





Article:

Recovery and Characterization of Furfural Obtained from Rice Husk

Fátima Núñez¹ , Dayanna Sumoza¹ , Franklin García² ,
Claudia Rosales¹ , Jhonny J. Medina B.^{1*} ,

¹ Laboratorio de Polímeros, Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería,

² Departamento de Química, Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería,
Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

Recibido: agosto 2021

Aceptado: noviembre 2021

*Autor para correspondencia: J. Medina. e-mail: polimerosciqu@gmail.com,

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.6429799>

Abstract

Rice husk is a residue that can be used as raw material to obtain furfural. The samples were previously treated and the analyzes carried out for their characterization yielded the following values: the ash content was $15.51 \pm 0.06\%$; the humidity of $10.42 \pm 0.02\%$ and the density of 0.08 ± 0.01 g/mL. Next, the most suitable experimental conditions for the recovery of the compound of interest were studied. Using the reflux distillation equipment with a *Dean Stark* adapter and a maceration time of 16 hours, a yield of $10.44 \pm 0.01\%$ in accordance with that reported in the literature. Subsequently, by means of the infrared spectroscopy technique, the bands of the main functional groups that make up the structure of furfural were identified. In addition, the boiling point of 160.2 ± 0.5 °C and the refractive index of 1.52 ± 0.01 at 20 °C were determined, physicochemical parameters that indicate that the extracted product has a high degree of purity.

Keywords: rice husks; furfural; reflux distillation with *Dean Stark*.

Artículo:

Recuperación y caracterización del furfural obtenido a partir de cáscaras de arroz

Resumen

La cáscara de arroz es un residuo que puede ser empleado como materia prima para la obtención de furfural. Las muestras fueron previamente tratadas y los análisis realizados para su caracterización arrojaron los siguientes valores, el contenido de ceniza fue de $15,51 \pm 0,06\%$; la humedad de $10,42 \pm 0,02\%$ y la densidad de $0,08 \pm 0,01$ g/mL. A continuación, se estudiaron las condiciones experimentales más adecuadas para la recuperación del compuesto de interés. Mediante el equipo de destilación a reflujo con adaptador *Dean Stark* y un tiempo de macerado de 16 horas se alcanzó un rendimiento de $10,44 \pm 0,01\%$ acorde con el reportado en la bibliografía. Posteriormente, mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo se identificaron las bandas de los principales grupos funcionales que conforman la estructura del furfural. Además, se determinaron el punto de ebullición de $160,2 \pm 0,5$ °C y el índice de refracción de $1,52 \pm 0,01$ a 20°C, parámetros fisicoquímicos que indican que el producto extraído posee un alto grado de pureza.

Palabras clave: cáscaras de arroz, furfural, destilación a reflujo con adaptador *Dean Stark*.

1. Introducción

El arroz es considerado un cereal de gran importancia en el mundo, dada la alta proporción de superficie de siembra y como rubro alimenticio comparable al trigo y el maíz. Además, desde el punto de vista económico, numerosas personas dependen del cultivo por razones relativas a su procesamiento y mercadeo.

La FAO [1] señala que en el año 2003 se produjeron 589 millones de toneladas en todo el mundo, en comparación con 161 millones de toneladas para el periodo comprendido entre 1948-1950. El incremento de las cifras evidencia la relevancia de su consumo para la población del planeta. En la actualidad, China e India cosecharon cerca de 200 millones y otra cantidad igual corresponde al resto de los países asiáticos. Los datos en Latinoamérica sitúan a Colombia en 2.5 millones de toneladas de producción, mientras que Venezuela, reportó 700.000 toneladas. En cuanto a la extensión de superficie de siembra, el continente asiático representa el 90% de la extensión global del cultivo [2].

En Venezuela se han registrado zonas aptas para el cultivo del arroz, fundamentalmente en los estados Guárico, Portuguesa, Barinas, Cojedes y Apure, con una extensión aproximada de 3,7 millones de hectáreas. Además, existen otros terrenos moderadamente adecuados ubicados en los estados Barinas y Apure con 4,8 millones de hectáreas. Estas cifras demuestran la gran potencialidad de siembra en el país, a lo que debe agregarse que los espacios para expansión no tienen competencia con otros tipos de usos, y se ubican en su mayor parte alrededor de los centros de producción existentes [2].

La disposición de la cáscara de arroz constituye un problema para la industria, ya que sus aplicaciones representan solamente una pequeña fracción del total de la producción [3]. Los métodos de disposición final incluyen exposición abierta al aire y el incinerado entre otros [4]. Durante los últimos setenta años, las investigaciones se han enfocado en encontrar los posibles usos para la cascarilla. La mayoría de los estudios se centran en las propiedades del desecho, ya sea por su estructura rígida como combustible o bien en el empleo de la ceniza (formada después de su quema)

como un absorbente o materia prima para la manufactura de la cerámica. La viabilidad técnica es el único aspecto considerado para las aplicaciones mencionadas, mientras que el criterio económico no fue tomado en cuenta [5].

Desde el punto de vista alimenticio, la cascarilla de arroz no ofrece propiedades nutritivas significativas, ya que tiene un alto contenido de dióxido de silicio (SiO_2), además de contener un bajo contenido de celulosa (40% aproximadamente) lo cual hace imposible de ingerir debido a que afecta los órganos digestivos. Como residuo agrícola genera muchos inconvenientes a los productores arroceros, por lo que representa un problema ambiental derivado de su superficie irregular y abrasiva muy resistente a la degradación natural, aunado a que no se cuenta con políticas adecuadas para su manejo y la mayoría de las veces es arrojado a los basureros, hecho que genera serios problemas de acumulación; por estos motivos, su destino más frecuente es la quema, de la cual se obtiene en promedio 40 kg de ceniza por cada tonelada de arroz. Pero, se ha demostrado que si la cáscara de arroz es quemada a cielo abierto la ceniza está compuesta mayoritariamente por sílice cristalina, la cual contamina el aire y puede ser causante de silicosis, producir modificaciones del genoma humano y cáncer. Si por el contrario es simplemente acumulada a cielo abierto esta ceniza se dispersa sobre cursos de agua produciendo polución y contaminación de manantiales [2].

Sin embargo, se considera que no se le ha dado el uso adecuado a la cascarilla, como para conferirle valor agregado [6], pero, progresivamente se ha convertido en una alternativa interesante para otros sectores empresariales [7]. Así mismo, el futuro de la industria química en general, a base de tales residuos, se presenta alentador, pues mientras los costos del petróleo y del carbón tiende a elevarse, como consecuencia lógica de su progresivo agotamiento, los costos de los desechos agrícolas tienden a bajar, debido al volumen cada vez más crecientes de las cosechas [8]. Por tal razón, muchos países han evaluado nuevas aplicaciones para su recuperación que impliquen mejoras en el rendimiento y, disminución en los costos de producción [9].

Las rasas de arroz, maíz y salvado de trigo contienen altos niveles de pentosanas ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$)_n,

que son hemicelulosas (carbohidratos complejos) que están presentes dentro de la celulosa en muchos tejidos de plantas leñosas. Los compuestos son hidrolizados a pentosas en medio ácido que tras un proceso de deshidratación se convierten en furfural, una especie con utilidad directa para fines industriales, entre los que destacan, extracción del butadieno, fungicida; resinas de moldeo, adhesivos para madera, aromatizadores, agentes vulcanizantes, destilación fraccionada del petróleo, síntesis de urea, formol entre otras aplicaciones [10]. En la etapa de refinación de los aceites lubricantes puede emplearse como solvente extractor de hidrocarburos aromáticos debido a su alta selectividad, adaptabilidad y efectividad, dado que cumple con las características primordiales como son: ser inmiscible con el diluyente, tener afinidad con la impureza y no reaccionar con el producto a extraer [11].

La meta del trabajo consistió en la caracterización química del furfural obtenido a partir de las cáscaras de arroz, a fin de contribuir al estudio de nuevos usos para su aprovechamiento e implementación a nivel empresarial.

2. Metodología

2.1. Muestra

Las cáscaras de arroz utilizadas en la investigación fueron proporcionadas por la Dirección de Investigaciones de PEQUIVEN Valencia, la cual adquirió el producto en una empresa arrocera ubicada en el oriente del país. La muestra se trasladó en un saco de polietileno de 25 Kg al Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo para su tratamiento [2].

Tratamiento de las cascarillas

Selección. Se tomó una muestra representativa del saco de cáscaras de arroz, y manualmente se retiraron piedras y cualquier otro cuerpo extraño.

Molienda. Se procedió a moler el material pre-seleccionado con ayuda de un molino universal *Royal*.

Secado. La materia molida se colocó en una bandeja y posteriormente se introdujo a la estufa a $100 \pm 1^\circ\text{C}$ para retirar la humedad.

Tamizado. Una vez seca la materia prima se pasó por un cedazo o tamiz número 20 para retirar las partículas grandes y trabajar con las de tamaño uniforme.

2.2. Caracterización de la muestra

Los análisis realizados con la finalidad de evaluar los parámetros más relevantes de las cascarillas de arroz fueron:

Contenido de cenizas. Se empleó el procedimiento establecido en la Norma COVENIN 1155-79 [12], el cual consistió en calcinar $2,0000 \pm 0,0001$ g de muestra en una mufla marca *Thermolyne 48000 Furnace* a $550 \pm 1^\circ\text{C}$.

Contenido de humedad. Se usó la metodología señalada en la Norma COVENIN 1159-79 [13], por tal motivo se colocó $5,0000 \pm 0,0001$ g de cascarilla de arroz en una estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$, durante 2 horas.

Densidad. Para su determinación se siguió el procedimiento establecido en la Norma estándar ASTM D-850-14 [14].

2.3. Extracción de furfural

Para establecer las condiciones experimentales de la extracción de furfural a partir de las cáscaras de arroz se realizó un diseño factorial multinivel. Los factores de estudio considerados fueron el tiempo de maceración con tres niveles (8 horas, 16 horas y 24 horas) y el tipo de equipo utilizado en la destilación, con dos niveles (destilación simple y destilación a reflujo con adaptador *Dean Stark*) [2].

La variable de respuesta fue el rendimiento de extracción que se obtuvo en los ensayos que se desarrollaron en dos bloques, es decir en 12 experimentos, tal como muestra la Tabla 1. Para identificar los aspectos más relevantes y seleccionar las condiciones de trabajo definitivas se realizó un análisis de varianza de dos factores con una sola

Tabla 1: Diseño experimental para la obtención de furfural a partir de las cáscaras de arroz

Experimento	Condiciones experimentales	
	Tipo de equipo de destilación	Tiempo de Maceración (horas \pm 0,1)
1	Simple	8,0
2	Reflujo	8,0
3	Simple	16,0
4	Reflujo	16,0
5	Simple	24,0
6	Reflujo	24,0
7	Simple	8,0
8	Reflujo	8,0
9	Simple	16,0
10	Reflujo	16,0
11	Simple	24,0
12	Reflujo	24,0

Los reflujos son con adaptador *Dean Stark*

muestra por grupo (ANOVA), con un nivel de confianza del 95,0 %.

2.4. Procedimiento de purificación

La especie aislada por ambos procesos se trató de la siguiente manera: el destilado se colocó en un vaso de precipitado de 100 mL y se neutralizó con Na_2CO_3 . Luego se saturó con NaCl para eliminar humedad. Posteriormente, se transfirió a un embudo de separación y se extrajo con CH_2Cl_2 . Se tomó la fase orgánica y se calentó hasta $40 \pm 1^\circ\text{C}$, para eliminar el diclorometano a fin de obtener un producto de alta pureza; su identificación se realizó mediante la prueba de *Tollen* (que resulta positiva al observar un espejo de plata) y el ensayo de anilina (que se considera positiva si se presenta una coloración final de rojo cereza) [15].

2.5. Análisis físico-químicos

Punto de ebullición. Se determinó mediante la metodología descrita en la Norma ASTM D 1120-72 [16].

Índice de refracción. Se empleó el procedimiento señalado en la Norma COVENIN 2450-87 [17]. El equipo utilizado fue un refractómetro *Bausch y Lomb* tipo *Abbe* modelo 3L.

2.6. Análisis instrumental

Espectrofotometría infrarroja. El espectro de la especie se obtuvo mediante un equipo marca *Thermo Scientific* modelo *Nicolet iS10*. Las condiciones para la toma de datos se realizaron en 32 scans, entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , con una apertura de 80, velocidad óptica de 0.4747, una ganancia de 8 y resolución de 4 [2].

3. Discusión de resultados

3.1. Determinación de las propiedades características de las cáscaras de arroz

Los resultados de las pruebas realizadas están recogidos en la Tabla 2. El contenido de ceniza fue $15,51 \pm 0,06\%$ el cual se ubica en el intervalo de 14,83 % a 23,94 % reportado por Echeverría y López [18]; el parámetro es indicativo de su estructura de sílice-carbón y otros constituyentes orgánicos según Fouladvand *et al.* [19]. El porcentaje de humedad resultó $10,42 \pm 0,02\%$, este valor se encuentra por debajo del alcanzado por Plaza y Posligua [15] quienes sostienen que el espesor y tamaño de la cascarilla son debido a la humedad relativa del medio, por lo tanto, la diferencia entre la cifra experimental con respecto a la referencia se debe a las condiciones ambientales de procesamiento y almacenamiento.

Tabla 2: Propiedades de las cáscaras de arroz

Parámetro	Experimental	Referencia
Cenizas % \pm 0,06	15,51	14,83 – 23,94 [18]
Humedad % \pm 0,02	10,42	11,25 – 12,23 [15]
Densidad g/mL \pm 0,01	0,08	0,1 [18]

La densidad arrojo el valor de $0,08 \pm 0,01\text{ g/mL}$, el cual se encuentra cercano al señalado en la bibliografía [18]; para Fouladvand *et al.* los factores que influyen son sus diversos tamaños, contenido de humedad y grado de compatibilidad [19]. También, según Sierra [20] es importante tomar en cuenta que el contenido de pentosanas es de 26 % y

permite estimar los gramos teóricos de furfural que se pueden extraer a partir de una determinada cantidad de cascarilla.

3.2. Obtención de furfural

La Tabla 3 muestra el rendimiento porcentual del proceso de extracción de furfural a partir de las cáscaras de arroz. A 8 horas de maceración se encontró que mediante destilación simple se alcanzan mejores resultados que con destilación a reflujo; $2,90 \pm 0,01 \%$ respecto a $2,10 \pm 0,01 \%$. Sin embargo estos resultados son inferiores al valor esperado según Plaza y Posligua [15] que corresponde entre 10 % y 20 % de recuperación.

Tabla 3: Porcentajes de recuperación de acuerdo al tipo de destilación empleada

Equipo de destilación / recuperación $\pm 0,01 \%$	Horas de maceración		
	8	16	24
Simple	2,90	10,06	9,28
Reflujo	2,10	10,44	9,48

El reflujo es con adaptador *Dean Stark*

Por otra parte, al aumentar el tiempo de maceración, el rendimiento con el equipo de destilación a reflujo supera a la destilación simple. A 16 horas del proceso, los resultados fueron $10,44 \pm 0,01 \%$ y $10,06 \pm 0,01 \%$; en tanto que a 24 horas fueron de $9,48 \pm 0,01 \%$ y $9,28 \pm 0,01 \%$ respectivamente.

El análisis de varianza (ANOVA) señala que no existen diferencias significativas en el tipo de equipo de destilación utilizado. En tanto, que para el tiempo de maceración si hay diferencias significativas [2]. Por lo tanto, se establece que las mejores condiciones para la extracción de furfural son un arreglo de destilación a reflujo con adaptador *Dean Stark* y un periodo de 16 horas a fin de lograr rendimientos que se encuentren dentro del rango referencial [15].

3.3. Caracterización del furfural

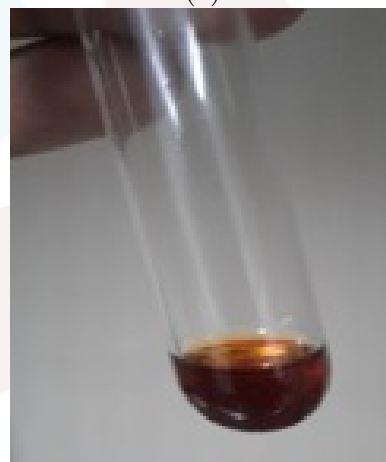
Ensayos cualitativos

La Figura 1 (a y b) evidencia la presencia de estructuras orgánicas propias del furfural recuperado en el proceso de destilación. La prueba con

anilina produce un cambio de color del extracto obtenido a rojo cereza y el reactivo de *Tollen* por la formación del espejo de plata, ambos ensayos resultaron positivos. El primero es indicativo del contenido de aminas primarias aromáticas y el segundo de aldehídos [2].



(a)



(b)

Figura 1: Resultados (a) prueba *Tollen*, formación del espejo de plata; (b) anilina, cambio de color del extracto obtenido a rojo cereza

Evaluación de parámetros físicos-químicos

El producto presentó una apariencia aceitosa ligeramente turbia con olor a almendras. Los resultados del punto de ebullición y el índice de refracción fueron $160,2 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1,52^{20^\circ\text{C}} \pm 0,01$ respectivamente. Los valores determinados para ambos parámetros difieren en menos del 1 %

respecto a los referenciales de 161,7 °C para la primera propiedad y 1,53 ²⁰°C para la segunda a la misma temperatura de reporte; El hecho indica que el producto posee un alto grado de pureza.

Espectroscopía infrarroja (IR)

La calidad del proceso para obtener el compuesto de interés es verificado mediante la técnica instrumental IR. La Figura 2 muestra el espectro de infrarrojo del furfural recuperado. El análisis demostró que existen grupos funcionales característicos de la especie. En 1675,34 cm^{-1} se aprecia una banda tipo tensión de señal intensa propia del grupo aldehído mientras que los picos comprendidos entre 1487,55 cm^{-1} y 1675,34 cm^{-1} indican dobles enlaces conjugados C=C que se encuentran dentro del heterocíclico, siendo estos las estructuras más destacable, los valores cercanos a 910 y 990 cm^{-1} indican que el anillo se encuentra monosustituido.

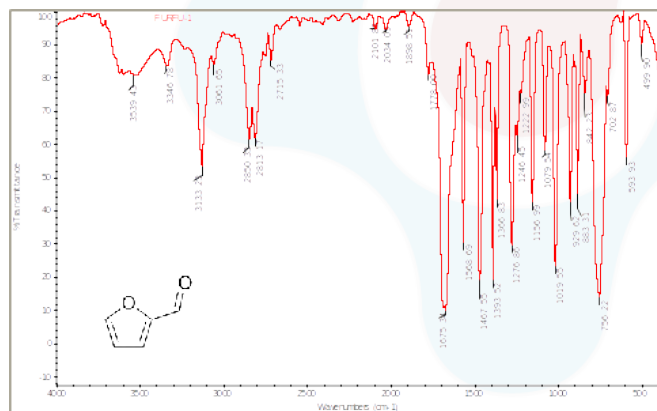


Figura 2: Espectro infrarrojo del furfural obtenido

4. Conclusiones

A la luz de los resultados alcanzados, las cáscaras de arroz pueden considerarse una materia prima apropiada para la producción de furfural. El procedimiento desarrollado para su extracción permite la obtención de un producto de pureza aceptable. Adicionalmente, se plantea una alternativa para el problema medio ambiental que representa la disposición final de los residuos provenientes de las empresas arroceras.

Agradecimientos

Al personal docente y técnico que labora en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Al señor Irán González del Laboratorio de Disponibilidad y Bioequivalencia del Centro de Estudios Especializados en Química Medicinal del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Al Instituto Universitario de Tecnología de Valencia (IUTVAL), y a la Dirección de investigaciones de PEQUIVEN, por el apoyo en el desarrollo de esta investigación.

Financiamiento

Este trabajo es parcialmente financiado por el FONACIT proyecto N° 2011001269.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que el trabajo no presenta ningún tipo de conflicto de intereses

Referencias

- [1] FAO. *Land Use Statistics and Indicators Statistics. Global, Regional and Country Trends 1990–2019*. Number 28 in FAOSTAT Analytical Brief Series. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma, 2021.
- [2] D. Núñez. Aprovechamiento del furfural obtenido de la cáscara de arroz como solvente en la extracción de componentes aromáticos en aceites lubricantes recuperados. Trabajo especial de grado para optar al título de ingeniero químico, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela, 2019.
- [3] V. Ambalkar and M. Talib. Synthesis of Furfural from Lignocellulosic Biomass as Agricultural Residues: A Review. *The International Journal of Engineering And Science (IJES)*, 1(1):30–36, 2012.

- [4] M. Bariani, E. Boix, F. Cassella, and M.N. Cabrera. Furfural Production from Rice Husks within a Biorefinery Framework. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11:781–794, 2021.
- [5] A. Eseyin and P. Steele. An Overview of the Applications of Furfural and its Derivatives. *International Journal of Advanced Chemistry*, 3(2):42–47, 2015.
- [6] V.R. Madduluri, K.K. Mandari, V. Velpula, M. Varkolu, S.R. Rao, and M. Kang. Rice Husk-Derived Carbon-Silica Supported Ni Catalysts for Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural and Levulinic Acid. *Fuel*, 262:116339, 2020.
- [7] M. Kabbour and R. Luque. *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*. S. Saravanamurugan, H. Li, A. Riisager, A. Pandey Editors, chapter Furfural as a Platform Chemical: From Production to Applications. Elsevier, New York, 2020.
- [8] K.K. Hummadi, A. Halim A.K. Mohammed, A.I. Elaibi, S.M. Ali, H.J. Heeres, and S. He. Catalytic Conversion of Furfural Extract from Lubricating Oil Extraction Unit Over the Shaped and Promoted HY Catalysts to Valuable Petroleum Products. *Catalysis Communications*, 134:105834, 2020.
- [9] I.K. Shakir and M.A. Qasim. Extraction of Aromatic Hydrocarbons from Lube Oil Using Different Co-Solvent. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 16(1):79–90, 2015.
- [10] F. Delbecq, Y. Wang, and C. Len. Conversion of Xylose, Xylan and Rice Husk Into Furfural via Betaine and Formic Acid Mixture as Novel Homogeneous Catalyst in Biphasic System by Microwave-Assisted Dehydration. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423:520–525, 2016.
- [11] C. Lee and T. Wu. A Review on Solvent Systems for Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137:110172, 2020.
- [12] COVENIN. Norma 1155-79. Alimentos para animales. Determinación de cenizas. FONDO-NORMA. Caracas, 1979.
- [13] COVENIN. Norma 1156-79. Alimentos para animales. Determinación de Humedad. FON-DONORMA. Caracas, 1979.
- [14] ASTM D 854-14. Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water Pycnometer. Standard of ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2014.
- [15] E. Plaza y P. Posligua. Obtención experimental de furfural a partir de las cáscaras de arroz. Trabajo de grado en ingeniería química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Guayaquil, Guayaquil, Ecuador, 2019.
- [16] ASTM D 1120-72. Boiling Temperature. Standard of ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 1972.
- [17] COVENIN. Norma 2450-87. Determinación del índice de refracción y dispersión refractiva. FONDONORMA. Caracas, 1987.
- [18] M. Echeverría y O. López. Caracterización energética de la cascarilla de arroz para su aplicación en la generación de energía termo-eléctrica. Proyecto para la obtención del título de ingeniero mecánico, Facultad de Ingeniería Mecánica, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador, 2010.
- [19] M. Fouladvand, J. Asadi, and M. Lotfollahi. Simulation and Optimization of Aromatic Extraction from Lube Oil Cuts by Liquid-Liquid Extraction. *Chemical Engineering Research and Design*, 165:118–128, 2021.
- [20] J Sierra. Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en colombia. Trabajo de grado en ingeniería agrícola, Departamento de Ingeniería Agrícola, Facultad de Ingeniería, Universidad de Sucre, Sincelejo. Colombia, 2019.