la única propiedad de disolver componentes aromáticos u otras olefinas insaturadas. Actualmente, las compañías productoras de aceites lubricantes de petróleo y aceites vegetales usan furfural como solvente selectivo en un proceso de extracción líquido - líquido, para obtener aceites refinados con un índice de viscosidad elevado. Los extractos resultantes de este proceso de tratamiento, ricos en hidrocarburos aromáticos se comercializan como diferentes productos.

b) Agente decolorador.

El furfural puede ser usado como un agente decolorador en la refinación de resinas de madera.

c) La purificación del butadieno.

Fue desarrollado durante la Segunda Guerra Mundial en los Estados Unidos, en la manufactura de caucho sintético. Por destilación extractiva, con furfural, butadieno o isopreno puede ser separado de otros hidrocarburos C₄ y C₅ respectivamente.

d) Síntesis Química.

El furfural es utilizado como reactivo químico en la producción del alcohol furfúrico y derivados tales como el furano y el methylfurano vía hidrogenación, reducción y descarbonilación de furfural como un recurso industrial para la producción de un amplio rango de derivados. Otros derivados tales como el amino furfural, ácido furoico, alcohol metilfurfúrico son producidos en un solo paso del furfural.

e) Otros usos:

Fabricación de hexametilendiamina, empleada en la fabricación del nylon.

Ingrediente en la fabricación de resinas sintéticas, en especial las fenol – aldehídicas.

Elaboración de productos medicinales, productos funguicidas y herbicidas.

Agente humectante en la fabricación de ruedas de amolar y lijas.

Revestimiento para frenos y balatas.

1.2.7. Materias primas utilizadas para la producción industrial de furfural.

En la producción de furfural las materias primas utilizadas son los residuos de maíz, cáscara de avena, cáscara de semilla de algodón, bagazo de caña de azúcar y la cascarilla de arroz; de los cuales la cascarilla de arroz tiene un 25% de pentosanos en base seca y una recuperación de furfural de 12% a nivel laboratorio y 7.5 % a nivel planta (Cuadro N°1.7).

Cuadro N° 1.7 Recuperación de furfural de diversos residuos lignocelulósicos⁽⁵⁾

| Subproductos de la Agricultura | Contenido de Pentosanos (% en base seca) | Recuperación de furfural (% base seca) | | |
|--------------------------------|--|--|---------------|--------|
| | | Potencial | Planta Piloto | Planta |
| Residuos de maíz. | 35 | 23 | 6 | 11,0 |
| Cáscara de avena. | 35 | 22 | - | 13,5 |
| Cáscara de semilla de algodón. | 29 | 21 | 2 | 12,5 |
| Bagazo de caña de azúcar | 40 | 17 | 5,2 | - |
| Cascarilla de arroz. | 25 | 12 | - | 7,5 |

1.2.8. Demanda y volúmenes de importación de furfural en el Perú.

El furfural actualmente no se produce en el Perú, se importa a países como Estados Unidos, Alemania, España y Gran Bretaña. El Cuadro N°1.8 muestra el costo y volúmenes de importación de furfural en el Perú.

Partida Arancelaria: 2932120000.

Cuadro N° 1.8 Importación de furfural. 2002 – 2003⁽¹²⁾

| IMPORTADOR | PAIS IMP. | Valor Fob (\$) | | Valor Cif (\$) | | Peso Neto (Kg) | |
|--|---------------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| | | 2002 | 2003 | 2002 | 2003 | 2002 | 2003 |
| ABRASIVOS INDUSTRIALES S.A. | España | 614,21 | 635,34 | 724,44 | 758,24 | 400,00 | 400,00 |
| ESENCIAS QUIMICAS S.A.C. | Gran Bretaña | 0,00 | 381,28 | 0,00 | 484,10 | 0,00 | 25,00 |
| MERCK PERUANA S.A. | Estados Unidos | 0,00 | 11,66 | 0,00 | 18,85 | 0,00 | 0,58 |
| MERCK PERUANA S.A. | Alemania | 179,99 | 132,12 | 210,89 | 149,46 | 0,72 | 0,39 |
| MONTANA S.A. | Estados Unidos | 176,06 | 118,00 | 180,02 | 119,30 | 3,00 | 2,00 |

1.2.9. Procesos posibles a utilizar en la producción de furfural.

1.2.9.1. Procedimiento combinado para el tratamiento térmico y químico de biomasa.

Un procedimiento combinado basado en la Patente ES 2 035 952 para el tratamiento de biomasa en la formación de furfural consiste en un proceso en dos fases con hidrólisis previa seguida de una descomposición química, para ello se calienta el material a descomponer, en presencia de ácido diluido y con temperaturas inferiores a 150 °C, hasta que los pentosanos contenidos en él se transforman en pentosas. A continuación se agrega un producto de descomposición y la temperatura se eleva rápidamente hasta por encima de 160 °C y se mantiene este valor hasta que se haya finalizado la descomposición. Al mismo tiempo se extrae furfural, que se forma a partir de las pentosas. A consecuencia de las condiciones drásticas de reacción, se producen, sin embargo, en parte una formación de productos de condensación de furfural y reacciones de descomposición de los pentosanos. Este problema se soluciona de la siguiente manera:

- En un dispositivo de cocción, que contiene líquido de cocción, se introduce de forma continua biomasa que contiene lignocelulosa a la cual se le calienta previamente; del dispositivo de cocción se extrae continuamente biomasa tratada y líquido de cocción cuya concentración de pentosas sea mayor a 5 g/L y en el que la descomposición de las pentosas sea menor del 10%.
- La hidrólisis previa al realizarse con agua se realiza a una temperatura entre 130 a 170 °C; en el caso que la hidrólisis sea con ácido, el líquido de cocción se extrae entre 110 y 130 °C.
- El líquido de cocción se lleva a una instalación de producción de furfural, con un tiempo de permanencia entre 10 y 60 minutos a una temperatura entre 130 y 180 °C.

Se devuelve al líquido de cocción constituido de pentosas en su mayor parte y furfural al dispositivo de cocción.

El calentamiento puede tener lugar con vapor directo o a través del líquido de cocción.

1.2.9.2. Reactor y método para la producción continua de furfural a partir de aserrín de madera en suspensiones líquidas.

El proceso propuesto basado en la Patente CU21416 A1 es para la producción de furfural a partir de suspensión de meollo o de aserrín de madera en un líquido. Presenta las ventajas de que se puede aprovechar el meollo con la humedad natural y eliminar la etapa de secado, puede funcionar tanto a presión atmosférica como a presiones altas y que por encontrarse la materia prima en contacto con fase líquida se puede garantizar la adecuada distribución del catalizador.

Al aumentar la cantidad de agua en relación a la cantidad de material sólido, aumentará la velocidad de hidrólisis de los pentosanos, pero disminuirá la velocidad de la reacción de deshidratación, es decir que

debe existir el valor máximo en la curva de rendimiento de furfural versus módulo de líquido : sólido (Figura N° 1.15)

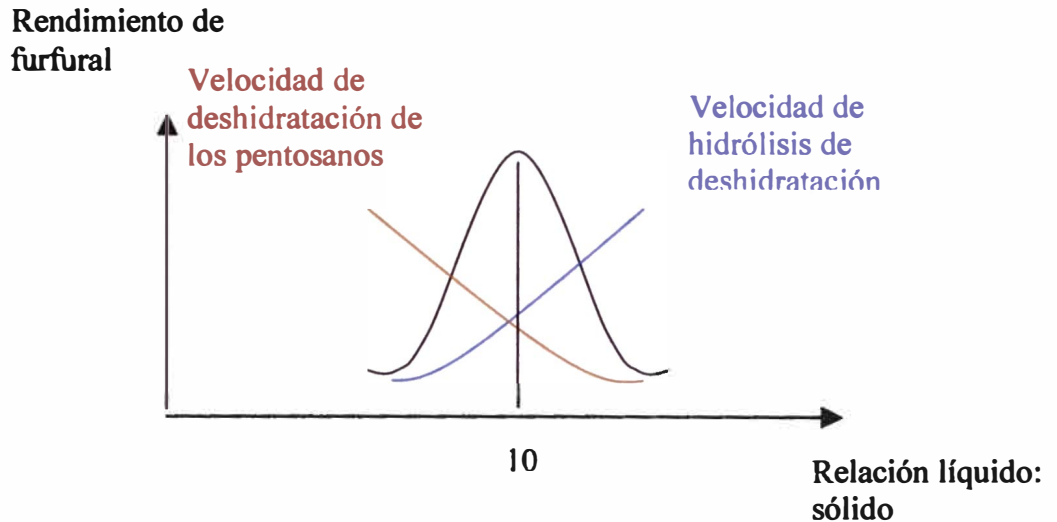


Figura N° 1.15 Rendimiento de Furfural vs Relación líquido: sólido

Para la presión atmosférica, el mayor rendimiento de furfural se obtiene con aproximadamente 10% en peso de aserrín de madera, lo que representa una suspensión considerablemente espesa.

El reactor para la producción de furfural a partir de meollo en suspensiones líquidas está compuesto de una columna cilíndrica vertical con la parte inferior cónica, tal que en las paredes de la columna vertical o en tapa de alimentación se encuentra el tubo de alimentación y/o el tubo de alimentación con un tornillo sinfin, y el tubo de salida de vapores y gases inertes, caracterizado por tener en sus paredes de la parte cónica el tubo de salida conectado con una válvula reductora y/o bomba junto con un distribuidor de gas – inerte que están formado por orificios o por toberas o por un serpentín perforado o por combinaciones de éstos.

1.2.9.3. Westpro – Huaxia Furfural Technology.

Los residuos lignocelulósicos pretratados son cargados a reactores o digestores, los cuales son construidos de acero y recubiertos con briquetas de carbono con cemento a pruebas de ácidos. El diseño del equipo de pretratamiento depende de la estructura de la materia prima. Los marlos de choclo son partidos a 3 - 10 mm antes de ser mezclados con ácido sulfúrico. En el reactor el furfural es formado y removido con vapor de agua. El vapor saturado de agua – furfural es purgada de partículas sólidas con filtros y condensados y enfriados por debajo de 60 °C.

La solución condensada de furfural sirve como alimentación a una columna de destilación azeotrópica, los vapores superiores son ricos en furfural y separados en dos fases después de la condensación. La fase pobre en furfural se refluye a la columna y la fase rica en furfural es enviada a un proceso de refinación. La solución de furfural tiene aproximadamente 6 % de agua, algunas fracciones ligeras, y pequeñas cantidades de ácidos, el cual es neutralizado con pequeñas cantidades de carbonato de sodio antes de la refinación del furfural, los deshechos del fondo de la columna azeotrópica de furfural tiene 1% de ácido acético el cual puede ser neutralizado o recuperado como ácido acético.

Huaxia Furfural Technology usa un destilador continuo en la refinación del producto furfural. La solución de furfural es continuamente enviada a la parte superior de una torre de refinación, mientras que las fracciones ligeras, tales como acetona y metanol, son removidas de la parte superior como subproductos a presión atmosférica. Al término de la alimentación, la operación a presión es cambiada a vacío para la reducción de fracciones ligeras de furfural es colectado como destilados a tanque de almacenamiento bajo vacío. La

refinación es controlado por un sistema de control accionado por computadora. La destilación dinámica, tiene muchas ventajas, equipo y eficiencia de energía, recuperación de subproductos, alto rendimiento de furfural y alta calidad del producto. La calidad del furfural puede ser ajustada de 98,5 a 99 % o más alto.

1.2.9.4. Instituto de Estudios Avanzados, Japón.

De acuerdo con Vedernikov, la hidrólisis de pentosanos y la deshidratación de pentosas en un solo paso de formación de furfural que se da bajo la presencia de pequeñas cantidades de soluciones catalíticas concentradas, son aceleradas por ácido acético y ácido sulfúrico (u otros catalizadores fuertes). Similar al calor de quimisorción, las moléculas de ácido sulfúrico absorbidas en la superficie de las partículas son encerradas firmemente a los polisacáridos por enlaces de quimisorción y no penetran dentro de las partículas. La longitud de los enlaces de quimisorción entre las moléculas de ácido sulfúrico y los polisacáridos se incrementa con el incremento de la concentración inicial de ácido. Es menor para soluciones diluidas. Como pequeñas cantidades de ácido sulfúrico son usados (2 – 4 % de la masa material), se cubre menos del 1% de las superficies de las partículas.

El ácido acético, formado a través de tratamiento de madera con vapor y uniformemente distribuido en las partículas, cataliza la hidrólisis de los pentosanos a monosacáridos. Más allá la conversión de pentosas a furfural directamente en la pared celular no ocurre porque el ácido acético es muy débil como catalizador para la deshidratación a bajas temperaturas. Las pentosas formadas en el proceso se esparcen a la superficie de las partículas cuando la deshidratación de furfural ocurre bajo la influencia de ácido sulfúrico. Estudios en el proceso de la cinética del proceso de formación de furfural, han confirmado que una alta concentración de ácido sulfúrico incrementa la deshidratación de

las pentosas más marcadamente en comparación de la hidrólisis de los pentosanos (Cuadro N° 1.9). Esto permite el decremento del exceso de pentosas en el sistema de reacción, reduce la posibilidad de reacciones laterales e incrementa la selectividad en el proceso.

Cuadro N° 1.9 Valores de constante cinética de reacción como una función de catalizadores del ácido

| Concentración de ácido sulfúrico (%) | $k_1 * 10^2, \text{min}^{-1}$ | $k_2 * 10^2, \text{min}^{-1}$ | k_1 / k_2 |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 10 | 14,58 | 0,251 | 58,1 |
| 20 | 15,76 | 0,816 | 19,3 |
| 30 | 16,50 | 1,024 | 16,1 |
| 60 | 15,84 | 1,450 | 10,9 |
| 90 | 16,17 | 1,954 | 8,3 |

k_1 = hidrólisis de pentosanos; k_2 = deshidratación de pentosas.

CAPITULO II

TECNOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE FURFURAL

TECNOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE FURFURAL A PARTIR DE CASCARILLAS DE ARROZ

En la obtención de furfural, se estudia el comportamiento de la conversión de furfural a presión atmosférica y a sobrepresión, la selección del ácido mineral a utilizar y su concentración en la hidrólisis de los pentosanos de la cascarilla de arroz la cual es ácido sulfúrico, el tiempo de hidrólisis ácida; asimismo, en la purificación de furfural es importante la destilación por arrastre de vapor y la selección del solvente adecuado en la extracción líquido – líquido, de la cual se elige cloruro de metileno.

2.1. PROCESO SELECCIONADO: DISEÑO DE EXPERIMENTOS A NIVEL DE LABORATORIO.

Para la obtención de furfural a partir de cascarillas de arroz, se elabora el diseño de experimentos cuyas etapas y equipos usados se muestran a continuación:

2.1.1. Preparación de la materia prima.

La cascarilla de arroz es fragmentada con un molino de granos manual (Figura N° 2.1) con la finalidad de favorecer el ataque del ácido en la hidrólisis al aumentar la superficie de contacto. La cascarilla de arroz resultante tiene un diámetro aproximado de 1 mm.



Figura N° 2.1 Molienda de la cascarilla de arroz

2.1.2. Obtención de furfural.

2.1.2.1. Hidrólisis ácida a presión atmosférica

1. Equipo

- Se instala el equipo mostrado en la Figura N° 2.2, que consta de un balón de vidrio de 3 vías de 1 litro de capacidad adaptado en la parte superior a un condensador de vidrio para realizar la hidrólisis ácida con reflujo, y un calentador eléctrico.

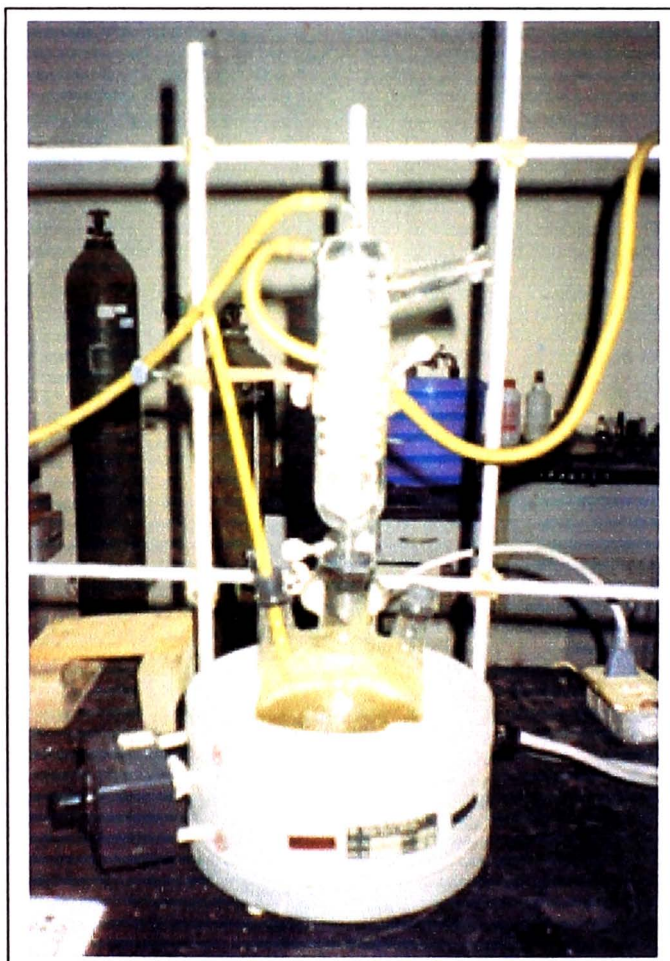


Figura N ° 2.2 Equipo para hidrólisis ácida a presión atmosférica

2. Procedimiento experimental

- Se carga al balón 30 gramos de cascarilla de arroz con 300 mL de ácido sulfúrico al 10% en peso de acuerdo a una relación carga : vol. ácido (g:mL) de 1:10 y se mezclan.
- La mezcla en el balón se somete a un calentamiento lento hasta ebullición con reflujo y durante la ebullición ocurre el proceso de reacción por un tiempo de 60 minutos.
- El procedimiento descrito se realiza variando los parámetros tales como: relación carga : vol. ácido (g:mL); porcentaje en peso de ácido (% ácido) y el tiempo de reacción (minutos), como se indica en el Cuadro N° 2.1.

3. Estudio de los parámetros.

Los parámetros establecidos en la obtención de furfural a partir de cascarillas de arroz son:

- Relación carga : vol. ácido expresados en g:mL. De acuerdo a la patente N° CU 21416A1 la relación óptima de la obtención de furfural a partir de ácidos a presión atmosférica se encuentra en la relación 1:10 por lo que se usarán las siguientes relaciones: 1:8, 1:10 y 1:12.
- Concentración de ácido sulfúrico (% ácido), utilizado en la hidrólisis ácida y deshidratación de los pentosanos, expresado en porcentaje en peso. Se evalúa con soluciones diluidas al 5%, 10% y 20%. Se elige ácido sulfúrico diluido para la hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz debido a que es menos volátil que el ácido clorhídrico (Punto de ebullición más alto), originando menos pérdidas de reactivo y no requerir de adición de más ácido.
- Tiempo de reacción en minutos medido desde el tiempo en que inicia la ebullición. Se toma muestras de solución para medir la concentración a los 20, 40 y 60 minutos.

Cuadro N° 2.1 Diseño Experimental de obtención de furfural a presión atmosférica

| Relación carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) |
|------------------------------------|---------|--------------------------|
| 1:8 | 5 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 10 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 20 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| 1:10 | 5 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 10 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 20 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| 1:12 | 5 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 10 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |
| | 20 | 20 |
| | | 40 |
| | | 60 |

4. Hidrólisis ácida a presión atmosférica a nivel banco.

Se realiza la hidrólisis de furfural a nivel banco utilizando las condiciones de mayor rendimiento encontradas durante los ensayos a nivel laboratorio. (Figura N° 2.3).

CONDICIONES:

Vol. ácido = 2,5 L.

Peso cascarilla de arroz = 208,3 g.

% ácido = 20 % de H_2SO_4 .

Tiempo de Reacción: 60 minutos.

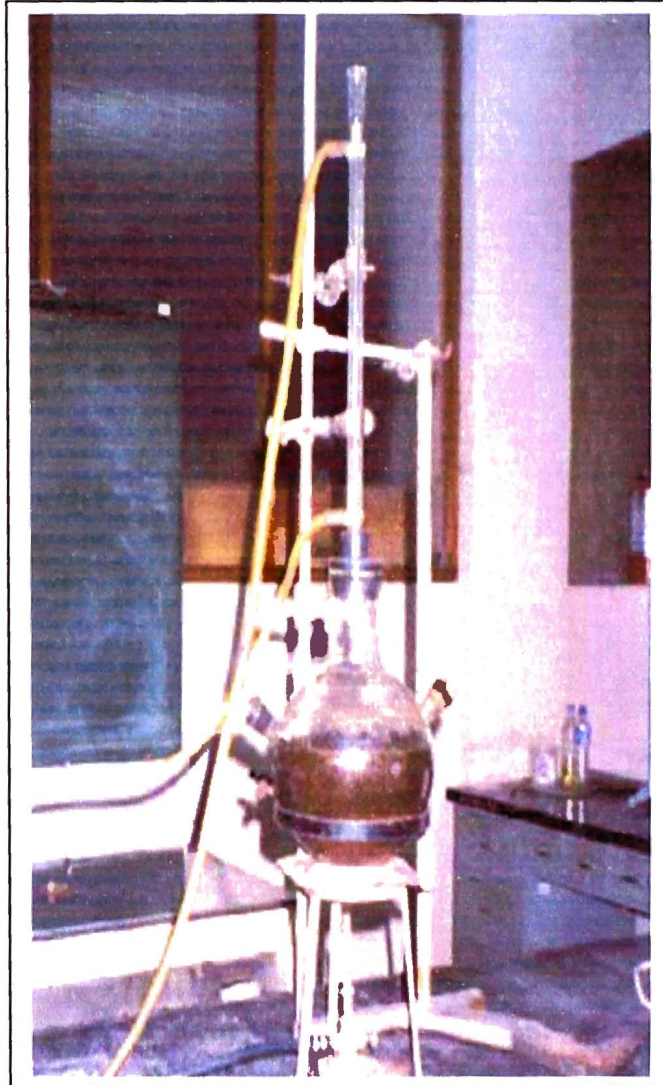


Figura N° 2.3 Hidrólisis ácida a nivel banco

2.1.2.2. Hidrólisis ácida a Presión de 2,4 atm.

1. Equipo.

- Se instala el equipo mostrado en la Figura N° 2.4, que consta de un reactor con capacidad de soportar hasta 5 atmósferas, dentro del cual se coloca un vaso de 1L de capacidad.

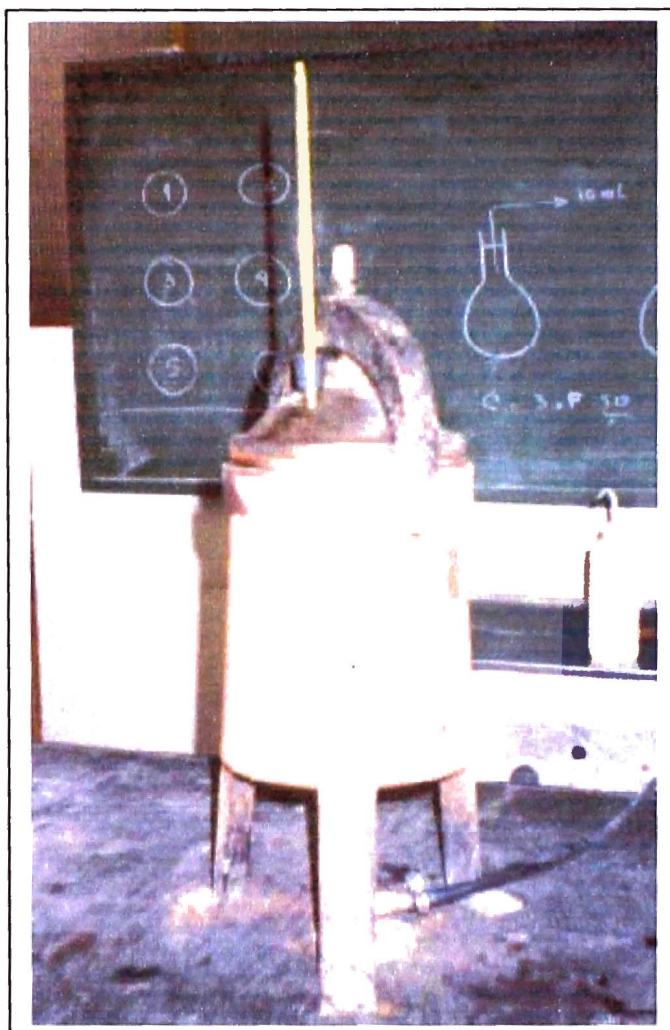


Figura N° 2.4 Equipo para hidrólisis ácida a presión de 2,4 atm

2. Procedimiento experimental

- Se cargan 58,3 gramos de cascarilla de arroz con 700 mL de ácido sulfúrico al 10% de acuerdo a una relación carga : vol. ácido de 1:12 y se mezclan.
- La mezcla en el vaso se somete a un calentamiento hasta una temperatura de 125 °C ($P = 2,4 \text{ atm}$) y se mantiene en esta temperatura por 30 minutos.
- El procedimiento descrito se evalúa a una relación constante de carga : vol. ácido de 1:12, variando los parámetros: % ácido y tiempo de reacción (min), como se indica en el Cuadro N° 2.2.

**Cuadro N° 2.2 Diseño experimental de obtención de furfural
a 2,4 atm**

| Carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) |
|--------------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| 1:12 | 5 | 30 |
| | | 60 |
| | 10 | 30 |
| | | 60 |
| | 20 | 30 |
| | | 60 |

3. Estudio de los parámetros.

Los parámetros establecidos en la obtención de furfural a partir de cascarillas de arroz son:

- Concentración de ácido sulfúrico (% ácido). Se evalúa con soluciones diluidas al 5%, 10% y 20%.
- Tiempo de reacción en minutos medido desde el tiempo en que inicia la ebullición. El tiempo establecido en los ensayos son 30 y 60 minutos.

2.1.2.3. Filtración

Se enfría la solución resultante, se separa la solución de furfural de la cascarilla de arroz tratada por medio de una filtración (Figura N° 2.5). La intensidad del color depende de las condiciones del proceso de hidrólisis ácida:

Las soluciones de furfural obtenidas con 5% de ácido presentan coloración amarillenta, las obtenidas con 10% de ácido presentan coloración anaranjada y las obtenidas con 20% de ácido presentan coloración rojiza.



Figura N° 2.5 Filtración de la solución de furfural

2.1.3. Purificación de furfural.

La solución de furfural resultante es sometida a varias operaciones para la purificación de furfural:

- Destilación por arrastre de vapor.
- Extracción líquido – líquido con cloruro de metileno.
- Destilación de la solución cloruro de metileno – furfural.

2.1.3.1. Destilación por arrastre de vapor.

La destilación por arrastre de vapor, es una técnica para líquidos insolubles, cuya volatilidad aumenta al disminuir su presión de vapor.

Se determina el comportamiento de la destilación por arrastre de vapor para diferentes concentraciones de solución acuosa de furfural. Se considera dos soluciones A y B que provienen de

una mezcla de soluciones de furfural de la etapa anterior, de las concentraciones siguientes:

Solución A = 3,5 g de furfural/L solución.

Solución B = 4,1 g de furfural/L solución.

1. Equipo.

El equipo de destilación por arrastre de vapor como se muestra en la Figura N° 2.6, se detalla a continuación:

- 1 Balón de 4 L de capacidad.
- 1 condensador de vidrio con base metálica.
- 1 Calderín que se usa como Generador de Vapor de Capacidad de 9,5 litros de capacidad (2,5 galones) provisto de un reóstato para el control de flujo de vapor.
- Conexiones de vidrio.

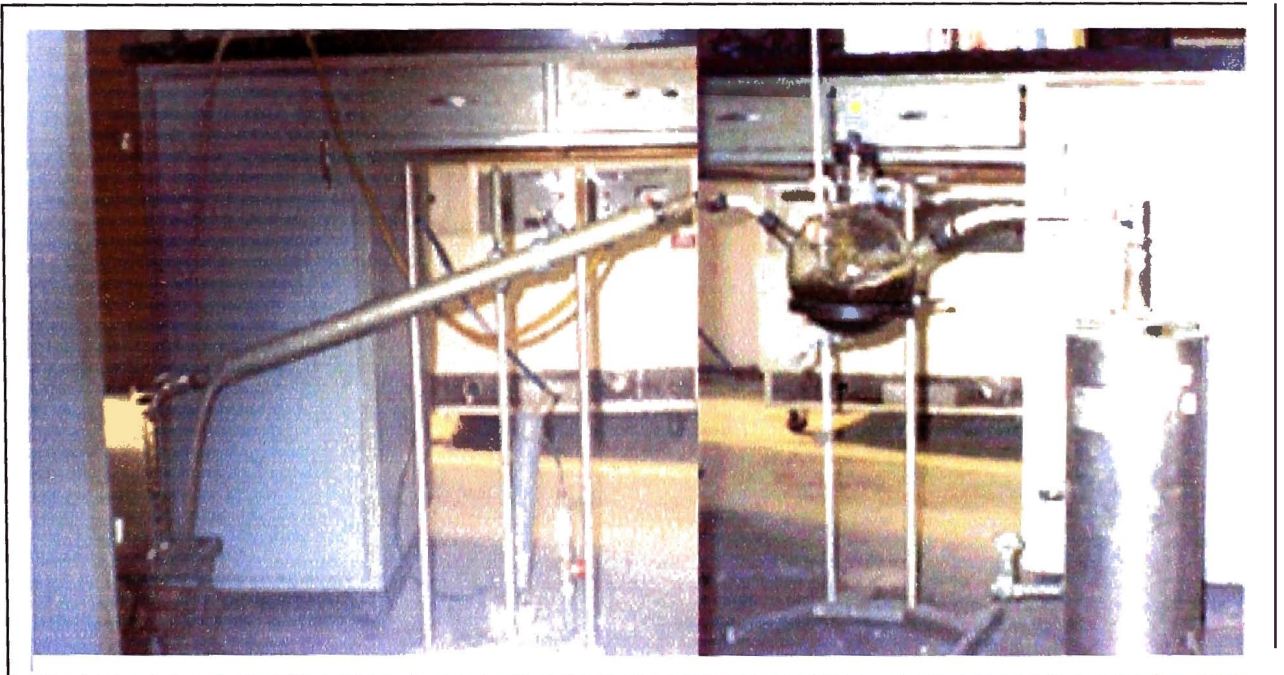


Figura N° 2.6 Equipo de destilación por arrastre de vapor

2. Procedimiento.

- Se utiliza como alimentación la solución de furfural obtenido de la hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz y el vapor de agua cuyo generador proporciona dos flujos de vapor: 0,9L/h y 1,2L/h.
- El vapor generado en el balón de destilación se condensa. Todas las conexiones del equipo de destilación se realizan lo más cortas posibles para evitar posibles pérdidas de calor.
- Se recogen fracciones de destilado cada 100 mL con una probeta graduada y se analiza el contenido de furfural de cada una de las muestras destiladas en el espectrofotómetro UV – Visible.
- Se termina la destilación al cabo de 1,5 a 2 litros cuando se obtengan destilados con una concentración baja de furfural.
- Los ensayos son de acuerdo al diseño experimental mostrado en el Cuadro N° 2.3.

Cuadro N° 2.3 Diseño experimental de la destilación por arrastre de vapor

| Solución | Concentración (g furfural/L solución) | Flujo de Vapor (L/h) |
|-----------------|--|---------------------------------|
| A | 3,5 | 0,9 |
| | | 1,2 |
| B | 4,1 | 0,9 |
| | | 1,2 |

2.1.3.2. Extracción líquido – líquido con cloruro de metileno

La solución de furfural proveniente de la destilación por arrastre de vapor, se somete a una extracción líquido – líquido con cloruro de metileno como solvente orgánico para separar el

furfural de la fase acuosa y poder luego con una destilación obtener el producto químico Furfural.

Se elige como solvente de extracción cloruro de metileno de grado técnico por su bajo punto de ebullición (40 °C) y su alta selectividad para extraer compuestos orgánicos, su insolubilidad con agua y su facilidad de recuperabilidad en la refinación de furfural; y la relación carga : solvente de 2:1 y 3:1 para evaluar la capacidad del disolvente en la extracción de furfural.

Se evalúa tres extracciones con cloruro de metileno para determinar el grado de extracción de furfural en cada una de las extracciones.

1. Equipo.

En la extracción líquido – líquido destilación se utiliza el siguiente material de vidrio (Figura N° 2.7):

- 1 Embudo de separación de 250 mL.
- Frascos de vidrio.

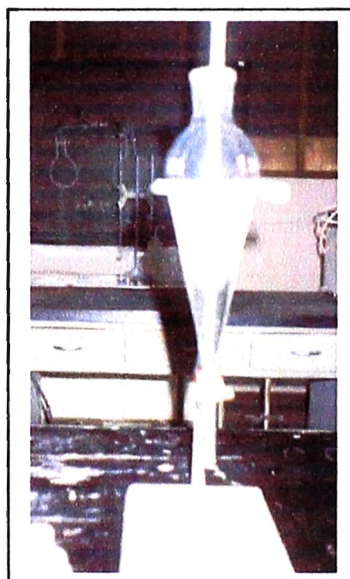


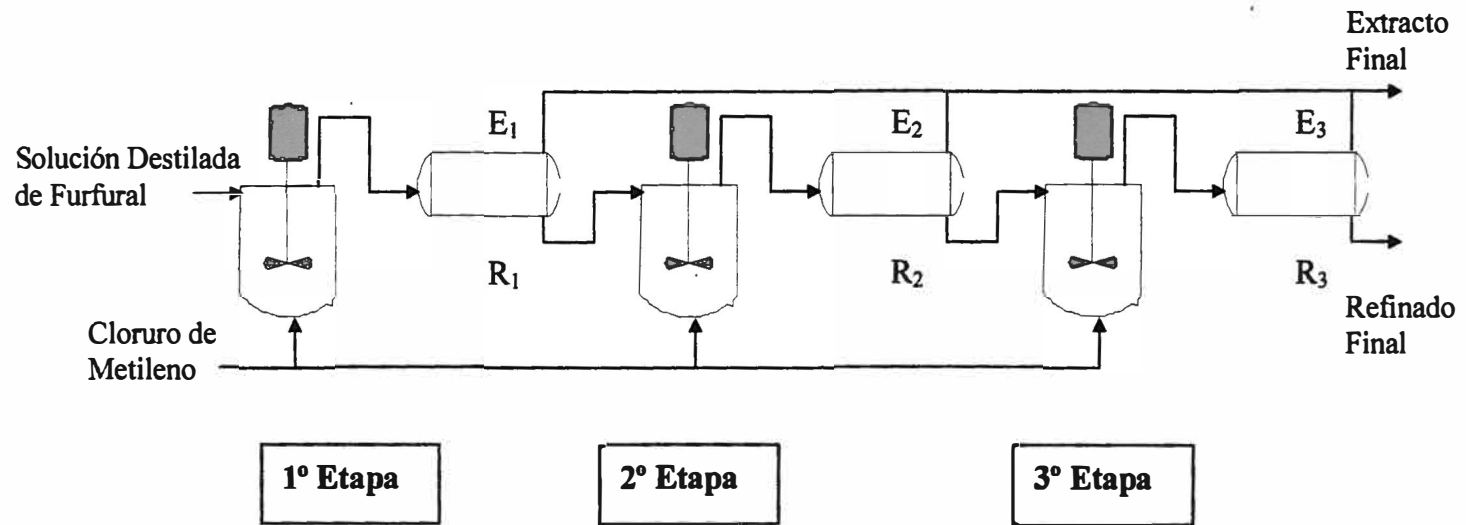
Figura. N° 2.7 Equipo de la extracción líquido – líquido

2. Procedimiento.

- Se usa como solvente cloruro de metileno de grado técnico.
- En el caso de la relación carga : solvente de 2:1 se miden 100 mL de Sol. Furfural y 50 mL de cloruro de metileno y se colocan en el embudo de separación y para la relación carga : solvente de 3:1 se miden 150 mL de Sol. de furfural y 50 mL de cloruro de metileno.
- Se realiza una primera extracción, agitando vigorosamente por 2 minutos el embudo de separación para tener seguridad que alcance el equilibrio, y se deja reposar por 5 minutos para la sedimentación y separación de las dos fases insolubles. Se forman dos fases: el refinado que es la fase acuosa de la cual se ha extraído el furfural en cierto grado y el extracto que es la fase orgánica conformada por cloruro de metileno, furfural y otros compuestos orgánicos extraídos durante la operación.
- Se realizan dos extracciones más usando como carga el refinado de la solución anterior para evaluar el grado de separación del furfural de la fase acuosa y su recuperación en la fase orgánica.
- En cada una de las fases extraídas se analiza el contenido de furfural por el método colorimétrico. El esquema de la extracción líquido – líquido realizado se muestra en la Figura N° 2.8. Los ensayos son de acuerdo al diseño mostrado en el Cuadro N° 2.4.

Cuadro N° 2.4 Diseño experimental de la extracción líquido – líquido

| | SOLUCIÓN A 7,5 g furf/L sol | | | SOLUCIÓN B 5,5 g furf/L sol | | | SOLUCIÓN C 2,7 g furf/L sol | | |
|-----------------------------|--------------------------------|----|----|--------------------------------|----|----|--------------------------------|----|----|
| | N° EXTRACCIONES | | | | | | | | |
| EXTRACTO (FASE ORGANICA) | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |
| REFINADO (FASE ACUOSA) | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |



Donde:

E_i = Extracto de la etapa i (solución cloruro de metileno – furfural)

R_i = Refinado de la etapa i (solución agua – furfural)

Figura N° 2.8 Esquema de la extracción líquido – líquido

2.1.3.3. Destilación de solución de cloruro de metileno – furfural.

1. Equipo.

En la refinación de furfural se utiliza los siguientes materiales (Figura N° 2.9):

- 1 aparato de destilación fraccionada.
- 1 calentador eléctrico.
- Frascos de vidrio.

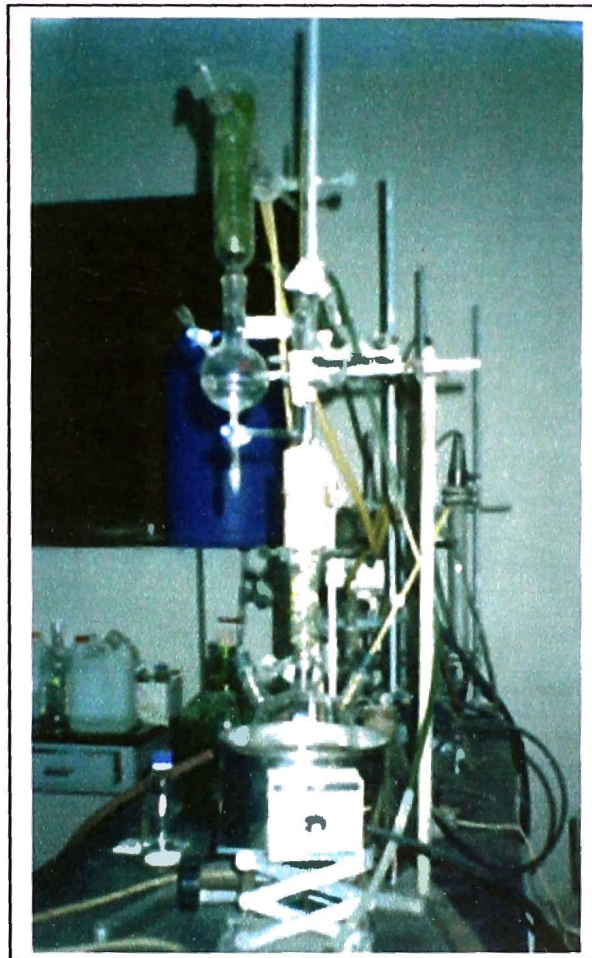


Figura N° 2.9 Equipo de destilación de furfural

2. Procedimiento.

- El extracto obtenido de la extracción líquido – líquido con cloruro de metileno, se somete a una destilación fraccionada con

la finalidad de separar el cloruro de metileno para su reutilización, del producto químico furfural. El producto obtenido en esta etapa es el producto final de todo el proceso.

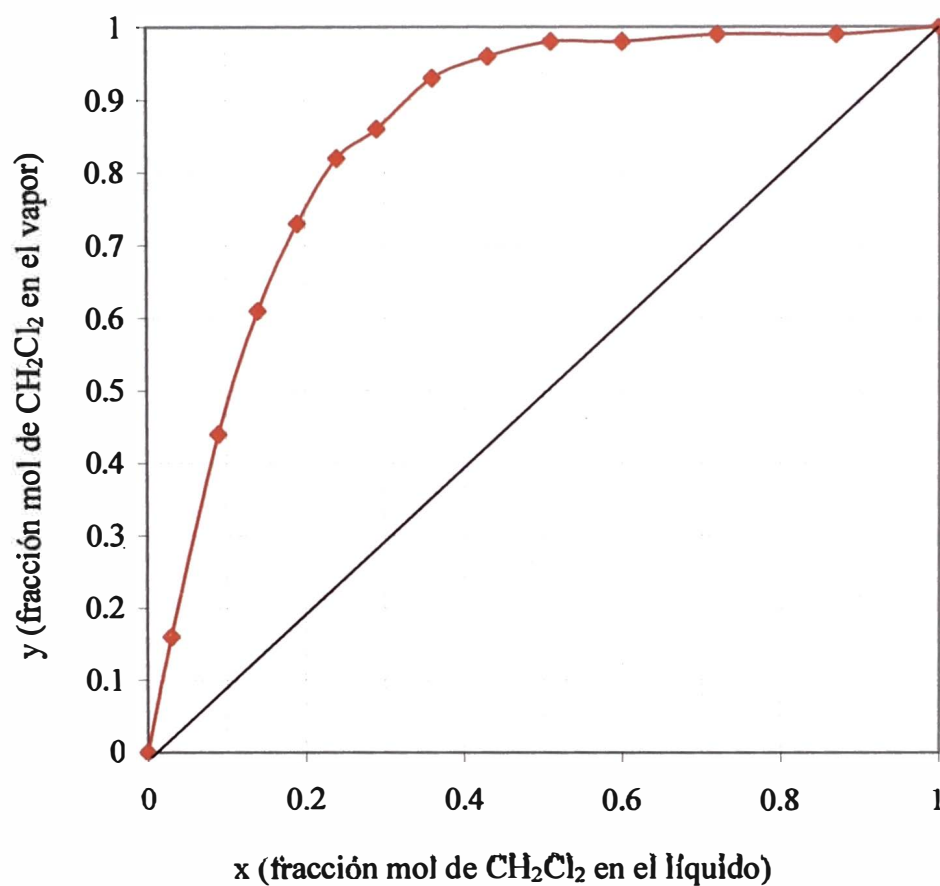


Figura N° 2.10 Curva de equilibrio para el sistema cloruro de metileno – furfural⁽⁷⁾

2.1.4. Diagrama de flujo de obtención de furfural

Se muestra el diagrama de flujo de cada una de las etapas de obtención de furfural en base al diseño de experimentos propuesto, la cual consiste en:

1. Preparación de la materia prima (Figura N° 2.11): La cascarilla de arroz se fragmenta y se prepara una dilución de ácido sulfúrico al 20% en peso

2. Obtención de furfural a presión atmosférica (Figura N° 2.12): Se lleva a cabo la hidrólisis ácida de los pentosanos de la cascarilla de arroz bajo las siguientes condiciones: tiempo de reacción de 60 minutos, 20% de peso de ácido sulfúrico y relación carga : volumen de ácido de 1:12, luego se enfría la solución a 30°C, se filtra la solución separando la cascarilla de arroz tratada de la solución de furfural.
3. Obtención de furfural a presión de 2,4 atm (Figura N° 2.13): Se procede de forma similar a la obtención de furfural a presión atmosférica bajo las siguientes condiciones: tiempo de reacción de 30 minutos, 20% de peso de ácido sulfúrico, relación carga : volumen de ácido de 1:12 y presión de trabajo de 2,4 atm.
4. Purificación de furfural: Se realiza la destilación por arrastre de vapor y 3 extracciones líquido – líquido, para extraer el furfural de la fase acuosa, luego se junta la fase orgánica obtenida y se somete a una destilación donde se obtiene Furfural con 78,2% de pureza.

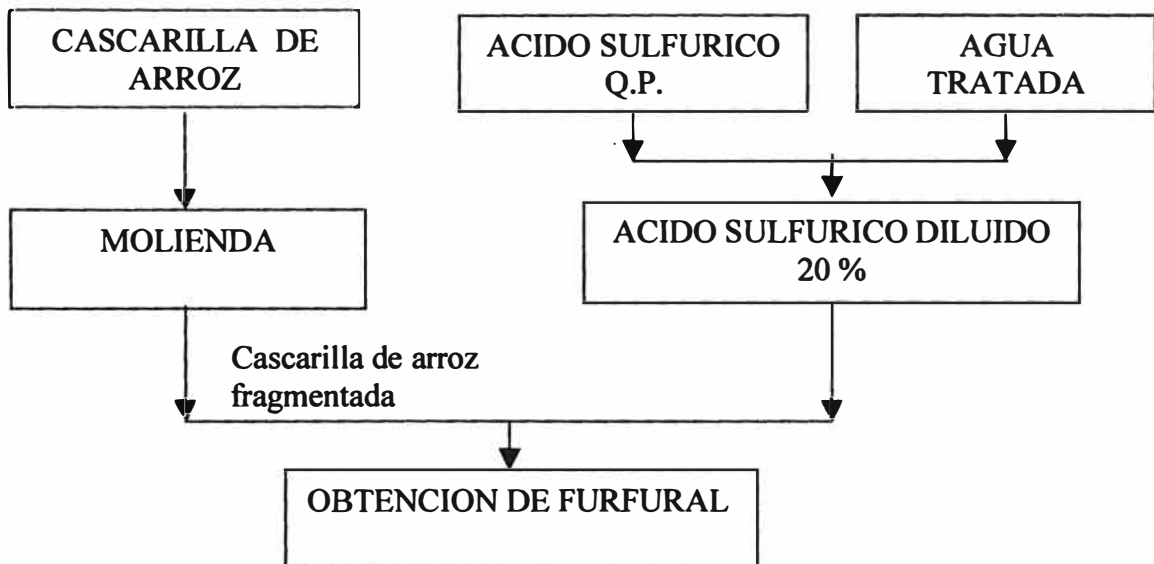


Figura N° 2.11 Diagrama de flujo de Preparación de la materia prima

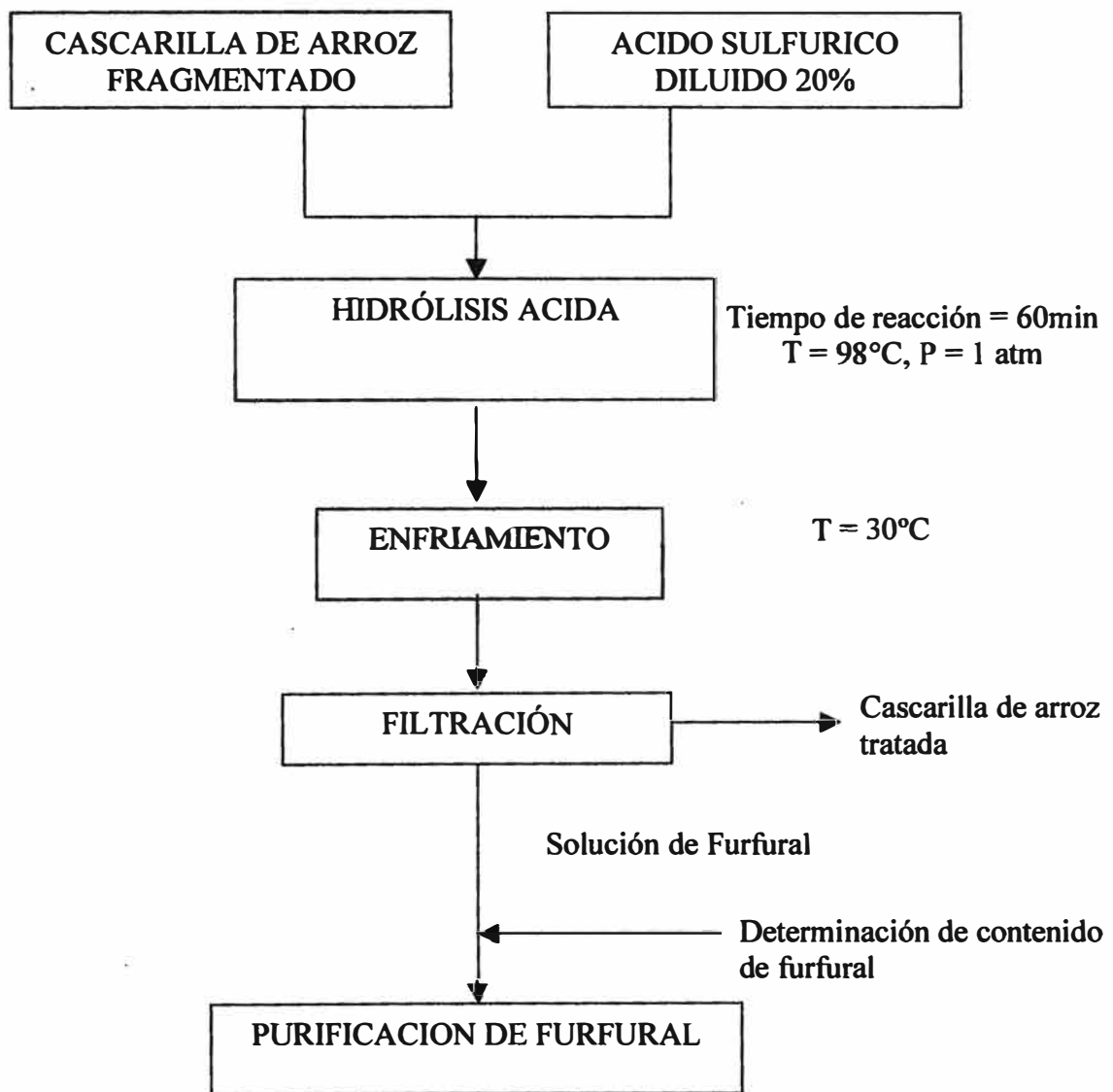


Figura N° 2.12 Diagrama de flujo de obtención de furfural a presión atmosférica

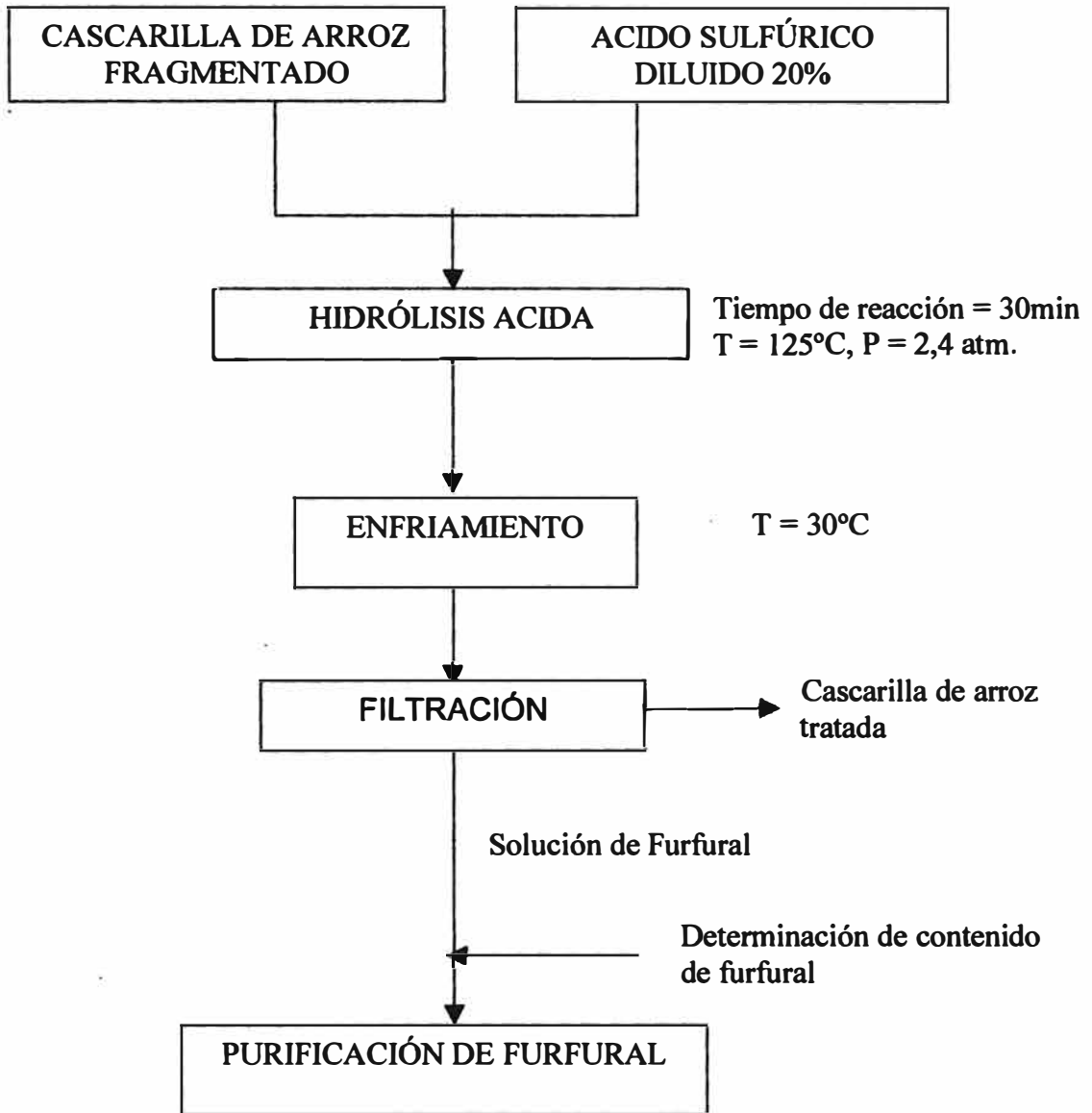


Figura N° 2.13 Diagrama de Flujo de obtención de furfural a presión de 2,4 atm.

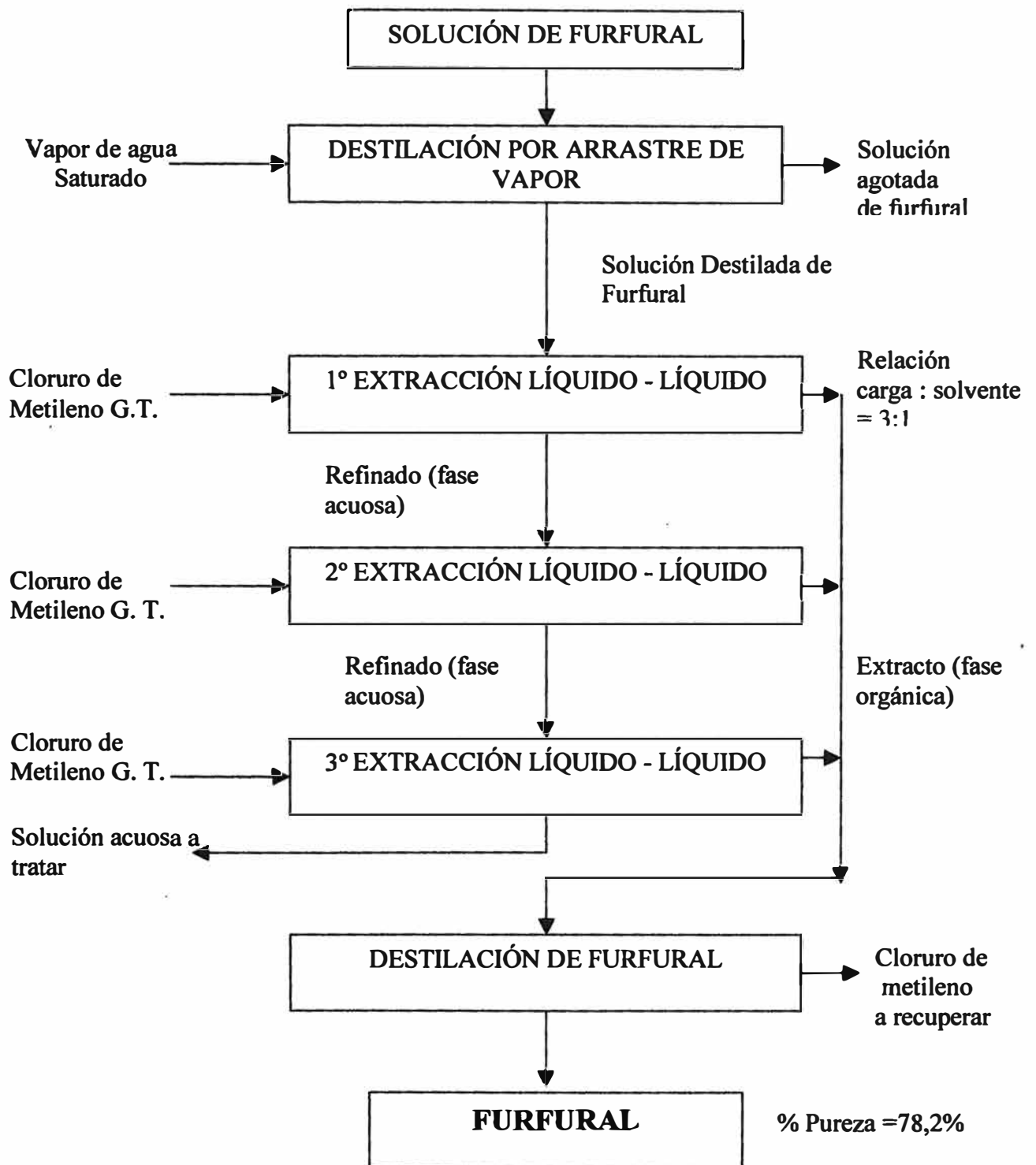


Figura N° 2.14 Diagrama de flujo de purificación de furfural

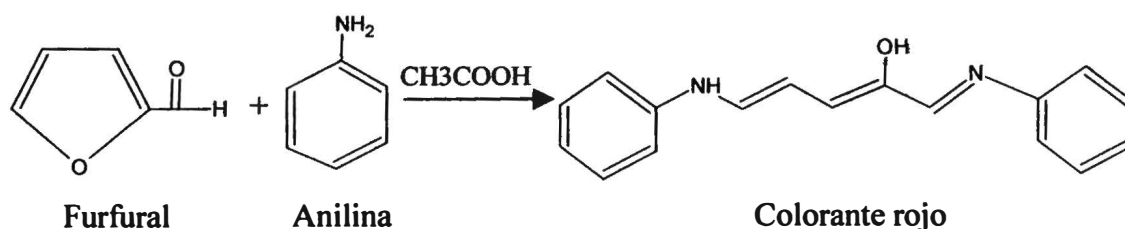
2.2. DETERMINACIÓN DE FURFURAL

La etapa de hidrólisis ácida, destilación por arrastre de vapor y extracción líquido – líquido, la determinación del contenido de furfural se analiza por el método de espectroscopia Ultravioleta – Visible en base a la Norma Oficial de Método de Prueba de Determinación de Furfural en Bebidas Alcohólicas NMX– V–4–1970 (ver Anexo II).

La determinación de furfural en la etapa de destilación se emplea el método de cromatografía de gases la cual se detalla en el ítem 2.2.2 y en el Capítulo IV.

2.2.1. Método de espectroscopia UV – Visible

Este método de prueba se basa en la determinación colorimétrica del complejo colorido que se forma al hacer reaccionar el furfural que contenga la muestra con anilina, en presencia de ácido acético después de un tiempo de 6 minutos a 20°C.



La intensidad de color rojo – cereza producida en la muestra, se mide en el espectro visible a 518 nm (determinación de absorbancia).

La absorbancia medida es proporcional a la concentración de furfural presente en la muestra.

2.2.1.1. Reactivos, materiales y aparatos

1. Reactivos

- Furfural a $161 \pm 0,1^\circ\text{C}$ P.A.
- Anilina P.A.

- Ácido acético glacial.
- Alcohol etílico (de más del 95% Alc. Vol., libre de furfural).
- Alcohol etílico de 50% Alc. vol.
- Solución de alcohol etílico al 50% Alc. Vol.

2. Materiales

- Equipo de microdestilación completa, con juntas esmeriladas de 50 mL de capacidad.
- Perlas de ebullición o de carburo de silicio.
- Pinzas para montar el equipo de destilación.
- Manta calefactora.
- 2 fioles de 10 mL.
- Probeta de 25 mL.
- Pipetas volumétricas, calibradas o certificadas de 1, 2, 5 y 10mL.
- Pipetas graduadas de un 1 mL.
- Material común de laboratorio.

3. Aparatos

- Balanza analítica con sensibilidad de $\pm 0,0001$ g.
- Espectrofotómetro Shimadzu UV – 1601.

2.2.1.2. Preparación de la muestra

Se considera como muestra a analizar las soluciones que provienen de la etapa de hidrólisis ácida, destilación por arrastre de vapor y extracción líquido – líquido.

En la etapa de hidrólisis ácida, se toma 10 mL de la solución de furfural, se agrega 10 mL de agua y se somete a una destilación con calentamiento suave hasta recoger 15 mL de destilado que se coloca en un vial. En las etapas que siguen no es necesaria una preparación de muestra. (Figura N° 2.15)

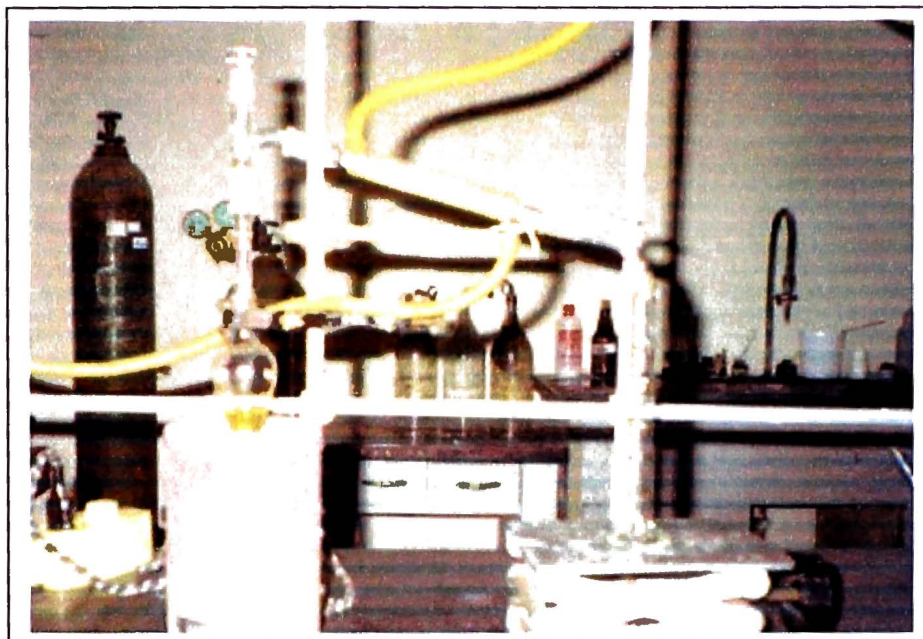


Figura N° 2.15 Preparación de muestra a analizar

2.2.1.3. Procedimiento

1. Solución patrón de furfural

Se redestila el furfural, se recoge la fracción que destile a 161°C. Se pesa exactamente 1 g de furfural recientemente destilado y se diluye con alcohol etílico de 95% Alc. Vol., aforando a 100 mL en una fiola. De esta solución se toma 1 mL, y se afora a 100 mL con alcohol etílico de 50% Alc. Vol. Esta es la solución patrón de furfural con una concentración de 100 mg/L.

2. Preparación de la curva de furfural

En fiolas de 50 mL se preparan diluciones de 0, 1, 2, 3, 4, 5 mg/L; de la siguiente forma: se adicionan 37,5 mL de etanol al 50%; 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 mL de solución patrón de 100 mg/L; 0,5 mL de ácido acético, 1 mL de anilina y se enrasa a 50 mL con etanol al 50%.

Se homogenizan y se esperan 6 minutos, al término de los cuales, se lee la absorbancia espectrofotométrica a 518 nm, previamente ajustar con el blanco.

Se grafican las lecturas de las diluciones de absorbancia contra concentración (mg/L) de furfural, de cada una, se traza la curva de calibración y se determina su correlación lineal, la cual debe ser mayor a 0,97. (ver Anexo III).

3. Procedimiento para la muestra.

- Se toma 0,5 mL (V_1) de la muestra (en el caso de la etapa de hidrólisis ácida se toma la muestra preparada y de la etapa de destilación por arrastre de vapor y extracción líquido – líquido se toma en forma directa), y se enrasa en una fiola de 10 mL con agua destilada para la etapa de hidrólisis ácida y destilación por arrastre de vapor y el refinado de la etapa de extracción líquido – líquido. En el caso del extracto de la extracción líquido – líquido se enrasa a 10 mL con cloruro de metileno (Solución diluida).
- En otra fiola de 10 mL se agregan 7,5 mL de etanol al 50%, 0,5 mL (V_2) de la solución diluida, 0,5 mL de ácido acético glacial, 0,5 mL de anilina y se enrasa con etanol al 50%; se observa la formación de una coloración rojo cereza, se esperan 6 minutos y se lee la absorbancia a 518 nm, previo ajuste del equipo con el blanco.

4. Cálculos obtenidos.

El resultado se expresa en mg de furfural por litro de solución mediante la siguiente expresión:

$$F = FD * F_1$$

En donde:

FD = Factor de dilución.

Etapas de hidrólisis ácida:

$$FD = 2 * \frac{15}{20} * \frac{10}{V_1} * \frac{10}{V_2} = \frac{150}{V_1 * V_2}$$

Etapas de destilación por arrastre de vapor:

$$FD = \frac{10}{V_1} * \frac{10}{V_2}$$

Etapas de extracción líquido – líquido:

$$FD = \frac{10}{V_1} * \frac{10}{V_2}$$

V_1 = Volumen de destilado de la muestra.

V_2 = Volumen de solución diluida de la muestra.

F = mg de furfural / L de solución

F_1 = concentración de la muestra obtenida en gráfica.

2.2.2. Método de Cromatografía de Gases.

Se analiza el contenido de furfural después de la evaporación del disolvente mediante una comparación de las áreas bajo los picos de los cromatogramas para el patrón de furfural y el producto final obtenido.

2.2.2.1. Reactivos, materiales y aparatos

1. Reactivos.

Estándar de Furfural P.A.

Cloruro de Metileno P.A.

2. Materiales.

2 fioles de 5 mL.

4 viales para Cromatografía de gases.

1 jeringa de 20 uL de capacidad.

3. Aparato.

Cromatógrafo de Gases Shimadzu GC – 17 – A.

Tipo de Columna: Supelco Wax 10 de 30 m de largo x 0,53 m de diámetro x 25 micrones de espesor.

Gas de Arrastre: Helio

2.2.2.2. Procedimiento

Se toma 20 uL de Furfural P.A. con la jeringa y se enrasa a 5 mL (FD₁) en una fiola con cloruro de metileno P.A.

Se toma 20 uL de Solución de Furfural con la jeringa y se enrasa a 5 mL (FD₂) en una fiola con cloruro de metileno P.A.

Los viales se enrasan a la mitad de cloruro de metileno P.A., solución diluida de estándar de furfural, solución diluida de muestra de furfural y se llevan al cromatógrafo de gases para el análisis.

Se obtienen como resultado tres cromatogramas: del solvente cloruro de metileno, de la solución patrón de furfural y de la muestra problema.

2.2.2.3. Cálculos.

Se compara los picos en los cromatogramas del cloruro de metileno y del estándar de furfural P.A., hallándose el tiempo de residencia (t₁) del furfural y el área bajo la curva (A₁).

Se ubica el pico de furfural en el cromatograma de la muestra problema de furfural y el área bajo la curva (A₂).

Se halla la concentración de furfural en la muestra problema mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración de Furfural} = 1,1598 * \frac{\text{FD}_1 * A_2}{\text{FD}_2 * A_1}$$

(g furfural / mL muestra)

Donde:

1,1598 = densidad de furfural a 20 °C en g/mL.

FD_1 = Factor de Dilución del estándar de furfural P.A.

FD_2 = Factor de Dilución de la muestra problema de furfural.

A_1 = área bajo la curva de la solución de furfural estándar.

A_2 = área bajo la curva de la muestra problema de furfural.

El porcentaje de peso de furfural en la muestra se halla:

$$\text{Furfural (\% peso)} = \frac{C_1 * 100}{D_1}$$

Donde:

C_1 = Concentración de furfural (g furfural / mL muestra).

D_1 = Densidad de la muestra (g muestra / mL muestra).

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en función del rendimiento de furfural que se expresa en porcentaje e indica la relación entre el peso de furfural obtenido y el peso de cascarilla de arroz empleado. Los cálculos de concentración se muestran en el Anexo III y los cálculos de rendimiento se muestran en el Anexo IV.

3.1. HIDRÓLISIS ACIDA.

La cascarilla de arroz se somete a hidrólisis ácida con ácido sulfúrico diluido, con la finalidad de observar el rendimiento de obtención de furfural (ver Cuadro N° 3.1, N° 3.2 y N°3.3).

Para cada uno de los tratamientos con ácido sulfúrico al 5%, 10% y 20%, relaciones carga : vol. ácido de 1:8, 1:10 y 1:12; y tiempos de reacción de 20, 40 y 60 minutos se obtiene como resultado una solución amarillenta, cuyo contenido es furfural y otros compuestos como pentosanos no convertidos, celulosa, lignina, sílice y otros subproductos de reacción.

Comparando las Figuras N°3.1, 3.2 y 3.3 se observa que en la Figura N°3.1 el rendimiento de furfural es creciente en el tiempo con % de ácido de 5% para todas las relaciones carga: vol ácido y los valores de rendimiento son bajos (menor de 1%), en la Figura N°3.2 para % de ácido de 10% el rendimiento de furfural decrece a partir de los 30 minutos para la relación 1:12 y el rendimiento es el menor para las relaciones 1:8 y 1:10 y los valores de rendimiento de furfural son bajos (menor de 1%) y en la Figura N°3.3 se observa los valores de rendimiento de furfural son mayores que los anteriores (1 – 7,33%) y hay un crecimiento decreciente del rendimiento de furfural para cada una de las relaciones carga: solvente, a partir de los 30 minutos debido a una posible descomposición del furfural.

Cuadro N° 3.1 Resultados de la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica

| Carga:vol ácido (g:ml) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Concentración de Furfural (g furfural/L solución) | | | % Rendimiento (respecto a base húmeda) |
|------------------------------|---------|--------------------------------|--|--------------------------|----------|---|
| | | | Corrida 1 ^(*) | Corrida 2 ^(*) | Promedio | |
| 1:8 | 5 | 20 | 0,56 | 0,44 | 0,50 | 0,30 |
| | | 40 | 0,57 | 0,64 | 0,61 | 0,37 |
| | | 60 | 0,76 | 0,99 | 0,88 | 0,50 |
| | 10 | 20 | 1,56 | 1,46 | 1,51 | 0,87 |
| | | 40 | 1,25 | 1,33 | 1,30 | 0,77 |
| | | 60 | 1,31 | 1,57 | 1,45 | 0,83 |
| | 20 | 20 | 2,96 | 2,84 | 2,90 | 1,70 |
| | | 40 | 7,76 | 6,93 | 7,34 | 4,30 |
| | | 60 | 5,39 | 4,58 | 4,99 | 2,90 |
| 1:10 | 5 | 20 | 0,33 | 0,30 | 0,32 | 0,23 |
| | | 40 | 0,47 | 0,54 | 0,51 | 0,40 |
| | | 60 | 0,76 | 0,68 | 0,73 | 0,57 |
| | 10 | 20 | 1,24 | 1,10 | 1,17 | 0,90 |
| | | 40 | 0,91 | 0,88 | 0,90 | 0,70 |
| | | 60 | 1,22 | 1,15 | 1,19 | 0,90 |
| | 20 | 20 | 5,52 | 3,90 | 4,71 | 3,60 |
| | | 40 | 5,75 | 5,50 | 5,63 | 4,30 |
| | | 60 | 5,56 | 5,47 | 5,51 | 4,23 |
| 1:12 | 5 | 20 | 0,23 | 0,45 | 0,34 | 0,33 |
| | | 40 | 0,62 | 0,64 | 0,64 | 0,63 |
| | | 60 | 0,80 | 0,83 | 0,82 | 0,80 |
| | 10 | 20 | 0,66 | 0,70 | 0,68 | 0,67 |
| | | 40 | 0,92 | 0,93 | 0,92 | 0,93 |
| | | 60 | 0,73 | 0,76 | 0,74 | 0,73 |
| | 20 | 20 | 2,03 | 2,59 | 2,31 | 2,30 |
| | | 40 | 5,78 | 6,35 | 6,07 | 6,07 |
| | | 60 | 7,27 | 7,42 | 7,34 | 7,33 |

(*) Se consideran sólo 2 experimentos de los 3 realizados para una mejor validación de datos.

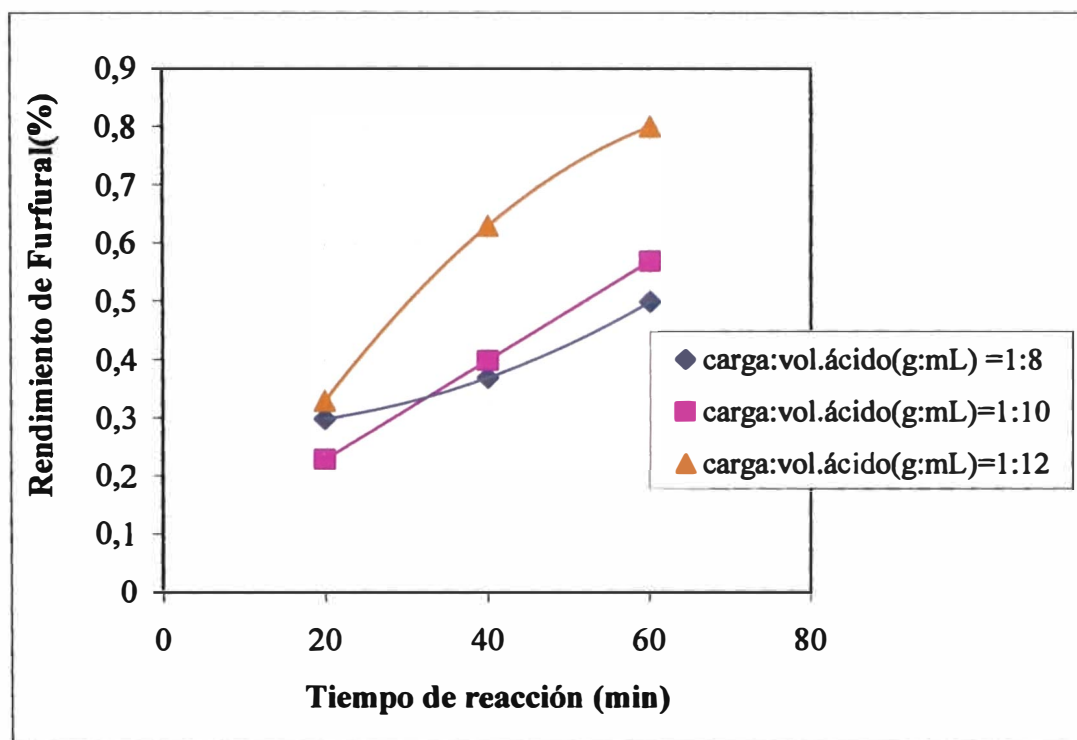


Figura N° 3.1 Hidrólisis con ácido al 5%

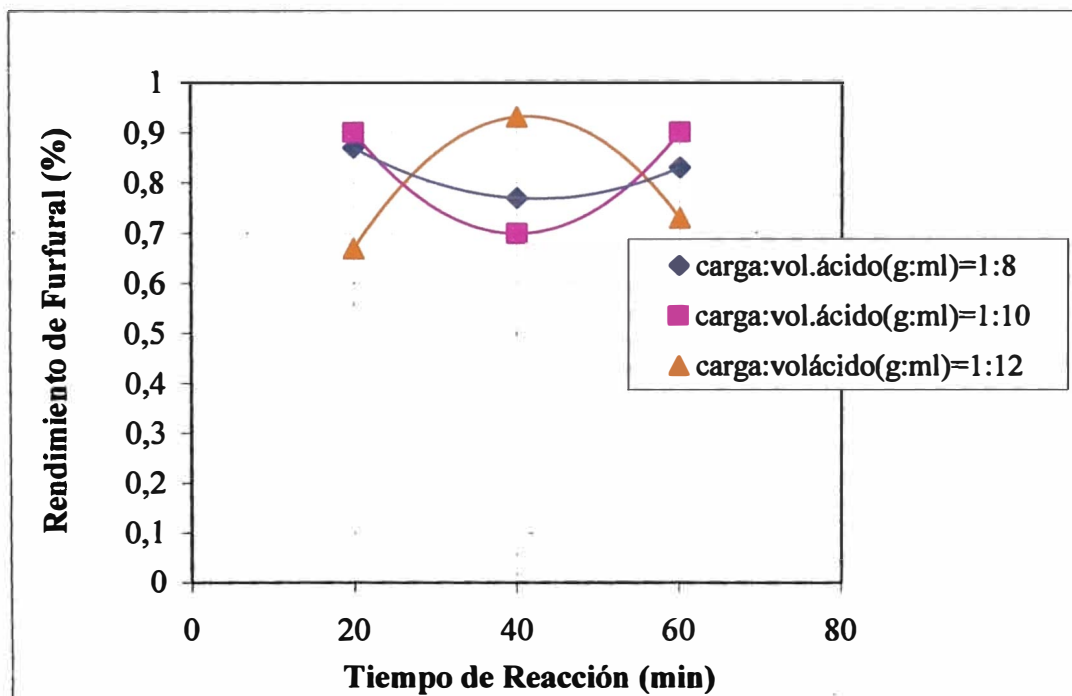


Figura N° 3.2 Hidrólisis con ácido al 10%

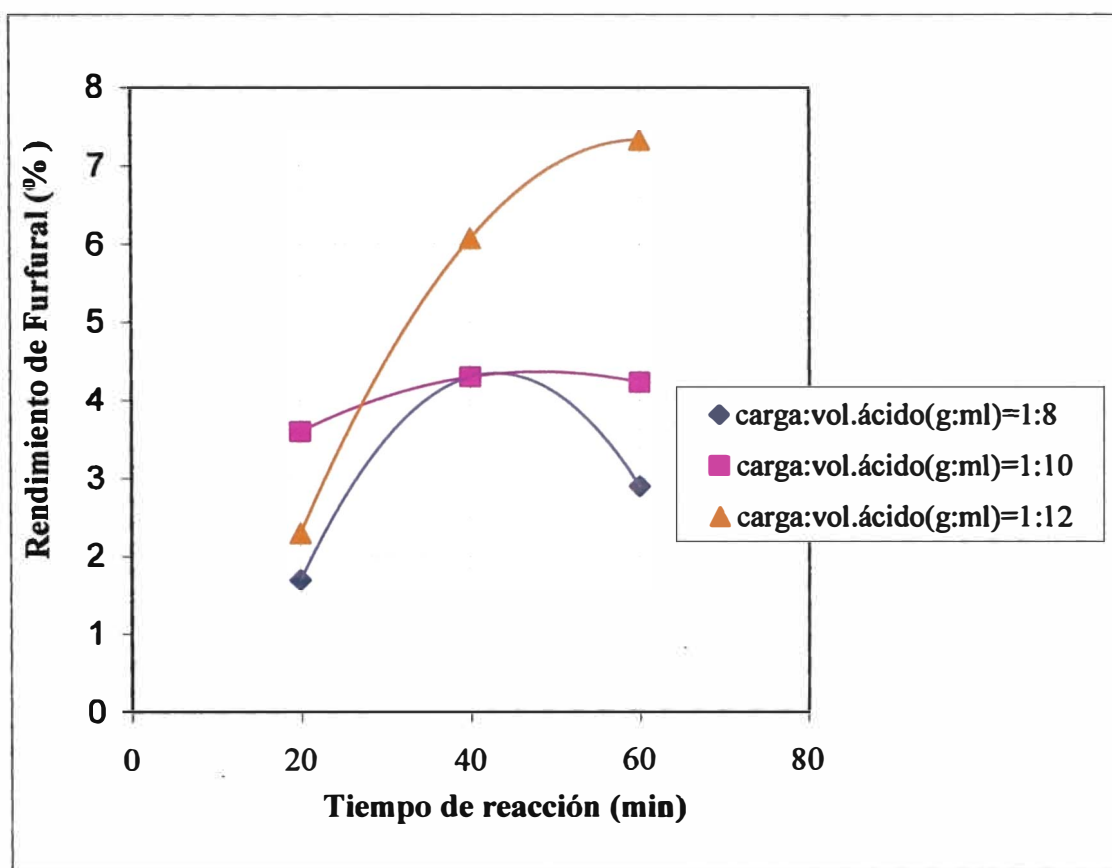


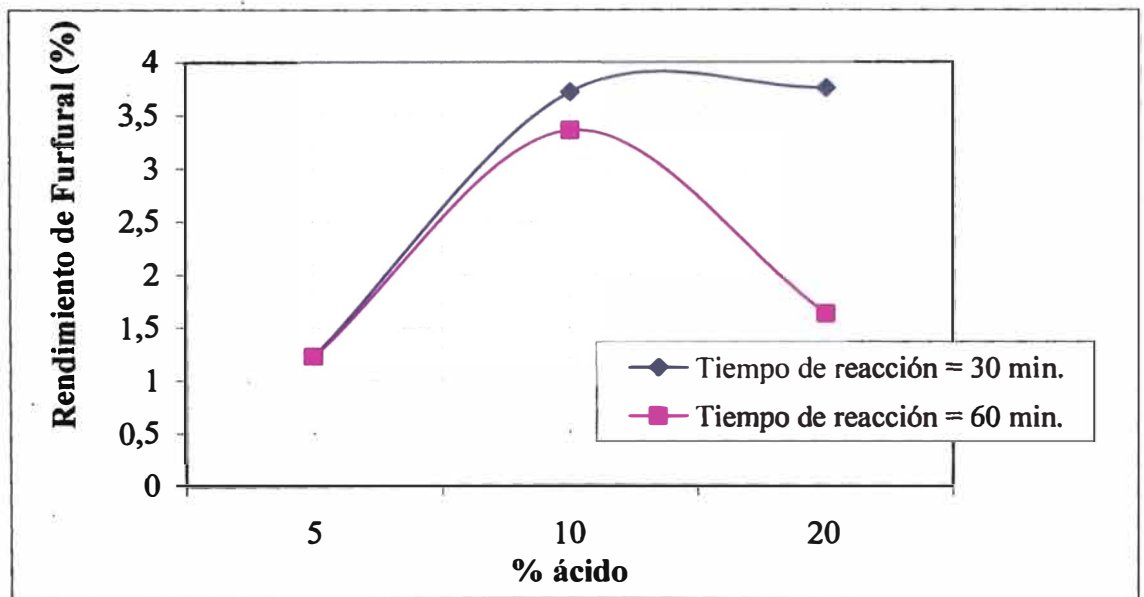
Figura N° 3.3 Hidrólisis con ácido al 20%

Cuadro N° 3.2 Resultados de la etapa de Hidrólisis ácida a presión atmosférica a nivel banco

| Carga : vol ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Ensayo | [] Sol. Furfural (g furfural/L solución) | % Rendimiento |
|--------------------------|---------|--------------------------|-----------------|---|---------------|
| 1:12 | 20 | 60 | 1 | 4,27 | |
| | | | 2 | 4,13 | |
| | | | 3 | 4,31 | |
| | | | Promedio | 4,24 | 4,28 |

**Cuadro N° 3.3 Resultados de la etapa de hidrólisis ácida
a presión de 2,4 atm**

| carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Rendimiento de Furfural (%) |
|------------------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1:12 | 5 | 30 | 1,23 |
| | | 60 | 1,23 |
| | 10 | 30 | 3,72 |
| | | 60 | 3,36 |
| | 20 | 30 | 3,76 |
| | | 60 | 1,63 |



**Figura N° 3.4 Rendimiento de Furfural vs Tiempo de Reacción
P = 2,4 atm.**

3.1.1. Efecto de la relación carga : vol. ácido

- En las Figuras N° 3.1, 3.2 y 3.3 se observa que hay un mayor rendimiento de furfural en la relación 1:12 en comparación con las relaciones 1:10 y 1:8 las cuales son similares.
- Durante las experiencias se observó que se obtiene una menor pérdida de solución resultante luego del filtrado cuando se tiene una relación 1:12, además en esta relación se obtiene el mayor rendimiento de furfural.

3.1.2. Efecto de la concentración de ácido.

- El rendimiento de furfural es mayor a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico utilizado, teniendo un mayor rendimiento al 20% de ácido, seguido por 10% y 5% de ácido para cualquier relación carga : vol. ácido.
- El rendimiento de furfural con 5% y 10% de ácido sulfúrico no ofrece cambios significativos y muestra bajos rendimientos (menor de 1%) y con 20% de ácido se obtiene hasta 7,33 % de rendimiento de furfural.

3.1.3. Efecto del tiempo de reacción

- El rendimiento de furfural tiene un comportamiento variante con el tiempo de reacción. De manera general, se establece que a medida que aumenta el tiempo de reacción, aumenta el rendimiento de furfural. Hay un mayor rendimiento de furfural a los 60 y 40 minutos. Se aprecia en ciertos casos un decremento de rendimiento de furfural a los 60 minutos debido posiblemente a una descomposición del furfural.

3.1.4. Efecto de la presión.

- La hidrólisis ácida a presión atmosférica da un rendimiento bajo (menor de 8%), se evalúa el comportamiento a temperaturas mayores a 98 °C, donde la reacción de formación de furfural es favorecida. Se trabaja a la presión de 2,4 atm., equivalente a 125 °C (Cuadro N°3.3).

- Los ensayos se realizan teniendo constante la relación carga : vol. ácido de 1:12. Se utiliza ácido sulfúrico diluido al 5%, 10% y 20%, con tiempos de reacción de 30 y 60 minutos.
- Se tiene un mayor rendimiento de furfural al 10% de ácido, seguido de 20% de ácido y 5% de ácido.
- En la hidrólisis ácida a nivel banco, se presenta un bajo rendimiento de furfural (4,28%, ver Cuadro N° 3.2) en comparación con el ensayo realizado a nivel de laboratorio (7,33%), teniendo una eficiencia de 58,39%, esto puede ser debido a la falta de suficiente agitación, que afecta el contacto entre la cascarilla de arroz el ácido sulfúrico, por lo que se recomienda tener un agitador que aumente el contacto de las fases sólida y líquida.
- Comparando la hidrólisis ácida a presión atmosférica con la efectuada a presión de 2,4 atm.; hay un mayor rendimiento a presiones mayores a la atmosférica, para las concentraciones de ácido de 5% y 10%. En el caso de ácido al 20%, se tiene un menor rendimiento que a presión atmosférica debido a una posible descomposición de furfural.

De los ensayos realizados se concluye que se obtiene un máximo rendimiento en la relación siguiente:

Relación carga : vol. ácido = 1:12

Tiempo de reacción = 60 minutos.

% ácido = 20%.

Presión =1 atmósfera.

3.2. DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR.

- En la destilación por arrastre por vapor se realiza la separación del furfural desde la solución inicial proveniente de la hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz; se trabaja con soluciones de furfural de volumen inicial de 1,2 L y concentraciones de 3,1; 3,5 y 4,3 g de furfural/L de solución.

- El destilado es generado por inyección de vapor saturado. Los flujos que se evalúan son de 0,9L/h y 1,2 L/h.
- Los resultados muestran la concentración de furfural cada 0,1L de destilado recolectado para evaluar la recuperación parcial de furfural en cada intervalo y la recuperación total de furfural para las diferentes soluciones y flujos de vapor de agua. (Cuadro N° 3.4 y Figuras N° 3.5 a 3.10).
- La Figura N° 3.5 muestra los resultados de la recuperación de furfural acumulada para una Solución de Furfural de 3,1 g/L: en las primeras fracciones de destilado tiene un crecimiento creciente, con una mayor recuperación de 30% en los primeros 0,5 L de destilado, el cual llega a 50% con 1,5 L de destilado. La figura N° 3.6 muestra la recuperación parcial de furfural en cada fracción de destilado: en las primeras fracciones es de 6 a 10%, el cual disminuye hasta ser constante de 2 %. Se observa un comportamiento similar cuando se usa flujo de vapor de agua de 0,9L/h y 1,2L/h. Con la solución de 3,1g/L
- La figura N° 3.6 y N° 3.7 muestra la recuperación de furfural para una Solución de Furfural de 3,5 g/L el cual se comporta de manera similar que la Solución de Furfural de 3,1 g/L, donde se observa que obtiene una mayor recuperación de furfural del 30% entre 0,6 L y 0,7 L, el cual llega a 50% con 1,5 L de destilado.
- En la Solución de Furfural de 4,3 g/L (Figura N° 3.8 y N° 3.9) se obtiene una mayor recuperación de furfural del 30% a los 0,4 L de destilado, y el 60% a los 1,5 L de destilado.
- De las figuras mostradas, hay una mayor recuperación de furfural en las primeras fracciones de volumen de destilado: en forma general, se tiene la mayor recuperación cuando se recolecta de destilado la mitad del volumen de la carga inicial; luego, la recuperación decrece en las fracciones siguientes de destilado.
- Para los flujos de vapor de agua evaluados, de 0,9 L/h y 1,2 L/h; la influencia en la recuperación de furfural no es muy significativa, por lo

que se puede trabajar con cualquiera de los dos. Se elige trabajar posteriormente con un flujo de 1,2 L/h, debido a que el flujo destilado es mayor (0,8 L/h en comparación a 0,5 L/h) teniendo un ahorro de tiempo.

Cuadro N° 3.4 Resultados de Destilación por arrastre de vapor

| | Destilación 1 | Destilación 2 | Destilación 3 | Destilación 4 | Destilación 5 |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Solución | A | A | B | B | C |
| Concentración inicial de furfural (g furfural/L sol.) | 3,1 | 3,1 | 3,5 | 3,5 | 4,3 |
| Volumen inicial (L) | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Flujo de Vapor (L/h) | 0,9 | 1,2 | 0,9 | 1,2 | 1,2 |
| Flujo de Destilado (L/h) | 0,55 | 0,78 | 0,54 | 0,82 | 0,85 |
| Volumen de Destilado (L) | 1,2 | 1,5 | 1,3 | 1,5 | 2 |
| Volumen Residual (L) | 1,99 | 2,02 | 2,15 | 1,91 | 2,04 |
| Recuperación de Furfural (%) | 46,52 | 50,55 | 49,30 | 44,92 | 68,69 |

Tiempo de destilación promedio = 130 min.

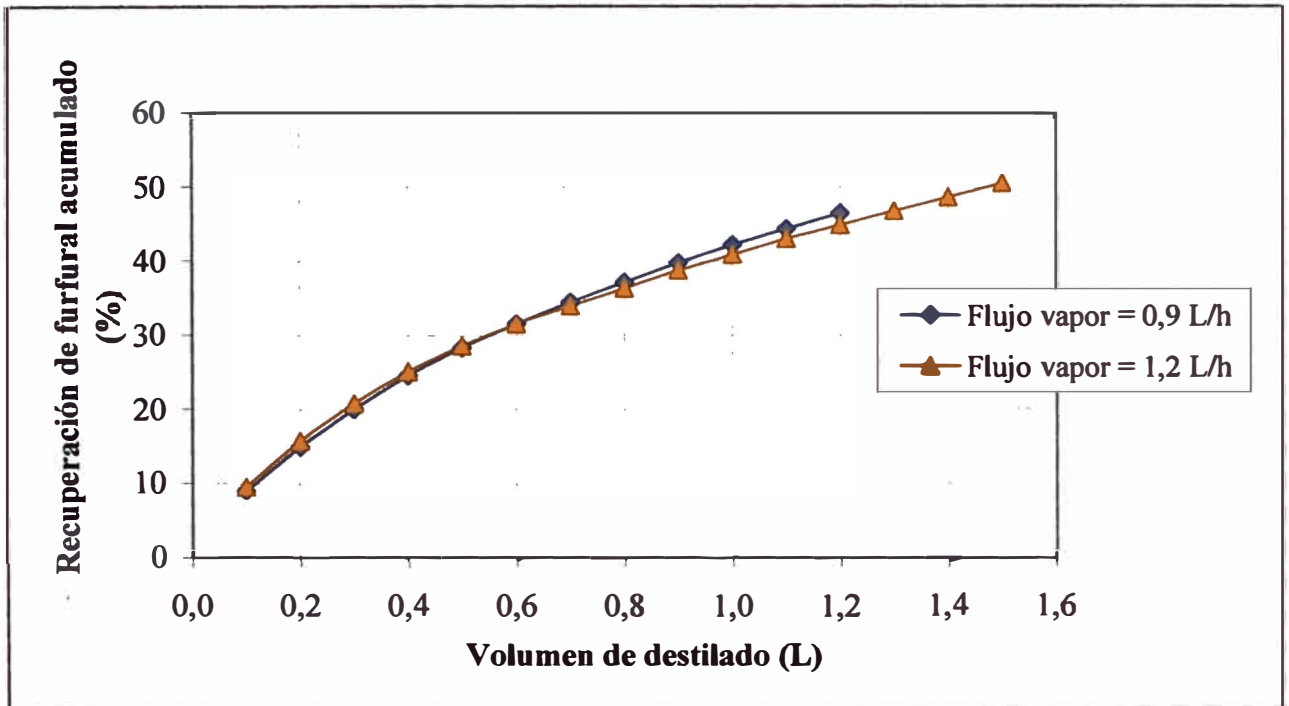


Figura N° 3.5 Recuperación de Furfural desde Solución de 3,1 g /L

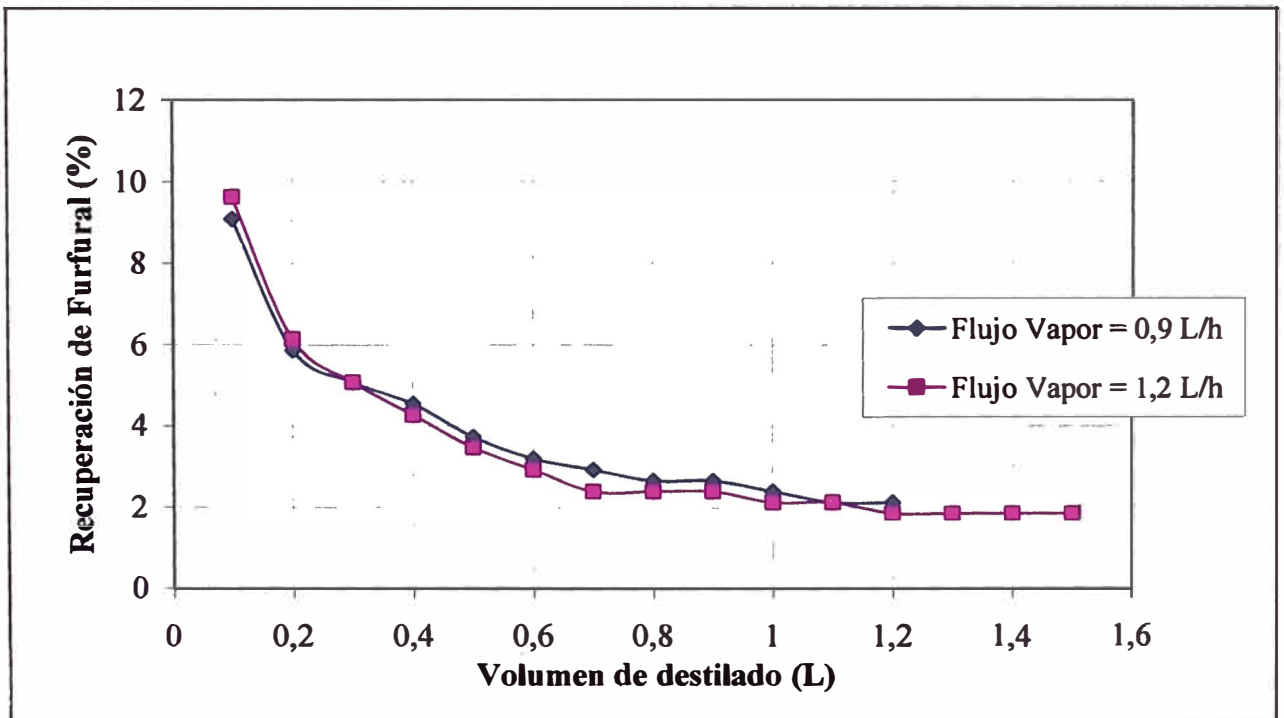


Figura N° 3.6 Recuperación de Furfural desde Solución de 3,1 g/L

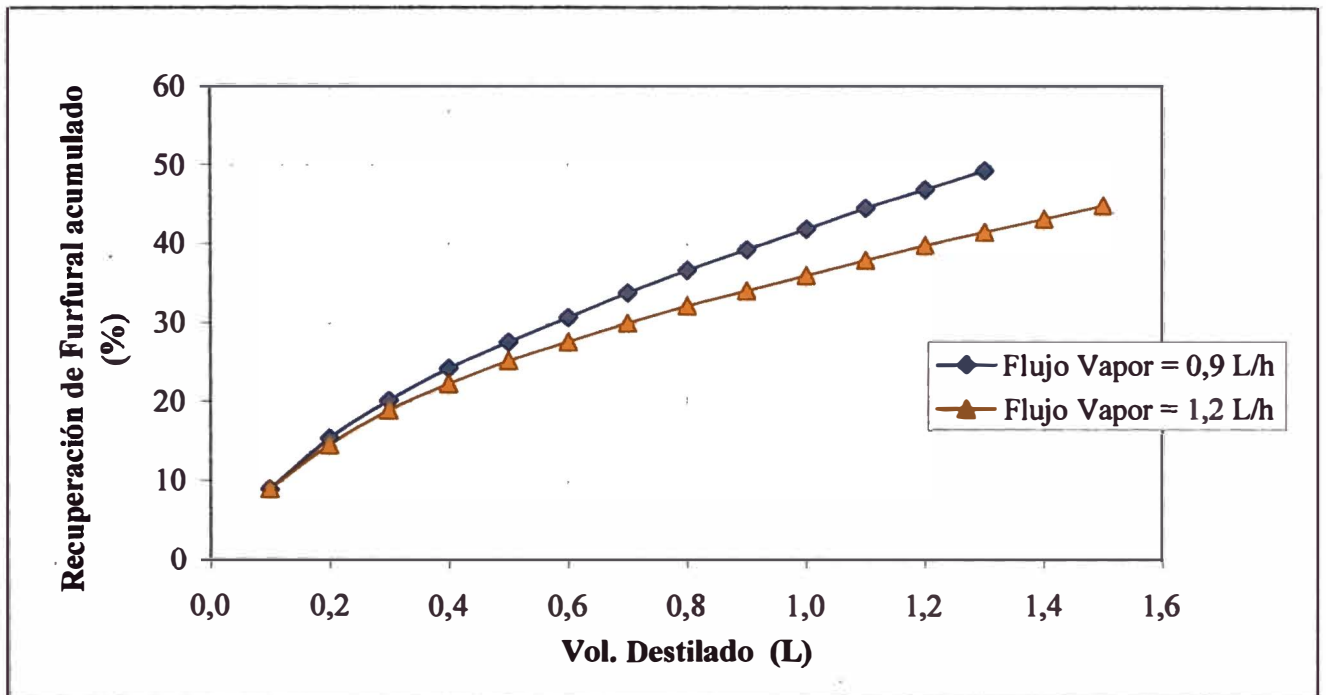


Figura N° 3.7 Recuperación de Furfural desde Solución 3,5 g/L

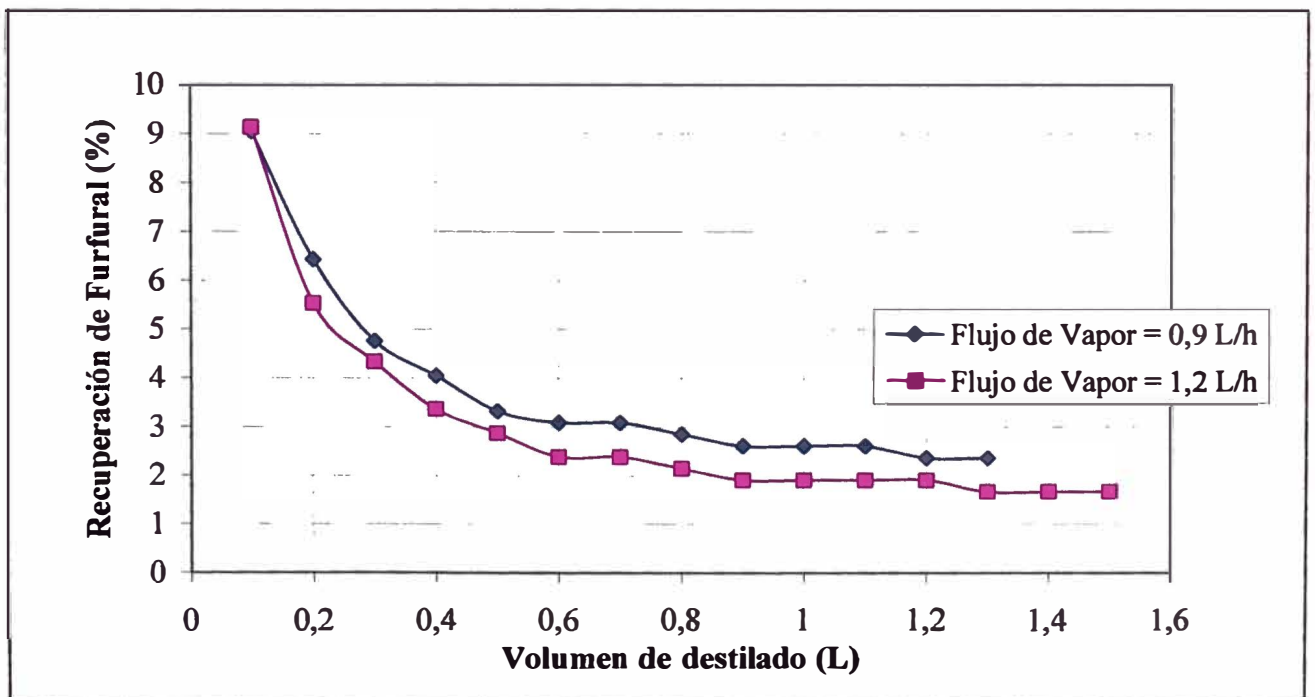


Figura N° 3.8 Recuperación de Furfural desde Solución 3,5 g/L

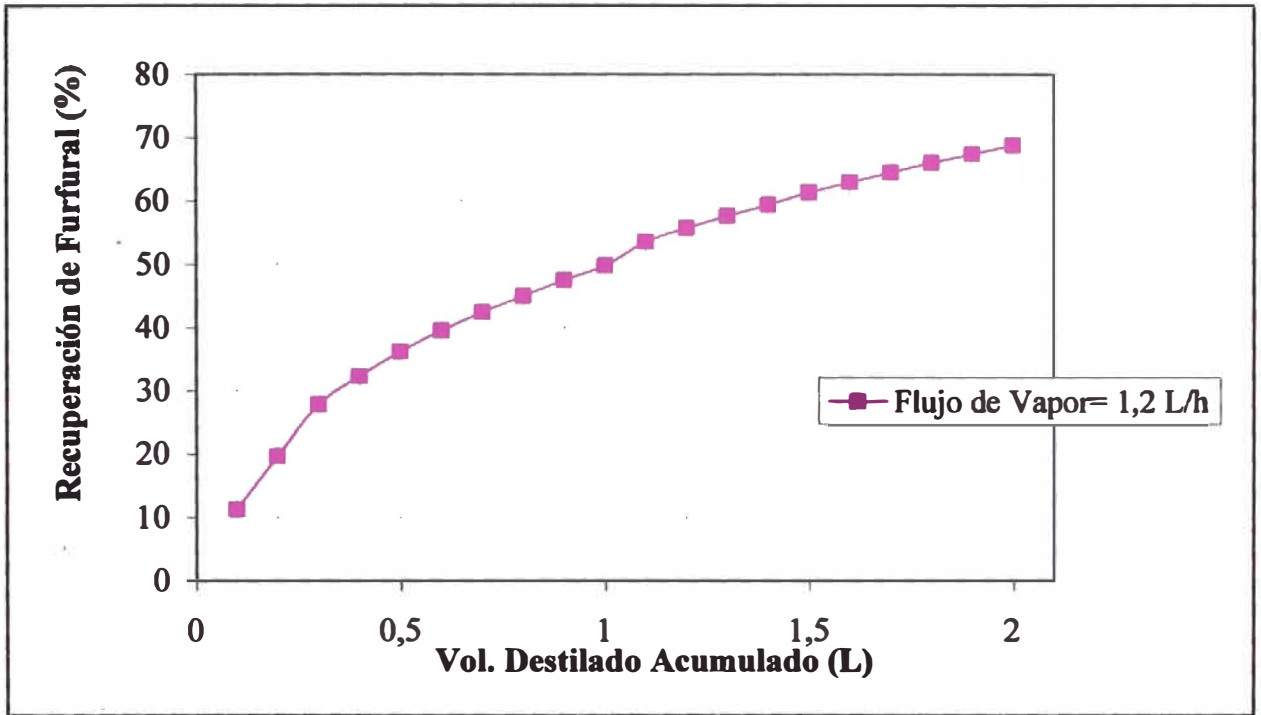


Figura N° 3.9 Recuperación de Furfural desde Solución 4,28 g/L

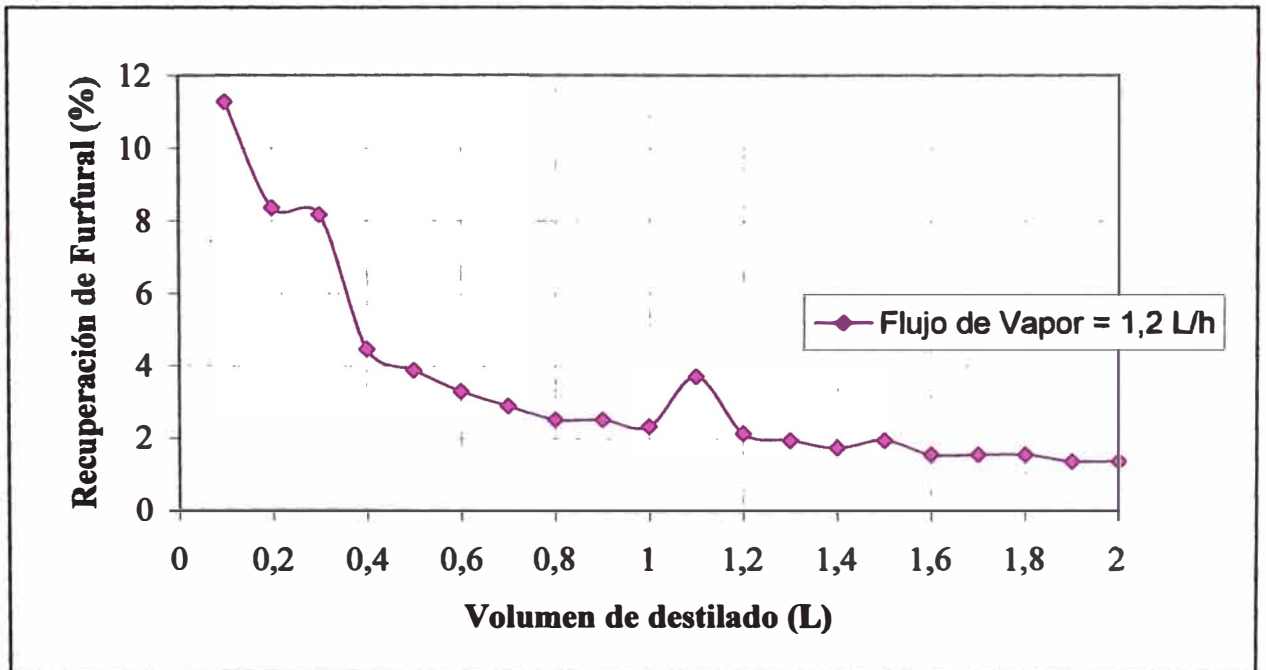


Figura N° 3.10 Recuperación de Furfural desde Solución 4,28 g/L

3.3. EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO

- Se trabaja con soluciones de diferentes concentraciones:
 - Solución A = 7,5 g de furfural /L Solución.
 - Solución B = 5,5 g de furfural /L Solución.
 - Solución C = 2,7 g de furfural / L Solución.
- Se realizan para cada una de las soluciones 3 extracciones con cloruro de metileno con la finalidad de recuperar todo el furfural que se encuentra en la solución acuosa.
- La vigorosa agitación y el tiempo de reposo son muy importantes en la extracción líquido – líquido, ya que influyen en la transferencia de masa del furfural de la fase acuosa a la fase orgánica.
- Es necesario que el sistema de trabajo esté cerrado, ya que al ser el cloruro de metileno muy volátil, puede generarse pérdidas de disolvente y extracto.
- En la extracción líquido – líquido, el extracto se distribuye en la parte inferior y el refinado se distribuye en la parte superior.
- En el Cuadro N° 3.5 se presenta los resultados de las pruebas realizadas y en los gráficos siguientes (Figuras N° 3.11 a N° 3.13).
- La Figura N° 3.11 muestra la recuperación de furfural con cloruro de metileno desde Solución de 7,5 g/L, donde se recupera el 89,2% de la solución inicial en la primera extracción cuando se utiliza la relación carga:solvente de 2:1 y 64,7 % con relación 3:1; en la segunda extracción se observa una menor recuperación de 5.47% en la relación 2:1 y 6,34% en la relación 3:1.
- La recuperación de furfural desde las soluciones de 3,5 g/L y 2,74 g/L tiene un comportamiento similar al de 7,5 g/L (Figuras N° 3.12 y N°3.13);
- De las figuras mostradas, para todos los experimentos, en la primera extracción se tiene un alto porcentaje de recuperación (mayor del 60%), por lo que se determina que con dos extracciones son suficientes en la recuperación de furfural.

- En la relación carga : solvente de 2:1 se tiene una mayor recuperación de furfural que con la relación 3:1 para todos los ensayos realizados.
- Se realiza un ensayo de extracción líquido – líquido a partir de la solución obtenida por hidrólisis ácida de la cascarilla de arroz para evaluar el comportamiento de recuperación de furfural con el solvente cloruro de metileno; se obtiene una solución de coloración amarillenta como refinado (fase orgánica), lo que me indica que es necesario en definitiva la etapa de destilación por arrastre de vapor, que separa el furfural de todos los demás componentes orgánicos. (Figura N° 3.14).

Cuadro N° 3.5 Resultados de extracción líquido – líquido a diferentes relaciones carga : solvente

| Ensayo N° | | Solución A = 7,5 g furfural/L solución | | | | | | Solución B = 5,5 g furfural/L solución | | | | | | Solución C = 2,73 g furfural/L solución | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|--|------|------|----------------|------|------|--|------|------|----------------|------|------|---|------|------|----------------|------|------|
| | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | |
| | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | |
| | | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |
| 1 | Conc. Refinado (g furfural/L sol.) | 0,99 | 0,06 | 0,00 | 1,41 | 0,08 | 0,00 | 0,68 | 0,05 | 0,00 | 0,96 | 0,10 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,06 | 0,00 | 0,00 |
| | Conc. Extracto (g furfural/L sol.) | 13,88 | 0,81 | 0,07 | 15,26 | 1,51 | 0,09 | 9,46 | 0,59 | 0,12 | 12,90 | 1,22 | 0,19 | 4,40 | 0,52 | 0,06 | 6,46 | 0,80 | 0,06 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 92,53 | 5,40 | 0,47 | 67,82 | 6,71 | 0,40 | 86,00 | 5,36 | 1,09 | 78,18 | 7,39 | 1,15 | 81,48 | 9,63 | 1,11 | 79,75 | 9,88 | 0,74 |
| 2 | Conc. Refinado (g furfural/L sol.) | 0,94 | 0,06 | 0,00 | 1,83 | 0,16 | 0,00 | 0,69 | 0,06 | 0,00 | 0,96 | 0,11 | 0,00 | 0,37 | 0,04 | 0,00 | 0,56 | 0,05 | 0,00 |
| | Conc. Extracto (g furfural/L sol.) | 12,88 | 0,83 | 0,09 | 13,86 | 1,34 | 0,09 | 9,50 | 0,61 | 0,14 | 13,88 | 1,15 | 0,19 | 4,54 | 0,47 | 0,05 | 6,22 | 0,28 | 0,06 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 85,87 | 5,53 | 0,60 | 61,60 | 5,96 | 0,40 | 86,36 | 5,55 | 1,27 | 84,12 | 6,97 | 1,15 | 84,07 | 8,70 | 0,93 | 76,79 | 3,46 | 0,74 |
| Prome dio | Recuperación de Furfural (%) | 89,20 | 5,47 | 0,54 | 64,71 | 6,34 | 0,40 | 86,18 | 5,46 | 1,18 | 81,15 | 7,18 | 1,15 | 82,78 | 9,17 | 1,02 | 78,27 | 6,67 | 0,74 |

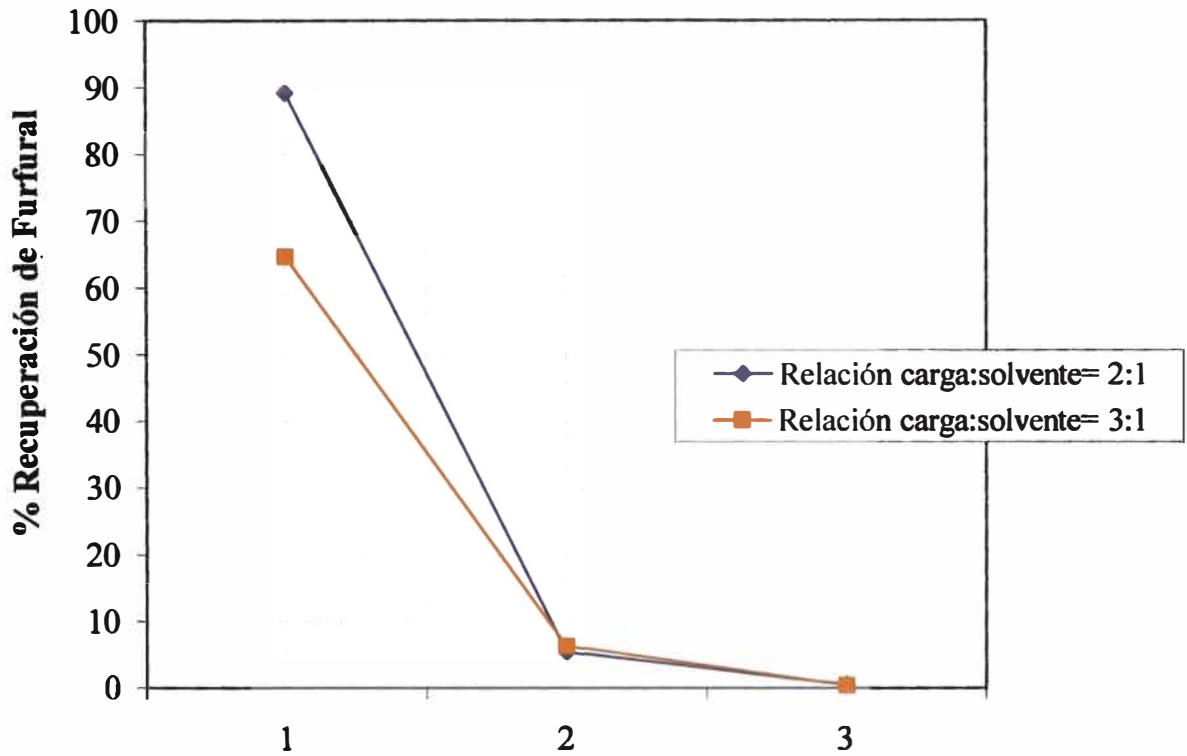


Figura N° 3.11 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 7,5 g/L

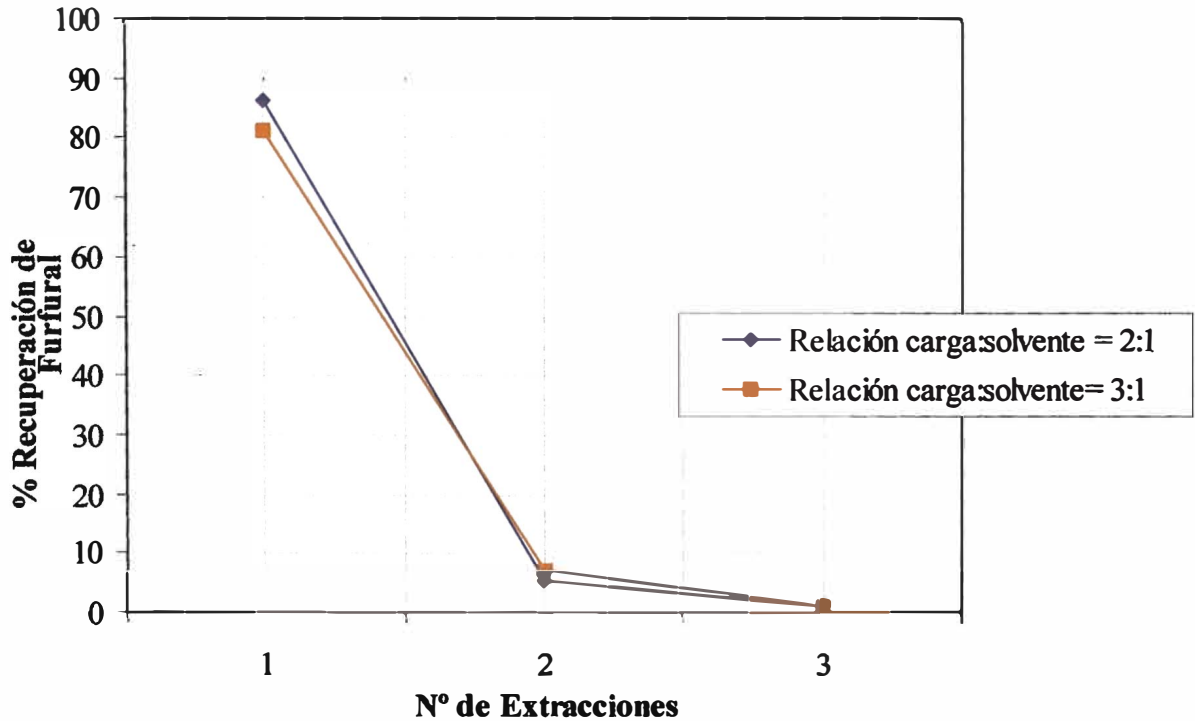


Figura N° 3.12 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 5,5 g/L

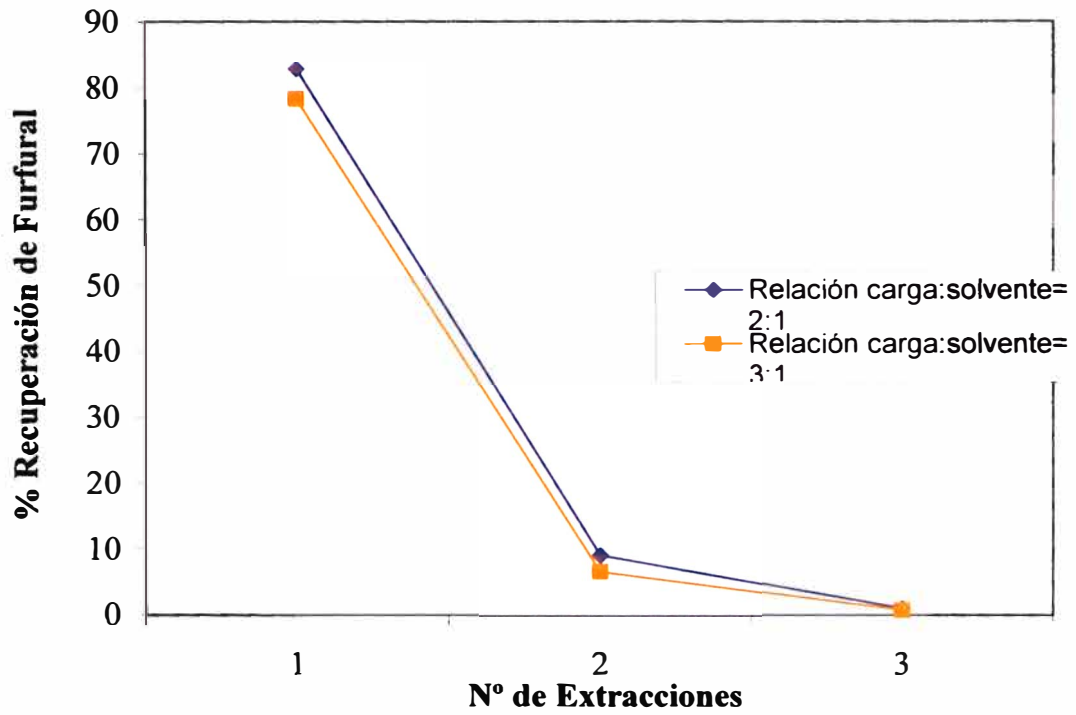


Figura N° 3.13 Recuperación de Furfural con cloruro de metileno desde Solución 2,7 g/L

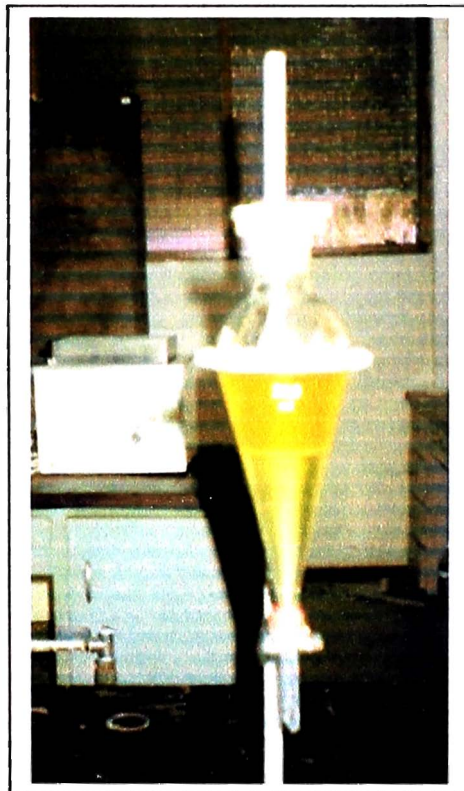


Figura N° 3.14 Extracción líquido - líquido a partir de solución de furfural por hidrólisis ácida

3.4 DESTILACIÓN DE FURFURAL (PRODUCTO).

- La solución extracto de la etapa anterior que contiene el solvente cloruro de metileno y furfural se destila para separar el furfural (producto en el fondo).
- El contenido de furfural inicial del extracto es de 5,2 g furfural/L solución, entonces:
 - Gramos de Furfural = $5,2 \text{ g/L} * 0,5 \text{ L} = 2,6 \text{ g}$ de furfural
- La solución extracto se destila hasta obtener 2,5 mL de producto en el fondo, obteniéndose el destilado (cloruro de metileno recuperado) y el producto Furfural cuya concentración se determina por Cromatografía de gases.
- De acuerdo al análisis realizado por Cromatografía de gases del producto Furfural, se tiene 78,2% de pureza.
- Los resultados experimentales (Cuadro N° 3.6) se observa que se pierde 5,89% en peso de solvente cloruro de metileno al ambiente, el cual se reutiliza en las siguientes extracciones líquido – líquido, hasta que disminuya su selectividad (se determina analizando el contenido de furfural en el destilado).
- El producto furfural se muestra en la Figura N° 3.15 (furfural recién destilado) y en la Figura N° 3.16 (furfural luego de 1 mes) se observa más oscuro, lo que demuestra la tendencia de furfural a oscurecerse en presencia de oxígeno.

Cuadro N° 3.6 Resultados de destilación de furfural

| | Fondo | Destilado |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| Compuesto químico en mayor % | Furfural (Producto) | Cloruro de Metileno |
| % Recuperación de Furfural | 96,62 | 3,38 |
| Densidad (g/mL) | 1,3169 | 1,3526 |
| Volumen obtenido (mL) | 2,5 | 468 |



Figura N° 3.15. Producto furfural recién obtenido



Figura N° 3.16. Producto furfural después de un mes

CAPITULO IV

CARACTERIZACION DE LA MATERIA PRIMA Y PRODUCTO

4.1. ANALISIS DE PENTOSANOS DE LA MATERIA PRIMA: CASCARILLA DE ARROZ.

La cantidad de pentosanos presente en la cascarilla de arroz es de un 22%, se toma como referencia este dato para realizar la comparación.

En el análisis de pentosanos se utiliza un método citado por Snell y Biffen⁽¹⁸⁾.

Procedimiento Experimental:

Pesar 1 gramo de cascarilla de arroz molido.

Introducir la muestra a analizar dentro de un balón de destilación de 500 mL conectado a un condensador de agua y por el cuello se montan un embudo graduado de 300 mL. El final del condensador termina en una botella de reactivos de 1 litro.

Añadir 100 mL de HCl diluido, diluyendo 307 mL de ácido concentrado a 1 litro. En el embudo graduado añadir 300 mL de HCl y adherirlo al balón. Calentar el balón y al comenzar la destilación, permitir goteo del ácido desde el embudo a una razón tal que el nivel del balón permanezca constante hasta coleccionar 300 mL de destilado por un tiempo de 100 minutos.

Terminada la destilación, añadir 50 mL de agua hacia el condensado y añadir 250 gramos de hielo molido.

Después de que la temperatura sea menor de 0 °C, añadir 20 mL 0,2 N de solución bromato de potasio – bromuro de potasio. La solución debe ser añadida con una pipeta con la mínima agitación.

Tapar, agitar bien y dejar reposar por 5 minutos. La temperatura debe permanecer por 0°C o debajo.

Añadir 10 mL de solución de yoduro de potasio al 10%. Agitar la mezcla.

Titular con solución 0,1 N de tiosulfato de sodio hasta que sea incoloro.

Analizar un blanco, considerando como punto de partida 270 mL de HCl a 350 mL, usar todos los reactivos incluidos el hielo.

Cálculos:

$$\% \text{ Pentosanos} = \frac{(M_B - M_M) * TIO * 6,8}{W} - 0,9$$

Donde:

M_B = mL blanco.

M_M = mL muestra

TIO = Normalidad de solución de tiosulfato de sodio.

6,8 = Factor de conversión.

W = peso de muestra (g).

Em el Cuadro N° 4.1 se muestran los resultados del análisis de pentosanos de la Cascarilla de Arroz, el cual es de 19% en base seca y 17,2% en base húmeda.

Cuadro N° 4.1 Resultados de análisis de Pentosanos de la Cascarilla de Arroz

| Muestra | Peso de muestra (g) | Normalidad de tiosulfato (N) | mL de blanco | mL de muestra | % Pentosanos (Base Húmeda) | % Pentosanos (Base Seca)* |
|----------------|---------------------|------------------------------|--------------|---------------|----------------------------|---------------------------|
| M ₁ | 1 | 0,1 | 50,0 | 18,8 | 16,1 | 17,8 |
| M ₂ | 1 | 0,1 | 46,9 | 18,8 | 18,2 | 20,1 |

(*) Base Seca considerando 9,6 % de humedad

❖ **Del análisis experimental:**

| |
|---|
| <p>% de Pentosanos promedio de la Cascarilla de Arroz (Base Húmeda) = 17,2 %</p> <p>% de Pentosanos promedio de la Cascarilla de Arroz (Base Seca) = 19,0 %</p> |
|---|

4.2. ANALISIS QUÍMICO DEL PRODUCTO OBTENIDO: FURFURAL.

Se realiza un análisis del producto obtenido a través de un análisis por cromatografía de gases para determinar el porcentaje de concentración de furfural mediante una comparación entre los cromatogramas de furfural patrón y el producto obtenido de furfural.

Procedimiento Experimental:

Se realiza la dilución de la muestra y patrón de furfural de 20 uL de furfural a 5 mL con cloruro de metileno y se coloca en dos viales N°1 y N°2.

Se preparan 1 vial N°3 conteniendo el disolvente (cloruro de metileno).

Los viales se introducen en el cromatógrafo y son analizadas, el cual reporta los cromatogramas (Figuras N° 4.1 y 4.2) del patrón de furfural, disolvente y cloruro de metileno.

Cálculos:

Datos:

Densidad furfural, 20°C = 1,1598 g/mL

Densidad muestra, 20°C = 1,3169 g/mL. (experimental, por el método del picnómetro)

Concentración de Furfural Estándar = 4 uL furfural / mL solución.

Por comparación de los cromatogramas se determina el tiempo de retención a la cual se identifica el furfural, de 10,3 minutos.

La concentración de furfural es proporcional al área bajo la curva del cromatograma en el tiempo de 10,3 minutos, se mide el área para la muestra y el patrón de furfural.

Área de Furfural Estándar = 495 432

Área de Furfural Problema = 440 043

Concentración de Furfural Muestra Diluida:

$C = 4 \text{ uL furfural/mL solución} * 440\,043 / 495\,432 = 3,55 \text{ uL furfural/mL solución.}$

$C = 3,55 \text{ uL furfural / mL solución} * 1,1598 \text{ g/mL} = 4,12\text{g/mL.}$

- **Concentración de Furfural en la Muestra problema**

$C_1 = 3,55 \text{ uL furfural / mL solución} * 5 \text{ ml solución} / 20 \text{ uL muestra.}$

$C_1 = 0,8875 \text{ uL furfural / uL muestra} = 1,029 \text{ g furfural / mL muestra}$

- **% Furfural en peso de muestra problema = 78,16 %.**

❖ **Del análisis experimental:**

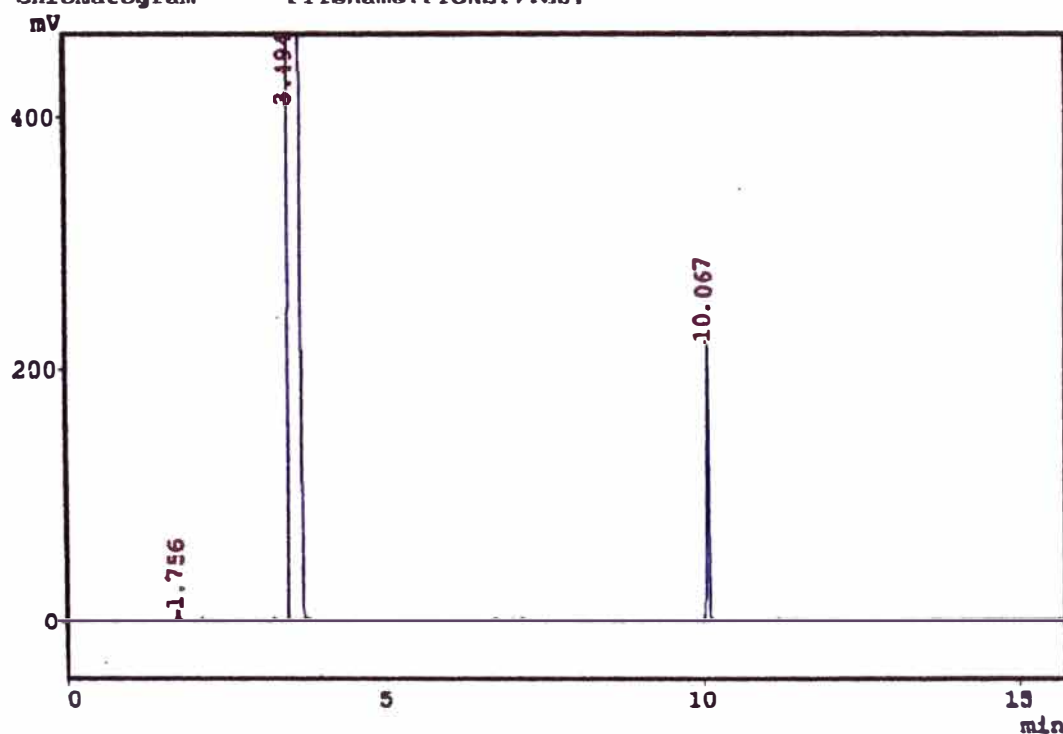
% Furfural en el producto = 78,16 %

Densidad del producto = 1,3169 g/mL.

CLASS-GC10 Ver.=1.61 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=15 DATA=FIGURE17.D01 04/06/22 15:57:

Sample : furfural
ID : furfur-std
Sample Amount : 1
Dilution Factor: 1
Type : Unknown
Detector : WFID
Operator : E. Neira

*** Chromatogram *** Filename:FIGURE17.C01



*** Peak Report ***

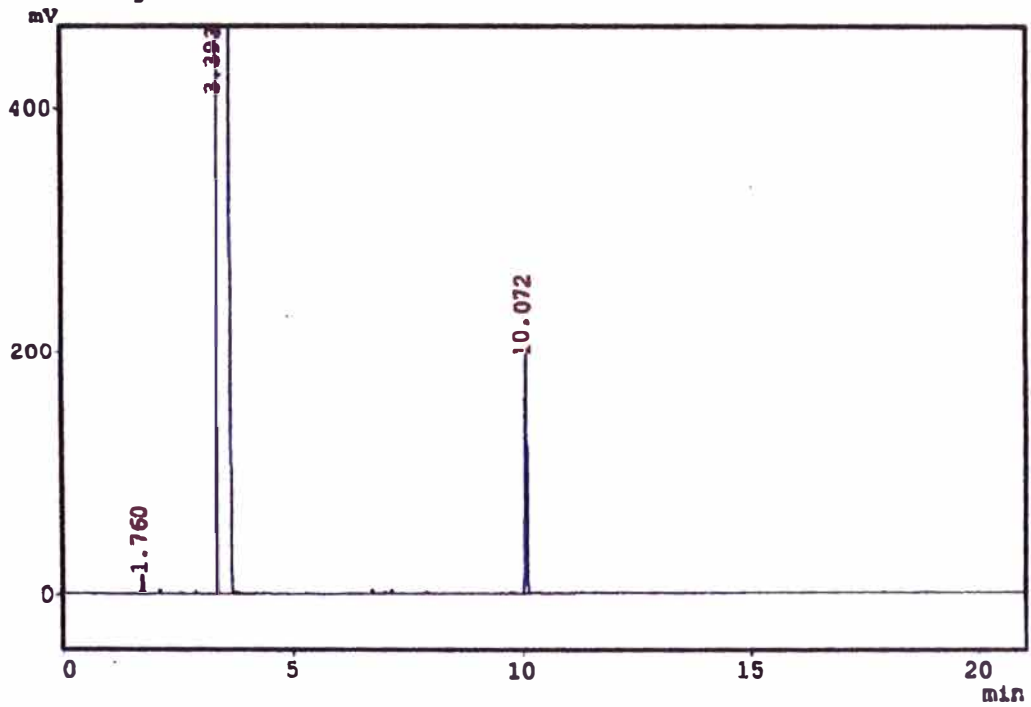
| PKNO | TIME | AREA | HEIGHT |
|------|--------|----------|---------|
| 1 | 1.756 | 17850 | 7785 |
| 2 | 3.494 | 55428070 | 9405008 |
| 3 | 10.067 | 495432 | 221845 |
| | | 55941353 | 9634639 |

Figura N°4.1 Cromatograma de furfural estándar

CLASS-GC10 Ver.=1.61 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=16 DATA=FIGORE18.D01 04/06/22 16:26:

Sample : furfural
ID : furfur-prob
Sample Amount : 1
Dilution Factor: 1
Type : Unknown
Detector : WFID
Operator : E. Neira

*** Chromatogram *** Filename:FIGORE18.C01



*** Peak Report ***

| PKNO | TIME | AREA | HEIGHT |
|------|--------|-----------|----------|
| 1 | 1.760 | 33647 | 16084 |
| 2 | 3.393 | 115093319 | 14470805 |
| 3 | 10.072 | 440043 | 196327 |
| | | 115567008 | 14683216 |

Figura N°4.2 Cromatograma de producto furfural obtenido en laboratorio

CAPITULO V

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA Y PERFIL DE DISEÑO DE EQUIPO

BALANCE DE MATERIA Y ENERGÍA

5.1 BALANCE DE MATERIA.

Se realiza el balance de materia de las principales etapas. Se toma como base los resultados obtenidos a nivel laboratorio. Se considera como base el uso de 100 Kg de cascarilla de arroz y un sistema de procesamiento por lotes.

1. Mezclado de ácido sulfúrico.

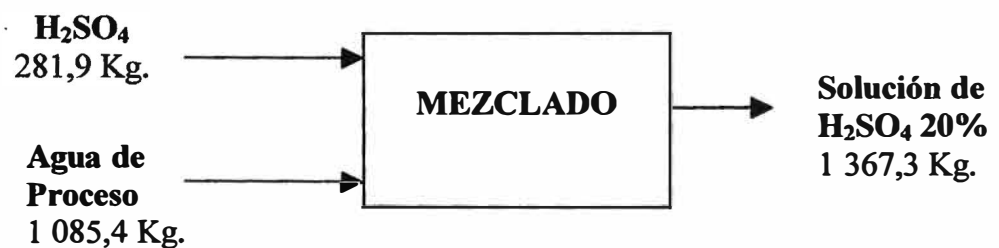
En la cámara de mezclado de la solución de H_2SO_4 para la obtención de ácido sulfúrico al 20% se determina la cantidad de agua y ácido sulfúrico necesarios.

Insumos: - Agua tratada (A_1).
- Ácido sulfúrico Q.P. 97% (A_2).

Realizando un Balance de Masa para la obtención de 683,6 Kg de ácido Sulfúrico al 20% se necesitarán:

$$B.M. H_2SO_4 = A_1 * 0,97 = 683,6 * 0,2 \rightarrow A_1 = 281,9 \text{ Kg.}$$

$$B.M. H_2O = A_1 * 0,03 + A_2 * 1 = 683,6 * 0,8 \rightarrow A_2 = 1\ 085,4 \text{ Kg.}$$



2. Etapa de hidrólisis ácida

Se consideran las condiciones de mejor rendimiento de laboratorio, las cuales son:

Relación carga : vol. ácido = 1:12.

% ácido (peso) = 20%.

Tiempo de reacción = 1 h.

Presión = 1 atm.

➤ **ALIMENTACIÓN:**

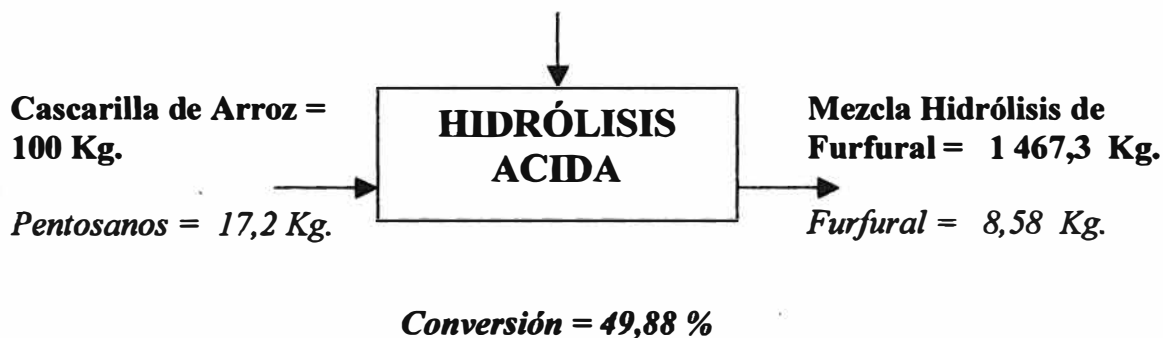
Cascarilla de Arroz.

❖ Peso = 100 Kg de cascarilla de arroz.

Ácido Sulfúrico 20% (%w/w).

❖ Peso = 1 367,3 Kg de ácido sulfúrico 20%.

Ácido Sulfúrico 20% = 1 367,3 Kg.



➤ **PRODUCTO:**

Mezcla Hidrólisis de furfural: Cascarilla de Arroz tratada y Solución de Hidrólisis de Furfural.

❖ Furfural = 8,58 Kg.

❖ Concentración de Furfural = 7,15 g / L.

❖ % Rendimiento = $8,58 / 100 * 100 \% = 8,58 \%$.

3. Etapa de filtrado



➤ **PRODUCTO:**

Solución Hidrólisis de Furfural.

❖ Furfural = 7,33 Kg.

- ❖ Concentración de Furfural = 7,27 g / L.
- ❖ % Recuperación de Furfural = $7,33 / 8,58 * 100 \% = 85,43 \%$.
- ❖ % Rendimiento = $7,33 / 100 * 100 \% = 7,33 \%$.

➤ **SUBPRODUCTO:**

Cascarilla de arroz tratada húmeda.

- ❖ Furfural perdido = 1,7 Kg.
- ❖ % Pérdida de Furfural = $1,25 / 8,58 * 100\% = 14,57 \%$.

4. Etapa de destilación por arrastre de vapor.

➤ **ALIMENTACIÓN:**

Solución de Hidrólisis de Furfural.

- ❖ Furfural = 7,33 Kg.

Vapor de Agua.

- ❖ Flujo de Vapor de Agua = 1,2 L / h.
- ❖ Tiempo de Operación = 2,8 h.



➤ **PRODUCTO:**

Solución de Furfural destilado.

- ❖ Furfural = 5,26 Kg.
- ❖ Concentración de Furfural = 3,13 g / L.
- ❖ % Recuperación de Furfural = $5,26 / 7,33 * 100 \% = 71,79 \%$

➤ **SUBPRODUCTO:**

Solución Remanente de Furfural

- ❖ Furfural = 1,94 Kg.
- ❖ % Pérdida de Furfural = $1,94 / 6,88 * 100 \% = 28,21 \%$

5. Etapa de extracción líquido – líquido.

➤ **ALIMENTACIÓN:**

Solución de Furfural destilado.

- ❖ Furfural = 5,26 Kg.
- ❖ Concentración Sol. Furfural destilado = 3,13 g / L

Cloruro de Metileno G.T.

- ❖ Peso = 743,8 Kg.

Condiciones de Operación:

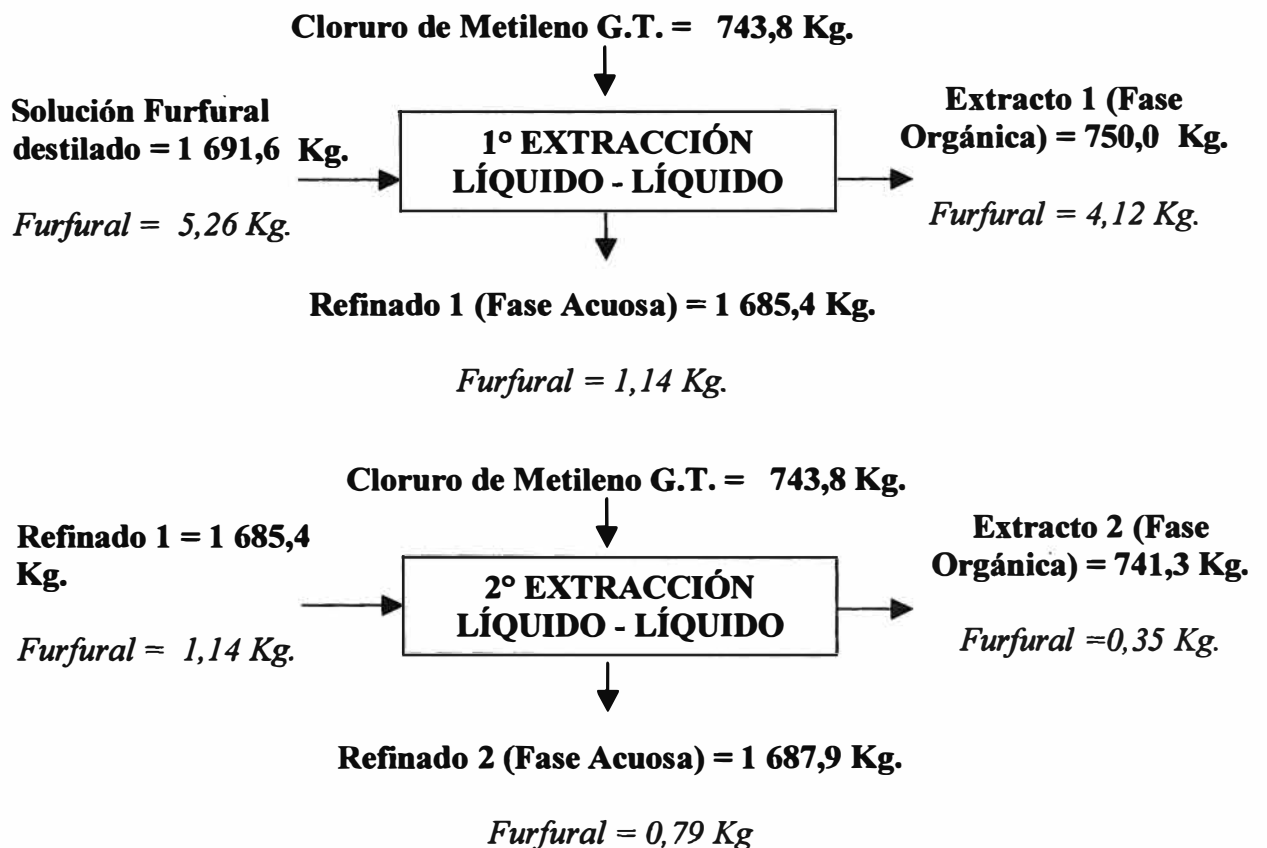
Relación carga : solvente = 3 : 1

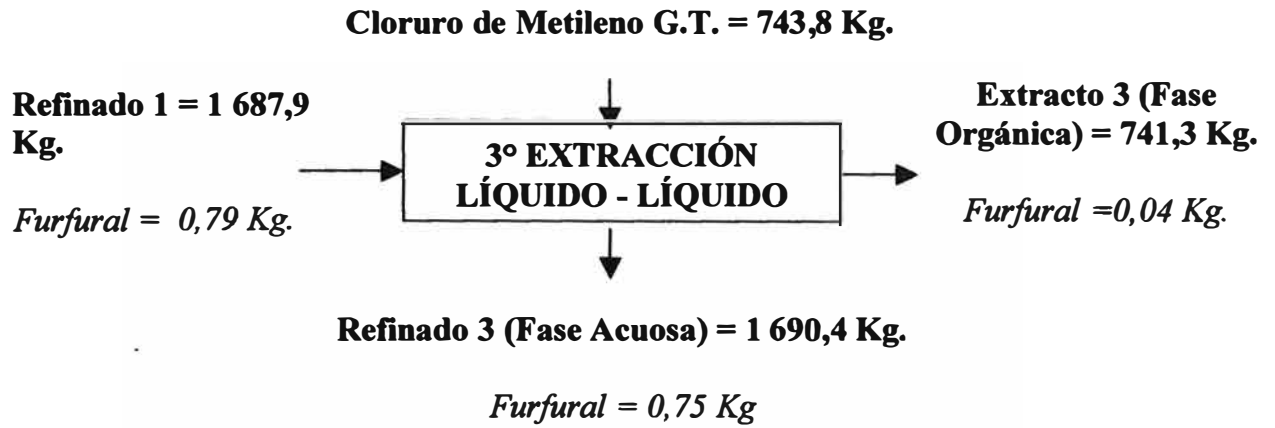
Nº de Etapas = 3

Conversión 1º Etapa: 78,27 %.

Conversión 2º Etapa: 6,67 %.

Conversión 3º Etapa: 0,74 %.





➤ **PRODUCTO:**

Como producto se considera los Extractos N° 1 y 2 debido a que el Extracto N° 3 tiene 0,74 % de conversión.

Extracto 1 y 2 (Fase Orgánica: 1 491,3 Kg).

- ❖ Furfural = 4,47 Kg.
- ❖ % Recuperación de Furfural = $4,47 / 5,26 * 100 \% = 84,95 \%$.

➤ **SUBPRODUCTO:**

Refinado 2 (Fase Acuosa: 1 687,9 Kg).

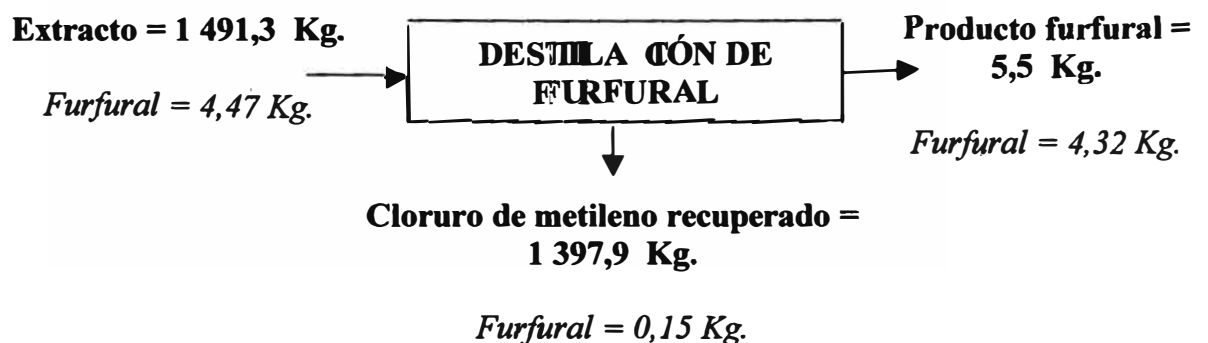
- ❖ Furfural = 0,79 Kg.
- ❖ % Pérdida de Furfural = 15,05 %.

6. Etapa de destilación de furfural (Producto).

➤ **ALIMENTACIÓN:**

Extracto 1 y 2 (Fase Orgánica etapa anterior).

- ❖ Furfural = 4,47 Kg.



➤ **PRODUCTO:**

Furfural.

- ❖ Furfural = 4,32 Kg.
- ❖ % Recuperación de Furfural = $4,32 / 4,47 * 100 \% = 96,64 \%$.
- ❖ % Furfural en el producto = 78,16 %.

➤ **SUBPRODUCTO:**

Cloruro de Metileno Recuperado.

- ❖ Furfural = 0,15 Kg.
- ❖ % Pérdida de Furfural = 3,36 %

➤ **PÉRDIDAS POR VAPORIZACION:**

Pérdidas Totales = $1\ 491,3 - 1\ 397,9 - 5,5 = 87,9$ Kg.

% Pérdida de solvente = 5,9 %

Cuadro N° 5.1 Datos experimentales de las corrientes de proceso en la obtención de furfural

| CORRIENTES DE PROCESO | Densidad (Kg/m³) | Concentración de Furfural | Volumen (m³) |
|---|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Cascarilla de arroz | 100 | | 1 |
| Ácido Sulfúrico 20 % | 1 139,4 | | 1,2 |
| Mezcla de Hidrólisis de Furfural | 1 158 | 7,15 g/L | 2,2 |
| Solución de Hidrólisis de Furfural | 1 158 | 7,27 g/L | 1,01 |
| Cascarilla de arroz tratada húmeda | | | 1,2 |
| Vapor de agua | 957,9 | | 2,82 |
| Solución de Furfural destilado | 1 007 | 3,13 g/L | 1,68 |
| Solución Remanente de Furfural | | | 2,02 |
| Cloruro de Metileno G.T. | 1 328 | | 0,56 |
| Extracto Etapa N° 1 y 2 (Fase orgánica) | 1 348,5 | 4,01 | 1,11 |
| Refinado Etapa N° 2 (Fase acuosa) | 1 001,4 | 0,47 | 1,69 |
| Furfural (Producto final) | 1 316,9 | 78,2 % | 0,004 |
| Cloruro de metileno recuperado | 1 352,6 | | 1,03 |

5.2 BALANCE DE ENERGÍA.

1. Mezclado de ácido sulfúrico.

En la cámara de mezclado de la solución de H_2SO_4 :



Se halla la Temperatura de Salida del mezclador de ácido sulfúrico al 20%.

Datos:

- > Moles de ácido = 2 790,2 moles.
- > Moles de agua = 60 300 moles.
- > $C_{pH_2SO_4}$, 20%, 20°C = 3,53 J / g °C.
- > Calor de Disolución de H_2SO_4 puro en H_2O a 18 °C:

$$C_s = -17,307 \text{ Kcal / mol ácido.}$$

$$\text{para } r = \text{moles de ácido} : \text{moles de agua} = 21,6 : 1^{(19)}.$$

$$\text{Calor desprendido} = -72,46 \text{ KJ / mol ácido} * 2 790,23 \text{ mol ácido.}$$

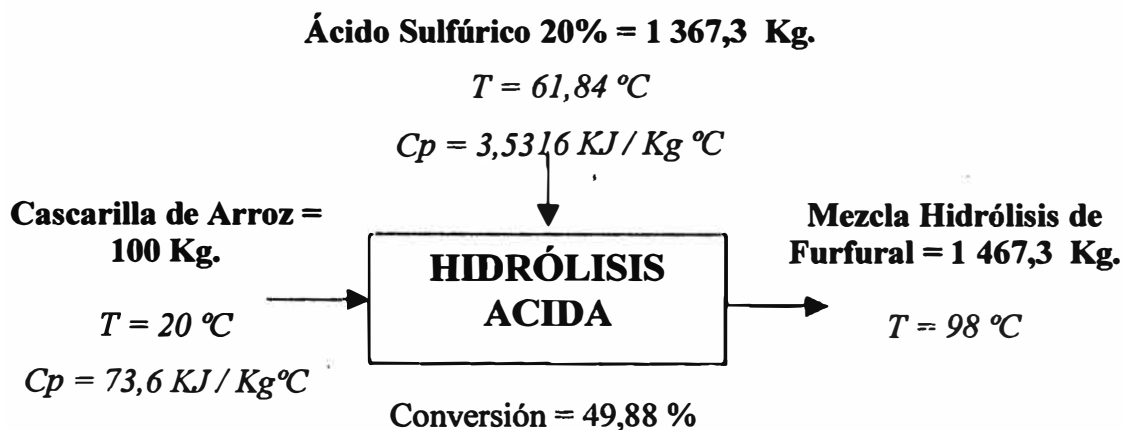
$$\text{Calor desprendido} = -202 185,98 \text{ KJ (exotérmica).}$$

$$\text{Temperatura de Salida} = 202 185,98 \text{ KJ} / (1367,3 \text{ Kg} * 3,53 \text{ J/g °C}) + 0 \text{ °C.}$$

$$\text{Temperatura de Salida} = 61,84 \text{ °C.}$$

2. Etapa de hidrólisis ácida

Tiempo de Hidrólisis = 1 hora.



➤ **Cascarilla de Arroz:**

$$Q_1 = 100 \text{ Kg} * 73,6 \text{ KJ / Kg } ^\circ\text{C} * (98-20) ^\circ\text{C} = 574\ 080 \text{ KJ.}$$

➤ **Ácido Sulfúrico 20%:**

$$Q_2 = 1\ 367,3 \text{ Kg} * 3,5316 \text{ KJ / Kg } ^\circ\text{C} * (98 - 61,84) ^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = 174\ 607,8 \text{ KJ.}$$

➤ **Calor de Reacción:**

$$Q_3 = - 731,9 \text{ KJ / mol pentosanos} * 17\ 200 \text{ g} / (282 \text{ g} / \text{mol}) * 49,88\%$$

$$Q_3 = - 22\ 266,8 \text{ KJ.}$$

➤ **Pérdidas de Calor por Convección:**

$$\text{Masa de Agua Evaporada} = 194,2 \text{ Kg.}$$

$$H_{\text{vap}} \text{ agua} = 2\ 197,61 \text{ KJ / Kg.}$$

$$Q_4 = 194,18 \text{ Kg} * 2\ 197,61 \text{ KJ / Kg} = 426\ 742,7 \text{ KJ.}$$

Energía Total Requerida = 1 153 163,7 KJ

3. Etapa de destilación por arrastre de vapor.

En esta etapa se requiere energía para obtener Vapor Saturado a 100 °C requerido en el calentamiento de la solución de furfural y la destilación del mismo.

El vapor de agua se utiliza de acuerdo del ensayo realizado en laboratorio: 2 539,1 Kg.

➤ **Calor Transferido al agua de 20 °C a 100 °C.**

$$C_{\text{pH}_2\text{O}} = 1 \text{ Kcal / Kg} ^\circ\text{C}$$

$$Q_1 = 2\ 704,2 \text{ Kg} * 1 \text{ Kcal / Kg } ^\circ\text{C} * (100 - 20) ^\circ\text{C} = 216\ 336 \text{ Kcal.}$$

$$Q_1 = 905\ 755,6 \text{ KJ.}$$

➤ **Calor de Vaporización de Agua.**

$$H_{\text{vap}} \text{ agua} = 2\ 197,61 \text{ KJ / Kg}$$

$$Q_2 = 2\ 704,2 \text{ Kg} * 2\ 197,61 \text{ KJ / Kg} = 5\ 942\ 777 \text{ KJ.}$$

Energía Total Requerida = 6 848 532,6 KJ

4. Etapa de destilación de furfural (producto).

Energía requerida para la separación del solvente cloruro de metileno del producto Furfural, se considera que la solución destilada consiste en su totalidad de cloruro de metileno para efectos de cálculo.

➤ **Energía requerida para la vaporización de CH₂Cl₂**

$$H_{\text{vap}} = 191,43 \text{ KJ / Kg} * 1\,491,28 \text{ Kg} = 267\,601,9 \text{ KJ.}$$

➤ **Energía requerida para el calentamiento de la Solución Extracto:**

$$C_p \text{ CH}_2\text{Cl}_2 / 293,15 \text{ K} = 101,3 \text{ KJ / molK} = 1\,192,72 \text{ KJ / KgK}$$

$$C_p \text{ CH}_2\text{Cl}_2 / 312,15 \text{ K} = 104 \text{ KJ / molK} = 1\,224,51 \text{ KJ / KgK}$$

$$H = 1\,491,28 \text{ Kg} * (1\,224,51 \text{ KJ / Kg K} * 312,15 \text{ K} - 1\,192,72 \text{ KJ / Kg K} * 293,15 \text{ K}) = 11\,538\,323,2 \text{ KJ}$$

Energía Total Requerida = 48 860 862,9 KJ

ENERGÍA UTILIZADA EN EL PROCESO

$$E_T = 56\,862\,592,2 \text{ KJ}$$

5.3 PERFIL DE DISEÑO Y SELECCIÓN DE EQUIPO.

En el perfil de diseño y selección de equipo se toma como referencia los resultados obtenidos de laboratorio en la implementación de la Unidad Piloto, para una obtención de mayor rendimiento del producto. Considerándose los siguientes aspectos:

Sistema de trabajo de procesamiento por lotes.

Volumen requerido para un consumo por lote de 100 Kg de cascarilla de arroz.

En la Figura N° 5.1, se muestra un Esquema de Flujo del Proceso de Obtención de Furfural a partir de la Cascarilla de Arroz, señalando los principales equipos de la Unidad piloto.

D-200 Destilador
E-210 Condensador
F-220 Tanque de Solución de Furfural
M-230 Tanque de Destilado de Furfural
D-300 Destilador de Furfural
F-310 Tanque mezclador
F-320 Tanque Sedimentador
F-330 Tanque mezclador
F-340 Tanque Sedimentador
E-350 Rehervidor
E-360 Condensador
M-370 Agitador

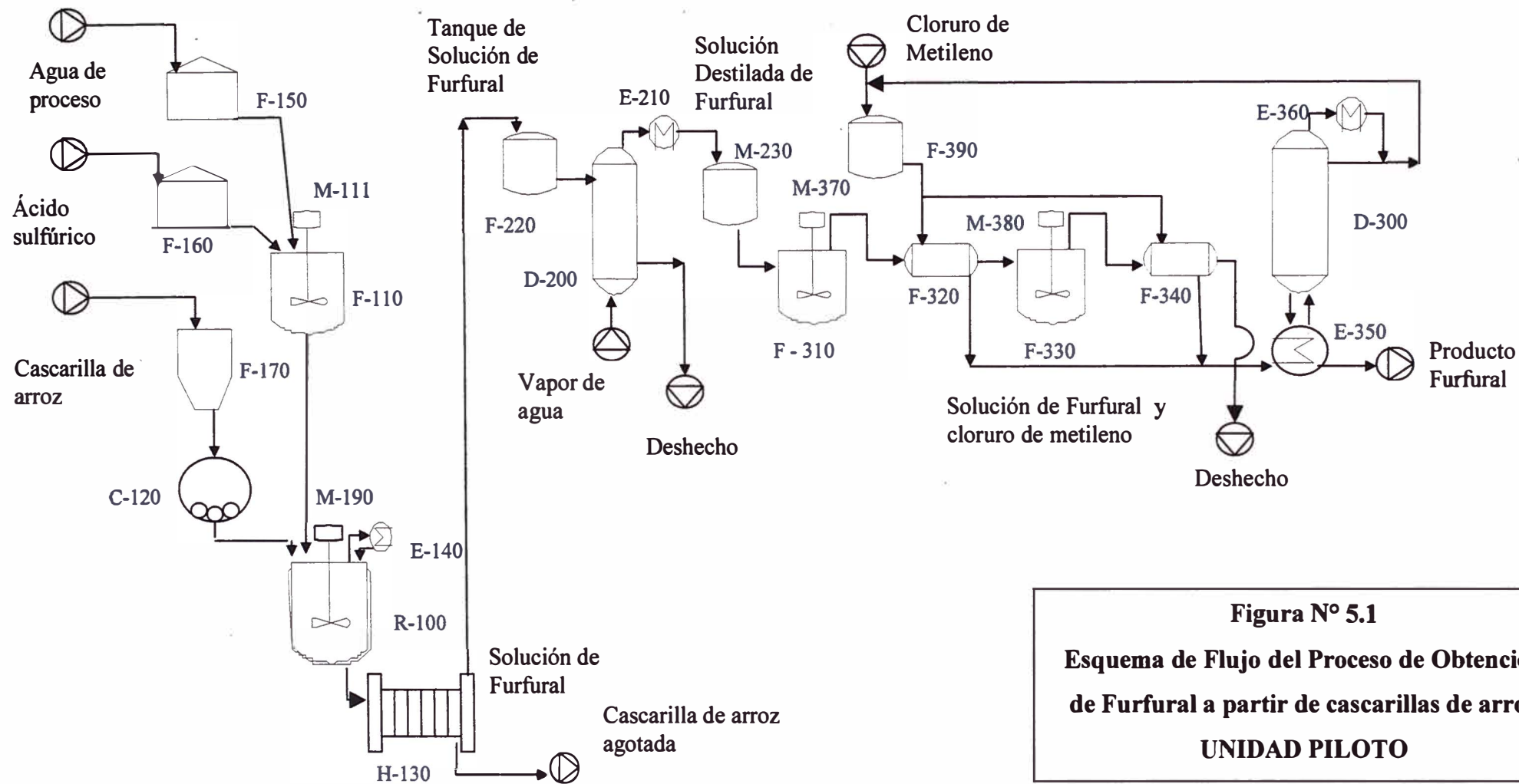


Figura N° 5.1
Esquema de Flujo del Proceso de Obtención
de Furfural a partir de cascarillas de arroz
UNIDAD PILOTO

R-100 Reactor
F-110 Tanque Mezclador de ácido sulfúrico
M-111 Agitador turbina
C-120 Molino de bolas
H-130 Filtro prensa de rodillos
E-140 Condensador de reflujo
F-150 Tanque de agua
F-160 Tanque de ácido Sulfúrico
F-170 Silo
M-190 Agitador turbina
M-380 Agitador turbina
F-390 Tanque de cloruro de metileno

5.3.1 Procedimiento de diseño.

La cantidad de cascarilla de arroz procesada por lote es de 100 Kg. Se considera que se trabaja 2 turnos por día y un lote por turno.

Los principales equipos utilizados a nivel piloto se diseñan de acuerdo a los criterios indicados en el “Manual de Recipientes, Presión, Diseño y Cálculo” de Megesey y “Diseño y Economía de los Procesos en Ingeniería Química” de Ulrich.

1. Diseño de Recipientes de Almacenamiento.

Los recipientes de almacenamiento a diseñar son:

- Tanque de Solución de Hidrólisis de Furfural.
- Tanque de Solución destilada de furfural.
- Tanque de dosificación de cloruro de metileno.

1.1. Cálculo de Volumen de Diseño

- La capacidad necesaria se evalúa en función al servicio requerido por lote.
- El volumen de diseño (m^3) se determina de la capacidad requerida con un 20 % de sobre dimensionamiento por factor de seguridad.

Los resultados se muestran en el Cuadro N° 5.2.

Cuadro N° 5.2 Volumen de diseño de recipientes de almacenamiento

| Código | Descripción | Capacidad de Servicio | Masa (Kg) | Densidad (Kg/m^3) | Volumen Nominal (m^3) | Volumen Diseño (m^3) |
|--------|---|-----------------------|-----------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| F-220 | Tanque de Solución de Hidrólisis de Furfural | 1 turno | 1 167,6 | 1 158 | 1,01 | 1,21 |
| F-230 | Tanque de Solución Destilada de Furfural | 1 turno | 1 691,6 | 1 006,6 | 1,68 | 2,02 |
| F-390 | Tanque de dosificación de Cloruro de Metileno | 1 día | 1 487,6 | 1 327,7 | 1,12 | 1,34 |

1.2. Cálculo de Dimensiones.

Para hallar las dimensiones de los recipientes, se determina la relación correcta longitud : diámetro.

Se halla mediante el siguiente procedimiento:

Se calcula el factor $F = P / C * S * E$

Donde: $P =$ Presión de diseño, lb / pulg².

$C =$ Margen por corrosión, pulg.

$S =$ Valor de esfuerzo del material, lb / pulg².

$E =$ Eficiencia de la junta.

Entonces: $F = 0.018$

De la Figura N° 5.2 se lee el valor de D (ft). Se considera como V el volumen de diseño en ft³.

La longitud del recipiente se halla mediante la siguiente fórmula:

Longitud del recipiente = $4 * V / (\Pi * D^2)$.

Ejemplo de Cálculo:

Tanque de Solución de Hidrólisis de Furfural:

El material de construcción sería acero inoxidable 316 con recubrimiento de vidrio o acero vidriado.

$$\text{Vol. diseño} = V = 1,21 \text{ m}^3 = 42,73 \text{ ft}^3.$$

Cálculo de F :

$P = 14,7$ lb / pulg².

$C = 0,0625$ pulg.

$S = 16\ 321,2$ lb / pulg² para acero inoxidable 316 (Ulrich),

$E = 0,80$.

$F = 0,018$

De la Figura N° 5.2:

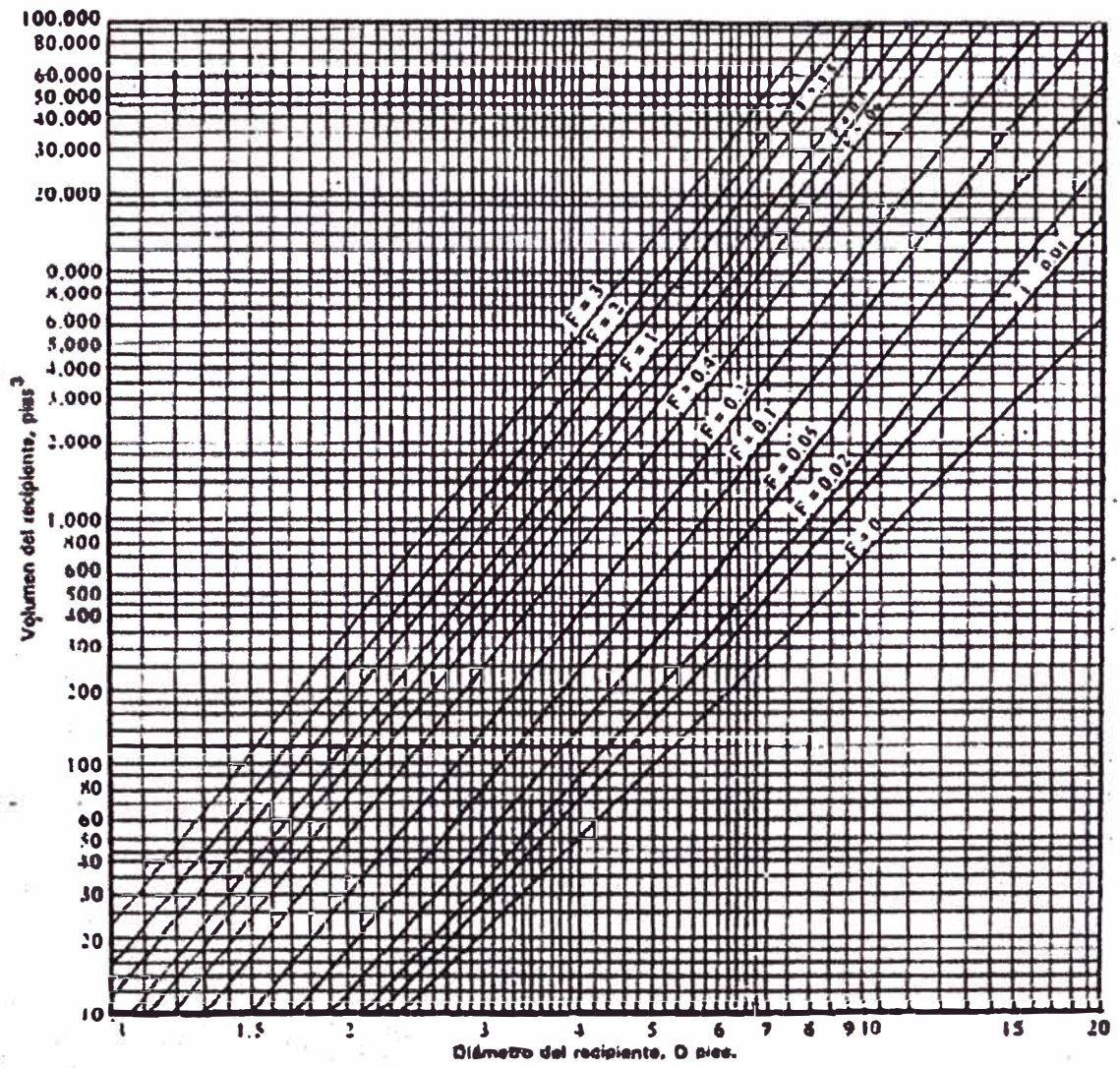


Figura N° 5.2 Gráfica para determinar el tamaño óptimo del recipiente

$$D = 3,25 \text{ pies} = 0,99 \text{ m}$$

$$\text{Longitud} = 4 * (1,21) / (\pi * 0,99^2) = 1,57 \text{ m.}$$

- Para los demás tanques se calcula las dimensiones de manera similar. Los resultados se muestra en el Cuadro N° 5.3.

Cuadro N° 5.3 Dimensiones óptimas de recipientes de almacenamiento

| Código | Descripción | Volumen Diseño (m ³) | Diámetro (m) | Longitud (m) |
|--------|---|-------------------------------------|-----------------|-----------------|
| F-220 | Tanque de Solución de Hidrólisis de Furfural | 1,21 | 0,99 | 1,57 |
| F-230 | Tanque de Solución Destilada de Furfural | 2,02 | 1,16 | 1,91 |
| F-390 | Tanque de dosificación de Cloruro de Metileno | 1,34 | 1,04 | 1,58 |

2. Diseño de Equipos Principales.

Los principales equipos involucrados en la obtención de furfural a partir de cascarilla de arroz son:

- Tanque Mezclador de ácido sulfúrico.
- Reactor.
- Molino de Bolas.
- Filtro prensa de rodillos.
- Destilador por arrastre de vapor.
- Tanque mezclador y sedimentador.
- Destilador de furfural.
- Condensador de reflujo de reactor.
- Condensador de mezcla sólido – líquido.
- Condensador de Solución destilada de Furfural.
- Condensador de Cloruro de Metileno Recuperado.

2.1. Tanque Mezclador de ácido sulfúrico.

Servicio: Capacidad de Almacenamiento correspondiente a 1 lote.

Capacidad del tanque = $1,20 \text{ m}^3$

Se considera un factor de sobre dimensionamiento de 1,2.

Vol. diseño tanque = $1,44 \text{ m}^3 = 50,85 \text{ ft}^3$

$F = 0,018$

De la Figura N° 5.2:

Diámetro = 3,5 pies = 1,07 m.

Longitud = 1,6 m.

Hallando la potencia del agitador:

Tipo de Agitador = Turbina.

Potencia agitador = 0,54 KW

2.2. Reactor (obtención de furfural).

Consideraciones:

- El reactor consiste en un tanque mezclador con un agitador tipo turbina para mezclas sólido – líquido. Se utiliza la Figura N° 5.2 para hallar las dimensiones.
- Consumo por turno = $2,20 \text{ m}^3$.
- Factor de sobre dimensionamiento = 1,4 (por experiencia en laboratorio).

Vol. diseño tanque = $V = 3,08 \text{ m}^3 = 108,8 \text{ ft}^3$.

$F = 0,018$

De la Figura N° 5.2:

Diámetro = 4,4 pies = 1,34 m

Longitud = 2,18 m

N° de Bafles = 4

Agitador:

Hallando la potencia del agitador:

Tipo de Agitador = Turbina Axial

$$\text{Potencia agitador (KW)} = 2 * V^{0,8} = 4,92 \text{ KW}$$

2.3. Molino de martillos.

Consideraciones

- Para materiales abrasivos y duros como la cascarilla de arroz.

$$P = 0,008 * m / Dp$$

donde: Dp (m); m (Kg / s)

$$R = 15 = D_{\text{alimentacion}} / D_{\text{producto}}$$

$D_{\text{alimentacion}} = 0,95$ cm, entonces: $Dp = 0,00063$ m

- Tiempo de molienda = 1 hora
- Consumo diario por turno = 100 Kg / h = 0,028 Kg / s.

$$\text{Potencia} = 0,36 \text{ KW}$$

2.4. Filtro prensa de rodillos.

Consideraciones:

- Consumo por turno = 1 467,3 Kg.
- Tiempo de filtración = 1 hora, entonces:
Corriente de alimentación (m) = 0,41 Kg / s.
 $m_s = \text{flujo de sólidos secos (Kg / s)} = 0,028 \text{ Kg / s.}$
- Potencia = $25 * m^{0,5}$

$$\text{Potencia} = 16,01 \text{ KW}$$

2.5. Destilador por arrastre de vapor.

Consideraciones:

- Forma de tubo cilíndrico (tipo expansión instantánea), de altura L y diámetro D .
- Relación Longitud :Diámetro = 3-5 Se elige: $L:D = 3$
- La destilación se repite tres veces, por lo que la capacidad del destilador es el volumen de la solución remanente entre tres.
- Factor de sobre dimensionamiento de 1,5.
- Volumen = $\Pi * D^2 / 4 * L$.

Volumen de Solución remanente por lote = $2,15 \text{ m}^3$.

Capacidad del destilador = $0,72 \text{ m}^3$

Volumen de diseño = $1,08 \text{ m}^3$.

Diámetro = 0,77 m.

Longitud = 2,31 m.

2.6. Mezclador y Sedimentador (Extracción líquido – líquido).

Consideraciones:

- El volumen de diseño se determina por el volumen del solvente (CH_2Cl_2) y de la alimentación (solución destilada de furfural).
- Experimentalmente se realiza dos etapas de extracción líquido - líquido para obtener una recuperación de 84,95 %, constituida cada etapa de un mezclador - sedimentador.
- La extracción líquido - líquido se repite dos veces, por lo que la capacidad del destilador esta dada por el volumen del solvente y alimentación la solución remanente entre dos.

a) Diseño del mezclador:

Tipo: Mezclador agitado con turbina axial.

El diseño es similar al del tanque de almacenamiento. Se utiliza la Figura N° 5.2.

Volumen de consumo por lote = $2,24 \text{ m}^3$.

Capacidad del tanque = $1,12 \text{ m}^3$.

Vol. diseño tanque = $V = 1,34 \text{ m}^3 = 47,3 \text{ ft}^3$.

$F = 0,018$.

Diámetro = 3,4 pies = 1,04 m.

Longitud = 1,58 m.

Potencia del agitador para extracción líquido - líquido vigorosa:

$$P = 0,8 * V^{0.8} \text{ (KW); } V(\text{m}^3)$$

$$P = 1,01 \text{ KW.}$$

b) Diseño del sedimentador

Se elige: $L:D = 3$, para presiones de 0-20 bar. (Ulrich)

Orientación: Horizontal

Se considera un factor de sobre dimensionamiento de 1,2.

$$\text{Volumen} = \pi * D^2 / 4 * L$$

$$\text{Volumen de diseño} = 1,34 \text{ m}^3.$$

$$\text{Diámetro} = 0,83 \text{ m.}$$

$$\text{Longitud} = 2,49 \text{ m.}$$

2.7. Destilador de Furfural

Consideraciones:

- Tiempo de Operación = 1 hora.
- Alimentación conformado por una mezcla cloruro de metileno – furfural ingresa como vapor saturado.
- Destilador de torre de platos por lotes

Datos:

- Peso molecular de cloruro de metileno = 85 g / mol.
- Peso molecular de furfural = 96 g / mol.
- Alimentación = 1491,28 Kg.
 - Furfural = 4,47 Kg.
 - Fracción de CH_2Cl_2 (en peso) = 0,997
 - Fracción de furfural (en peso) = 0,003
- Destilado (disolvente) = 1 397,31 Kg.
 - Furfural = 0,15 Kg.
 - Fracción de CH_2Cl_2 (en peso) = 1
 - Fracción de furfural (en peso) = 0
- Fondo (Producto) = 5,53 Kg.
 - Furfural = 4,32 Kg.
 - Fracción de CH_2Cl_2 (en peso) = 0,219.
 - Fracción de furfural (en peso) = 0,781.

Hallando el número de etapas:

Flujo de alimentación = 17,54 Kmol / h.

$$Z_f = 0,997 \text{ mol CH}_2\text{Cl}_2$$

$$X_D = 1 \text{ mol CH}_2\text{Cl}_2$$

$$X_W = 0,167 \text{ mol CH}_2\text{Cl}_2$$

$q = 0$. Ingresa como vapor saturado.

De la curva equilibrio líquido – vapor para el sistema cloruro de metileno – furfural (Fig. N° 5.3).

$$X_D / (R_{\min} + 1) = 0,95$$

Entonces: $R_{\min} = 0,053$. Si $R = 1,5 * R_{\min}$

$$R = 0,079$$

$$X_D / (R + 1) = 0,88, \text{ este punto se ubica en el eje de ordenadas.}$$

De la Figura N° 5.3 se halla el número de etapas: $N = 2,7$.

Se halla el diámetro para un sistema continuo, en base a correlaciones del libro Ulrich. Pág. 220.

- **Hallando el diámetro de la torre de platos.**

1. Velocidad Superficial de flujo de vapor (u). = $K * (\rho_L - \rho_g) / \rho_g$

$$\rho_L = \text{Densidad de Líquido (alimentación)} = 1316,9 \text{ Kg} / \text{m}^3$$

$$\rho_g = \text{Densidad de Gas (solvente)} = 3,31 \text{ Kg} / \text{m}^3.$$

$$K = 0,04$$

$$\text{Velocidad superficial de flujo de vapor} = 0,797 \text{ m} / \text{s}.$$

2. Diámetro de la Torre = $(4 * V * M_g / (\Pi * u * \rho_g))^{0,5}$

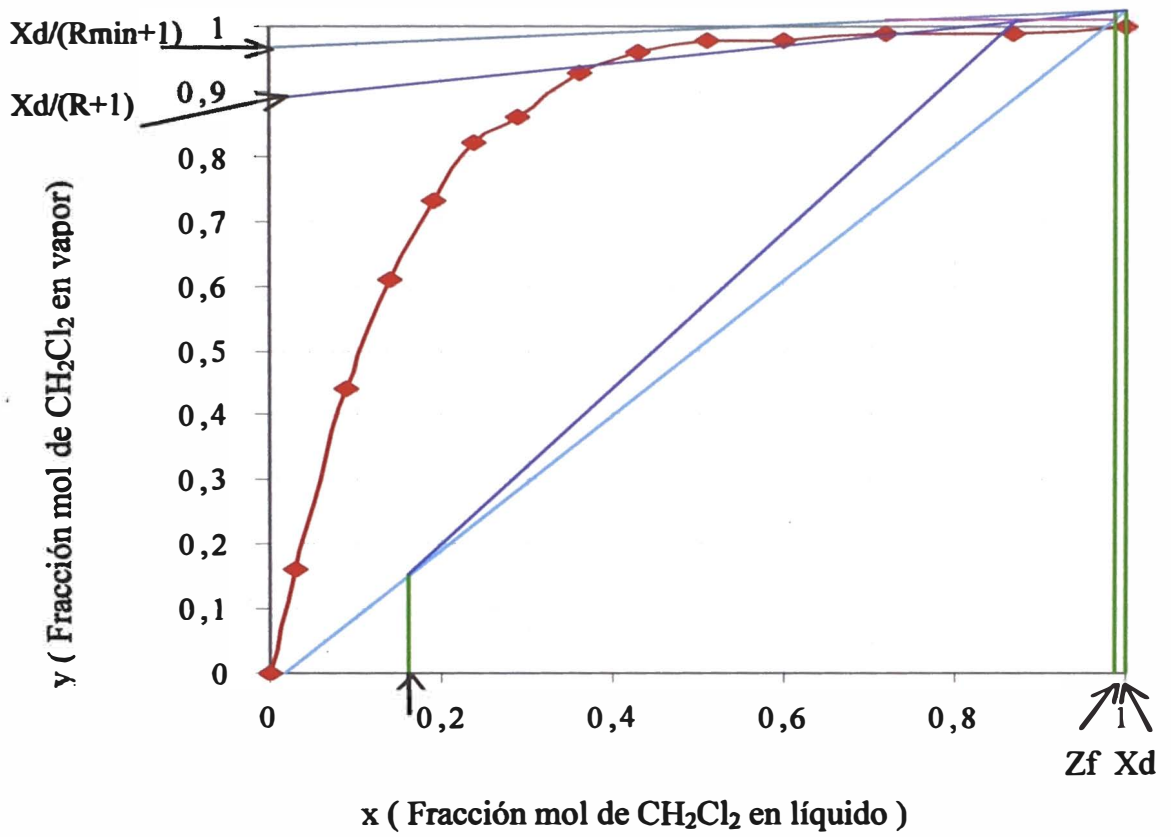
$$V = \text{flujo molar de gas} = 0,0046 \text{ Kmol} / \text{s}.$$

$$M_g = \text{Peso molecular del gas} = 85 \text{ g} / \text{mol}.$$

$$u = 0,797 \text{ m} / \text{s}.$$

$$\rho_g = \text{Densidad del gas} = 3,31 \text{ Kg} / \text{m}^3$$

$$\text{Diámetro de la Torre} = 0,43 \text{ m}$$



- Línea de sección de agotamiento y enriquecimiento
- Línea de curva de equilibrio
- Línea $q = 0$

Figura N° 5.3 Curva de Equilibrio Cloruro de Metileno - Furfural

- **Hallando la altura de la torre de platos.**

$$\text{Altura de Torre de platos} = H_t * N / E$$

Donde:

$$H_t = \text{separación entre platos} = 0,5 \text{ m (Treybal).}$$

$$N = \text{número de etapas teóricas} = 2,7$$

E = Eficiencia, se halla de la siguiente manera:

Volatilidad relativa del componente clave (cloruro de metileno) a la temperatura promedio de la torre (40 °C) = 106,7.

Viscosidad de liquido de alimentación a T = 40 °C (se considera que es cloruro de metileno) = $0,425 * 10^{-6}$ cP.

De la Figura N° 4.31 (Ulrich): Eje abcisas = $1,07 * 10^{-4}$.

Del eje de ordenadas se halla E: E = 0,8.

Entonces:

$$\text{Diámetro} = 0,43 \text{ m.}$$

$$\text{Altura} = 1,7 \text{ m}$$

2.8. Condensador de reflujo de reactor.

Vapor de Solución de Furfural.

Temperatura de Entrada (T₁) = 98 °C. (Vapor Saturado)

Temperatura de Salida (T₂) = 98 °C. (Líquido Saturado)

Agua de Enfriamiento.

Temperatura de Entrada (T₃) = 20 °C.

Temperatura de Salida (T₄) = 30 °C.

$$\Delta T_A = 78 \text{ °C}$$

$$\Delta T_B = 68 \text{ °C}$$

$$\text{Media logarítmica} = \text{LMTD} = 72,89 \text{ °C} = 346,04 \text{ K.}$$

➤ **Coefficiente de transferencia de calor:**

$$U = 450 - 680 \text{ J / m}^2 \cdot \text{s.K} < \text{vapor estabilizador de reflujo - agua} >$$

$$U = 450 \text{ J / m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}.$$

➤ **Calor total requerido:**

Asumiendo que el vapor saturado consiste en su totalidad de agua:

Energía requerida para la condensación:

$$H_1 = 2\,197,61 \text{ KJ / Kg} * 194,2 \text{ Kg}.$$

$$H_1 = 426\,731,91 \text{ KJ}.$$

$$\text{Calor total requerido} = 426\,775,86 \text{ KJ}$$

Considerando que la condensación se da en un intervalo de 1 hora:

$$\text{Flujo de Calor} = 118,55 \text{ KJ / s}.$$

➤ **Agua de Enfriamiento:**

Calor ganado por el agua de enfriamiento = Calor perdido por el disolvente evaporado

$$\text{Masa de agua} = 10\,193,37 \text{ Kg}.$$

$$\text{Flujo de agua} = 2,83 \text{ Kg / s}.$$

➤ **Superficie de Condensación = 0,76 m².**

2.9. Condensador de Solución destilada de furfural.

Vapor de Solución Destilada de Furfural

Temperatura de Entrada (T_1) = 98 °C. (Vapor Saturado)

Temperatura de Salida (T_2) = 30 °C. (Líquido)

Agua de Enfriamiento:

Temperatura de Entrada (T_3) = 20 °C.

Temperatura de Salida (T_4) = 30 °C.

$$\Delta T_A = 10 \text{ °C}$$

$$\Delta T_B = 68 \text{ °C}$$

$$\text{Media logarítmica} = \text{LMTD} = 30,26 \text{ °C} = 303,41 \text{ K}$$

➤ **Coefficiente de transferencia de calor:**

$U = 570-1\ 140\ \text{J/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$, para disolvente orgánico – agua.

$U = 570\ \text{J/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K}$

➤ **Calor total requerido:**

Asumiendo que el vapor saturado consiste de agua

$H_1 = 2\ 197,61\ \text{KJ / Kg} * 1\ 691,6\ \text{Kg}$.

$H_1 = 3\ 717\ 477,08\ \text{KJ}$.

Calor requerido = 3 717 477,08 KJ

Considerando que la condensación se da en un intervalo de 2.17 horas:

Flujo de Calor = 475,87 KJ / s.

➤ **Agua de Enfriamiento:**

Masa de agua = 88 790,42 Kg.

Flujo de agua = 11,37 Kg / s.

➤ **Superficie de Condensación = 2,75 m².**

2.10. Rehervidor

El destilador de furfural por lotes requiere de un rehervidor de la solución de alimentación.

Temperatura de Ebullición $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 40\ ^\circ\text{C}$.

Temperatura de Ebullición $\text{Furfural} = 162\ ^\circ\text{C}$

En el cálculo del área de intercambio no se considera sobrecalentamiento en el evaporador:

➤ Ecuación de Diseño: $A = Q / (U \cdot \Delta T)$

Volumen a evaporar = 1 114,2 L

Calor = Calor sensible + Calor de vaporización de disolvente

$Q = 48\ 860\ 862,9\ \text{KJ}$ (del Balance de Energía)

Se considera 1 hora de operación:

$$Q = 13\,572,46 \text{ KJ/s}$$

- U se halla de la Gráfica N° 4-4 del libro Ulrich.

Datos:

u (viscosidad de alimentación, se considera CH_2Cl_2) =
0,425 mPa/s

$$\mu = 0,000425 \text{ Pa.s}$$

Temperatura de líquido caliente = 70 °C

Temperatura de solución líquida = 40 °C

$$\Delta T = 30 \text{ °C}$$

$$U (\text{J/ms}^2 \cdot \text{K}) = 6\,500 \text{ J/m.s}^2 \cdot \text{K}$$

$$A (\text{m}^2) = 69,6 \text{ m}^2.$$

2.11. Condensador de Cloruro de Metileno.

Cloruro de Metileno:

Temperatura de Entrada (T_1) = 40°C. (Vapor Saturado)

Temperatura de Salida (T_2) = 22°C. (Líquido)

Agua de Enfriamiento:

Temperatura de Entrada (T_3) = 20°C,

Temperatura de Salida (T_4) = 30°C,

$$\Delta T_A = (T_s - T_e') = 2 \text{ °C}$$

$$\Delta T_B = (T_e - T_s') = 10 \text{ °C}$$

$$\text{Media logarítmica} = \text{LMTD} = 4,97 \text{ °C} = 278,12 \text{ K}$$

- **Coefficiente de transferencia de calor:**

$U = 570 - 1\,140 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s.K}$ para disolventes orgánicos - agua

Se escoge:

$$U = 1\,140 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s.K}$$

$$C_p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2, 22^\circ\text{C}} = 1\,195,9 \text{ KJ/KgK.}$$

$$C_p_{\text{CH}_2\text{Cl}_2, 39^\circ\text{C}} = 1\,224,51 \text{ KJ/KgK.}$$

- **Calor Total Requerido:**

Calor requerido:

Asumiendo que el CH_2Cl_2 llega como vapor saturado al condensador y sale como líquido a 22°C .

Energía requerida para la condensación de CH_2Cl_2 de vapor saturado a líquido saturado

$$H_1 = 191,43 \text{ KJ / Kg.}$$

$$H_1 = 191,43 \text{ KJ / Kg} * 1397,91 \text{ Kg} = 267 601,91 \text{ KJ.}$$

Energía requerida para el enfriamiento del disolvente recuperado:

Considerando que la solución es todo CH_2Cl_2 .

$$H_2 = 40 904 120,79 \text{ KJ}$$

$$\text{Calor total} = 41 171 722,7 \text{ KJ.}$$

Considerando que la condensación se da en un intervalo de 2 horas:

$$\text{Flujo de Calor} = 11 436,59 \text{ KJ / s.}$$

➤ **Agua de Enfriamiento:**

Calor ganado por el agua de enfriamiento = Calor perdido por el disolvente evaporado

$$\text{Masa} = 983 369,7 \text{ Kg.}$$

$$\text{Flujo de agua} = 273,16 \text{ Kg / s.}$$

➤ **Superficie de Condensación = $36,07 \text{ m}^2$.**

En el Cuadro N° 5.4 se muestra en resumen la capacidad y dimensiones especificadas de los principales equipos.

Cuadro N° 5.4 Capacidad y dimensiones de los principales equipos

| Código | Descripción | Material | Capacidad | Diámetro (m) | Longitud (m) |
|---------------|---|--|----------------------|----------------------|---------------------|
| F-110 | Tanque Mezclador de ácido sulfúrico. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,44 m ³ | 1,07 | 1,6 |
| M-111 | Agitador | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 0,54 Kw | - | - |
| R-100 | Reactor. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 3,08 m ³ | 1,34 | 2,18 |
| M-190 | Agitador | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 4,92 Kw | - | - |
| C-120 | Molino de Bolas. | Acero al carbón | 0,36 Kw | - | - |
| H-130 | Filtro prensa de rodillos. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 16,01 Kw | - | - |
| D-200 | Destilador por arrastre de vapor. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,08 m ³ | 0,77 | 2,31 |
| F-310 | Tanque mezclador. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,34 m ³ | 1,04 | 1,58 |
| M-370 | Agitador | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,01 Kw | - | - |
| F-320 | Tanque Sedimentador (Orientación horizontal) | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,34 m ³ | 0,83 | 2,49 |
| F-330 | Tanque mezclador. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,34 m ³ | 1,04 | 1,58 |
| M-380 | Agitador | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,01 Kw | - | - |
| F-340 | Tanque Sedimentador (Orientación horizontal) | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,34 m ³ | 0,83 | 2,49 |
| D-300 | Destilador de furfural. | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | - | 0,43 | 1,7 |
| | | | | Área | |
| E-140 | Condensador de reflujo de reactor | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 0,186 m ³ | 0,76 m ² | |
| E-210 | Condensador de solución destilada de furfural | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,68 m ³ | 2,75 m ² | |
| E-350 | Rehervidor | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,12 m ³ | 69,60 m ² | |
| E-360 | Condensador de cloruro de metileno | Acero inoxidable 316 con recubrimiento | 1,03 m ³ | 36,07 m ² | |

CAPITULO VI

COSTOS DE PROCESAMIENTO

En la producción de Furfural a partir de cascarilla de arroz, la Unidad Piloto diseñada procesa 100 Kg de cascarilla de arroz para producir 5,53 Kg del producto Furfural con 96,7 % de pureza.

El Cuadro N° 6.1 se presentan los cálculos de costos de materia prima e insumos por lotes en la obtención de furfural.

Consideraciones en el cálculo de los requerimientos de materia prima:

1. Agua de Proceso: Agua que se utiliza en el proceso de obtención de furfural.

- Mezclado de ácido sulfúrico = 1 085,40 Kg = 1,09 m³.
- Filtración: Líquido de lavado total = 200,16 Kg = 0,2 m³.
- Total = 1,29 m³.

2. Agua de Enfriamiento: utilizada en condensadores.

- Condensador de Cloruro de Metileno = 983 369,7 Kg = 983,37 m³.
- Condensador de Reflujo = 10 193 37 Kg = 10,19 m³.
- Condensador de Solución destilada de furfural = 88 790,42 Kg = 88,79 m³.
- Total = 1 082,35 m³.

3. Agua desmineralizada: utilizada en la generación de vapor.

Se considera que el diesel transfiere toda la energía al agua desmineralizada y así genera el vapor a usar .

- Etapa de Hidrólisis Ácida:
 - Vapor requerido = Energía requerida para hidrólisis / H_{vap}
 - Vapor = 29 127,65 Kg = 30,41 m³
- Etapa de Destilación por arrastre de vapor = 2 704,20 Kg = 2,82 m³
- Total = 33,23 m³

* En el caso de la destilación de furfural se utiliza el líquido condensado a temperatura de 70 °C que sale de la operación de hidrólisis ácida

4. Combustible.

- Energía Total consumida (Bal. Energía) = 8 001 696,3 KJ (solo reactor y destilador por arrastre de vapor).
- Combustible a utilizar = Diesel 2 (Se considera Gasóleo N°2).
- Consumo de Combustible = Energía / Poder calorífico.
 - Poder Calorífico = 38 GJ / m³ (Tabla 6.3 Ulrich).
 - Densidad = 870 Kg / m³.
- Consumo = 0,21 m³ = 182,7 Kg por lote.

Cuadro N° 6.1 Costo de materia prima e insumos en la producción de furfural a partir de cascarilla de arroz

| DESCRIPCIÓN | Cantidad | Costo unitario | Costo Total (\$) |
|--|----------|----------------|------------------|
| Cascarilla de Arroz (Kg) | 100 | 0.5 | 50 |
| Insumos: | | | |
| Ácido Sulfúrico G.T. (Kg) | 281,9 | 0,1 | 28,19 |
| Cloruro de metileno G.T. (Kg) | 89,65 | 0,5 | 44,83 |
| Agua: | | | |
| Agua de Enfriamiento (m ³) | 1082,35 | 0,0067 | 7,25 |
| Agua de Proceso (m ³) | 1,29 | 0,06 | 0,08 |
| Agua Desmineralizada (m ³) | 2,82 | 1 | 2,82 |
| Combustible: | | | |
| Diesel 2 (Kg) | 182,7 | 0,36 | 65,77 |
| Total (\$) | | | 198,94 |

- Precio de Importación de Furfural P.A. al mercado es de 60 \$/Kg. (Montana S.A.)
- El costo unitario de producción de furfural se halla del Costo de Producción Total entre el peso de furfural obtenido por Balance de masa (5,53 Kg).

Costo Unitario de Producción de Furfural = 26,8 \$/Kg con 78,2% de pureza

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- La hidrólisis ácida debe realizarse en un reactor de acero inoxidable con recubrimiento para evitar la corrosión, un condensador de reflujo y un agitador de turbina para crear una mezcla íntima entre las fases sólidas y líquidas, ésta consideración es de suma importancia ya que la obtención de furfural depende en forma directa del buen contacto entre la cascarilla de arroz y el ácido sulfúrico.
- La conversión de pentosanos en furfural depende de los siguientes parámetros: relación carga : volumen, concentración de ácido y tiempo de reacción.
- Para algunas condiciones, el descenso del valor del rendimiento de furfural a medida que aumenta el tiempo de reacción puede ser debido a una descomposición o degradación del producto o formación de subproductos.
- Los parámetros de mayor rendimiento encontrados en la obtención de furfural son: Relación carga : volumen de 1:12, 20% de concentración de ácido y tiempo de reacción de 60 minutos, con las cuales se obtiene un rendimiento de 7,3 % de la cantidad inicial de cascarilla de arroz y una conversión del 49,9 % de la cantidad de pentosanos iniciales.
- En la purificación de furfural, es necesario realizar tres etapas: destilación del furfural por arrastre con vapor de agua, extracción líquido – líquido con cloruro de metileno y una destilación para la obtención del producto Furfural.
- La solución agotada de la destilación por arrastre de vapor contiene 30% de furfural de la alimentación inicial, por lo que se recomienda realizar un reciclo a la etapa de la hidrólisis ácida para obtener mayor cantidad de producto furfural.
- Se recomienda realizar un proceso unificado de la etapa de hidrólisis ácida y destilación por arrastre de vapor, en un reactor cargado previamente la

cascarilla de arroz y ácido sulfúrico se inyecta vapor en forma directa, hasta que los vapores generados son condensados, teniendo en cuenta que no haya un arrastre de partículas pequeñas, obteniéndose una solución destilada de furfural.

- En la extracción líquido – líquido se recomienda realizar 2 extracciones en la extracción de furfural con cloruro de metileno como solvente en la relación 3:1, para la mayor recuperación del producto furfural del solvente. Se utiliza por cada etapa un mezclador y un sedimentador.
- El producto obtenido en la destilación de furfural muestra coloración amarillenta y contiene 78,2% de furfural y presenta impurezas menores.
- El disolvente recuperado en la etapa de destilación de furfural es reutilizado en la etapa de extracción líquido – líquido, disminuyendo costos.
- El costo de procesamiento del producto furfural con una pureza de 78,2 % es un valor menor al precio de venta con un valor de pureza al 98 %, por lo que se recomienda realizar un seguimiento en la etapa de purificación para obtener un producto de mayor pureza y cumpla con las especificaciones técnicas.

CAPITULO VIII

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Ministerio de Agricultura; “Estadística agrícola anual del arroz”
www.minag.gob.pe
2. Tinarelli; “El arroz”; Ed. Alambra; España; 1989; Pág. 485-550.
3. Hosney; “Principios de Ciencia y Tecnología de los cereales”; Zaragoza; 1991. Pág 13-20, 87–90, 163-169.
4. Arapa Dávalos, M.; “Obtención de alcohol a partir de residuos lignocelulósicos de arroz”; Tesis para obtener grado de Magíster. Facultad de Industrias Alimentarias. UNALM; 1994.
5. Primo Y.; “Tecnología de los productos de alimentos”; Ed. Alambra: México; 1979; Pág. 26 – 47, 67 – 71.
6. Juliano B.; “Rice: Chemistry & Technology”; 2º Edición. Published by the American Association of Cereal Chemists; USA; 1985; Pág. 17 - 20, 689 – 713.
7. Kirk R., Othmer F; “Enciclopedia de Tecnología Química”; 1º Edición en español; Editorial UTEHA; México; 1962; Pág. 59 – 75, 816 – 941.
8. Ward, Pigman, Morton; “The carbohydrates: Chemistry and Biochemistry”; Volumen II – B; 2º Edición. Academic Press Inc; New York; 1970; Pág. 739 – 764.
9. Transfuran Chemical; “Physical Properties of Furfural”; 1º Edición; 2000.
www.furancontent.es
10. Wade; “Química Orgánica”; 2º Edición; Ed. Prentice Hall Hispanoamericana; México; 1993, Pág. 177 – 238.

11. Westprochem; “Especificaciones técnicas del furfural”. 2004
www.westprochem.com.
12. ADUANET; “La aduana sin papeles”; Anuario estadístico de importaciones.
<http://www.aduanet.gob.pe>
13. Kastanek F., Cañete R., Montano R., Villar J.; “Reactor y meollo para la producción continua de furfural a partir de meollo en suspensiones líquidas”; Patente N° CU21416 A1; Cuba; 1983.
14. Gravitis J., Vedernikov N., Zandersons J., Kokorevics A; “Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes”; Chapter 9; Institute of Advanced Studies; Japan; 2000.
15. Treybal R.; “Operaciones de Transferencia de Masa”; Editorial Mc. Graw Hill; 2° Edición; 1980; Pág. 378 – 577.
16. King J.; “Procesos de Separación”; Editorial Reverté S.A.; España; 1980; Pág. 2-52.
17. Brown G; “Operaciones Básicas en Ingeniería Química”; Editorial Marín S.A.; España; 1965; Pág 35 - 80.
18. Snell, Bigffen; “Métodos Comerciales de Análisis de Alimentos”; Editorial Uteha; 1° Edición; 1980; Pág 151.
19. Pons Muzzo G.; “Fisicoquímica”; Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 3° Edición; 1974; Pág. 153.
20. Smith J.; “Ingeniería de la Cinética Química”; 8^{va} Edición. Editorial Continental. México. 1976. Pág. 121 – 130.
21. Yaws C.; “Chemical Properties Hanbook”; Mc. Graw Hill; USA; 1999.

22. Perry R.; “Manual del Ingeniero Químico”; Vol. I; 7° Edición; Ed. Mc. Graw Hill; España; 2001. Pág 3 –50.
23. Megesey E.; “Manual de Recipientes a Presión, diseño y Cálculo”; Editorial Limusa; México; 1998 ; Pág 264 – 265.
24. Ulrich G; “Diseño y economía de los procesos de ingeniería química”; Ed. Mc Graw Hill. México; 1992; Pág 67 – 288.

CAPITULO IX

ANEXO

ANEXO I

Producción mensual de arroz cáscara según región o subregión 2002 – 2003 (ton)

Cuadro N° I.1 Producción mensual de arroz cáscara según región o subregión. 2002-2003 (Ton.)

| Región/subregión | Año | Total | Ene. | Feb. | Mar. | Abr. | May. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Oct. | Nov. | Dic. |
|-------------------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Nacional | 02 | 2 118 616 | 172 825 | 115 069 | 166 426 | 228 220 | 406 405 | 452 373 | 194 794 | 75 894 | 62 342 | 87 072 | 42 124 | 115 072 |
| | 03 | 2 139 052 | 172 138 | 86 081 | 123 837 | 239 245 | 354 227 | 528 744 | 244 122 | 54 888 | 56 144 | 70 198 | 90 051 | 119 378 |
| Tumbes | 02 | 88 795 | 24 161 | 3 526 | 9 | 0 | 1 893 | 26 043 | 10 959 | 2 130 | 440 | 0 | 3 278 | 16 356 |
| | 03 | 104 054 | 23 690 | 211 | 0 | 0 | 9 061 | 25 897 | 6 164 | 2 873 | 0 | 0 | 4 224 | 31 934 |
| Piura | 02 | 342 493 | 65 470 | 40 348 | 0 | 0 | 20 436 | 80 780 | 57 428 | 4 345 | 0 | 0 | 3 152 | 70 534 |
| | 03 | 368 598 | 62 244 | 144 | 0 | 0 | 18 324 | 99 936 | 109 056 | 5 949 | 315 | 0 | 12 977 | 59 653 |
| Lambayeque | 02 | 450 510 | 26 873 | 3 038 | 964 | 6 117 | 149 852 | 216 041 | 42 294 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 331 |
| | 03 | 462 684 | 18 264 | 2 754 | 0 | 2 859 | 89 164 | 294 471 | 53 381 | 0 | 9 | 0 | 0 | 1 782 |
| La Libertad | 02 | 254 363 | 289 | 1 946 | 40 805 | 110 612 | 91 647 | 7 256 | 1 705 | 0 | 0 | 0 | 0 | 103 |
| | 03 | 254 368 | 597 | 5 715 | 31 193 | 72 825 | 121 464 | 20 786 | 1 267 | 357 | 0 | 0 | 41 | 123 |
| Cajamarca | 02 | 11 858 | 625 | 45 | 299 | 140 | 1 571 | 2 444 | 4 467 | 20 | 0 | 96 | 0 | 2 151 |
| | 03 | 11 417 | 2 728 | 649 | 0 | 0 | 3 295 | 2 313 | 1 561 | 432 | 0 | 0 | 440 | 0 |
| Chota | 02 | 12 319 | 275 | 36 | 517 | 809 | 746 | 2 974 | 3 903 | 1 693 | 597 | 300 | 282 | 189 |
| | 03 | 19 597 | 153 | 110 | 493 | 836 | 1 632 | 4 906 | 3 905 | 2 958 | 1 341 | 1 063 | 430 | 1 770 |
| Jaén | 02 | 106 465 | 592 | 1 131 | 5 311 | 7 265 | 27 413 | 12 833 | 7 222 | 1 377 | 3 993 | 22 820 | 14 065 | 2 444 |
| | 03 | 115 561 | 806 | 1 417 | 4 067 | 22 037 | 20 341 | 9 958 | 1 351 | 561 | 5 434 | 21 897 | 22 269 | 5 423 |
| Amazonas | 02 | 175 108 | 7 054 | 7 845 | 9 657 | 13 588 | 23 798 | 29 523 | 23 998 | 17 884 | 20 678 | 9 087 | 7 449 | 4 549 |
| | 03 | 175 259 | 3 691 | 4 573 | 5 025 | 9 694 | 18 580 | 32 270 | 29 915 | 20 874 | 17 462 | 16 285 | 11 484 | 5 407 |
| Ancash | 02 | 49 492 | 0 | 0 | 10 632 | 21 200 | 16 180 | 1 480 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 03 | 29 196 | 0 | 0 | 6 960 | 15 890 | 6 346 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Cuadro N° I.1 Producción mensual de arroz cáscara según región o subregión. 2002-2003 (Ton.)

| Región/subregión | Año | Total | Ene. | Feb. | Mar. | Abr. | May. | Jun. | Jul. | Ago. | Set. | Oct. | Nov. | Dic. |
|-------------------------|------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Huánuco | 02 | 15 723 | 3 984 | 5 759 | 2 581 | 685 | 170 | 214 | 283 | 188 | 253 | 419 | 175 | 1 012 |
| | 03 | 17 477 | 4 973 | 4 351 | 2 458 | 1 899 | 638 | 581 | 261 | 264 | 150 | 187 | 280 | 1 435 |
| Pasco | 02 | 1 020 | 0 | 105 | 196 | 106 | 0 | 0 | 0 | 0 | 143 | 12 | 255 | 203 |
| | 03 | 2 263 | 87 | 270 | 797 | 765 | 33 | 75 | 75 | 90 | 71 | 0 | 0 | 0 |
| Junín | 02 | 2 527 | 48 | 63 | 156 | 251 | 561 | 560 | 536 | 246 | 65 | 0 | 12 | 29 |
| | 03 | 2 772 | 62 | 169 | 478 | 570 | 1 072 | 163 | 76 | 30 | 45 | 45 | 46 | 16 |
| Arequipa | 02 | 173 885 | 0 | 5 528 | 58 280 | 41 652 | 41 882 | 26 544 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 03 | 175 260 | 0 | 14 756 | 37 361 | 78 541 | 39 604 | 4 998 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ayacucho | 02 | 901 | 5 | 316 | 478 | 80 | 0 | 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 03 | 1 109 | 241 | 363 | 290 | 215 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cusco | 02 | 4 922 | 14 | 157 | 1 284 | 2 460 | 943 | 48 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 16 |
| | 03 | 3 024 | 148 | 292 | 374 | 1 380 | 810 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| Puno | 02 | 302 | 0 | 0 | 58 | 92 | 152 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 03 | 284 | 0 | 0 | 43 | 94 | 147 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| San Martín | 02 | 310 847 | 28 944 | 26 106 | 20 303 | 17 741 | 25 097 | 43 718 | 41 330 | 45 199 | 21 831 | 20 016 | 10 415 | 10 148 |
| | 03 | 267 191 | 34 095 | 29 938 | 20 689 | 26 696 | 19 766 | 29 365 | 36 084 | 16 521 | 15 391 | 14 241 | 15 054 | 9 351 |
| Loreto | 02 | 95 913 | 11 842 | 14 179 | 12 234 | 4 343 | 3 786 | 1 623 | 544 | 1 190 | 11 384 | 32 040 | 2 363 | 385 |
| | 03 | 103 392 | 14 024 | 14 303 | 10 977 | 3 454 | 3 760 | 2 989 | 496 | 1 938 | 11 707 | 15 680 | 22 484 | 1 580 |
| Ucayali | 02 | 14 377 | 1 333 | 1 603 | 1 180 | 599 | 266 | 269 | 127 | 1 623 | 2 958 | 2 282 | 678 | 1 459 |
| | 03 | 20 060 | 4 191 | 4 010 | 1 640 | 1 277 | 149 | 38 | 530 | 2 041 | 4 213 | 772 | 309 | 892 |
| Madre de Dios | 02 | 6 796 | 1 316 | 3 339 | 1 483 | 480 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 164 |
| | 03 | 5 487 | 2 143 | 2 056 | 992 | 213 | 41 | 0 | 0 | 0 | 7 | 9 | 13 | 13 |

ANEXO II

NMX-V-4-1970. Norma oficial de método de prueba para la Determinación de furfural en bebidas alcohólicas destiladas. México, D.F.

B.2 DETERMINACION DE FURFURAL

B.2.1 Fundamento

Este método de prueba se basa en la determinación colorimétrica del compuesto colorido que se forma al hacer reaccionar el furfural que contenga la bebida destilada con anilina, en presencia de ácido después de un tiempo de 20 min a 20°C.

La intensidad de la coloración rojo-cereza que se produce, es proporcional a la concentración de furfural presente en la muestra.

La intensidad de color producida en la muestra, se mide en el espectro visible a 520 nm (determinación de absorbancia).

B.2.1.1 Furfural, también llamado 2-furan-carbonel, es un compuesto que se forma por la deshidratación de las pentosas en medio ácido y con calor. Su concentración varía de acuerdo al tipo de bebida, al tipo de destilación y a las reacciones que presente durante su proceso de añejamiento. Sin embargo, no contribuye al sabor y aroma de las bebidas, por ser uno de los componentes de menor proporción en las bebidas alcohólicas.

B.2.2 Reactivos y materiales

B.2.2.1 Reactivos

Los reactivos que se mencionan a continuación deben ser grado analítico, cuando se hable de agua, debe ser "agua destilada".

Furfural a $161 \pm 0,1^\circ\text{C}$ con $P = 1,1594$; $n_D 20^\circ\text{C} = 1,52603$, el cual se torna de amarillo a café por exposición al aire y la luz.

Anilina (recientemente destilada de 184 a 186°C, ya que se oscurece por la exposición al aire y la luz).

Ácido acético glacial o Ácido clorhídrico concentrado.

Alcohol etílico (de más del 95% Alc. Vol., libre de furfural).

Alcohol etílico de 50% Alc. vol., recientemente destilado y libre de furfural.

Solución de alcohol etílico al 50% Alc. Vol. recientemente destilada y libre de furfural.

B.2.2.2 Materiales

Equipo de destilación completa, con juntas esmeriladas (de 1000 mL de capacidad, de preferencia).

Perlas de ebullición o de carburo de silicio.

Pinzas para montar el equipo de destilación.

Parrilla de calentamiento.

Matraces volumétricos clase A, calibrados o certificados de 50, 10 y 500 mL.

Pipetas volumétricas clase A, calibradas o certificadas de 1, 2, 5 y 10 mL.

Pipetas graduadas de un 1 mL.

Baño de agua (mantenerla a 20 °C).

Material común de laboratorio.

Termómetro de inmersión de -10 a 200 °C calibrado.

B.2.2.3 Aparatos

Balanza analítica con sensibilidad de $\pm 0,0001$ g.

Espectrofotómetro, con capacidad para leer a 520 nm o Colorímetro con filtro verde.

B.2.3 Preparación de la muestra

Todas las bebidas a las que es aplicable este método de prueba, deben llevarse a una temperatura de 20 °C para evitar la variación en volumen en dos pruebas de una misma muestra.

B.2.3.1 Destilación de la muestra

Para llevar a cabo la destilación de la muestra, consultar el método de prueba para determinación del % Alc. Vol. a 20 °C.

B.2.4 Procedimiento

B.2.4.1 Solución patrón de furfural.- Se redestila el furfural, se recoge la fracción que destile a $161 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ y se corrige por presión atmosférica. Se pesa exactamente 1 g de furfural recientemente destilado y se diluye con alcohol etílico de 95% Alc. Vol., aforando a 100 mL en un matraz volumétrico. De esta solución se toma 1 mL, se lleva a otro matraz volumétrico y se afora a 100 mL con alcohol etílico de 50% Alc. Vol. Esta es la solución patrón de furfural con una concentración de 100 mg/L.

B.2.4.2 Preparación de la curva de furfural

Se preparan una serie de diluciones de 50 mL cada una a partir de la solución patrón de furfural y del alcohol al 50% Alc. Vol., que contengan 0, 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L de furfural, se llevan al volumen con el etanol a 50%.

B.2.4.3 Se adiciona 1 mL de anilina a cada una de las diluciones y 0,5 mL de ácido acético o clorhídrico se homogeneizan y se lleva la muestra a un baño a 20°C durante 20 min, al término de los cuales, se lee la absorbancia espectrofotométrica a 520 nm, previamente ajustar el cero del equipo con el blanco (dilución cero).

B.2.4.4 Procedimiento para la muestra

Se miden 10 mL de muestra destilada o el volumen necesario según la naturaleza de la muestra, se colocan en un matraz de 50 mL y se llevan a la marca con solución de etanol al 50% Alc. Vol.

B.2.4.5 Se grafican las lecturas de las diluciones contra concentración (mg/L) de furfural, de cada una, trazar la curva, determinar su correlación lineal, ésta debe ser $> 0,97$.

B.2.5 Cálculos y expresión de resultados

El resultado se expresa en mg de furfural por litro de alcohol anhidro mediante la siguiente expresión:

$$F = F_D \times F_1 \times 100 / \% \text{ Alc. Vol.}$$

En donde:

$F_D = \text{Factor de dilución} = F_D = V_T / V_M$

$V_T = \text{Volumen total de la dilución de la muestra.}$

$V_M = \text{Volumen de muestra.}$

$F = \text{mg de furfural/l de alcohol base anhidra.}$

$F_1 = \text{concentración de la muestra obtenida en gráfica.}$

$\% \text{ Alc. Vol.} = \text{Por ciento de alcohol en volumen de la muestra a } 20^\circ\text{C.}$

B.2.6 Repetibilidad

La diferencia entre resultados sucesivos obtenidos en las mismas condiciones para una sola muestra, no debe exceder del 5% del promedio de éstas.

B.2.7 Reproducibilidad

La diferencia entre determinaciones de diferentes analistas, no debe exceder del 15% del promedio de las mismas.

B.2.8 Cuidados y precaución de seguridad

Para la realización de este método de prueba se deben llevar a cabo las siguientes precauciones:

B.2.8.1 Para la muestra

La muestra a la que se determine el contenido de furfural debe ser recientemente destilada, obtenida de su volumen real medido a 20°C , de lo contrario se obtendrían valores bajos de furfural.

B.2.8.2 Para los reactivos

Los reactivos con que se construya la curva de calibración de furfural, deben ser recientemente destilados y libres de toda oxidación, guardarse en frascos color ámbar perfectamente cerrados, protegidos de la luz y del calor. La solución de furfural concentrado es estable (por periodos cercanos a tres meses) si se le conserva bien tapada en frasco ámbar y en refrigeración para usos posteriores.

B.2.8.3 Para el analista

Debe emplear el equipo de seguridad adecuado durante el proceso de destilación de la muestra y los reactivos (lentes de seguridad y guantes de asbesto) y para la preparación de las muestras (guantes de cirujano) para impedir el contacto de los reactivos tóxicos e irritantes, con la piel.

ANEXO III

Determinación de absorbancias en cada una de las etapas de obtención de furfural

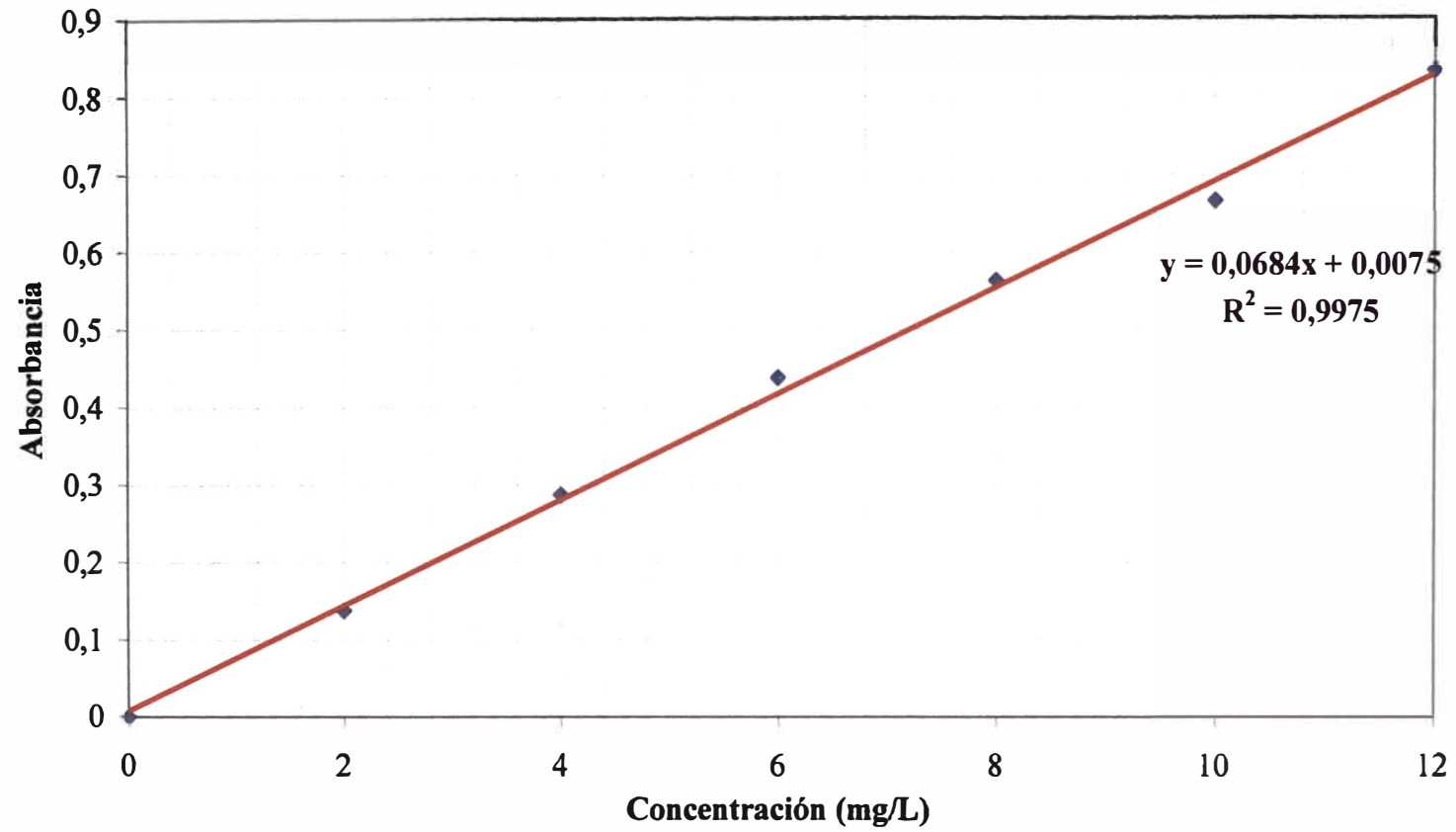


Figura N° III.1 Absorbancia vs Concentración Furfural: Curva de Calibración

HIDRÓLISIS ACIDA DE PENTOSANOS DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Cuadro N° III.1 Determinación de concentración de furfural en la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica

| Carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempote reacción (min) | Abs. Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. Corrida 3 Eliminada | Abs. Promedio (2 Corridas) | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Sol. Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Sol. Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Sol. Furfural (g/L) Promedio |
|--|--------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|---|---|---|---|--|-----------------------------------|--|--|---|
| 1:8 | 5 | 20 | 0,0665 | 0,0529 | 0,0736 | 0,0597 | 0,93 | 0,74 | 0,84 | 600 | 0,56 | 0,44 | 0,50 |
| | | 40 | 0,0680 | 0,0753 | | 0,0717 | 0,95 | 1,06 | 1,01 | 600 | 0,57 | 0,64 | 0,61 |
| | | 60 | 0,0895 | 0,1179 | 0,0540 | 0,1037 | 1,26 | 1,65 | 1,46 | 600 | 0,76 | 0,99 | 0,88 |
| | 10 | 20 | 0,1855 | 0,1742 | | 0,1799 | 2,60 | 2,44 | 2,52 | 600 | 1,56 | 1,46 | 1,51 |
| | | 40 | 0,1493 | 0,1580 | 0,3478 | 0,1537 | 2,09 | 2,22 | 2,16 | 600 | 1,25 | 1,33 | 1,30 |
| | | 60 | 0,1558 | 0,1871 | 0,1162 | 0,1715 | 2,19 | 2,62 | 2,41 | 600 | 1,31 | 1,57 | 1,45 |
| | 20 | 20 | 0,3512 | 0,3376 | | 0,3444 | 4,93 | 4,74 | 4,84 | 600 | 2,96 | 2,84 | 2,90 |
| | | 40 | 0,8920 | 0,7972 | 0,2087 | 0,8446 | 12,93 | 11,55 | 12,24 | 600 | 7,76 | 6,93 | 7,34 |
| | | 60 | 0,6204 | 0,5284 | 0,7802 | 0,5744 | 8,99 | 7,64 | 8,32 | 600 | 5,39 | 4,58 | 4,99 |
| 1:10 | 5 | 20 | 0,0391 | 0,0355 | 0,0933 | 0,0373 | 0,55 | 0,50 | 0,53 | 600 | 0,33 | 0,30 | 0,32 |
| | | 40 | 0,0565 | 0,0639 | 0,0431 | 0,0602 | 0,79 | 0,90 | 0,85 | 600 | 0,47 | 0,54 | 0,51 |
| | | 60 | 0,0902 | 0,0815 | 0,0601 | 0,0859 | 1,27 | 1,14 | 1,21 | 600 | 0,76 | 0,68 | 0,73 |
| | 10 | 20 | 0,1473 | 0,1301 | 0,2482 | 0,1387 | 2,07 | 1,83 | 1,95 | 600 | 1,24 | 1,10 | 1,17 |
| | | 40 | 0,1080 | 0,1047 | | 0,1064 | 1,52 | 1,47 | 1,50 | 600 | 0,91 | 0,88 | 0,90 |
| | | 60 | 0,1453 | 0,1366 | 0,1044 | 0,1410 | 2,04 | 1,92 | 1,98 | 600 | 1,22 | 1,15 | 1,19 |
| | 20 | 20 | 0,6348 | 0,4634 | 0,2590 | 0,5491 | 9,20 | 6,50 | 7,85 | 600 | 5,52 | 3,90 | 4,71 |
| | | 40 | 0,6609 | 0,6328 | 0,5103 | 0,6469 | 9,59 | 9,17 | 9,38 | 600 | 5,75 | 5,50 | 5,63 |
| | | 60 | 0,6396 | 0,6284 | | 0,6340 | 9,27 | 9,11 | 9,19 | 600 | 5,56 | 5,47 | 5,51 |

Cuadro N° III.1 Determinación de concentración de furfural en la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica (Cont.)

| Carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Abs. Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. Corrida 3 Eliminada | Abs. Promedio (2 Corridas) | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Sol. Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Sol. Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Sol. Furfural (g/L) Promedio |
|---------------------------------|------------|-----------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|--------------------------|--|--|---|
| 1:12 | 5 | 20 | 0,0273 | 0,0537 | 0,1171 | 0,0405 | 0,38 | 0,75 | 0,57 | 600 | 0,23 | 0,45 | 0,34 |
| | | 40 | 0,0739 | 0,0760 | | 0,0750 | 1,04 | 1,07 | 1,06 | 600 | 0,62 | 0,64 | 0,64 |
| | | 60 | 0,0945 | 0,0989 | | 0,0967 | 1,33 | 1,39 | 1,36 | 600 | 0,80 | 0,83 | 0,82 |
| | 10 | 20 | 0,0781 | 0,0825 | 0,1183 | 0,0803 | 1,10 | 1,16 | 1,13 | 600 | 0,66 | 0,70 | 0,68 |
| | | 40 | 0,1090 | 0,1108 | 0,0768 | 0,1099 | 1,53 | 1,55 | 1,54 | 600 | 0,92 | 0,93 | 0,92 |
| | | 60 | 0,0869 | 0,0897 | | 0,0883 | 1,22 | 1,26 | 1,24 | 600 | 0,73 | 0,76 | 0,74 |
| | 20 | 20 | 0,2410 | 0,3079 | | 0,2745 | 3,38 | 4,32 | 3,85 | 600 | 2,03 | 2,59 | 2,31 |
| | | 40 | 0,6641 | 0,7286 | | 0,6964 | 9,63 | 10,58 | 10,11 | 600 | 5,78 | 6,35 | 6,07 |
| | | 60 | 0,8364 | 0,8528 | | 0,8446 | 12,12 | 12,36 | 12,24 | 600 | 7,27 | 7,42 | 7,34 |

Corrida i = Repetición de ensayo de obtención de furfural

[] **Furfural dil. (mg/L)** = Concentración de Furfural obtenido de la gráfica de Concentración de Furfural vs Absorbancia a partir de datos de Absorbancias de Soluciones de furfural al que se les diluyó para aplicar el método de determinación de furfural

[] **Sol Furfural (g/L)** = Concentración de Furfural de las Soluciones obtenida por hidrólisis ácida obtenida por la siguiente fórmula:

$$[] \text{ Sol Furfural (g/L)} = [] \text{ Sol Furfural dil. (mg/L)} * 600, \text{ donde } 600 = \text{factor de dilución}$$

Cuadro N° III.2 Determinación de concentración de furfural en la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica - nivel banco

Relación carga : vol. ácido (g:mL) = 1:12

% ácido = 20%

Tiempo de reacción = 60 minutos

| Corrida | Absorbancia | [] Furfural dil. (mg/L) | Factor de Dilución | [] Sol. Furfural (g/L) |
|-----------------|---------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|
| 1 | 0,5075 | 7,12 | 600 | 4,27 |
| 2 | 0,4915 | 6,89 | 600 | 4,13 |
| 3 | 0,5128 | 7,19 | 600 | 4,31 |
| Promedio | 0,5039 | 7,07 | | 4,24 |

Corrida i = Repetición de ensayo de obtención de furfural

[] **Furfural dil. (mg/L)** = Concentración de Furfural obtenido de la gráfica de Concentración de Furfural vs Absorbancia a partir de datos de Absorbancias de Soluciones de furfural al que se les diluyó para aplicar el método de determinación de furfural

[] **Sol Furfural (g/L)** = Concentración de Furfural de las Soluciones obtenida por hidrólisis ácida obtenida por la siguiente fórmula:

$$[] \text{ Sol Furfural (g/L)} = [] \text{ Sol Furfural dil. (mg/L)} * 600, \text{ donde } 600 = \text{factor de dilución}$$

Cuadro N° III.3 Determinación de concentración de furfural en la etapa de hidrólisis ácida a presión de 2,4 atm

| Carga : vol. ácido (g:ml) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Absorbancia | [] Furfural dil. (mg/L) | Factor de Dilución | [] Sol. Furfural (g/L) Promedio |
|----------------------------------|----------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------|---|
| 1:12 | 5 | 30 | 0,1478 | 2,07 | 600 | 1,24 |
| | | 60 | 0,1471 | 2,06 | 600 | 1,24 |
| | 10 | 30 | 0,4438 | 6,23 | 600 | 3,74 |
| | | 60 | 0,4009 | 5,62 | 600 | 3,37 |
| | 20 | 30 | 0,4481 | 6,29 | 600 | 3,77 |
| | | 60 | 0,1956 | 2,74 | 600 | 1,64 |

Corrida i = Repetición de ensayo de obtención de furfural

[] Furfural dil. (mg/L) = Concentración de Furfural obtenido de la gráfica de Concentración de Furfural vs Absorbancia a partir de datos de Absorbancias de Soluciones de furfural al que se les diluyó para aplicar el método de determinación de furfural

[] Sol Furfural (g/L) = Concentración de Furfural de las Soluciones obtenida por hidrólisis ácida obtenida por la siguiente fórmula:

$$[] \text{ Sol Furfural (g/L)} = [] \text{ Sol Furfural dil. (mg/L)} * 600, \text{ donde } 600 = \text{factor de dilución}$$

DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR

Cuadro N° III.4 Determinación de concentración de furfural en fracciones de destilado.

Solución A: Concentración de furfural = 3,1 g/L. Flujo de vapor = 0,9 L/h. DESTILADO 1

| N° | Vol. dest. (L) | Tiempo dest. (min) | Abs Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. (Promedio) | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Furfural parcial (g/L) Promedio |
|----|----------------|--------------------|---------------|----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,1 | 10 | 0,4874 | 0,4700 | 0,4787 | 6,84 | 6,59 | 6,72 | 500 | 3,42 | 3,30 | 3,36 |
| 2 | 0,2 | 12 | 0,3093 | 0,3295 | 0,3194 | 4,34 | 4,62 | 4,48 | 500 | 2,17 | 2,31 | 2,24 |
| 3 | 0,3 | 11 | 0,2542 | 0,2842 | 0,2692 | 3,57 | 3,99 | 3,78 | 500 | 1,79 | 2,00 | 1,89 |
| 4 | 0,4 | 10 | 0,2544 | 0,2356 | 0,2450 | 3,57 | 3,31 | 3,44 | 500 | 1,79 | 1,66 | 1,72 |
| 5 | 0,5 | 10 | 0,1965 | 0,2083 | 0,2024 | 2,76 | 2,92 | 2,84 | 500 | 1,38 | 1,46 | 1,42 |
| 6 | 0,6 | 12 | 0,1624 | 0,1774 | 0,1699 | 2,28 | 2,49 | 2,39 | 500 | 1,14 | 1,25 | 1,20 |
| 7 | 0,7 | 11 | 0,1421 | 0,168 | 0,1551 | 1,99 | 2,36 | 2,18 | 500 | 1,00 | 1,18 | 1,09 |
| 8 | 0,8 | 10 | 0,1396 | 0,1536 | 0,1466 | 1,96 | 2,16 | 2,06 | 500 | 0,98 | 1,08 | 1,03 |
| 9 | 0,9 | 11 | 0,1375 | 0,1335 | 0,1355 | 1,93 | 1,87 | 1,90 | 500 | 0,97 | 0,94 | 0,95 |
| 10 | 1,0 | 10 | 0,1151 | 0,1305 | 0,1228 | 1,62 | 1,83 | 1,73 | 500 | 0,81 | 0,92 | 0,87 |
| 11 | 1,1 | 11 | 0,1147 | 0,1260 | 0,1204 | 1,61 | 1,77 | 1,69 | 500 | 0,81 | 0,89 | 0,85 |
| 12 | 1,2 | 12 | 0,1155 | | 0,1155 | 1,62 | | 1,62 | 500 | 0,81 | | 0,81 |

Cuadro N° III.5 Determinación de concentración de furfural en fracciones de destilado:

Solución A: Concentración de Furfural = 3,1 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h. DESTILADO 2

| N° | Vol. dest. (L) | Tiempo dest. (min) | Abs Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. (Promedio) | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Furfural parcial(g/L) Promedio |
|----|----------------|--------------------|---------------|----------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 0,1 | 7 | 0,5010 | 0,5192 | 0,5101 | 7,03 | 7,28 | 7,16 | 500 | 3,52 | 3,64 | 3,58 |
| 2 | 0,2 | 9 | 0,3196 | 0,3315 | 0,3256 | 4,48 | 4,65 | 4,57 | 500 | 2,24 | 2,33 | 2,29 |
| 3 | 0,3 | 7 | 0,2680 | 0,2714 | 0,2697 | 3,76 | 3,81 | 3,78 | 500 | 1,88 | 1,91 | 1,89 |
| 4 | 0,4 | 8 | 0,2219 | 0,2390 | 0,2305 | 3,11 | 3,35 | 3,23 | 500 | 1,56 | 1,68 | 1,62 |
| 5 | 0,5 | 8 | 0,1753 | 0,1901 | 0,1827 | 2,46 | 2,67 | 2,56 | 500 | 1,23 | 1,34 | 1,28 |
| 6 | 0,6 | 7 | 0,1531 | 0,1647 | 0,1589 | 2,15 | 2,31 | 2,23 | 500 | 1,08 | 1,16 | 1,12 |
| 7 | 0,7 | 8 | 0,1332 | 0,1314 | 0,1323 | 1,87 | 1,84 | 1,86 | 500 | 0,94 | 0,92 | 0,93 |
| 8 | 0,8 | 7 | 0,1244 | 0,1251 | 0,1248 | 1,75 | 1,76 | 1,75 | 500 | 0,88 | 0,88 | 0,88 |
| 9 | 0,9 | 7 | 0,1222 | 0,1213 | 0,1218 | 1,71 | 1,70 | 1,71 | 500 | 0,86 | 0,85 | 0,86 |
| 10 | 1,0 | 7 | 0,1125 | 0,1152 | 0,1139 | 1,58 | 1,62 | 1,60 | 500 | 0,79 | 0,81 | 0,80 |
| 11 | 1,1 | 9 | 0,1162 | 0,1105 | 0,1134 | 1,63 | 1,55 | 1,59 | 500 | 0,82 | 0,78 | 0,80 |
| 12 | 1,2 | 8 | 0,1039 | 0,1053 | 0,1046 | 1,46 | 1,48 | 1,47 | 500 | 0,73 | 0,74 | 0,74 |
| 13 | 1,3 | 7 | 0,1029 | 0,1030 | 0,1030 | 1,44 | 1,45 | 1,45 | 500 | 0,72 | 0,73 | 0,73 |
| 14 | 1,4 | 7 | 0,0981 | 0,0994 | 0,0988 | 1,38 | 1,39 | 1,39 | 500 | 0,69 | 0,70 | 0,70 |
| 15 | 1,5 | 9 | 0,0925 | 0,0940 | 0,0933 | 1,30 | 1,32 | 1,31 | 500 | 0,65 | 0,66 | 0,66 |

Cuadro N° III.6 Determinación de concentración de furfural en fracciones de destilado:

Solución B: Concentración de Furfural = 3,5 g/L. Flujo de Vapor = 0,9 L/h

DESTILADO 3

| N° | Vol. dest. (L) | Tiempo dest. (min) | Abs Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. Prom. | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Furfural parcial (g/L) Promedio |
|----|----------------|--------------------|---------------|----------------|------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,1 | 11 | 0,5267 | 0,5520 | 0,5394 | 7,39 | 7,74 | 7,57 | 500 | 3,70 | 3,87 | 3,79 |
| 2 | 0,2 | 10 | 0,3668 | 0,3899 | 0,3784 | 5,15 | 5,47 | 5,31 | 500 | 2,58 | 2,74 | 2,66 |
| 3 | 0,3 | 11 | 0,2825 | 0,2771 | 0,2798 | 3,96 | 3,89 | 3,93 | 500 | 1,98 | 1,95 | 1,97 |
| 4 | 0,4 | 10 | 0,2435 | 0,2404 | 0,2420 | 3,42 | 3,37 | 3,40 | 500 | 1,71 | 1,69 | 1,70 |
| 5 | 0,5 | 11 | 0,2108 | 0,1897 | 0,2003 | 2,96 | 2,66 | 2,81 | 500 | 1,48 | 1,33 | 1,41 |
| 6 | 0,6 | 12 | 0,1931 | 0,1804 | 0,1868 | 2,71 | 2,53 | 2,62 | 500 | 1,36 | 1,27 | 1,31 |
| 7 | 0,7 | 10 | 0,1864 | 0,1704 | 0,1784 | 2,62 | 2,39 | 2,51 | 500 | 1,31 | 1,20 | 1,26 |
| 8 | 0,8 | 11 | 0,1689 | 0,1611 | 0,1650 | 2,37 | 2,26 | 2,32 | 500 | 1,19 | 1,13 | 1,16 |
| 9 | 0,9 | 12 | 0,1641 | 0,1571 | 0,1606 | 2,30 | 2,20 | 2,25 | 500 | 1,15 | 1,10 | 1,13 |
| 10 | 1,0 | 12 | 0,1635 | 0,1553 | 0,1594 | 2,29 | 2,18 | 2,24 | 500 | 1,15 | 1,09 | 1,12 |
| 11 | 1,1 | 10 | 0,1602 | 0,1499 | 0,1551 | 2,25 | 2,10 | 2,18 | 500 | 1,13 | 1,05 | 1,09 |
| 12 | 1,2 | 12 | 0,1547 | 0,1418 | 0,1483 | 2,17 | 1,99 | 2,08 | 500 | 1,09 | 1,00 | 1,04 |
| 13 | 1,3 | 11 | 0,1481 | 0,1301 | 0,1391 | 2,08 | 1,83 | 1,96 | 500 | 1,04 | 0,92 | 0,98 |

Cuadro N° III.7 Determinación de concentración de furfural en fracciones de destilado.

Solución B: Concentración de Furfural = 3,5 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h. DESTILADO 4

| N° | Vol. dest. (L) | Tiempo dest. (min) | Abs Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. Prom. | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución | [] Furfural (g/L) Corrida 1 | [] Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Furfural parcial (g/L) Promedio |
|----|----------------|--------------------|---------------|----------------|------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,1 | 8 | 0,5446 | 0,5302 | 0,5374 | 7,64 | 7,44 | 7,54 | 500 | 3,82 | 3,72 | 3,77 |
| 2 | 0,2 | 8 | 0,3358 | 0,3257 | 0,3308 | 4,71 | 4,57 | 4,64 | 500 | 2,36 | 2,29 | 2,32 |
| 3 | 0,3 | 8 | 0,2605 | 0,2549 | 0,2577 | 3,65 | 3,58 | 3,62 | 500 | 1,83 | 1,79 | 1,81 |
| 4 | 0,4 | 7 | 0,2040 | 0,1943 | 0,1992 | 2,86 | 2,73 | 2,80 | 500 | 1,43 | 1,37 | 1,40 |
| 5 | 0,5 | 7 | 0,1728 | 0,1565 | 0,1647 | 2,42 | 2,20 | 2,31 | 500 | 1,21 | 1,10 | 1,16 |
| 6 | 0,6 | 7 | 0,1449 | 0,1360 | 0,1405 | 2,03 | 1,91 | 1,97 | 500 | 1,02 | 0,96 | 0,99 |
| 7 | 0,7 | 6 | 0,1436 | 0,1270 | 0,1353 | 2,01 | 1,78 | 1,90 | 500 | 1,01 | 0,89 | 0,95 |
| 8 | 0,8 | 8 | 0,1294 | 0,1208 | 0,1251 | 1,82 | 1,70 | 1,76 | 500 | 0,91 | 0,85 | 0,88 |
| 9 | 0,9 | 7 | 0,1225 | 0,1130 | 0,1178 | 1,72 | 1,59 | 1,66 | 500 | 0,86 | 0,80 | 0,83 |
| 10 | 1 | 6 | 0,1213 | 0,1072 | 0,1143 | 1,70 | 1,50 | 1,60 | 500 | 0,85 | 0,75 | 0,80 |
| 11 | 1,1 | 7 | 0,1195 | 0,1111 | 0,1153 | 1,68 | 1,56 | 1,62 | 500 | 0,84 | 0,78 | 0,81 |
| 12 | 1,2 | 8 | 0,1188 | 0,0992 | 0,1090 | 1,67 | 1,39 | 1,53 | 500 | 0,84 | 0,70 | 0,77 |
| 13 | 1,3 | 7 | 0,1145 | 0,0935 | 0,1040 | 1,61 | 1,31 | 1,46 | 500 | 0,81 | 0,66 | 0,73 |
| 14 | 1,4 | 8 | 0,1078 | 0,0930 | 0,1004 | 1,51 | 1,31 | 1,41 | 500 | 0,76 | 0,66 | 0,71 |
| 15 | 1,5 | 8 | 0,1025 | 0,0876 | 0,0951 | 1,44 | 1,23 | 1,34 | 500 | 0,72 | 0,62 | 0,67 |

**Cuadro N° III.8 Determinación de concentración de furfural en fracciones de destilado.
Solución C: Concentración de Furfural = 4,3 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h. DESTILADO 5.**

| N° | Vol. dest. Acum. (L) | Tiempo dest. (min) | Abs Corrida 1 | Abs. Corrida 2 | Abs. Prom. | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 1 | [] Furfural dil. (mg/L) Corrida 2 | [] Furfural dil. (mg/L) Promedio | Factor de Dilución Corrida 1 | Factor de Dilución Corrida 2 | [] Furfural (g/L)Corr1 | [] Furfural (g/L) Corrida 2 | [] Furfural parcial (g/L)Prom. |
|----|----------------------|--------------------|---------------|----------------|------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 0,1 | 9 | 0,2144 | 0,4022 | 0,3083 | 3,01 | 5,64 | 4,33 | 2000 | 1000 | 6,02 | 5,64 | 5,83 |
| 2 | 0,2 | 8 | 0,1569 | 0,2925 | 0,2247 | 2,20 | 4,10 | 3,15 | 2000 | 1000 | 4,40 | 4,10 | 4,25 |
| 3 | 0,3 | 9 | 0,1312 | 0,8065 | 0,4689 | 1,84 | 11,73 | 6,79 | 2000 | 400 | 3,68 | 4,69 | 4,19 |
| 4 | 0,4 | 7 | 0,0907 | 0,1523 | 0,1215 | 1,27 | 2,14 | 1,71 | 2000 | 1000 | 2,54 | 2,14 | 2,34 |
| 5 | 0,5 | 8 | 0,0758 | 0,3171 | 0,1965 | 1,06 | 4,45 | 2,76 | 2000 | 400 | 2,12 | 1,78 | 1,95 |
| 6 | 0,6 | 8 | 0,0697 | 0,2661 | 0,1679 | 0,98 | 3,73 | 2,36 | 2000 | 400 | 1,96 | 1,49 | 1,73 |
| 7 | 0,7 | 8 | 0,0665 | 0,1890 | 0,1278 | 0,93 | 2,65 | 1,79 | 2000 | 400 | 1,86 | 1,06 | 1,46 |
| 8 | 0,8 | 8 | 0,0503 | 0,1929 | 0,1216 | 0,71 | 2,71 | 1,71 | 2000 | 400 | 1,42 | 1,08 | 1,25 |
| 9 | 0,9 | 8 | 0,0485 | 0,2101 | 0,1293 | 0,68 | 2,95 | 1,82 | 2000 | 400 | 1,36 | 1,18 | 1,27 |
| 10 | 1 | 9 | 0,0508 | 0,1796 | 0,1152 | 0,71 | 2,52 | 1,62 | 2000 | 400 | 1,42 | 1,01 | 1,22 |
| 11 | 1,1 | 7 | 0,0971 | 0,1969 | 0,1470 | 1,36 | 2,76 | 2,06 | 2000 | 400 | 2,72 | 1,10 | 1,91 |
| 12 | 1,2 | 8 | 0,2102 | 0,1624 | 0,1863 | 2,95 | 2,28 | 2,62 | 400 | 400 | 1,18 | 0,91 | 1,05 |
| 13 | 1,3 | 7 | 0,1910 | 0,1638 | 0,1774 | 2,68 | 2,30 | 2,49 | 400 | 400 | 1,07 | 0,92 | 1,00 |
| 14 | 1,4 | 8 | 0,1573 | 0,1503 | 0,1538 | 2,21 | 2,11 | 2,16 | 400 | 400 | 0,88 | 0,84 | 0,86 |
| 15 | 1,5 | 9 | 0,1604 | 0,2006 | 0,1805 | 2,25 | 2,81 | 2,53 | 400 | 400 | 0,90 | 1,12 | 1,01 |
| 16 | 1,6 | 8 | 0,1677 | 0,1305 | 0,1491 | 2,35 | 1,83 | 2,09 | 400 | 400 | 0,94 | 0,73 | 0,84 |
| 17 | 1,7 | 7 | 0,1330 | 0,1344 | 0,1337 | 1,87 | 1,89 | 1,88 | 400 | 400 | 0,75 | 0,76 | 0,76 |
| 18 | 1,8 | 7 | 0,1226 | 0,1461 | 0,1344 | 1,72 | 2,05 | 1,89 | 400 | 400 | 0,69 | 0,82 | 0,76 |
| 19 | 1,9 | 7 | 0,1215 | 0,1271 | 0,1243 | 1,70 | 1,78 | 1,74 | 400 | 400 | 0,68 | 0,71 | 0,70 |
| 20 | 2,0 | 7 | 0,1257 | | 0,1257 | 1,76 | | 1,76 | 400 | | 0,70 | | 0,70 |

EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO CON CLORURO DE METILENO

Cuadro N° III.9 Determinación de concentración de furfural en el extracto y refinado a diferentes relaciones carga :solvente

| | | Solución A = 7,5 g/L | | | | | | Solución B = 5,5 g/L | | | | | |
|--------------|-------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|----------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | |
| | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | | N° Extracción | | |
| | | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |
| Ensayo 1 | Abs. Fase Acuosa | 0,3540 | 0,0845 | 0 | 0,5032 | 0,1074 | 0 | 0,2435 | 0,0712 | 0 | 0,3406 | 0,1381 | 0 |
| | Abs. Fase Orgánica | 0,4950 | 0,2900 | 0,2625 | 0,5440 | 0,5378 | 0,3038 | 0,3374 | 0,4233 | 0,4275 | 0,4599 | 0,4332 | 0,6654 |
| | Conc. Fase Acuosa (mg/L) | 4,97 | 1,19 | 0 | 7,06 | 1,51 | 0 | 3,42 | 1,00 | 0 | 4,78 | 1,94 | 0 |
| | Conc. Fase Orgánica (mg/L) | 6,94 | 4,07 | 3,68 | 7,63 | 7,54 | 4,26 | 4,73 | 5,94 | 6,00 | 6,45 | 6,08 | 9,33 |
| | F. D. Fase Acuosa | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 |
| | F. D. Fase Orgánica | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 100 | 20 | 2 000 | 200 | 20 |
| | Conc. Sol. Acuosa (g/L) | 0,99 | 0,06 | 0 | 1,41 | 0,08 | 0 | 0,68 | 0,05 | 0 | 0,96 | 0,10 | 0 |
| | Conc. Sol. Orgánica (g/L) | 13,88 | 0,81 | 0,07 | 15,26 | 1,51 | 0,09 | 9,46 | 0,59 | 0,12 | 12,90 | 1,22 | 0,19 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 92,53 | 5,40 | 0,47 | 67,82 | 6,71 | 0,40 | 86,00 | 5,36 | 1,09 | 78,18 | 7,39 | 1,15 |
| Ensayo 2 | Abs. Fase Acuosa | 0,3334 | 0,0830 | 0 | 0,6310 | 0,2295 | 0 | 0,2457 | 0,0845 | 0 | 0,3431 | 0,1633 | 0 |
| | Abs. Fase Orgánica | 0,4593 | 0,2958 | 0,3218 | 0,4940 | 0,4760 | 0,3155 | 0,3385 | 0,2175 | 0,4878 | 0,4947 | 0,4113 | 0,6945 |
| | Conc. Fase Acuosa (mg/L) | 4,68 | 1,16 | 0 | 9,15 | 3,22 | 0 | 3,45 | 1,19 | 0 | 4,81 | 2,29 | 0 |
| | Conc. Fase Orgánica (mg/L) | 6,44 | 4,15 | 4,51 | 6,93 | 6,68 | 4,43 | 4,75 | 3,05 | 6,84 | 6,94 | 5,77 | 9,74 |
| | F. D. Fase Acuosa | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 |
| | F. D. Fase Orgánica | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 |
| | Conc. Sol. Acuosa (g/L) | 0,94 | 0,06 | 0 | 1,83 | 0,16 | 0 | 0,69 | 0,06 | 0 | 0,96 | 0,11 | 0 |
| | Conc. Sol. Orgánica (g/L) | 12,88 | 0,83 | 0,09 | 13,86 | 1,34 | 0,09 | 9,50 | 0,61 | 0,14 | 13,88 | 1,15 | 0,19 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 85,87 | 5,53 | 0,60 | 61,60 | 5,96 | 0,40 | 86,36 | 5,55 | 1,27 | 84,12 | 6,97 | 1,15 |
| Prom. | Recuperación de Furfural (%) | 89,20 | 5,47 | 0,54 | 64,71 | 6,34 | 0,40 | 86,18 | 5,46 | 1,18 | 81,15 | 7,18 | 1,15 |

Cuadro N° III.9 Determinación de concentración de furfural en el extracto y refinado a diferentes relaciones carga :solvente.

(Cont.)

| | | Solución C = 2,73 g/L | | | | | |
|--------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| | | Relación = 2:1 | | | Relación = 3:1 | | |
| | | N° Extracción | | | N° Extracción | | |
| | | 1° | 2° | 3° | 1° | 2° | 3° |
| Ensayo 1 | Abs. Fase Acuosa | 0,1344 | 0,0524 | 0 | 0,2086 | 0,0616 | 0 |
| | Abs. Fase Orgánica | 0,1571 | 0,1850 | 0,2006 | 0,2300 | 0,2868 | 0,2285 |
| | Conc. Fase Acuosa (mg/L) | 1,89 | 0,74 | 0 | 2,93 | 0,86 | 0 |
| | Conc. Fase Orgánica (mg/L) | 2,20 | 2,60 | 2,81 | 3,23 | 4,02 | 3,21 |
| | F. D. Fase Acuosa | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 |
| | F. D. Fase Orgánica | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 |
| | Conc. Sol. Acuosa (g/L) | 0,04 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0 |
| | Conc. Sol. Orgánica (g/L) | 4,40 | 0,52 | 0,06 | 6,46 | 0,80 | 0,06 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 81,48 | 9,63 | 1,11 | 79,75 | 9,88 | 0,74 |
| Corrida 2 | Abs. Fase Acuosa | 0,1320 | 0,0518 | 0 | 0,2006 | 0,0759 | 0 |
| | Abs. Fase Orgánica | 0,1620 | 0,1692 | 0,1876 | 0,2214 | 0,0986 | 0,1969 |
| | Conc. Fase Acuosa (mg/L) | 1,85 | 0,73 | 0,00 | 2,81 | 1,07 | 0,00 |
| | Conc. Fase Orgánica (mg/L) | 2,27 | 2,37 | 2,63 | 3,11 | 1,38 | 2,76 |
| | F. D. Fase Acuosa | 200 | 50 | 2 | 200 | 50 | 2 |
| | F. D. Fase Orgánica | 2 000 | 200 | 20 | 2 000 | 200 | 20 |
| | Conc. Sol. Acuosa (g/L) | 0,37 | 0,04 | 0 | 0,56 | 0,05 | 0 |
| | Conc. Sol. Orgánica (g/L) | 4,54 | 0,47 | 0,05 | 6,22 | 0,28 | 0,06 |
| | Recuperación de Furfural (%) | 84,07 | 8,70 | 0,93 | 76,79 | 3,46 | 0,74 |
| Prom. | Recuperación de Furfural (%) | 82,78 | 9,17 | 1,02 | 78,27 | 6,67 | 0,74 |

ANEXO IV
Rendimiento de furfural

**HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LOS PENTOSANOS DE LA CASCARILLA DE
ARROZ**

En el Cuadro N° III.1 se hallaron Concentraciones de Furfural en g/L para los diferentes ensayos realizados en el estudio de la conversión de furfural a partir de pentosanos de la cascarilla de arroz en la Fase I.

Para hallar el rendimiento de furfural, se realizó el siguiente cálculo:

Ensayo H

- Relación carga : vol. ácido (g:mL) = 1:12.
- %ácido = 20%.
- Tiempo de reacción = 60 min.
- Peso cascarilla = 30 gramos.
- Concentración Furfural = 7,34 g/L.
- Volumen Solución furfural = 0,30 L.
- Gramos Furfural = 7,34 g/L * 0,30 L = 2,20 gramos.
- Rendimiento = 2,20 gramos furfural / 30 gramos alimentación*100%= 7,33%.

Cuadro N° IV.1 Rendimiento de furfural en la etapa de hidrólisis ácida presión atmosférica

| Carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Concentración Sol. Furfural (g/L) | Vol. Solución (L) | Gramos de Furfural (g) | % Rendimiento (respecto a base húmeda) |
|----------------------------------|----------------|---------------------------------|--|--------------------------|-------------------------------|---|
| 1:8 | 5 | 20 | 0,50 | 0,18 | 0,09 | 0,30 |
| | | 40 | 0,61 | 0,18 | 0,11 | 0,37 |
| | | 60 | 0,88 | 0,18 | 0,15 | 0,50 |
| | 10 | 20 | 1,51 | 0,18 | 0,26 | 0,87 |
| | | 40 | 1,30 | 0,18 | 0,23 | 0,77 |
| | | 60 | 1,45 | 0,18 | 0,25 | 0,83 |
| | 20 | 20 | 2,90 | 0,18 | 0,51 | 1,70 |
| | | 40 | 7,34 | 0,18 | 1,29 | 4,30 |
| | | 60 | 4,99 | 0,18 | 0,87 | 2,90 |
| 1:10 | 5 | 20 | 0,32 | 0,23 | 0,07 | 0,23 |
| | | 40 | 0,51 | 0,23 | 0,12 | 0,40 |
| | | 60 | 0,73 | 0,23 | 0,17 | 0,57 |
| | 10 | 20 | 1,17 | 0,23 | 0,27 | 0,90 |
| | | 40 | 0,90 | 0,23 | 0,21 | 0,70 |
| | | 60 | 1,19 | 0,23 | 0,27 | 0,90 |
| | 20 | 20 | 4,71 | 0,23 | 1,08 | 3,60 |
| | | 40 | 5,63 | 0,23 | 1,29 | 4,30 |
| | | 60 | 5,51 | 0,23 | 1,27 | 4,23 |
| 1:12 | 5 | 20 | 0,34 | 0,30 | 0,10 | 0,33 |
| | | 40 | 0,64 | 0,30 | 0,19 | 0,63 |
| | | 60 | 0,82 | 0,30 | 0,24 | 0,80 |
| | 10 | 20 | 0,68 | 0,30 | 0,20 | 0,67 |
| | | 40 | 0,92 | 0,30 | 0,28 | 0,93 |
| | | 60 | 0,74 | 0,30 | 0,22 | 0,73 |
| | 20 | 20 | 2,31 | 0,30 | 0,69 | 2,30 |
| | | 40 | 6,07 | 0,30 | 1,82 | 6,07 |
| | | 60 | 7,34 | 0,30 | 2,20 | 7,33 |

Cuadro N° IV.2 Rendimiento de furfural en la etapa de hidrólisis ácida a presión atmosférica a nivel banco

| Carga : vol. ácido (g:mL) | % ácido | Tiempo de reacción (min) | Concentración de Furfural (g/L) | Vol. Solución (L) | Gramos de Furfural (g) | % Rendimiento (respecto a base húmeda) |
|----------------------------------|----------------|---------------------------------|--|--------------------------|-------------------------------|---|
| 1:12 | 20 | 60 | 4,24 | 2,1 | 8,91 | 4,28 |

Cuadro N° IV.3 Rendimiento de furfural en la etapa de hidrólisis ácida presión de 2,4 atm

| | | | | | | |
|------|----|----|------|------|------|-------------|
| | | 30 | 1,24 | 0,58 | 0,72 | 1,23 |
| | 5 | 60 | 1,24 | 0,58 | 0,72 | 1,23 |
| | | 30 | 3,74 | 0,58 | 2,17 | 3,72 |
| 1:12 | 10 | 60 | 3,37 | 0,58 | 1,96 | 3,36 |
| | | 30 | 3,77 | 0,58 | 2,19 | 3,76 |
| | 20 | 60 | 1,64 | 0,58 | 0,95 | 1,63 |

DESTILACIÓN POR ARRASTRE DE VAPOR

Cuadro Nº IV.4 Recuperación de furfural en fracciones de destilado.

Solución A. Concentración de Furfural = 3,1 g/L. Flujo de Vapor = 0,9 L/h

DESTILADO 1

| Nº | Volumen de destilado (L) | [] Furfural (g/L) parcial Promedio | Gramos de Furfural (g) | Recuperación Parcial (%) | Recuperación (%) |
|----|--------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------|
| 1 | 0,1 | 3,36 | 0,34 | 9,09 | 9,09 |
| 2 | 0,2 | 2,24 | 0,22 | 5,88 | 14,97 |
| 3 | 0,3 | 1,89 | 0,19 | 5,08 | 20,05 |
| 4 | 0,4 | 1,72 | 0,17 | 4,55 | 24,60 |
| 5 | 0,5 | 1,42 | 0,14 | 3,74 | 28,34 |
| 6 | 0,6 | 1,20 | 0,12 | 3,21 | 31,55 |
| 7 | 0,7 | 1,09 | 0,11 | 2,94 | 34,49 |
| 8 | 0,8 | 1,03 | 0,10 | 2,67 | 37,16 |
| 9 | 0,9 | 0,95 | 0,10 | 2,67 | 39,83 |
| 10 | 1,0 | 0,87 | 0,09 | 2,41 | 42,24 |
| 11 | 1,1 | 0,85 | 0,08 | 2,14 | 44,38 |
| 12 | 1,2 | 0,81 | 0,08 | 2,14 | 46,52 |

Cuadro N° IV.5 Recuperación de furfural en fracciones de destilado.
Solución A. Concentración de Furfural = 3,1 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h

DESTILADO 2

| N° | Volumen de destilado (L) | [] Furfural (g/L) parcial Promedio | Gramos de Furfural (g) | Recuperación parcial (%) | Recuperación (%) |
|-----------|---------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,1 | 3,58 | 0,36 | 9,63 | 9,63 |
| 2 | 0,2 | 2,29 | 0,23 | 6,15 | 15,78 |
| 3 | 0,3 | 1,89 | 0,19 | 5,08 | 20,86 |
| 4 | 0,4 | 1,62 | 0,16 | 4,28 | 25,14 |
| 5 | 0,5 | 1,28 | 0,13 | 3,48 | 28,62 |
| 6 | 0,6 | 1,12 | 0,11 | 2,94 | 31,56 |
| 7 | 0,7 | 0,93 | 0,09 | 2,41 | 33,97 |
| 8 | 0,8 | 0,88 | 0,09 | 2,41 | 36,38 |
| 9 | 0,9 | 0,86 | 0,09 | 2,41 | 38,79 |
| 10 | 1,0 | 0,80 | 0,08 | 2,14 | 40,93 |
| 11 | 1,1 | 0,80 | 0,08 | 2,14 | 43,07 |
| 12 | 1,2 | 0,74 | 0,07 | 1,87 | 44,94 |
| 13 | 1,3 | 0,73 | 0,07 | 1,87 | 46,81 |
| 14 | 1,4 | 0,70 | 0,07 | 1,87 | 48,68 |
| 15 | 1,5 | 0,66 | 0,07 | 1,87 | 50,55 |

Cuadro N° IV.6 Recuperación de furfural en fracciones de destilado.
Solución B. Concentración de Furfural = 3,5 g/L. Flujo de Vapor = 0,9 L/h

DESTILADO 3

| N° | Volumen de destilado (L) | [] Furfural (g/L) parcial Promedio | Gramos de Furfural (g) | Recuperación parcial (%) | Recuperación (%) |
|-----------|---------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,1 | 3,79 | 0,38 | 9,05 | 9,05 |
| 2 | 0,2 | 2,66 | 0,27 | 6,43 | 15,48 |
| 3 | 0,3 | 1,97 | 0,20 | 4,76 | 20,24 |
| 4 | 0,4 | 1,70 | 0,17 | 4,05 | 24,29 |
| 5 | 0,5 | 1,41 | 0,14 | 3,33 | 27,62 |
| 6 | 0,6 | 1,31 | 0,13 | 3,10 | 30,72 |
| 7 | 0,7 | 1,26 | 0,13 | 3,10 | 33,82 |
| 8 | 0,8 | 1,16 | 0,12 | 2,86 | 36,68 |
| 9 | 0,9 | 1,13 | 0,11 | 2,62 | 39,30 |
| 10 | 1,0 | 1,12 | 0,11 | 2,62 | 41,92 |
| 11 | 1,1 | 1,09 | 0,11 | 2,62 | 44,54 |
| 12 | 1,2 | 1,04 | 0,10 | 2,38 | 46,92 |
| 13 | 1,3 | 0,98 | 0,10 | 2,38 | 49,30 |

Cuadro N° IV.7 Recuperación de furfural en fracciones de destilado.
Solución B. Concentración de Furfural = 3,5 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h

DESTILADO 4

| N° | Volumen de destilado (L) | [] Furfural (g/L) parcial Promedio | Gramos de Furfural (g) | Recuperación parcial (%) | Recuperación (%) |
|-----------|---------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,1 | 3,77 | 0,38 | 9,13 | 9,13 |
| 2 | 0,2 | 2,32 | 0,23 | 5,53 | 14,66 |
| 3 | 0,3 | 1,81 | 0,18 | 4,33 | 18,99 |
| 4 | 0,4 | 1,40 | 0,14 | 3,37 | 22,36 |
| 5 | 0,5 | 1,16 | 0,12 | 2,88 | 25,24 |
| 6 | 0,6 | 0,99 | 0,10 | 2,40 | 27,64 |
| 7 | 0,7 | 0,95 | 0,10 | 2,40 | 30,04 |
| 8 | 0,8 | 0,88 | 0,09 | 2,16 | 32,20 |
| 9 | 0,9 | 0,83 | 0,08 | 1,92 | 34,12 |
| 10 | 1,0 | 0,80 | 0,08 | 1,92 | 36,04 |
| 11 | 1,1 | 0,81 | 0,08 | 1,92 | 37,96 |
| 12 | 1,2 | 0,77 | 0,08 | 1,92 | 39,88 |
| 13 | 1,3 | 0,73 | 0,07 | 1,68 | 41,56 |
| 14 | 1,4 | 0,71 | 0,07 | 1,68 | 43,24 |
| 15 | 1,5 | 0,67 | 0,07 | 1,68 | 44,92 |

Cuadro N° IV.8 Recuperación de furfural en fracciones de destilado.
Solución C. Concentración de Furfural = 4,3 g/L. Flujo de Vapor = 1,2 L/h

DESTILADO 5

| N° | Volumen de destilado (L) | [] Furfural (g/L) parcial Promedio | Gramos de Furfural (g) | Recuperación parcial (%) | Recuperación (%) |
|-----------|---------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1 | 0,1 | 5,83 | 0,58 | 11,28 | 11,28 |
| 2 | 0,2 | 4,25 | 0,43 | 8,37 | 19,65 |
| 3 | 0,3 | 4,19 | 0,42 | 8,17 | 27,82 |
| 4 | 0,4 | 2,34 | 0,23 | 4,47 | 32,29 |
| 5 | 0,5 | 1,95 | 0,20 | 3,89 | 36,18 |
| 6 | 0,6 | 1,73 | 0,17 | 3,31 | 39,49 |
| 7 | 0,7 | 1,46 | 0,15 | 2,92 | 42,41 |
| 8 | 0,8 | 1,25 | 0,13 | 2,53 | 44,94 |
| 9 | 0,9 | 1,27 | 0,13 | 2,53 | 47,47 |
| 10 | 1 | 1,22 | 0,12 | 2,33 | 49,80 |
| 11 | 1,1 | 1,91 | 0,19 | 3,70 | 53,50 |
| 12 | 1,2 | 1,05 | 0,11 | 2,14 | 55,64 |
| 13 | 1,3 | 1,00 | 0,10 | 1,95 | 57,59 |
| 14 | 1,4 | 0,86 | 0,09 | 1,75 | 59,34 |
| 15 | 1,5 | 1,01 | 0,10 | 1,95 | 61,29 |
| 16 | 1,6 | 0,84 | 0,08 | 1,56 | 62,85 |
| 17 | 1,7 | 0,76 | 0,08 | 1,56 | 64,41 |
| 18 | 1,8 | 0,76 | 0,08 | 1,56 | 65,97 |
| 19 | 1,9 | 0,70 | 0,07 | 1,36 | 67,33 |
| 20 | 2 | 0,70 | 0,07 | 1,36 | 68,69 |

ANEXO V.
Balance de Energía

V.1 Determinación del Calor Específico de la cascarilla de arroz.

1. Hallando la Capacidad Calorífica del Calorímetro.

1.1 Procedimiento.

Se usó un calorímetro.

Se vertió al calorímetro 60 mL de agua (V_1) a una temperatura de 25 °C (t_1) y se calentó 60 mL de agua (V_2) a 69 °C (t_2), obteniendo una mezcla a una temperatura resultante de $t_m = 39,5$ °C.

1.2 Datos.

$$t_1 = 25 \text{ °C.}$$

$$V_1 = 60 \text{ mL.}$$

$$t_2 = 69 \text{ °C.}$$

$$V_2 = 60 \text{ mL.}$$

$$t_m = 39,5 \text{ °C.}$$

$$\text{densidad}_1 = 997,045 \text{ kg / m}^3. \quad m_1 = 59,8 \text{ g.}$$

$$\text{densidad}_2 = 978,339 \text{ kg / m}^3. \quad m_2 = 58,7 \text{ g.}$$

$$C_{e_{\text{agua}}} = 1 \text{ cal / g °C.}$$

1.3 Tratamiento de Datos.

Q_1 = calor ganado por el agua fría

$$Q_1 = 867,1 \text{ cal.}$$

Q_2 = calor ganado por el calorímetro.

$$Q_2 = Z_k * (39,5-25) \text{ cal.}$$

Q_3 = calor perdido por el agua caliente.

$$Q_3 = 1731,65 \text{ cal.}$$

$$Q_1 + Q_2 = Q_3$$

$$\text{Capacidad Calorífica del Calorímetro} = Z_k = 59,62 \text{ cal / °C.}$$

2. Hallando el Calor Específico de la Cascarilla de Arroz.

2.1 Procedimiento:

- En el tubo interior del calorímetro se introdujo 1,6281 g (m_1) de cascarilla de arroz a 25 °C (t_1).
- Se llenó el calorímetro con 125 mL de agua (V_2) a 75 °C (t_2).
- Se alcanzó el equilibrio y la temperatura promedio a 54 °C (t_m).

2.2 Datos:

$$t_1 = 25 \text{ °C} \qquad m_1 = 1,6281 \text{ g.}$$

$$t_2 = 75 \text{ °C} \qquad V_2 = 125 \text{ mL.}$$

$$t_m = 54 \text{ °C.}$$

$$\text{densidad}_2 = 0,97485 \text{ g / mL.}$$

$$m_2 = 125 \text{ g.}$$

$$C_{\text{agua}} = 1 \text{ cal / g °C.}$$

2.3 Tratamiento de Datos:

Q_1 = calor ganado por el calorímetro.

$$Q_1 = 1\,729 \text{ cal.}$$

Q_1 = calor ganado por la cascarilla de arroz.

$$Q_1 = 1,6281 * C_c * (54 - 25) \text{ cal.}$$

Q_3 = calor perdido por el agua caliente.

$$Q_3 = 2\,625 \text{ cal.}$$

$$Q_1 + Q_2 = Q_3$$

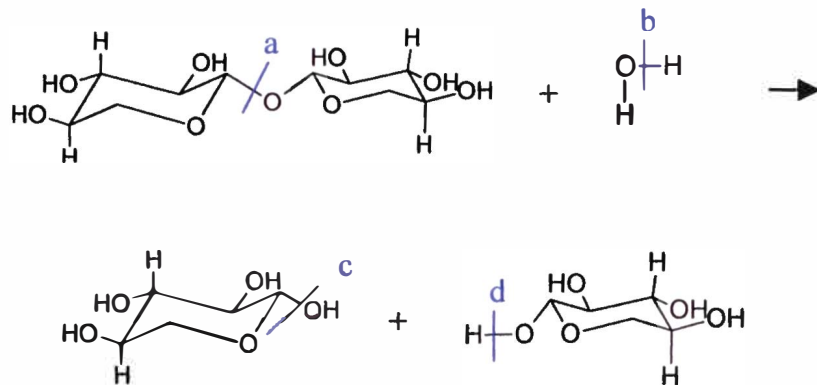
$$C_c = 17,58 \text{ cal / g °C.}$$

Calor específico de la Cascarilla de Arroz:

$$C_c = 73,6 \text{ KJ / Kg °C.}$$

V.2 Determinación del Calor de Reacción de Furfural en la Etapa de Hidrólisis Ácida.

- Se halló usando energías de enlace de formación considerando que los pentosanos está conformado de 2 monómeros de xilosas (XILANO).



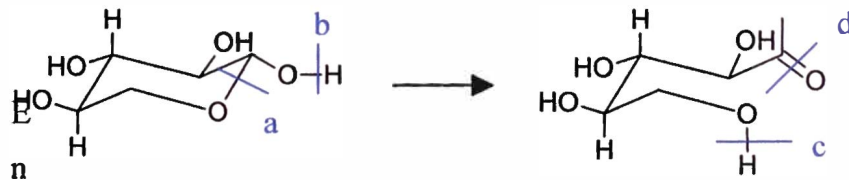
Enlaces Rotos: 1 C-O (a) = 79 Kcal.
 1 O-H (b) = 109,4 Kcal.

Enlaces formados: 1 C-O (c) = -79 Kcal.
 1 O-H (d) = -109,4 Kcal.

Energía Total = 0 Kcal.



ETAPA 1.

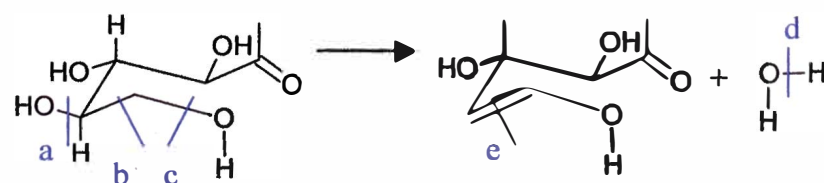


Enlaces Rotos: 1 C-O (a) = 79 Kcal.
 1 O-H (b) = 109,4 Kcal.

Enlaces formados: 1 C=O (c) = -173 Kcal.
 1 O-H (d) = -109,4 Kcal.

Energía Total¹ = -94 Kcal

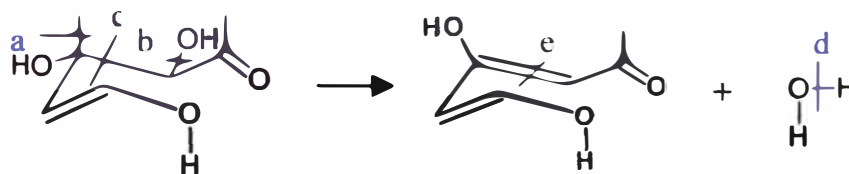
ETAPA 2.



| | |
|-------------------|--------------------------|
| Enlaces Rotos: | 1 C-O (a) = 79 Kcal. |
| | 1 C-C (b) = 80,5 Kcal. |
| | 1 C-H (c) = 98,2 Kcal. |
| Enlaces formados: | 1 O-H (d) = -109,4 Kcal. |
| | 1 C=C (e) = -145 Kcal. |

Energía Total² = 3,3 Kcal.

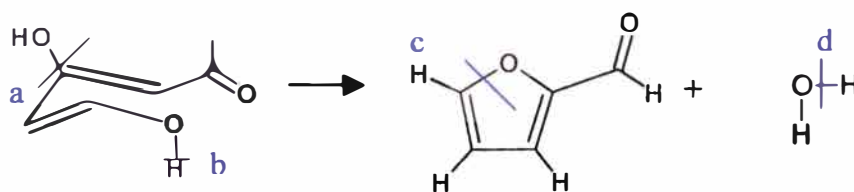
ETAPA 3.



| | |
|-------------------|--------------------------|
| Enlaces Rotos: | 1 C-H (a) = 98,2 Kcal. |
| | 1 C-O (b) = 79 Kcal. |
| | 1 C-C (c) = 80,5 Kcal. |
| Enlaces formados: | 1 O-H (d) = -109,4 Kcal. |
| | 1 C=C (e) = -145 Kcal. |

Energía Total³ = 3,3 Kcal

ETAPA 4.



| | |
|-------------------|--------------------------|
| Enlaces Rotos: | 1 C-O (a) = 79 Kcal. |
| | 1 O-H (b) = 109,4 Kcal. |
| Enlaces formados: | 1 O-C (c) = -79 Kcal. |
| | 1 O-H (d) = -109,4 Kcal. |

$$\text{Energía Total}^{\dagger} = 0 \text{ Kcal}$$

$$\text{Energía Total Requerida} = -87,4 \text{ Kcal.}$$

$$Q_r = -174,8 \text{ Kcal / mol xilano} = -731,9 \text{ KJ / mol xilano.}$$

$$\text{Pentosanos} = 17,2 \text{ Kg.}$$

$$\text{P. M. Pentosanos (Xilanos)} = 282 \text{ g / mol.}$$

$$\% \text{ Conversión} = 49,88 \%$$

$$Q_r = -731,9 \text{ KJ / mol} * 1 \text{ mol} / 282 \text{ g} * 17\,200 \text{ g} * 0,4988$$

$$Q_r = -22\,266,8 \text{ KJ.}$$

$$\text{Calor de Reacción} = Q_r = -22\,266,8 \text{ KJ.}$$

V.3 Determinación del Calor de Pérdidas por Convección en la Etapa de Hidrólisis Ácida.

Masa agua evaporada en el transcurso de la reacción a nivel laboratorio:
31 mL de solución evaporada en 200 mL de solución. (Relación = 1:12,
t = 1 h, % ácido = 20%).

Masa agua evaporada en el transcurso de la reacción con escalamiento:
 $m = 186 \text{ L} * 1 \text{ Kg} / 0,95785 \text{ L} = 194,2 \text{ Kg.}$

Densidad de vapor de agua condensado = $957,85 \text{ m}^3/\text{Kg} = 0,95785 \text{ L/Kg.}$

$H_{\text{vap}} \text{ agua} = 39,59 \text{ KJ/mol} = 2\,197,61 \text{ KJ/Kg.}$

Entonces:

$$Q_p = M * H_{\text{vap}} = 426\,742,7 \text{ KJ.}$$

ANEXO VI***Especificaciones técnicas de furfural*****1. INFORMACIÓN DE RIESGOS DE EXPLOSIÓN Y FUEGO.**

Punto de inflamación = 60 °C.

Límites de explosividad = 2,1 – 10,3%

Temperatura de autoignición = 315 °C.

Medios de extinción = Agua, espuma alcohólica, CO₂, polvos químicos secos.

Procedimiento en caso de incendio: Evacuar el área. Vestir ropa de protección, tener presión positiva, aparato de respiración autónoma. Preparar dique de contención para la mezcla agua con producto para posterior deshecho.

Fuentes poco frecuentes de peligro: Los recipientes pueden explotar en caso de ser expuestos al calor del fuego. El contacto con ácidos fuertes causa reacciones exotérmicas violentas. Los vapores son más pesados que el aire, lo cual permite estar cerca del suelo, usar spray de agua para disminución de vapores.

2. SALUD.**Límites de exposición:**

INDUSTRIA EN GENERAL (OSHA STANDARDS): 5 ppm, 20 mg / m³ (Piel)

INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN (OSHA STANDARDS): 5 ppm, 20 mg/m³ TWA (Piel).

Valor del límite umbral: 2 ppm; 7,9 mg/m³ TWA (Piel) (Confirmado la cancerogenicidad para animales, con relevancia desconocida para el ser humano).

Límite recomendado de exposición 2 ppm TWA (Piel).

Rutas de entradas: Por inhalación, por contacto y por ingestión.

Síntomas: Mareos; náusea, diarrea, vómito; depresión respiratoria; disminución de la temperatura del cuerpo; diuresis. En animales: irritación en ojos ; somnolencia.

Efectos: Moderada irritación en ojos, nariz, garganta, piel - Narcosis (Disturbios en el sistema nervioso).

Primeros Auxilios: Por inhalación, dirigirse a lugares ventilados; por contacto con la piel, lavar con abundante agua y jabón; por contacto con los ojos, lavar con agua y consultar a un médico; por ingestión, beber 2 ó 3 vasos con agua y no inducir al vómito sin la presencia de un médico y si éste no estuviera disponible, inducir al vómito bajo propia responsabilidad.

3. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD PARA MANIPULEO Y USO.

Procedimiento en caso de derrames: alejar toda fuente de ignición y usar un papel absorbente para recoger el material. El papel deberá ser retirado y guardado en una bolsa plástica sellada para su posterior desecho. Lavar con etanol 60 / 70% toda el área contaminada y luego con abundante agua y jabón.

Desecho de residuos: de acuerdo con las reglamentaciones locales.

Almacenamiento: Mantener el producto fuera de la exposición de la luz. Almacenar con atmósfera inerte con nitrógeno en recipientes cerrados y en lo posible a bajas temperaturas.

4. MEDIDAS DE CONTROL.

Protección: Ventilación; guantes de PVC; antiparras; máscara para la cara.

5. PRECAUCIONES ESPECIALES.

Envío de muestras: Flete aéreo permitido.

Esta información ha sido obtenida de fuentes de las cuales la empresa, en buena fe, confía poder depender, siendo éstas exactas y confiables. Sin embargo, la empresa no puede otorgar ninguna garantía o representación con respecto a la exactitud o totalidad de la información y no asumirá responsabilidad alguna por cualquier pérdida o daños causados por lo mencionado o por aconsejarlo en referencia a la protección de sus empleados, clientes u otros usuarios. Consultar las reglamentaciones vigentes locales antes del uso.