



UNIVERSIDAD DE BURGOS
FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS
TRABAJO DE FIN DE GRADO
Curso 2022-2023

RECUPERACIÓN DE FURFURAL DE HIDROLIZADOS DE AGUA SUBCRÍTICA MEDIANTE UN PROCESO DE PURIFICACIÓN POR ADSORCIÓN

Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos

Área de Ingeniería Química

Tutoras: María Olga Ruiz Pérez y Beatriz Blanco Alcalde

Marina Urbán Cedrón
Julio 2023



UNIVERSIDAD
DE BURGOS

Facultad de Ciencias

**VISTO BUENO PARA PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA DEL
TRABAJO FIN DE GRADO (1)**

GRADO EN: CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

CURSO: 2022-2023

Dña. María Olga Ruiz Pérez y Dña. Beatriz Blanco Alcalde, Tutoras Académicas, informan de que la alumna Dña. Marina Urbán Cedrón ha realizado el Trabajo Fin de Grado que lleva por título "Recuperación de furfural de hidrolizados de agua subcrítica mediante un proceso de purificación por adsorción" bajo su tutela y considera que la memoria es adecuada para su presentación pública:

SI

NO *

(* En caso negativo, indíquense los motivos:

OBSERVACIONES:

Burgos, a 4 de Julio De 2023

**RUIZ PEREZ
MARIA OLGA
- 13130364D**

Firmado
digitalmente por
RUIZ PEREZ MARIA
OLGA - 13130364D
Fecha: 2023.07.05
13:04:40 +02'00'

Firmado por BLANCO ALCALDE
BEATRIZ - ***1438** el día
05/07/2023 con un certificado
emitido por AC FNMT Usuarios

Fdo.: María Olga Ruiz Pérez

Fdo.: Beatriz Blanco Alcalde

(1) Las memorias presentadas deberán contar con el visto bueno de los tutores. A tal efecto, **se incluirá en la contraportada este documento con la firma de los mismos.** (Regulación del reglamento interno de la facultad de ciencias para la gestión de la asignatura "Trabajo Fin de Grado" de la Facultad de Ciencias, aprobada en Junta de Facultad de 11 de febrero de 2022)

AGRADECIMIENTOS

El trabajo presentado en esta memoria de TFG ha sido desarrollado en el seno del Grupo de Investigación Biotecnología Industrial y Medioambiental, reconocido por la UBU (GIR-UBU BIOIND) y por la Junta de Castilla y León como Unidad de Investigación Consolidada UIC-128, en el marco de los siguientes proyectos de investigación:

TED2021-129311B-I00 - Tecnologías verdes basadas en el empleo de fluidos presurizados para valorizar biomasa lignocelulósica mediante la producción de furfural, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

PDC2022-133443-I00 - Diseño de un prototipo para la extracción de bioproductos con agua subcrítica, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación.

PID2020-116716RJ-I00 - Tecnologías de fluidos presurizados para la valorización de subproductos de la industria agroalimentaria: recuperación de pectina y otros compuestos bioactivos de alto valor, financiado por la Agencia Estatal de Investigación.

BU050P20 - Valorización de la fracción proteica de subproductos de la industria agroalimentaria de Castilla y León mediante tecnologías de fluidos presurizados, financiado por la Junta de Castilla y León y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

PID2019-104950RB-I00 - Valorización de subproductos marinos mediante tecnologías de fluidos sub- y supercríticos para la obtención de biocompuestos valiosos, financiado por la Agencia Estatal de Investigación.

ÍNDICE:

| | |
|--|----|
| ABSTRACT | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 2. OBJECTIVES | 4 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | 4 |
| 3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS Y MATERIALES..... | 5 |
| 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 5 |
| 3.2.1. Preparación de los adsorbentes | 5 |
| 3.2.2. Procedimientos de adsorción | 6 |
| 3.2.3. Procedimiento de desorción de disoluciones de furfural | 7 |
| 3.2.4. Proceso de obtención de furfural a partir de residuos de maíz | 7 |
| 3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS | 8 |
| 3.3.1. Cuantificación de furfural..... | 8 |
| 3.3.1. Cuantificación de azúcares y ácidos carboxílicos..... | 8 |
| 3.4. ANÁLISIS ESTADÍSTICO | 8 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 9 |
| 4.1. RESULTADOS DEL EFECTO DEL TIPO DE ADSORBENTE | 9 |
| 4.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN..... | 11 |
| 4.3. RESULTADOS DE LA ETAPA DE DESORCIÓN..... | 12 |
| 4.4. RESULTADOS DE PROCESO DE PURIFICACIÓN POR ADSORCIÓN | 13 |
| 4.4.1. Resultados de la disolución multicomponente | 13 |
| 4.4.2. Resultados para el hidrolizado de agua subcrítica | 15 |
| 5. CONCLUSIONES | 17 |
| 6.-BIBLIOGRAFÍA | 17 |

ABSTRACT

Corn is the second most abundant cereal crop in the world. It generates a large amount of agricultural residues (mainly stalks and leaves) which are commonly dumped in landfills, openly burned or used as fuelwood in boilers or ovens. This meant that, in 2010, 21 % of greenhouse gas emissions were due to the disposal of agricultural waste. In Spain, 819,553.8 tonnes of vegetal waste from agriculture, livestock, fisheries and forestry were produced in 2020. In addition, a total of 5.347 million tonnes of vegetal waste were produced in Castilla y León. The integration of agricultural waste as a raw material for other industrial processes is the essential basis of the circular economy concept to reach the zero waste target. In this sense, the use of corn waste as lignocellulosic biomass can be a cost-effective and sustainable alternative. Lignocellulosic biomass contains three main components based on their mass contributions: cellulose, hemicellulose and lignin. The high hemicellulose content shown in the chemical composition of corn agricultural waste from stalks and leaves (26-21 % hemicellulose) means that they can be considered as a renewable raw material with high potential for furfural production. Furfural is an aromatic aldehyde with a wide range of industrial applications due to its high solvent capacity, its efficacy as a fungicidal agent (even at low concentrations) and as a raw material in the production of succinic acid, furoic acid, piperidine and 2-methylfuran. Furfural is obtained on a large scale from a sulphuric acid hydrolysis process using as feedstock lignocellulosic biomass from sugar cane bagasse or corncob, followed by a purification process by distillation/rectification. The hemicellulose hydrolysis with subcritical water treatment and the adsorption as a purification step can be proposed as eco-friendly alternative technologies with potential to improve the furfural process performance. In this work, the recovery of furfural from subcritical water hydrolysates by an adsorption process was studied. The effect of the adsorbent type, temperature, desorption agent and the presence of impurities on the furfural adsorption has been examined. The most efficient adsorption agent for furfural recovery was the hydrophobic resin amberlite XAD-4, with a recovery factor close to 93 % when 16 % p/v of resin was used. The adsorption isotherms were determined at different working temperature and 25 °C was selected. 2 % p/v of the XAD-4 resin and a desorption aqueous solution with 0,2 M of NaCl were required for recovery 78 % of the initial furfural of the subcritical water hydrolysate.

Keywords: furfural, adsorption, subcritical water, corn waste, biorefinery

1. INTRODUCCIÓN

El impulso mundial para reducir los gases de efecto invernadero está haciendo que las industrias diversifiquen y valoricen los subproductos de residuos vegetales, produciendo así alternativas a los combustibles derivados del petróleo y de productos químicos de valor añadido[1]. Por eso, el enfoque de tomar, fabricar y desechar de las economías de rápida industrialización del mundo ha sido perjudicial para los combustibles fósiles y la sostenibilidad ecológica del mundo. Para mejorar esta situación, las industrias avanzan hacia modelos económicos ecológicamente sostenibles y sin residuos, como la bioeconomía circular [2].

Según el Instituto Nacional de Estadística (INE), en España se produjeron en el año 2020 105,6 millones de toneladas de residuos, de los cuales 819.553,8 toneladas fueron de residuos vegetales provenientes de la agricultura, ganadería, pesca y silvicultura [3]. En Castilla y León, la superficie agrícola se sitúa en torno a 2,5 millones de hectáreas, de las cuales el 80 % corresponde a cereal. La producción de residuos agrícolas procede de cultivos leñosos, como podas de viñedos, frutales, de cultivos herbáceos, como el cereal y el maíz, y cultivos industriales, como la remolacha, el algodón y la oliva, entre otros. La producción de este tipo de residuos alcanza un total de 5.347 millones de toneladas, según la Junta de Castilla y León [4].

En cuanto al maíz, es el segundo cultivo de cereales más importante a nivel mundial, en términos de superficie cultivada, alcanzando los 1144,63 millones de toneladas. El país con más producción de maíz es Estados Unidos, seguido de China. El maíz genera una elevada cantidad de residuos agrícolas, compuestos principalmente por mazorca, tallo y hojas, se eliminan principalmente mediante vertidos en el campo, quema a cielo abierto o se utilizan como leña en calderas u hornos. Esto supuso en el año 2010 que el 21 % de las emisiones de gases de efecto invernadero fueron debidas a la eliminación de los desechos agrícolas [2].

La biomasa lignocelulósica es la materia seca vegetal. Es la materia prima más abundante disponible en la Tierra y se clasifica en biomasa virgen (incluye todas las plantas terrestres naturales como árboles, arbustos y pastos), biomasa residual (incluye a los subproductos de bajo valor de diversos sectores industriales como la agricultura: bagazo de caña de azúcar, residuos de maíz, entre otros) y biomasa de cultivos energéticos (cultivos con alto rendimiento de biomasa lignocelulósica producida para servir como materia prima para la producción de biocombustibles de segunda generación) [1]. Es importante indicar que, la biomasa lignocelulósica (rica en hemicelulosa) es la materia prima empleada para la producción del furfural, que difiere en composición y estructura según la clase de biomasa y las condiciones ambientales de crecimiento. De forma general, la biomasa lignocelulósica contiene 3 componentes principales basados en sus contribuciones en masa: celulosa, hemicelulosa y lignina, que están unidas principalmente por enlaces de hidrógeno. La celulosa es un polímero compuesto de glucosa de seis carbonos unidos entre sí con enlaces β -glicosídicos. La hemicelulosa es un polímero mixto de moléculas de monosacáridos de cinco y seis carbonos. El principal polímero que la compone es el xilano, compuesto por miles de monómeros de xilosa. Otros monómeros que suelen estar presentes en su composición son la glucosa, manosa, galactosa y arabinosa. Por último, la lignina, uno de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica, es un polímero hidrófobo altamente reticulado que une la hemicelulosa a la celulosa. Es una biomolécula aromática tridimensional amorfa formada por tirosina y fenilalanina como bloques de construcción. Por otro lado, el alto contenido en hemicelulosa que muestra la composición química de los residuos agrarios de maíz de tallos y hojas (30-39% celulosa, 26-21% hemicelulosa y 17-20% lignina) hace que puedan ser considerados como una materia prima renovable con elevado potencial para la obtención de furfural [1].

El furfural es un compuesto químico líquido con aspecto aceitoso, de color amarillo claro, tiene un olor a almendra especial del formaldehído, y un pH ácido que oscila entre 3,5 – 4,5. Está compuesto por un furán y un grupo aldehído (Fig. 1), siendo su fórmula química: $C_5H_4O_2$ [5], [6].

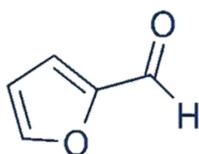


Figura 1. Estructura molecular de furfural.

Este aldehído aromático es ampliamente utilizado a nivel industrial debido a su gran capacidad disolvente que le señala como un buen agente de extracción y por su eficacia como agente fungicida ya que presenta una acción más rápida en comparación con el formaldehído incluso utilizando concentraciones bajas [1]. Además, el furfural es el reactivo base (Fig. 2) en la producción de ácido succínico [1], ácido furoico [1], piperidina [2] y 2-metilfurano [3], comúnmente empleados como ingredientes en muchas formulaciones farmacéuticas y/o alimentarias.

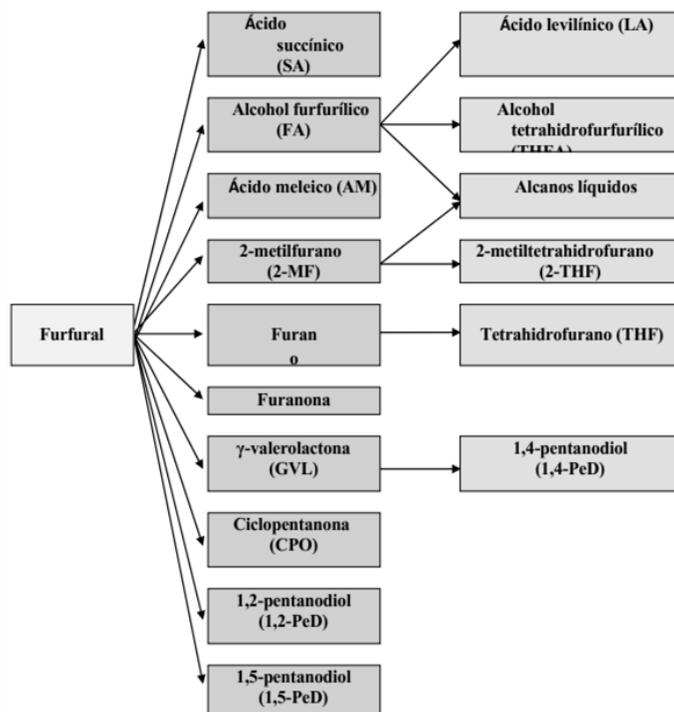


Figura 2. Compuestos químicos derivados a partir de furfural [1].

El furfural se obtiene a gran escala a partir de un proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico (Fig. 3) utilizando como materia prima biomasa lignocelulósica de bagazo de caña de azúcar, de cáscara de avena o de mazorca de maíz [1], seguido de un proceso de destilación/rectificación para alcanzar un grado de pureza de aproximadamente el 98%. La conversión de hemicelulosa a furfural tiene lugar en dos pasos, como se representa en la Fig. 3. El primero, consiste en la hidrólisis del polisacárido en un azúcar simple. En este paso, el xilano se descompone en un monómero, la xilosa. En el segundo paso, la xilosa se convierte en furfural mediante deshidratación por eliminación de tres moléculas de agua [1]. Sin embargo, este proceso de producción tiene grandes retos de mejora que incluyen el aumento del rendimiento de producción, así como disminuir el consumo energético evitando si es posible la etapa de destilación. Por esta razón, los desafíos asociados con el crecimiento sostenible de la industria del furfural, así como la mejora de la tecnología química para la producción de furfural, siguen siendo de gran importancia a pesar de los diferentes esfuerzos llevados a cabo para optimizar el proceso de producción utilizando distintas biomásas, nuevos tipos de catalizadores, diferentes disolventes y/o la adición de enzimas [7].

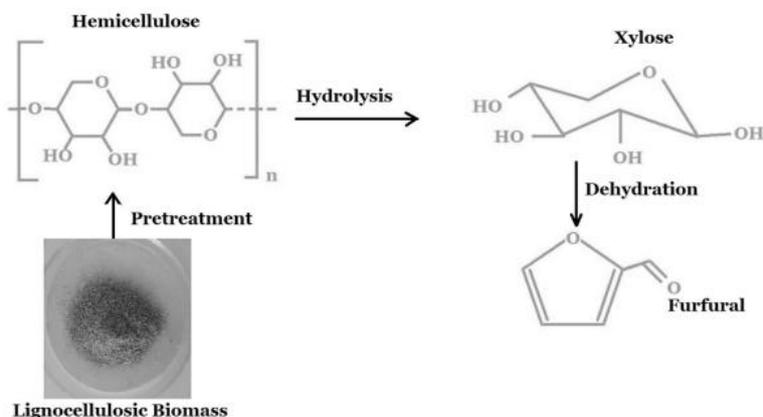


Figura 3. Resumen gráfico de la obtención del furfural [1]

El agua subcrítica se considera un medio de reacción único y sostenible con elevado potencial para el tratamiento de biomásas naturales [8]. El agua subcrítica es agua a temperaturas entre 100 °C y 374 °C que se presuriza para mantenerse en fase líquida. En estas condiciones, el agua presenta muy buenas propiedades como agente disolvente y de hidrólisis debido a que se consigue una disminución considerable del momento dipolar, de la viscosidad, del pH (en torno a 3) y del producto iónico [9]. Los procesos de reacción con agua subcrítica se presentan como una interesante alternativa para la obtención de furfural a partir de residuos agrarios de tallos y hojas de maíz, ya que en un solo paso consigue la extracción e hidrólisis y la reacción de conversión de la xilosa en furfural.

El proceso de adsorción se define como un fenómeno superficial en el que un compuesto (adsorbato) se transfiere selectivamente desde una fase líquida a la superficie del sólido adsorbente. La adsorción se ha aplicado ampliamente en el tratamiento de decoloración de alimentos y a aguas residuales debido a que es barata, eficaz, sencilla y respetuosa con el medio ambiente [10]. Los mecanismos de adsorción incluyen principalmente la *adsorción química* correspondiente a la formación de enlaces químicos entre el compuesto y el sólido, la *adsorción física* relacionada con la fuerza de Van der Waals con formación de capas moleculares superpuestas y *el intercambio iónico* debido a la presencia de centros activos iónicos sobre la superficie del sólido adsorbente (Fig. 4). Es necesario conocer los datos experimentales de equilibrio de adsorción a distintas temperaturas (isotermas de adsorción), con el fin de estimar los mecanismos predominantes de adsorción, los cuales están relacionados con el tipo de agente de desorción que deberá emplearse para la recuperación del compuesto de interés y la regenerar el adsorbente para su reutilización [11]. Es decir, el proceso de desorción es el proceso inverso a la adsorción. Se define como el proceso físico o químico donde se liberan las moléculas que han sido previamente atrapadas en la superficie del adsorbente. Por lo general, los procesos de adsorción y de desorción suelen ser muy rápidos cuando mecanismo predominante es la adsorción física, requiriendo tiempos de contacto inferiores a 60 minutos. Además, la determinación experimental de las isotermas de adsorción puede proporcionar una información valiosa de la capacidad máxima de adsorción, que es el parámetro más significativo en la evaluación del rendimiento de los adsorbentes.

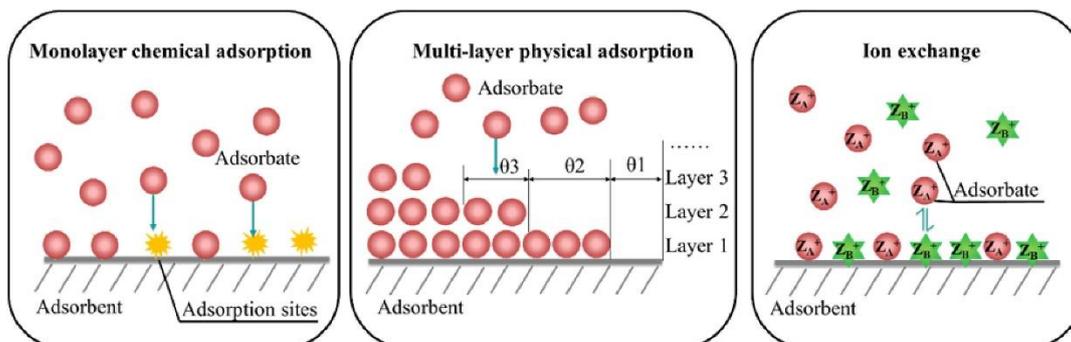


Figura 4. Imagen de los posibles mecanismos de adsorción obtenida de Wang J et. al [10].

2. OBJECTIVES

The main aim of this work was to study the recovery of furfural r from subcritical water hydrolysates by using an adsorption purification process. The following specific objectives have also been performed in order to achieve this purpose:

1. Selection of the appropriate adsorbent agent to maximise the furfural adsorption and to avoid the adsorption of other hydrolysate compounds (mainly carboxylic acids).
2. The experimental determination of the adsorption isotherms in order to determine the minimum adsorbent concentration and the working temperature.

3. To learn the use of the subcritical water equipment and the biomass preparation as well as the characterization of the subcritical water hydrolysate.
4. To study of the desorption process with several desorption agents in order to evaluate the separation efficiency between furfural and the main impurities.
5. Kinetic study using the previously selected operating conditions. This study was performed using a synthetic multicomponent solution and the subcritical water hydrolysate. Comparison of results and the determination of the recovery factors.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PRODUCTOS QUÍMICOS Y MATERIALES

Los residuos agrarios de maíz fueron proporcionados por agricultores de Saldaña (Palencia). Durante el desarrollo experimental se emplearon los siguientes **reactivos**: acetato de amonio (VWR Chemicals, pureza para HPLC 99,2 %), ácido acético (VWR, pureza para HPLC, 99,8 %), acetonitrilo (Sigma-Aldrich, pureza para HPLC > 99,8 %), ácido sulfúrico (Merck, Suprapur 96 %). Destacar que no se llevó a cabo ningún tratamiento de purificación. Se utilizó furfural (Sigma-Aldrich, pureza > 98 %, CAS: 98-01-1 y agua ultrapura Milli-Q para la preparación de las disoluciones de furfural. Para la activación de las resinas de intercambio se utilizaron NaOH (VWR, pureza 99 %) 0,1 M, HCl (VWR 35 %) 0,1 N y acetona (VWR Chemicals, pureza 99 %). Se utilizó cloruro sódico (NaCl, VWR, pureza 98 %) como agente de desorción a una concentración de 0,2 M. Para acidificar la disolución de furfural, se utilizó ácido acético glacial (VWR Chemicals, pureza 100%). Se emplearon, para la preparación de muestras sintéticas, ácido fórmico (Fluka, pureza > 98 %), ácido acético glacial (Panreac, pureza > 98 %), xilosa y furfural (Sigma-Aldrich, pureza > 98 %), cada una a su concentración correspondiente.

Se utilizaron carbón Activo (Norit, Sigma-Aldrich), la resina macroporosa hidrófoba Amberlite XAD-4 (Fluka) y diferentes resinas de intercambio iónico: Dowex 1x8 200-400 (Thermo scientific) y Ambersep 21K XLT (Sigma-Aldrich).

Por otra parte, se usaron diversos equipos: balanza (Precisa 125 Å), baño de agitación termostataado (OLS, 200 Grant), centrífuga (Thermo scientific, modelo ST 16R), HPLC con detector de diodo array (Agilent 1100) y con detectores de índice de refracción y longitud de onda variable (Agilent 1260).

3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparación de los adsorbentes

Para la adsorción del furfural se pueden utilizar diferentes materiales y resinas de intercambio iónico. Se han realizado pruebas para la adsorción del furfural con Carbón Activo y resinas de intercambio como la Dowex, Ambersep y Amberlite XAD-4 (Tabla 1).

El carbón activo es aplicable a una gama muy amplia de procesos de eliminación de compuestos orgánicos en disoluciones acuosas. Es un adsorbente extremadamente poroso, por lo que tiene una gran superficie disponible para la adsorción [12], [13].

La resina Dowex 1x8 200-400, con fórmula química $R_4N^+Cl^-$, es una resina de intercambio iónico, que se utiliza para la purificación de agua y la eliminación de iones metálicos. Funciona intercambiando iones en solución acuosa con grupos funcionales en la resina. En otras palabras, la resina atrae y une iones no deseados en el agua y los reemplaza con más iones [14].

La resina Ambersep 21K-XLT, con fórmula química R_3N^+ , es una resina de intercambio aniónico, que se utiliza para purificaciones y tratamiento de agua, eliminando iones específicos, que pueden causar problemas en calderas, tuberías y equipos, así como afectar

a la calidad de agua para consumo humano o uso industrial. Además, puede ser utilizada en la separación de compuestos químicos en procesos industriales y en la industria farmacéutica [15].

La resina Amberlite XAD-4 es una resina hidrófoba y adsorbente macroporosa. Destaca en su alta capacidad de adsorción, su estabilidad química y la resistencia mecánica. Es utilizada en aplicaciones de separación y purificación en industrias farmacéutica, de alimentos y bebidas, biotecnologías y ciencias ambientales. Al ser una resina diseñada con poros grandes, permite adsorber y separar eficazmente diferentes compuestos. Algunas de las aplicaciones más comunes de esta resina son: la extracción y purificación de compuestos naturales (extractos de plantas, aceites esenciales), la eliminación de impurezas de diversas sustancias, y su uso como fase estacionaria en técnicas de extracción en fase sólida, entre otras [16].

Es necesario activar las resinas para que poder realizar el intercambio de los iones necesarios para la extracción del furfural. El ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N se utilizó para activar la resina de intercambio iónico Dowex 1x8. Se utilizó hidróxido sódico (NaOH) 0.1 M para la activación de la resina Ambersep 21K XLT y acetona para activar la resina XAD-4.

Tabla 1. Resumen de los adsorbentes utilizados

| ADSORBENTE | CARACTERÍSTICAS | | CENTRO ACTIVO | ACTIVACIÓN |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------------|---|---------------------|
| Carbón activo | Carbón | Mesoporoso No iónico | - | Activado de fábrica |
| Dowex 1x8 200-400 | Estireno-divinilbenceno | Macroporoso Intercambio iónico | R ₄ N ⁺ Cl ⁻ | HCl 0,1 N |
| Ambersep 21-K | Estireno-divinilbenceno | Macroporoso Intercambio iónico | R ₃ N ⁺ | NaOH 0,1 M |
| Amberlite XAD-4 | Estireno-divinilbenceno | Macroporoso No iónico | - | Acetona |

3.2.2. Procedimientos de adsorción

Para los experimentos de adsorción se preparan dos disoluciones de concentración de furfural (7,5 g/L) con agua destilada y otra acidificada con ácido acético hasta pH 2. Se llevaron a agitación durante 24 horas a 1500 rpm y a una temperatura de 25 °C. Pasadas las 24 horas de agitación, se llevaron las muestras a centrifugación (excepto la XAD-4). La centrifugación para el carbón activo fue de 50 minutos a 5000 rpm, mientras que el resto de resinas solamente necesitaron 20 minutos de centrifugación a 5000 rpm para separar la fase acuosa de la sólida, donde se encuentra el furfural que no ha sido adsorbido por los adsorbentes. Para saber el efecto de la temperatura sobre la adsorción, se realizaron los experimentos de adsorción, a 25 °C y 50 °C. Se prepara una mezcla multicomponente formada por xilosa, ácido acético y ácido fórmico, utilizando concentraciones conocidas de cada uno, ya que son los productos principales de la degradación de las hemicelulosas, principal componente de los residuos de tallos y hojas de maíz.

Para la preparación de todas las muestras, se pesaron en Erlenmeyer de 100 mL 0,5; 1; 2 y 8 gramos de los adsorbentes y se les añadió 50 mL de la disolución correspondiente a cada procedimiento. Además, para la mezcla multicomponente se realizó una cinética de adsorción en la que se cogieron muestras a lo largo del tiempo de la muestra inicial.

3.2.3. Procedimiento de desorción de disoluciones de furfural

Para los experimentos de desorción, se pesó 1 gramo del adsorbente seleccionado húmedo y se le añadieron 25 mL, en un erlenmeyer de 100 mL, de los disolventes de desorción utilizados. Como disolventes de desorción se utilizaron: NaCl 0,2 M; NaOH 0,2 M y 0,5 M; mezcla de NaOH 0,2 M y NaCl 0,2 M y agua. Se dejaron en agitación 24 horas a 1500 rpm y a una temperatura de 25 °C, como en el experimento de adsorción. Pasadas las 24 horas, se filtraron las muestras y se analizaron por HPLC.

3.2.4. Proceso de obtención de furfural a partir de residuos de maíz

Para la obtención de la disolución del furfural a partir de residuos de maíz (hojas y tallos) empleando agua en condiciones subcríticas como medio de reacción, se utilizó un reactor discontinuo diseñado (0,5 L de capacidad) y montado por el Área de Ingeniería Química de la Universidad de Burgos. La representación esquemática del reactor se recoge en la Fig. 5.

El reactor se calienta mediante una resistencia cerámica que rodea al reactor. Una sonda Pt100 se conecta a un sistema de PID que permite el control y el registro de la temperatura durante el proceso.

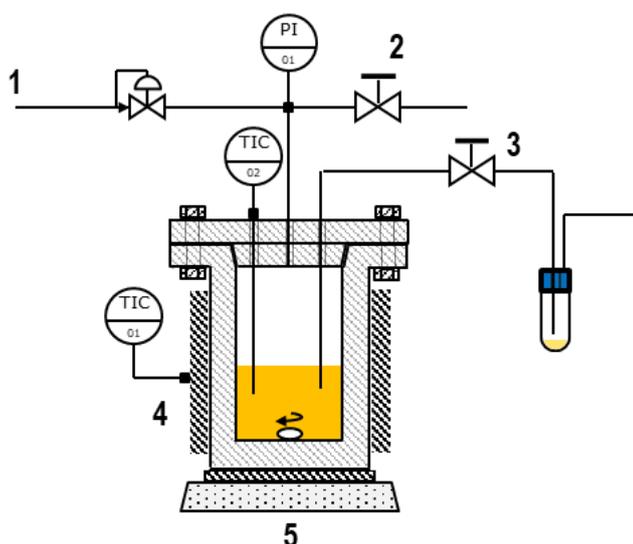


Figura 5. Reactor discontinuo de agua subcrítica: (1 y 2) Entrada de gas (CO_2) y salida de gas (CO_2) (3) Circuito de toma de muestras (4) Camisa calefactora eléctrica (5) Plato agitador magnético. Indicadores (I), Controladores (C) de Temperatura (T) y Presión (P).

Las condiciones de reacción se eligieron en base a experimentos previos realizados en el área de Ingeniería Química. La temperatura de reacción fue de 180 °C y el sistema se presurizó a 50 bar empleando CO_2 como agente de presurización. La carga de biomasa en el reactor fue de un 5 % de residuos de maíz (tallos y hojas) y se empleó $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2% respecto a la cantidad de xilano presente en los residuos de maíz) como catalizador para aumentar el rendimiento de obtención de furfural respecto al tratamiento auto-catalítico del agua en condiciones subcríticas. Tras 3 h de reacción, el reactor se enfrió y se despresurizó cuando la temperatura fue inferior a 90 °C.

El sólido residual tras el tratamiento mediante agua subcrítica se separó mediante filtración y el líquido, con el furfural formado, se consideró como el caldo alimentación que se ha empleado para el estudio de la separación selectiva de furfural mediante un proceso de adsorción. Cada muestra se filtró y se inyectó en el HPLC con detector de índice de refracción para la determinación de xilosa, ácido fórmico y ácido acético y en el HPLC con detector de diodo array para la cuantificación del furfural. Para el experimento de desorción, se siguió la

misma dinámica, pero se pesó 1 gramo de resina húmeda y se añadieron 25 mL del disolvente. Al tener menos volumen de disolvente, se cogieron muestras a los 30 minutos, pasada 1 hora, 4 horas y 24 horas. Las muestras se filtraron y se analizaron por HPLC.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. Cuantificación de furfural

Para la cuantificación del furfural se utilizó un HPLC (HPLC-DAD Agilent 1100) con una columna Kinetex® 5 μm Biphenyl, 100 Å, (250 x 4,6 mm, Phenomenex). La detección se realizó a 240 nm. La fase móvil A está compuesta por acetato amónico 5 mM en agua con 1 % de ácido acético y la fase móvil B por acetato amónico 5 mM en acetonitrilo con 1% de ácido acético, con un gradiente que se indica en la Tabla 2 y un tiempo de acondicionamiento (post-time) de 5 min. El flujo de la fase móvil total empleado fue de 0,8 mL/min y la temperatura de la columna se mantiene a 25 °C.

Tabla 2. Gradiente de la fase móvil en el método de HPLC

| | | | |
|-------------------|---|---|----|
| t (min) | 0 | 7 | 20 |
| Fase B (%) | 2 | 2 | 8 |

Las muestras se filtraron antes de su análisis por HPLC con filtros de jeringa de celulosa regenerada de 0,45 μm de tamaño de poro (Filter-LAB). La cuantificación del furfural se determinó a través de una curva de calibrado.

3.3.1 Cuantificación de azúcares y ácidos carboxílicos

La identificación y cuantificación de azúcares y ácidos orgánicos en las muestras se realizó siguiendo el protocolo NREL/TP-510-42623 mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para ello se utilizó un HPLC equipado con una columna Aminex HPX-87 H (300 x7,8 mm, Bio-Rad) acoplada a la columna de guarda Micro-Guards Cation H+ (BioRad), con un detector de longitud de onda variable (VWD) y un detector de índice de refracción (RID), utilizando ácido sulfúrico 0,005 M como fase móvil (0,6 mL/min). La columna y los detectores se mantuvieron a 40 °C y el tiempo total de funcionamiento fue de 67 min por inyección. Los patrones para el análisis HPLC fueron: glucosa, galactosa, xilosa, ramnosa, arabinosa, 5-hidroximetilfurfural, furfural, ácido acético y ácido fórmico. Se pincharon las muestras después de una centrifugación (4500 rpm, 15 min, 4 °C) y una filtración a través de un filtro de jeringa de 0,22 μm de tamaño de poro (Scharlab, España).

Las muestras se filtraron antes de su análisis por HPLC con filtros de jeringa de celulosa regenerada de 0,45 μm de tamaño de poro (Filter-LAB). La cuantificación de los diferentes compuestos detectados se determinó a través sus correspondientes curvas de calibrado.

3.4 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Todos los experimentos se han realizado al menos dos veces y todas las muestras se han analizado por triplicado. Los resultados se han expresado como valor medio \pm la desviación estándar con el fin de validar los resultados y el grado de dispersión de los experimentos que se han realizado bajo las mismas condiciones de operación. Se aplicó el método de LSD de Fisher con un valor $p \leq 0,05$ para confirmar las diferencias significativas (programa Statgraphics Centurion 19, Statistical graph Co., Rockville, MD, EE. UU).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción/desorción a partir de disoluciones acuosas que contenían solo furfural (apartados 4.1-4.4), así como los resultados de los experimentos de adsorción/desorción de disoluciones acuosas multicomponente (apartado 4.4) y del hidrolizado de agua subcrítica obtenido a partir de la biomasa de residuos de maíz (apartado 4.5), utilizando distintos agentes de adsorción, variando la cantidad de sólido adsorbente desde el 2 % p/v hasta el 16 % p/v (1-8 g de adsorbente en 50 mL de disolución de furfural), a distinta temperatura (25 y 50 °C) y variando el agente de desorción.

4.1. RESULTADOS DEL EFECTO DEL TIPO DE ADSORBENTE

Se realizaron unos experimentos iniciales con disoluciones que contenían solo furfural que han permitido estudiar la eficacia de adsorción de la resina macroporosa XAD-4 (XAD-4), del carbón activo (C.A), de la resina de intercambio iónico Dowex (D-1X8), y de la resina de intercambio iónico Ambersep (A-21K), así como estimar la cantidad mínima de sólido adsorbente requerida para conseguir una adsorción superior al 80% del furfural inicial, y el efecto de la presencia de ácido acético. Estos experimentos se realizaron poniendo en contacto 50 mL de la disolución acuosa de furfural (pH=5) con el sólido durante 24 h a una temperatura de 25 °C. Una vez realizada la separación de las fases, se evaluó el porcentaje de adsorción utilizando la Ec. 1:

$$A(\%) = \frac{C \cdot V}{C_F \cdot V} \cdot 100 \quad (1)$$

donde C_F es la concentración de furfural en la alimentación, C es la concentración de furfural que tiene la disolución después de la adsorción y V es el volumen de disolución utilizado para el experimento.

En la Fig. 6 se representa el porcentaje de adsorción de furfural de cada uno de los adsorbentes empleados en función de la cantidad de adsorbente que se añade.

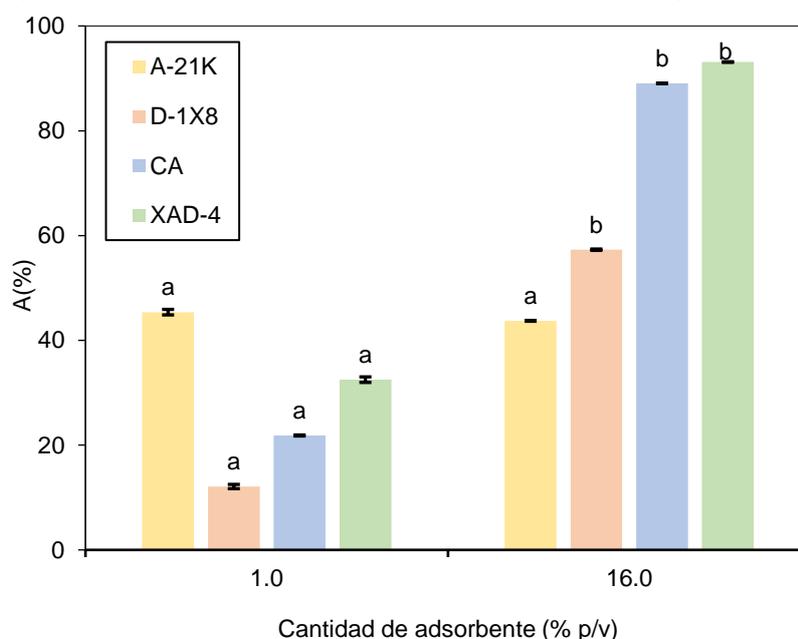


Figura 6. Comparación de porcentaje de adsorción de furfural a 25 °C variando la cantidad y tipo de agente adsorbente cuando se emplea la disolución acuosa que solo contiene furfural. Los valores con distintas letras para el componente indican diferencias significativas ($p \leq 0.05$).

Se observa en la Fig. 6 que el adsorbente que presenta un mayor porcentaje de adsorción fue Ambersep 21K (A-21K) en las muestras que tenían una menor cantidad del mismo. Sin embargo, cuando se pone el adsorbente en una cantidad elevada del 16% p/v (8 gramos en 50 mL), la adsorción disminuye, siendo de un 43,7 %, cuando en el resto de adsorbentes aumenta. Observando los porcentajes de adsorción de los demás adsorbentes, el que menor porcentaje de adsorción presenta es la resina Dowex 1X8 (D-1X8) siendo su porcentaje de adsorción máxima cuando se utiliza una cantidad de 8 gramos de 57,3 %. En el caso del carbón activo (CA), el porcentaje de adsorción es parecido al porcentaje de adsorción de Amberlite XAD-4 (XAD-4), siendo su máxima adsorción de furfural del 89,07 %. El adsorbente XAD-4 presenta un mayor porcentaje de adsorción, siendo de 93,11 % cuando la cantidad del adsorbente es del 16 % p/v.

Con estos resultados, se puede concluir que se necesitan cantidades elevadas de adsorbente del 16 % p/v o superiores para alcanzar grados de adsorción superiores al 80 %.

En la Fig. 7 se representa el porcentaje de adsorción de cada uno de los adsorbentes seleccionados en función de la cantidad de adsorbente que se añade a la disolución de furfural acidificada con ácido acético hasta pH 2. Estos experimentos se han realizado para evaluar si hay cambios en la adsorción del furfural en la presencia de ácido acético. Se observa, en las Figs. 6 y 7, que la adsorción de furfural disminuyó en presencia de ácido acético para todos los adsorbentes estudiados. La adsorción máxima fue menor del 90 % para el C.A y el XAD-4, y fue inferior al 6 % para la A-21K y menor del 45 % para la D-1X8. Se midió el pH de todas las muestras después de la adsorción observándose que el pH (2,5-2,8) fue ligeramente superior al pH inicial de la disolución de furfural. Esta medida de pH justifica que estos adsorbentes retienen en su superficie no solo furfural sino también ácido acético.

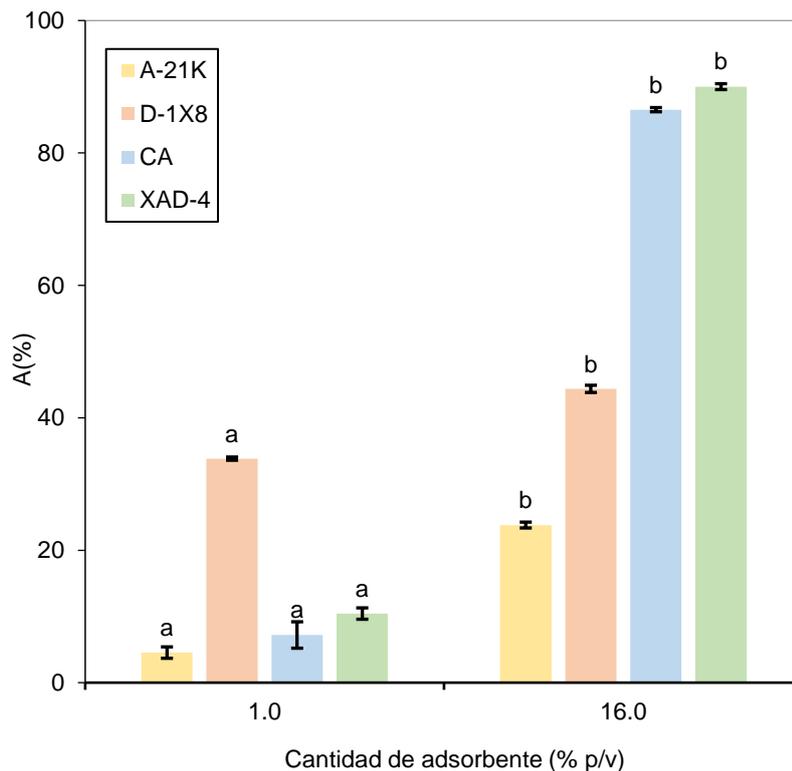


Figura 7. Comparación de porcentaje de adsorción de furfural y ácido acético a 25 °C variando la cantidad y tipo de agente adsorbente cuando se emplea la disolución acuosa que contiene furfural y ácido acético. Los valores con distintas letras para el componente indican diferencias significativas ($p \leq 0.05$).

Con lo expuesto, se puede concluir que el mayor porcentaje de adsorción se da cuando la disolución está sin acidificar, alcanzando valores superiores al 90 % para el C.A y XAD-4 empleando cantidades de adsorbente del 16 % p/v.

4.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una vez seleccionado el agente de adsorción (C.A y XAD-4), se realizaron los experimentos destinados a la determinación de las isotermas de adsorción con el objetivo de poder estimar la capacidad máxima de adsorción, que es el parámetro más significativo para la evaluación del rendimiento de la operación. Los resultados experimentales se recogen en las Figs. 8 y 9.

Para calcular la cantidad de furfural que queda retenida en el adsorbente (g de furfural/kg de adsorbente), se utilizó el balance de materia mostrado en la Ec. 2:

$$q = \frac{(C_F - C) \cdot V}{m} \quad (2)$$

donde C_F es la concentración inicial de furfural, C es la concentración de furfural que tiene la disolución después del proceso de adsorción, V es el volumen de disolución utilizado en cada experimento y m la masa de adsorbente seco expresada en kilogramos.

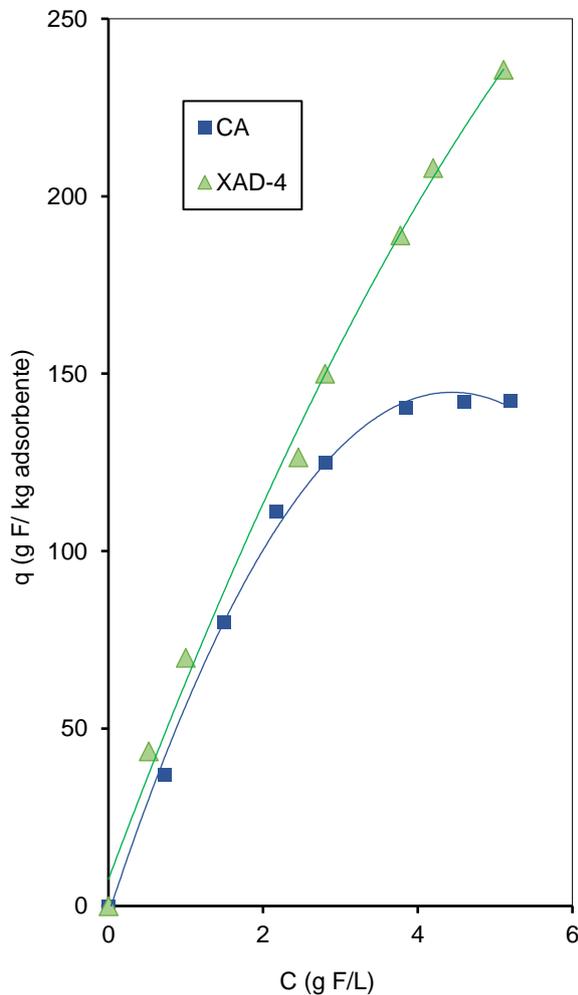


Figura 8. Comparación de las isotermas de equilibrio de adsorción a 25 °C para el adsorbente carbón activo (C.A) y para la resina Amberlite XAD-4 (XAD-4) utilizando una disolución acuosa con 7,5 g/L de furfural y distintas masas de adsorbente (0,5-8 g).

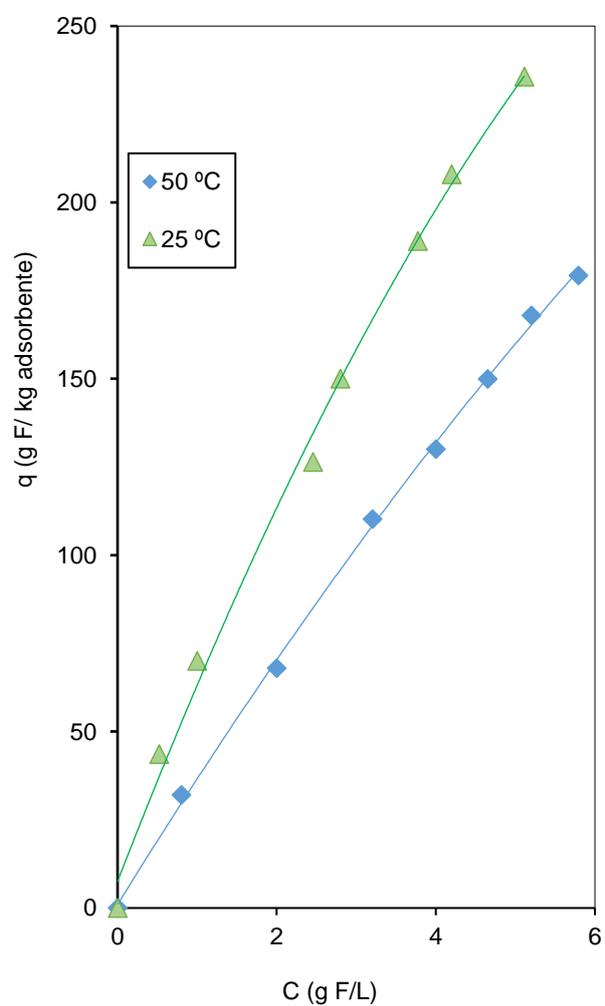


Figura 9. Efecto de la temperatura (25 y 50 °C) en la adsorción de furfural para la resina Amberlite XAD-4. La isoterma de equilibrio de adsorción de furfural a 25°C es la misma que la mostrada en la Fig. 8

La Fig. 8 muestra las isotermas de adsorción de furfural a 25 °C con C.A y con la resina XAD-4. La cantidad máxima de furfural adsorbida por el C.A es mucho menor que XAD-4. Cuando hay más cantidad de C.A la tendencia que sigue la isoterma es curva, mientras que la isoterma de XAD-4 sigue una tendencia lineal, siendo esta resina más eficiente para a la adsorción del furfural. En base a los resultados de la Fig. 8 se selecciona como agente de adsorción la resina XAD-4 para posteriores experimentos.

En la Fig. 9 se representa el efecto de la temperatura en los datos de equilibrio de adsorción de furfural con la resina XAD-4. Se observa una menor retención de furfural en la resina cuando la adsorción se llevó a cabo a 50 °C. En este caso, las dos isotermas siguen tendencias lineales pero la isoterma de 50 °C es menor que la isoterma de 25 °C Este resultado puede ser debido a que la adsorción es un proceso exotérmico por lo que un aumento de temperatura provoca una disminución de la capacidad de adsorción, ya que suele inhibir el proceso de difusión a través de los poros [1].

4.3. RESULTADOS DE LA ETAPA DE DESORCIÓN

Los experimentos de desorción recogidos en este apartado 4.3 se realizaron con el objetivo de estudiar el efecto del tratamiento con agua y de la presencia de iones sodio, iones hidroxilo e iones cloruro para la recuperación del furfural que previamente había sido retenido en la matriz del sólido adsorbente. Todas las muestras de desorción fueron preparadas de la misma manera, pesando 1 gramo de XAD-4 húmedo, recuperado de la etapa de adsorción, a la que se le añadieron 25 mL del disolvente en cuestión. El porcentaje de desorción (D) se calculó utilizando la Ec. 3:

$$D (\%) = \frac{C_d \cdot V_d}{q_F \cdot m} \cdot 100 \quad (3)$$

donde q_F (g furfural / kg de adsorbente seco) es la concentración de furfural en el adsorbente antes de empezar el proceso de desorción que fue calculada utilizando la Ec. 2, C_d (g de furfural/L) es la concentración de furfural en la fase líquida o agente de desorción) después del después del proceso de desorción, V_d (L) es el volumen de disolución líquida utilizada como agente de desorción expresada en L y m (kg) es la masa de adsorbente seco.

Se comprobó el efecto de distintos agentes químicos, NaOH y NaCl, en la desorción del furfural al disolvente. En la Fig. 10 se observa que el agente de desorción que presenta la mayor desorción de furfural es la disolución de NaCl 0,2 M, teniendo un valor próximo al 60 %, mientras que el disolvente NaOH 0,2 M no llegó a extraer ni el 30 % del furfural que se encontraba en XAD-4. El agua presenta una extracción del 43 %. Esto nos indica que el agua es agente de desorción adecuado para remover la fracción de furfural depositada sobre la superficie del sólido [10]. Sin embargo, para poder liberar el furfural que haya quedado retenido/enlazado en la superficie de la resina XAD-4 de forma química, es necesario añadir un agente químico al agua. Cuando se añade un compuesto como el NaCl, la desorción se ve favorecida debido a que promueve la liberación del furfural químicamente adherido en la superficie del sólido, mientras que cuando se añade NaOH, el efecto de desorción del agua se inhibe, teniendo un porcentaje de desorción menor. Al añadir una mezcla de NaCl y NaOH, el valor del grado de desorción resulta muy similar al obtenido con agua, es decir, el efecto que predomina es el del agua, quedando apantallado el efecto de la base y la sal.

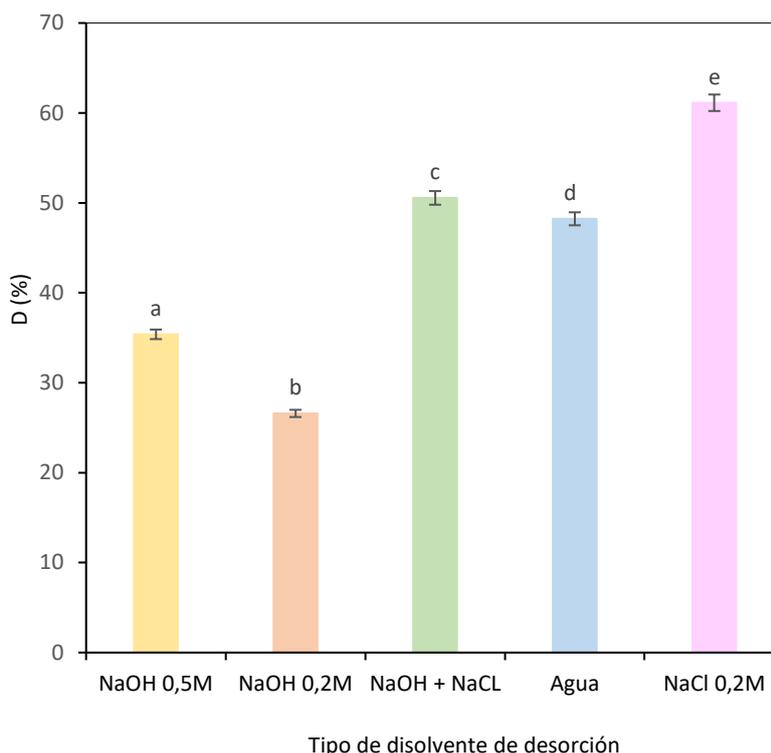


Figura 10. Resultados del porcentaje de desorción de furfural (D, Ec. 3) utilizando como agentes de desorción agua y disoluciones acuosas de hidróxido de sodio, de sal y su mezcla. Los valores con distintas letras para el componente indican diferencias significativas ($p \leq 0.05$).

4.4. RESULTADOS DE PROCESO DE PURIFICACIÓN POR ADSORCIÓN

4.4.1. Resultados de la disolución multicomponente

La segunda etapa del trabajo fue destinada a la realización de los experimentos de adsorción/desorción utilizando disoluciones multicomponente cuya composición se muestra en la Tabla 3. Estos experimentos se realizaron con el fin de evaluar la selectividad del adsorbente hacia el furfural, además de estimar el tiempo de mínimo contacto requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio. Se realizó un experimento de adsorción con una muestra preparada a partir de concentraciones conocidas de los distintos compuestos que se encuentran en hidrolizado de agua subcrítica a partir de residuos de maíz. Una vez preparada la disolución, se siguió el mismo procedimiento de adsorción-desorción que se realizó para el resto de las disoluciones que solo contenían furfural.

Tabla 3. Compuestos para preparar la disolución multicomponente

| COMPUESTOS | CONCENTRACIÓN (g/L) |
|-----------------|---------------------|
| Furfural | 7,5 |
| Ácido fórmico | 2,1 |
| Ácido acético | 6,1 |
| Xilosa monómero | 4 |

Como se observa en la Fig. 11, la adsorción del furfural cuando este se encuentra con más compuestos, es menor que cuando se hace la adsorción de una disolución que solo contiene furfural. Esta diferencia puede deberse a que en la disolución multicomponente hay otros compuestos.

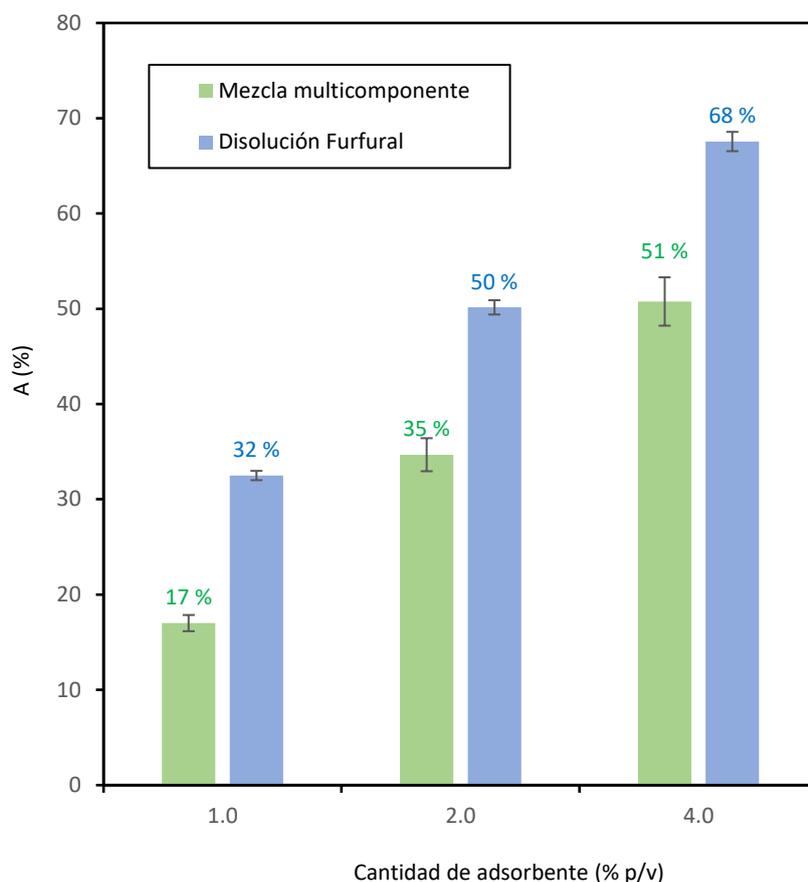


Figura 11. Comparación del porcentaje de desorción del extracto sintético y de la disolución con furfural.

Como se ha comentado previamente, la adsorción del furfural se ve algo afectada por el resto de los compuestos que forman el extracto sintético, de tal manera que se obtiene una adsorción algo menor. Esto se debe a que también se adsorben, aunque en menor cantidad, el resto de los compuestos que forman este extracto. Así, como se observa en la Tabla 4, el acético es el compuesto que más se adsorbe, siendo el que menos la xilosa. Además, como en las adsorciones anteriores, la cantidad de XAD-4 utilizada también influye en la adsorción, siendo mayor cuando hay más cantidad de resina. Sin embargo, no se nota casi diferencia en la cantidad adsorbida por la resina cuando se añaden 1 gramo o 2 gramos de la misma en la xilosa, el ácido fórmico y el ácido acético, mientras que en el furfural se ve un aumento considerable de adsorción cuando la cantidad de XAD-4 pasa de ser 1 gramo a ser 2 gramos.

En esta Tabla 4, también se compara el porcentaje de adsorción cuando el furfural se encuentra solo en una disolución acuosa, siendo mayor cuando se trata de una disolución que solo tiene furfural que cuando se trata del extracto sintético, teniendo diferentes porcentajes de adsorción que difieren entre ellos casi un 15 %. Igual que en los casos anteriores, la cantidad de XAD-4 utilizada en este experimento también influye en la adsorción, teniendo la mayor adsorción cuando se utiliza la mayor cantidad de XAD-4 (en este caso 2 gramos).

Tabla 4. Porcentaje de adsorción (Ec. 3) para todos los componentes presentes en la disolución multicomponente sintética.

| CANIDAD DE RESINA XAD-4 (% p/v) | ADSORCIÓN (%) | | | |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|----------|
| | Xilosa | Ácido fórmico | Ácido acético | Furfural |
| 0,5 | 2,3±0,2 | 3,7±0,4 | 9,2±0,5 | 17,0±0,3 |
| 1 | 4,3±0,1 | 5,2±0,6 | 10,4±0,6 | 34,7±0,5 |
| 2 | 4,4±0,2 | 5,4±0,5 | 11,1±0,5 | 51,0±0,3 |

4.4.2. Resultados para el hidrolizado de agua subcrítica

Finalmente, se realizó el proceso de obtención de furfural con agua subcrítica obteniéndose un hidrolizado que fue sometido al proceso de adsorción/desorción empleando una temperatura de operación de 25 °C, con un 4% p/v de resina XAD-4 y utilizando una disolución 0,2 M de NaCl como agente de desorción, que ha permitido estudiar la eficacia de recuperación del proceso global. Para ello, se añadieron 2 gramos de la resina XAD-4 que se sometieron a agitación durante 24 horas.

En este caso, se preparó una cinética de adsorción en la que se quería comprobar cuándo ocurría la adsorción máxima del furfural para hacer el proceso de adsorción en el menor tiempo posible. En la Fig. 12 se observa como a los 60 minutos de tener el contacto la resina con el extracto, la adsorción del furfural llega a alcanzar su máximo y se mantiene constante a lo largo del tiempo. A los 60 minutos, se alcanzan los 101,11 g/kg adsorbente, lo que supone que en el hidrolizado de agua subcrítica haya una concentración de furfural de menos de 0,5 gramos.

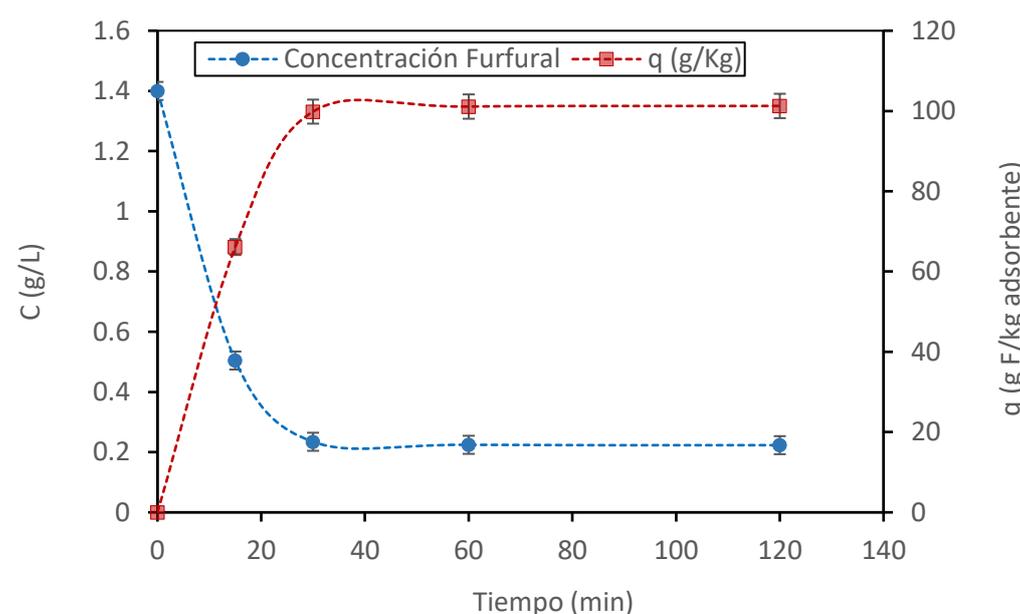


Figura 12. Resultados de la concentración de furfural en la fase acuosa (C) y en la resina (q) a lo largo del proceso de adsorción a 25 °C.

Además, se comprobó la adsorción de los principales compuestos que forman este hidrolizado de agua subcrítica a lo largo del tiempo: xilosa, ácido fórmico y ácido acético. En la Fig. 13 se ha representado la concentración de todos los compuestos del hidrolizado a lo largo del tiempo, cuando se realiza el experimento de adsorción, con una cantidad de 2 gramos de XAD-4. Se ve como claramente el que más adsorción presenta es el furfural, llegando a concentraciones de casi 0,2 g/L en la muestra de hidrolizado. El compuesto que menos se adsorbe es la xilosa, manteniéndose su concentración casi igual a la inicial. El resto de componentes presentan concentraciones altas, lo que quiere decir que no se ha producido una gran adsorción de estos compuestos.

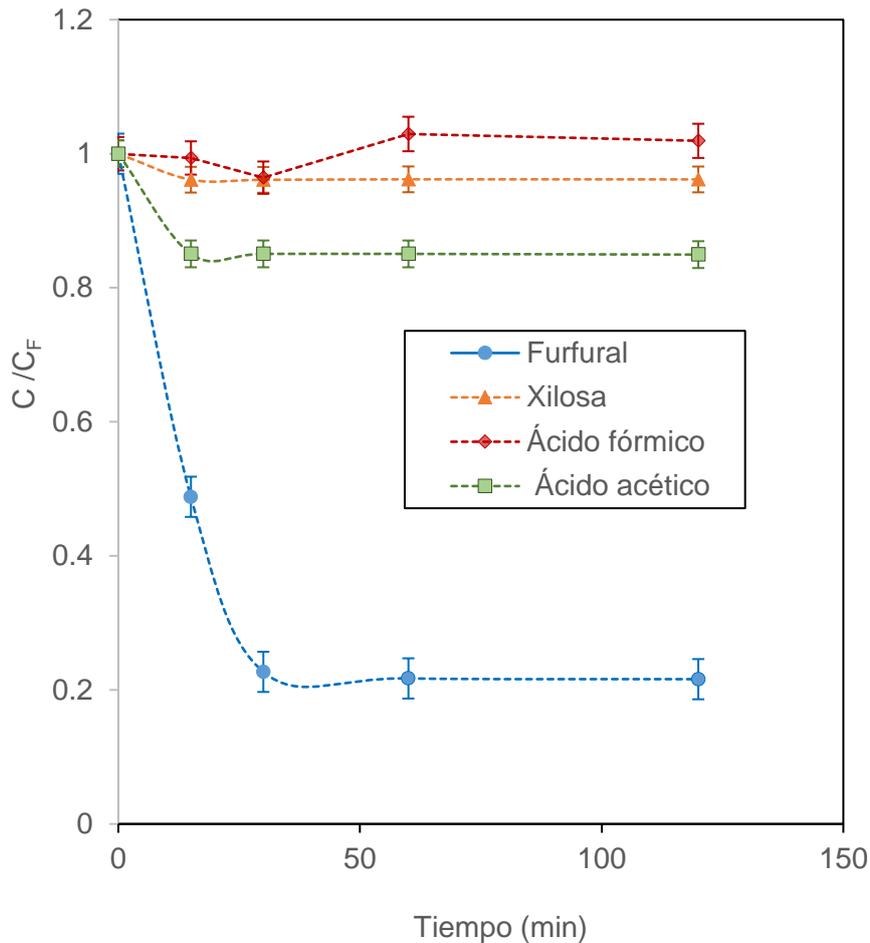


Figura 13. Resultados de la concentración de furfural, xilosa, ácido fórmico y ácido acético en la fase acuosa (C) a lo largo del proceso de adsorción a 25 °C.

Como se observa en la Fig. 13, las adsorciones del ácido fórmico y del ácido acético no son muy significativas, ya que las concentraciones iniciales de los mismos no son muy grandes. Una vez realizado el experimento de adsorción, se procedió a realizar el experimento de desorción, donde se sometió a toda la resina pesada (2 gramos) que se encontraba húmeda, a 25 mL de NaCl 0,2 M durante 1 hora, ya que es el tiempo que tarda la desorción en mantenerse constante.

Con los datos obtenidos experimentalmente y con la Ec. 3, se calculó que el porcentaje de recuperación de furfural después de tener en contacto el adsorbente y la resina durante 1 hora es de 79 %, es decir, que se consigue extraer del adsorbente casi todo el furfural que se había quedado retenido durante la etapa de adsorción.

5. CONCLUSIONES

Para finalizar con este estudio, se procederá a exponer las conclusiones obtenidas tras el análisis de los resultados de cada uno de los experimentos llevados a cabo.

- Como se ha observado y comparando todos los resultados del efecto del adsorbente sobre la adsorción del furfural, se llega a la conclusión de que el mejor agente de adsorción del furfural en condiciones de Temperatura 25 °C y sin acidificar es Amberlite XAD-4.
- A la vista de los resultados de la desorción, se concluye con que el mejor disolvente de desorción es NaCl.
- Analizando los resultados de la disolución multicomponente, la adsorción del furfural se ve afectada por el resto de componentes, siendo algo menor que cuando se realiza la adsorción de una disolución acuosa de furfural. Además, el resto de componentes no se adsorben o lo hacen en pequeñas cantidades, siendo la resina selectiva para el furfural.
- En el caso del hidrolizado de agua subcrítica, se concluye que la máxima adsorción de furfural se alcanza a los 60 minutos de tener la resina XAD-4 en contacto con el mismo, teniendo así procesos de adsorción más cortos. Esto se debe a que la mayoría de la adsorción del furfural es física y una pequeña parte es adsorción química.

6.-BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. W. Dulie, B. Woldeyes, H. D. Demsash, and A. S. Jabasingh, "An Insight into the Valorization of Hemicellulose Fraction of Biomass into Furfural: Catalytic Conversion and Product Separation," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 12, no. 2. Springer Science and Business Media B.V., pp. 531–552, Feb. 01, 2021. doi: 10.1007/s12649-020-00946-1.
- [2] P. K. Gandam *et al.*, "Corncob-based biorefinery: A comprehensive review of pretreatment methodologies, and biorefinery platforms," *Journal of the Energy Institute*, vol. 101. Elsevier B.V., pp. 290–308, Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.joei.2022.01.004.
- [3] "Instituto Nacional de Estadística." <https://www.ine.es/jaxi/Datos.htm?path=/t26/p067/p02/residuos/serie/I0/&file=02001.px> (accessed jul. 02, 2023).
- [4] "Junta de Castilla y León. Energía y Minería", Accessed: jul. 02, 2023. [Online]. Available: <https://energia.jcyl.es/web/es/biblioteca/situacion-biomasa-residuos-castilla.html#:~:text=La%20producci%C3%B3n%20estimada%20de%20residuos%20forestales%20se%20encuentra,3%20millones%20de%20toneladas%20equivalentes%20de%20petroleo%20%28tep%29.>
- [5] A. Malinowski and D. Wardzińska, "Catalytic conversion of furfural towards fuel biocomponents," *Chemik*, vol. 66, no. 9, 2012.
- [6] "Ficha técnica de furfural." [Online]. Available: www.chem-lab.be

- [7] G. Machado *et al.*, "Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass," *Natural Resources*, vol. 07, no. 03, 2016, doi: 10.4236/nr.2016.73012.
- [8] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, and U. Schröder, "Subcritical water as reaction environment: Fundamentals of hydrothermal biomass transformation," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 5. 2011. doi: 10.1002/cssc.201000341.
- [9] P. Alonso-Riaño, M. S. T. Amândio, A. M. R. B. Xavier, S. Beltrán, and M. T. Sanz, "Subcritical Water as Pretreatment Technique for Bioethanol Production from Brewer's Spent Grain within a Biorefinery Concept," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 23, Dec. 2022, doi: 10.3390/polym14235218.
- [10] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," *Chemosphere*, vol. 258. 2020. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [11] R. Ahmad, Z. Ali, A. A. Khan, and N. U. Rehman, "Terbium extraction by functionalized surface: experimental and DFT approach," *Adsorption*, vol. 26, no. 1, 2020, doi: 10.1007/s10450-019-00178-3.
- [12] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, and M. Sillanpää, "Methods for preparation and activation of activated carbon: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, no. 2. 2020. doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.
- [13] A. H. Sulaymon and K. W. Ahmed, "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column," *Environ Sci Technol*, vol. 42, no. 2, pp. 392–397, Jan. 2008, doi: 10.1021/es070516j.
- [14] Z. Y. Sun, T. Ura, H. Matsuura, K. Kida, and A. Jyo, "Dowex 1X4 and Dowex 1X8 as substitute of Diaion MA03SS in simulated moving bed chromatographic separation of sulfuric acid and sugars in concentrated sulfuric acid hydrolysates of bamboo," *Sep Purif Technol*, vol. 166, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.04.023.
- [15] "AmberSep™ 21K Ion Exchange Resins Industrial-grade, Strong Base Anion Exchange Resins for Mineral Processing Applications," 2023.
- [16] "Product Data Sheet DuPont™ Polymeric Adsorbent DuPont™ AmberLite™ XAD™4 Polymeric Adsorbent Macroporous, Adsorbent Resin," 2022. [Online]. Available: www.dupont.com/water/contact-us