

**MODELADO, SIMULACIÓN Y POTENCIAL DE SOSTENIBILIDAD DE
PROCESOS QUE INVOLUCRAN SOLVENTES VERDES EN LA EXTRACCIÓN
DE CELULOSA**

Por

CÉSAR AUGUSTO VÁSQUEZ RUIZ

Ingeniero Químico, Universidad de Antioquia, 2007

TESIS

Presentada en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

MAESTRÍA EN INGENIERÍA

**Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería**

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Medellín, Antioquia
2014**

RESUMEN

Los solventes verdes representan una de las opciones más atractivas en un sinnúmero de aplicaciones que van desde la catálisis homogénea y heterogénea hasta los procesos de separación avanzados. En este sentido, alternativas como los líquidos iónicos y los líquidos iónicos reversibles se han posicionado como tecnologías de gran interés en ciertos sectores de la química y de la síntesis de procesos donde se pretende reevaluar el uso intensivo de solventes tradicionales.

Este trabajo está encaminado a dilucidar el verdadero potencial de los líquidos iónicos como solventes en la síntesis de celulosa a partir de diversas biomásas. Para tal efecto, se realizó la selección de biomásas lignocelulósicas disponibles a nivel local con potencial para ser implementadas en proceso de obtención de celulosa. Se determinaron como las biomásas más adecuadas el aserrín de madera, los residuos de flores, la cascarilla de arroz y el bagazo de caña atendiendo a criterios como la disponibilidad a nivel local, el porcentaje de celulosa disponible y los usos actuales de las mismas.

En este sentido, en el presente trabajo de investigación se presenta la síntesis de procesos para la obtención de celulosa a partir de las biomásas seleccionadas y empleando como solventes alternativos los líquidos iónicos: 1-butil-3-metilimidazolium cloruro (BmimCl), el 1-etil-3-metilimidazolium acetato (EmimAc) y el líquido iónico reversible 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene carboxylate [DBUH]⁺[RCO₃]. Cada uno de los procesos sintetizados fueron simulados en el software ASPEN PLUS[®].

Una vez sintetizados los procesos, cada uno de ellos fue analizado a través de la metodología de estimación de potencial de sostenibilidad de procesos. Esta alternativa se fundamenta en la estimación del componente de rentabilidad económica, exergético y de impacto ambiental. Consecuentemente, fue posible determinar que los procesos acetosolv y residuos de flores son económicamente viables. Paralelamente, los procesos con aserrín de madera, bagazo de caña, cascarilla de arroz y líquido iónico reversible no se muestran como procesos económicamente viables.

Respecto a la exergía destruida (X_D), se logró determinar que el proceso con mayor exergía destruida fue el que empleó el líquido iónico reversible, mientras que el proceso con residuos de flores fue el de menor exergía destruida. Esto asociado con que cada uno de los procesos sintetizados posee diversas unidades de proceso y algunas de ellas presentan mayor consumo energético respecto a otros.

La estimación de impactos ambientales permitió determinar que el proceso acetosolv presenta un considerable impacto negativo al ambiente representado en las contribuciones al calentamiento global, acidificación, toxicidad humana y oxidación fotoquímica. Los procesos sintetizados con líquidos iónicos emplearon bagazo de caña, aserrín de madera, cascarilla de arroz y residuos de flores. La comparación de los resultados de estimación de sostenibilidad permitieron determinar que el el proceso con residuos de flores en BmimCl presenta el mayor potencial de rentabilidad, una disminución notable en los impactos negativos al ambientales y energéticamente es el de menor exergía destruida.

Palabras claves: *líquidos iónicos, biomasa, celulosa, sostenibilidad y simulación.*

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	2
TABLA DE CONTENIDO	4
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS	10
LISTA DE ANEXOS	11
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS	12
AGRADECIMIENTOS	15
INTRODUCCIÓN	16
1 CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO	17
1.1 Aspectos generales de las biomosas	17
1.2 Generalidades de las biomosas	18
1.2.1 Biomasa lignocelulósica	18
1.3 Disolución de celulosa	23
1.3.1 Aspectos generales de los polímeros	24
1.3.2 Termodinámica de disolución de polímeros	25
1.4 Solubilidad de la celulosa	28
1.4.1 Comportamiento anfifílico de la celulosa	29
1.5 Solventes de celulosa	30
1.5.1 Solventes derivatizantes	30
1.5.2 Solventes no derivatizantes	31
1.5.3 Solventes convencionales	32
1.5.4 Solventes Alternativos	36
1.5.5 Sistemas órgano-acuosos intercambiables (OATS)	41
1.6 Procesos de disolución de celulosa	41
1.6.1 Procesos químicos convencionales	42
1.6.2 Procesos Mecánicos	45

1.6.3	Procesos semi-químicos	45
1.6.4	Procesos químico-mecánicos	46
1.6.5	Procesos con solventes alternativos: solventes verdes	46
1.7	Productos derivados de la celulosa	49
1.7.1	Celulosa microcristalina (MCC)	49
1.7.2	Nanocelulosa (NC)	50
1.7.3	Éteres de celulosa	50
1.7.4	Ésteres de celulosa	52
1.8	Mercado Mundial de la celulosa	52
1.8.1	Mercado de pulpa de celulosa	52
1.8.2	Mercado de celulosas especiales	56
1.9	Potencial de sostenibilidad en procesos de celulosa	56
1.9.1	Exergía (X)	58
1.9.2	Potencial de rentabilidad o ganancias ($\Delta\zeta$)	63
1.9.3	Índices de impactos ambientales (Life Cycle Impact Assessment - LCIA)	63
2	CAPITULO 2: METODOLOGÍA	69
2.1	Selección de las biomásas y residuos	69
2.1.1	Producción de residuos agrícolas y agroindustriales	69
2.1.2	Aprovechamiento actual de los residuos agroindustriales	71
2.1.3	Selección de residuos o biomásas y potencial de producción de celulosa	74
2.2	Simulación de procesos para la obtención de celulosa	76
2.2.1	Introducción de biomásas y líquidos iónicos en ASPEN PLUS®	77
2.2.2	Síntesis y simulación de procesos en ASPEN PLUS®	80
2.3	Estimación de análisis de sostenibilidad	101
2.3.1	Estimación de potencial de rentabilidad de proceso ($\Delta\zeta$): caso acetosolv	101
2.3.2	Estimación exergía química específicas (X_i^{CH}): caso acetosolv	102
2.3.3	Estimación de indicadores de impactos de análisis de ciclo de vida (E_i): caso acetosolv	107
3	CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES	109
3.1	Resultados potencial de rentabilidad	109
3.2	Resultados exergía destruida	110
3.3	Resultados indicadores de análisis de ciclo de vida	112
3.4	Análisis de escenarios ideales	115
4	CONCLUSIONES	117

5	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	119
6	ANEXO 1 -----	127
7	ANEXO 2 -----	131

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1-1 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA CELULOSA.-----	19
FIGURA 1-2 ENLACE B-1,4-O-GLUCOSÍDICO EN LA ESTRUCTURA DE LA CELULOSA.-----	19
FIGURA 1-3 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA HEMICELULOSA. -----	20
FIGURA 1-4 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA LIGNINA. -----	21
FIGURA 1-5 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS IA Y IB DE LA CELULOSA.-----	22
FIGURA 1-6 CLASIFICACIÓN DE LOS SOLVENTES DE CELULOSA. -----	32
FIGURA 1-7 SISTEMA DE LÍQUIDOS IÓNICOS REVERSIBLES DE DOS COMPONENTES: REACCIÓN DEL DBU Y ALCOHOL EN PRESENCIA DE CO ₂ PARA FORMAR EL [DBUH]+[RCO ₃]-. R = C1 – C12. -----	40
FIGURA 1-8 SISTEMA DE LÍQUIDOS IÓNICOS REVERSIBLES DE DOS COMPONENTES: REACCIÓN DEL TMBG Y ALCOHOL EN PRESENCIA DE CO ₂ PARA FORMAR EL [TMBGH]+[RCO ₃]-. R = C1 – C12. -----	40
FIGURA 1-9 SISTEMA DE LÍQUIDOS IÓNICOS REVERSIBLES DE UN COMPONENTE: REACCIÓN DE LÍQUIDO MOLECULAR PARA FORMAR EN PRESENCIA DE CO ₂ SUS CORRESPONDIENTES LÍQUIDOS IÓNICOS TRIALKOXY Y TRIALKYL-SILYLPROPIL AMINA. R = GRUPO ALKYL O ALKOXY. -----	41
FIGURA 1-10 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE BIOMASA EMPLEANDO LÍQUIDO IÓNICO. -----	47
FIGURA 1-11 DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE BIOMASA EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS REVERSIBLES. -----	48
FIGURA 1-12 PRODUCCIÓN DE PULPA DE CELULOSA EN EL MUNDO PARA EL AÑO 2010. 53	
FIGURA 1-13 PRODUCCIÓN DE FIBRA DE CELULOSA EN COLOMBIA PARA EL AÑO 2009.- 54	
FIGURA 1-14 IMPORTACIONES COLOMBIANAS DE PULPA DE CELULOSA OBTENIDA POR PROCESO MECÁNICO.-----	54
FIGURA 1-15 IMPORTACIONES COLOMBIANAS DE PULPA DE CELULOSA SIN BLANQUEAR Y SEMI BLANQUEADA, OBTENIDA POR PROCESO QUÍMICO. -----	55
FIGURA 1-16 VARIACIÓN DE PRECIOS DE LA PULPA DE CLEULOSA EN COLOMBIA PARA EL PRIMER SEMESTRE DE LOS AÑOS 2013 Y 2014. -----	55
FIGURA 1-17 RELACIÓN ENTRE EFICIENCIA EXERGETICA, IMPACTO AMBIENTAL Y SOSTENIBILIDAD. -----	60
FIGURA 2-1 ESTRUCTURA JERÁRQUICA EMPLEADA PARA LA SELECCIÓN DE LOS RESIDUOS O BIOMASAS ESCOGIDAS PARA LA PRESENTE INVESTIGACIÓN (CASCARILLA DE ARROZ, RESIDUOS DE FLORES, ASERRÍN DE MADERA Y BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR). FUENTE: EL AUTOR. -----	76
FIGURA 2-2 ENTORNO DE ASPEN PLUS® PARA LA INTRODUCCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS NO DISPONIBLES EN LAS BASES DE DATOS. (A) CUADRO DE DIALOGO EN EL	

CUAL SE DEFINE LA SUSTANCIA (USER DEFINED). (B) VALORES DE Cp (J/KMOL-K) DE LA CELULOSA Y LA LIGNINA INGRESADOS A PARTIR DE LA INFORMACIÓN DISPONIBLE EN NREL (WOOLEY & PUTSCHE, 1996). -----	78
FIGURA 2-3 ENTORNO DE ASPEN PLUS® V.8 PARA LA INTRODUCCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS NO DISPONIBLES EN LAS BASES DE DATOS. (A) CUADRO DE DIALOGO DEL EDITOR DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS. (B) INFORMACIÓN TERMODINÁMICA PARA CADA LÍQUIDO IÓNICO INTRODUCIDA POR EL AUTOR. -----	79
FIGURA 2-4 ENTORNO DE ASPEN PLUS® V.8 PARA LA DEFINICIÓN DE SERVICIOS (UTILITY) EN EQUIPOS DE PROCESOS. (A) CUADRO DE DIALOGO PARA LA ESPECIFICACIÓN DEL SERVICIO DE VAPOR DE CALDERA. (B) SELECCIÓN DE LA BASE DE DATOS DEL FACTOR DE EMISIÓN DE CO ₂ . -----	81
FIGURA 2-5 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE ASERRÍN DE MADERA EMPLEANDO EL MÉTODO ACETOSOLV (ORGANOSOLV). ADAPTADO DE: VILA AND PARAJO 2003.-----	84
FIGURA 2-5 -1 DETALLE DE LA ETAPA DE MEZCLA Y REACCIÓN DE BIOMASA EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DEL MÉTODO ACETOSOLV. PROCESO ADAPTADO DE (VILA & PARAJO, 2003). -----	85
FIGURA 2-5 -2 DETALLA DE LA ETAPA DE MEZCLA Y REACCIÓN DE BIOMASA EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DEL MÉTODO ACETOSOLV. PROCESO ADAPTADO DE (VILA & PARAJO, 2003). -----	85
FIGURA 2-6 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ DISUELTA EN EL LÍQUIDO IÓNICO EMIMAO _C .-----	87
FIGURA 2-6 1 DETALLE DE LA ETAPA DE DISOLUCIÓN Y PURIFICACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ EN EMIMAO _C . -----	88
FIGURA 2-6 -2 DETALLE DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y RECIRCULACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO EMIMAO _C . -----	88
FIGURA 2-7 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS DE FLORES DISUELTO EN EL LÍQUIDO IÓNICO EMIMAO _C . -----	90
FIGURA 2-7- 1 DETALLE DE LA ETAPA DE DISOLUCIÓN Y PURIFICACIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE FLORES EN EMIMAO _C . -----	91
FIGURA 2-7 -2 DETALLE DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y RECIRCULACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO EMIMAO _C . -----	91
FIGURA 2-8 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE ASERRÍN DE MADERA DILUIDO EN EL LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL. -----	93
FIGURA 2-8- 1 DETALLE DE LA ETAPA DE DISOLUCIÓN BIOMASA PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE ASERRÍN DE MADERA EN LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL. -----	94
FIGURA 2-8 -2 DETALLE DE LA ETAPA DE SEPARACIÓN, PURIFICACIÓN Y RECIRCULACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL.-----	94
FIGURA 2-9 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR MEDIANTE LA DISOLUCIÓN EN LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL. -----	96

FIGURA 2-9- 1 DETALLE DE LA ETAPA DE DISOLUCIÓN Y REACCIÓN DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR EN LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL.-----	97
FIGURA 2-9- 2 DETALLE DE LA ETAPA DE PURIFICACIÓN DE CELULOSA Y SEPARACIÓN Y RECIRCULACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO BMIMCL.-----	97
FIGURA 2-10 PROCESO DE OBTENCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE ASERRÍN DE MADERA MEDIANTE LA DISOLUCIÓN EN LÍQUIDO IÓNICO REVERSIBLE DBUH.-----	99
FIGURA 2-10- 1 DETALLE DE LA ETAPA DE DISOLUCIÓN Y REACCIÓN DEL ASERRÍN DE MADERA EN EL LÍQUIDO IÓNICO REVERSIBLE DBUH. -----	100
FIGURA 2-10- 2 DETALLE DE LA ETAPA DE FORMACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO REVERSIBLE DBUH A PARTIR DE LA REACCIÓN DE DBU CON BUTANOL EN PRESENCIA DE CO ₂ .-----	100
FIGURA 2-11 ENTORNO DE ASPEN PLUS® v.8 CORRESPONDIENTE AL “PROPERTY SETS” PARA PARA LA ESTIMACIÓN DE EXERGÍAS FÍSICAS. (A) CUADRO DE DIALOGO DONDE SE DEFINE LA SUSTANCIA, PROPIEDAD A EVALUAR, PRESIÓN Y TEMPERATURA. (B) CUADRO DE RESULTADOS EN ESTE CASO CORRESPONDIENTE -----	104
FIGURA 3-1 POTENCIAL DE RENTABILIDAD DE LOS PROCESOS SINTETIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA-----	109
FIGURA 3-2 RESULTADOS DE EXERGÍA DESTRUIDA (X_D) DE LOS PROCESOS SINTETIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA -----	111
FIGURA 3-3 POTENCIAL DE IMPACTOS PONDERADOS DE LCA DE LOS PROCESOS SINTETIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA -----	113
FIGURA 3-4 POTENCIAL DE IMPACTOS PONDERADOS DE LCA DE LOS PROCESOS SINTETIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE CELULOSA.-----	114
FIGURA 3-5 POTENCIAL DE RENTABILIDAD IDEAL PARA PROCESO CON COSTOS MINIMIZADOS DE LI Y DMSO. -----	115
FIGURA 3-6 POTENCIAL DE RENTABILIDAD IDEAL PARA PROCESOS CON FLUJOS DE REPOSICIÓN DE LI Y DMSO MINIMIZADOS -----	116

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1 PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE HANSEN Y DE HILDEBRAND -----	28
TABLA 1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS SOLVENTES DE CELULOSA-----	30
TABLA 1.3 PRODUCTOS INTERMEDIOS OBTENIDOS DURANTE LA DISOLUCIÓN CON SOLVENTES REACTIVOS (GRANSTRÖM 2009).-----	33
TABLA 1.4 . SISTEMAS ACUOSOS PARA DISOLUCIÓN HOMOGÉNEA DE CELULOSA (HEINZE AND KOSCHELLA 2005) -----	34
TABLA 1.5 SISTEMAS NO ACUOSOS PARA DISOLUCIÓN HOMOGÉNEA DE CELULOSA (HEINZE AND KOSCHELLA 2005) -----	35
TABLA 1.6 PRINCIPALES LÍQUIDOS IÓNICOS CON MAYOR POTENCIAL PARA DISOLVER CELULOSA MÄKI-ARVELA ET AL. 2010 -----	38
TABLA 1.7 COMPARACIÓN ENTRE SISTEMAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS REVERSIBLES DE UNO (1) Y DOS (2) COMPONENTES POLLET, ECKERT, AND LIOTTA 2011. -----	49
TABLA 1.8 PRECIOS DE ALGUNAS CELULOSAS ESPECIALES. -----	56
TABLA 2.1 PRINCIPALES PRODUCTOS Y RESIDUOS AGRÍCOLAS Y AGROINDUSTRIALES EN COLOMBIA -----	70
TABLA 2.2 COMPOSICIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS Y AGROINDUSTRIALES-----	71
TABLA 2.3 RESIDUOS OBTENIDOS EN EL BENEFICIO DE CAFÉ CEREZA -----	73
TABLA 2.4 CANTIDAD DE CELULOSA BRUTA APROVECHABLE EN FUNCIÓN DEL TIPO DE RESIDUO AGROINDUSTRIAL. FUENTE: Δ(ESCALANTE HERNÁNDEZ ET AL. 2008), * EL AUTOR-----	75
TABLA 2.5 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS BMIMCL, EMIMAOC Y DBUH -----	79
TABLA 2.6 FLUJOS MÁSICOS DE MATERIAS PRIMAS POR KG DE CELULOSA PRODUCIDA. PROCESO ACETOSOLV -----	101
TABLA 2.7 COSTOS DE MATERIAS PRIMAS ASOCIADOS AL PROCESO ACETOSOLV -----	102
TABLA 2.8 EXERGÍAS QUÍMICAS ESTÁNDAR PARA LOS GRUPOS FUNCIONALES DEL BMIMCL -----	103
TABLA 2.9 EXERGÍAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y DE FLUJO DE LAS CORRIENTES DE MATERIA ASOCIADOS AL MOLINO (CRUSHER), BOMBA 1 (P-1) Y MEZCLADOR 1 (Mix-1) EN EL PROCESO ACETOSOLV.-----	106
TABLA 2.10 CAMBIO EN LA EXERGÍA (ΔX) Y EXERGÍA DESTRUIDA (XD) PARA EL MOLINO (CRUSHER), LA BOMBA 1 (P-1) Y EL MEZCLADOR 1 (Mix-1) EN EL PROCESO ACETOSOLV -----	107
TABLA 3.1 RESULTADOS PONDERADOS DEL POTENCIAL DE IMPACTO DE LCA PARA LOS PROCESOS SINTETIZADOS-----	112

LISTA DE ANEXOS

TABLA A1- 1 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPONENTES TÍPICOS DE LAS BIOMASAS (WOOLEY & PUTSCHE, 1996)-----	127
TABLA A1- 2 FACTORES DE POTENCIAL DE EMISIONES PARA LA ESTIMACIÓN DE IMPACTOS EN LCA -----	128
TABLA A1- 3 FACTORES DE NORMALIZACIÓN Y PONDERACIÓN DE POTENCIAL DE IMPACTOS DE LCA-----	130
TABLA A2- 1 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS ----	131
TABLA A2- 2 . COEFICIENTES DEL POLINOMIO CP GAS IDEAL DE LÍQUIDOS IÓNICOS-----	132
TABLA A2- 3 FLUJOS MÁXIMOS DE MATERIAS PRIMAS PARA CADA PROCESO -----	133
TABLA A2- 4 COSTOS DE LAS MATERIAS PRIMAS-----	134
TABLA A2- 5 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS EXERGÍAS QUÍMICAS ESTÁNDAR -----	135
TABLA A2- 6 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS CALCULADAS POR CORRELACIÓN-----	136
TABLA A2- 7 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS CALCULADAS POR CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS -----	137

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURAS

DP: grado de polimerización

M_n : peso molecular promedio

G_m : energía libre de Gibbs de mezcla [J/kg]

S_m : entropía de mezcla [J/kg - K]

H_m : entalpía de mezcla [J/kg]

V: volumen [m^3]

E: energía de cohesión

R: constante universal gases ideales [J/kg - K]

CED: densidad de energía de cohesión [J/m^3]

V: volumen molar [m^3/mol]

ϕ_i : fracción volumétrica del compuesto i

ΔH_{vap} : entalpía de vaporización [J/kg]

δ : parámetro de solubilidad de Hildebrand [J/m^3]^{0.5}

FD: fuerzas no polares

FP: fuerzas de cohesión polar

PH: puentes de hidrógeno

GGM: galactoglucomanano

NMMO: 4-óxido de 4-metilmorfolina

DMSO: dimetil sulfóxido

PEG: polietilenglicol

CS₂: disulfuro de carbono

Cuam: hidróxido de cupramonio

Cuen: hidróxido de cupraetilendiamina

NaOH: hidróxido de sodio

DMA: N,N dimetilacetamida

LiCl: cloruro de litio

SO₂: dióxido de azufre

CH₃COOH: ácido acético

HCOOH: ácido fórmico

N_2O_4 : tetróxido de dinitrógeno
DMF: N,N dimetilformamida
THF: tetrahidrofurano
 NH_4SCN : tiocianato de amonio
 NH_4 : amonio
 H_3PO_4 : ácido fosfórico
 $(CH_2O)_3$: paraformaldehido
 $ZnCl_2$: cloruro de zinc
 CF_3COOH : ácido trifluoracético
 Na_2S : sulfuro de sodio
ACN: acetonitrilo
 Na_2CO_3 : carbonato de sodio
LI: líquido iónico
EmimAoC: 1-etil-3-metilimidazolium
AmimCl: 1-alil-3-metilimidazolium
BmimCl: 1-butil-3-metilimidazolium
EmimCl: 1-etil-3-metilimidazolium
[Mmim][$(MeO)_2PO_2$]: 1,3-dimetilimidazolium dimetil fosfato
GXL's: gass expanded liquids
DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
TMBG: 2-butil-1,1,3,3-tetramethylguanidine
[DBUH]⁺[RCO_3]: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene carboxylate
[TMBGH]⁺[RCO_3]: 2-butil-1,1,3,3-tetramethylguanidine carboxylate
OATS: *organic aqueous tunable solvents*
MCC: celulosa microcristalina
NC: nanocelulosa
MC: metilcelulosa
EC: etilcelulosa
AGU: unidades de anhidro glucosa
HEC: hidroxietilcelulosa
HPC: hidroxipropilcelulosa

HPMC: hidroxipropilmetilcelulosa

CMC: carboximetilcelulosa

AFC: acetato ftalato de celulosa

EHEC: etilhidroxietilcelulosa

X: exergía [J/kg]

X_i^{CH} : exergía química específica [kJ/kg]

T: temperatura absoluta (K)

P: presión [atm]

T_{oo} : temperatura alrededores [K]

P_{oo} : presión alrededores [atm]

μ_{oo} : equilibrio químico alrededores

T_0 : temperatura estado muerto [K]

P_0 : presión estado muerto [atm]

μ_0 : equilibrio químico estado muerto

X_{ph} : exergía física [kJ/kg]

X_f : exergía de flujo [kW]

X_D : exergía destruida [kW]

ζ : costo relativo de materia prima o producto terminado (pesos/kg)

ν : flujo másico [kg/h]

LCA: *life cycle assessment*

VOC: *volatil organics compounds*

E_i : potencial de afectación ambiental del impacto i

$E_{N,i}$: potencial normalizado del impacto i

$E_{P,i}$: potencial ponderado del impacto i

$ec_{2,j}$: factor de afectación del potencial 2

B_j : emisión del compuesto j

NVDS: *no volatile dissolved solid*

OCSP: *other compounds solid phase*

ELECNRTL: *electrolytes non-random two liquid*

UF: unidad funcional

\dot{m}_i : flujo másico [kg/h]

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a los profesores Mauricio Esteban Sánchez y Juan Carlos Cruz Jiménez. Mil gracias por brindarme la oportunidad de ser su estudiante. Gracias por todas esas tardes de enseñanzas, paciencia y motivación.

Quiero agradecer, a la estudiante Marcela Marulanda. Su invaluable aporte fue fundamental en el desarrollo del presente trabajo. Muchas gracias por no desistir y estar presente hasta el final.

De igual manera, agradezco el apoyo incondicional del grupo de Simulación, Diseño, Control y Optimización de Proceso – SIDCOP – perteneciente a la Universidad de Antioquia.

INTRODUCCIÓN

Los solventes verdes representan una de las opciones más atractivas en un sinnúmero de aplicaciones que van desde la catálisis homogénea y heterogénea hasta los procesos de separación avanzados. En este sentido, alternativas como los fluidos supercríticos, los solventes reversibles o los líquidos iónicos; entre otras, se han posicionado como tecnologías de gran interés en ciertos sectores de la química y de la síntesis de procesos donde se pretende reevaluar el uso intensivo de solventes tradicionales.

A pesar de valiosos atributos, la incorporación de los solventes verdes en procesos de manufactura a gran escala es aún muy restringida. Esta limitante es debida principalmente a sus altos costos actuales, escasez en la disponibilidad de datos termodinámicos e inmadurez de la tecnología.

Este trabajo está encaminado a dilucidar el verdadero potencial de algunos solventes verdes como agentes integradores en la síntesis de celulosa a partir de biomasa. Para tal efecto, seleccionaron biomásas de interés en los ámbitos local y nacional, se identificaron solventes verdes como potenciales sustitutos de los solventes empleados convencionalmente en procesos de transformación de biomasa a celulosa, se emplearon herramientas de simulación (ASPEN PLUS[®]), para sintetizar procesos de obtención de celulosa y se abordó el análisis de los procesos desde la estimación del potencial de sostenibilidad para cada uno de ellos, teniendo en cuenta los ámbitos técnico, ambiental y económico.

La culminación de este trabajo de investigación logró recopilar información termodinámica valiosa de los líquidos iónicos y se desarrolló una metodología para su incorporación y simulación en el software ASPEN PLUS[®]. A nuestro conocimiento, el presente trabajo representa un primer acercamiento a la síntesis y simulación de procesos que involucran el manejo de las biomásas y los líquidos iónicos. Además, se logró demostrar que la metodología de estimación del potencial de sostenibilidad y su enfoque holístico que pone en consideración simultánea las implicaciones económicas, energéticas y ambientales de los procesos representa una herramienta poderosa para el estudio y selección de alternativas de proceso que se encuentren bajo competencia.

1 CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Aspectos generales de las biomásas

Desde la prehistoria, las biomásas han sido empleadas como fuentes de diversos productos para satisfacer las necesidades de las civilizaciones. Varios productos químicos derivados de biomásas se remontan a épocas en las cuales las transformaciones mecánicas, los procesos químicos o las técnicas de caracterización eran incipientes. Estos primeros productos incluían sustancias químicas como el etanol o el ácido acético, empleadas ampliamente en la actualidad. Con el renacer de nuevas ciencias y el entendimiento científico de la química en el siglo XIX, el uso de la biomasa se orientó a nuevos procesos químicos y debido a la disponibilidad del petróleo en el siglo XX así como su facilidad de procesamiento, materias primas ricas en carbohidratos se dejaron de lado. Lo anterior, sumado a las incalculables e importantes inversiones económicas por parte de Gobiernos y de la industria privada, permitió que el petróleo se posicionara como la principal fuente de materias primas para la producción de productos químicos y materiales intermedios (Elliott, 2004). Tal marcada dependencia de la industria contemporánea por el petróleo y otros recursos no renovables, ha generado inconvenientes importantes en las últimas décadas, dentro de los que se pueden destacar:

- ✓ Incertidumbre: la volatilidad de los precios internacionales del petróleo, así como sus niveles de suministro y reservas de los países productores hacen cada vez más complicadas las estrategias de planificación económica.
- ✓ Insostenibilidad: se ha limitado el desarrollo de modelos económicos basados en fuentes energéticas no renovables y por lo tanto no perdurables.
- ✓ Cambio climático: una economía basada en combustibles fósiles genera altos niveles de emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono (CO₂), los cuales favorecen fenómenos de cambio climático como el calentamiento global.

Estas situaciones adversas han despertado el interés de gobiernos e investigadores alrededor del mundo que han resultado en el desarrollo de nuevas políticas y tecnologías encaminadas a la reducción en el uso recursos no renovables. Adicionalmente, se busca que estos nuevos desarrollos sean amigables con el ambiente bien sea en usos como la generación o como materia prima para nuevos productos o materiales. Una de las estrategias más atractivas para este fin consiste en el aprovechamiento de biomásas de origen diverso (Castro-Montoya & Jimenez-Gutierrez, 2012).

1.2 Generalidades de las biomasas

En general, el término biomasa hace referencia a la materia que puede ser obtenida, directa o indirectamente, a partir de cualquier fuente vegetal y la que puede ser empleada como fuente de energía o como materia prima en cantidades sustanciales. Aún cuando esta definición ha sido ampliamente aceptada, el término biomasa se ha asociado a una gran diversidad de materias primas tales como: especies vegetales terrestres o acuáticas, productos agrícolas, residuos forestales, ciertos residuos de procesos industriales y aguas residuales (Yokoyama & Matsumura, 2008).

De acuerdo a su origen, las biomasas pueden clasificarse de la siguiente manera:

- ✓ *Plantas y residuos agrícolas*: tallos secos de gramíneas como el trigo y la cebada, tallos de maíz, tucas de mazorca, etc.
- ✓ *Residuos de animales de granja*: estiércol de ganados bovinos y porcinos y residuos de aves de corral.
- ✓ *Residuos derivados de producción agroindustrial*: bagazos, cascarilla de arroz, cascara de nueces, etc.
- ✓ *Residuos de árboles y arbustos*: residuos de poda, ramas, etc.
- ✓ *Residuos de la madera*: aserrín, corteza de madera, maderas de descarte, etc.
- ✓ *Residuos sólidos municipales*: porciones de residuos sólidos orgánicos.
- ✓ *Plantas de crecimiento rápido*: árboles como el álamo y el eucalipto o pastos como el *switchgrass* y el *miscanthus*.

El Laboratorio Nacional de Energías Renovables (*National Renewable Energy Laboratory – NREL*) (NREL/JA, 2002) y el Departamento de Servicios Forestales (*U.S Forest Service*) (Shelly, 2011) de los E.E.U.U han desarrollado otro tipo de clasificación. En su esquema, las biomasas se catalogan en función de su contenido de celulosa y lignina. De esta manera, las “biomasas celulósicas” son aquellas que tienen celulosa como componente principal; siendo los tallos del maíz y los pastos los más reconocidos. Por su parte, “las biomasas lignocelulósicas” se caracterizan por contienen cantidades apreciables de celulosa y lignina; siendo las maderas, el aserrín de madera y la corteza de árboles los ejemplos más significativos.

1.2.1 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es uno de los materiales más abundantes en el planeta tierra, con un promedio de producción aproximado de 170×10^9 tons/año (Bozell &

Patel, 2004). Solo el 3% de esta cifra es cultivada y usada como alimentos o en otras aplicaciones. Básicamente, este tipo de biomasas se componen de celulosa (40-50%), hemicelulosa (25-30%) y lignina (20-30%). Estas biomasas pueden ser encontradas principalmente en residuos agrícolas, agroindustriales, maderas, residuos celulósicos, residuos sólidos municipales y residuos forestales (Castro-Montoya & Jimenez-Gutierrez, 2012).

1.2.1.1 Características químicas de la celulosa

La celulosa es el componente principal de la pared celular de las plantas y está conformada por una cadena polimérica lineal de unidades de glucosa, como se muestra en la figura 1-1. Debido a su estructura lineal, forma una estructura cristalina, rígida altamente estable y difícil de romper.

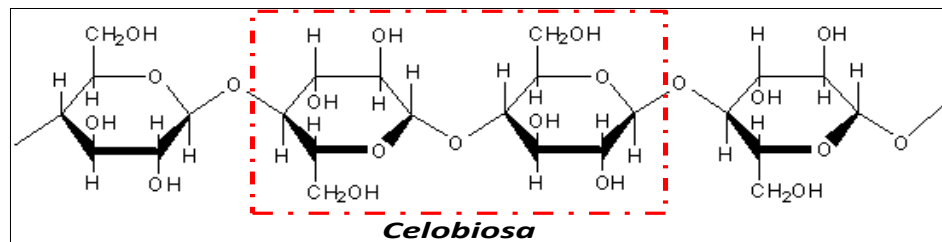


Figura 1-1 Estructura química de la celulosa.

Fuente: Adaptado de: Poletto, Pistor, and Zattera 2013

Como puede apreciarse en la figura 1-2, la estructura de la celulosa se compone de dos anillos anhidroglucosídicos (AGU) $(C_6H_{10}O_5)_n$, unidos a través del oxígeno enlazado covalentemente entre el primer carbono (C1) de la estructura de la glucosa y el carbono número cuatro (C4) del anillo adjunto. Este tipo de unión es conocido como el enlace β -1,4-O-glucosídico de la celulosa. El grado de polimerización, n , depende marcadamente del tipo y origen de la biomasa y se ha estimado en un rango entre 10.000 y 15.000 unidades.

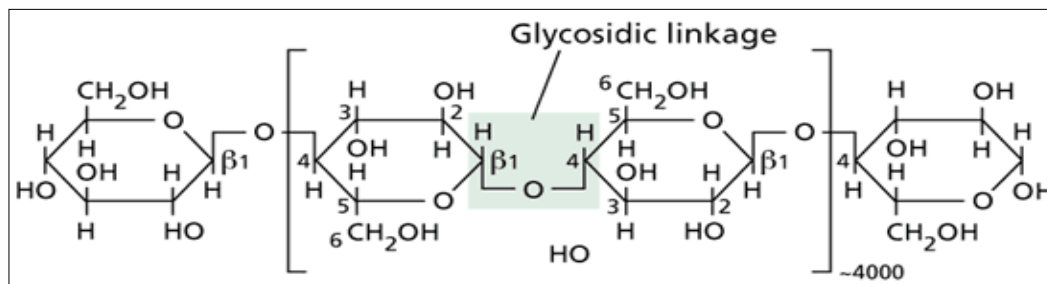


Figura 1-2 Enlace β -1,4-O-glucosídico en la estructura de la celulosa.

Fuente: adaptado de Poletto, Pistor, and Zattera 2013

Cada unidad repetitiva contiene tres grupos hidroxilos capaces de formar puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa. Dichos enlaces permiten un acoplamiento lineal estable y son en últimas los responsables de las propiedades físicas de la celulosa. Aparte de los puentes de hidrógeno, existen además fuerzas del tipo van der Waals que promueven la formación de agregados conocidos como fibrillas. Adicionalmente, dicha red de puentes de hidrógeno inter e intracatenarios, hacen de la estructura de la celulosa un polímero relativamente estable y proporcionan a las fibrillas de celulosa alta rigidez axial (Poletto et al., 2013).

Tanto las altamente cristalinas y ordenadas como aquellas con estructuras completamente amorfas, hacen de la celulosa un sólido de agregación con propiedades de refuerzo mecánico únicas (Poletto et al., 2013).

1.2.1.2 Características químicas de la hemicelulosa y lignina

La hemicelulosa es el segundo componente en importancia presente en la pared celular de las plantas. Conformada por cadenas poliméricas cortas y ramificadas, está compuesta de xilosa como unidad monomérica fundamental así como de hexosas (glucosa, manosa, galactosa, etc.) y pentosas (xylosa y arabinosa) en menor proporción. Debido a la presencia de ramificaciones en su estructura las cadenas no logran formar estructuras cristalinas y por lo tanto su descomposición es más fácil de lograr que en el caso de la celulosa. En la figura 1-3 se presenta la estructura típica de la hemicelulosa.

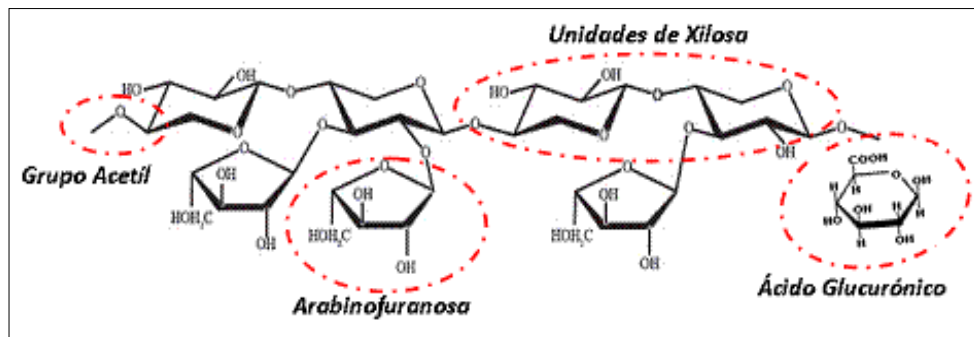


Figura 1-3 Estructura química de la hemicelulosa.

Fuente: adaptado de: Poletto, Pistor, and Zattera 2013

El tercer constituyente en importancia en las biomásas lignocelulósicas es la lignina. Esta es un complejo polímero perteneciente a la familia de los fenoles con unidades repetitivas de fenil-propano, unidas a enlaces del tipo carbono-carbono (C-C) y carbono-oxígeno-carbono (C-O-C). Esto da lugar a una estructura tridimensional amorfa que presenta alta hidrofobicidad y que sirve de pegamento entre la celulosa y la hemicelulosa en la pared celular de las plantas. Más aún, la lignina crea una barrera protectora capaz de retardar los procesos de degradación. La fórmula estructural de la lignina se presenta en la figura 1-4.

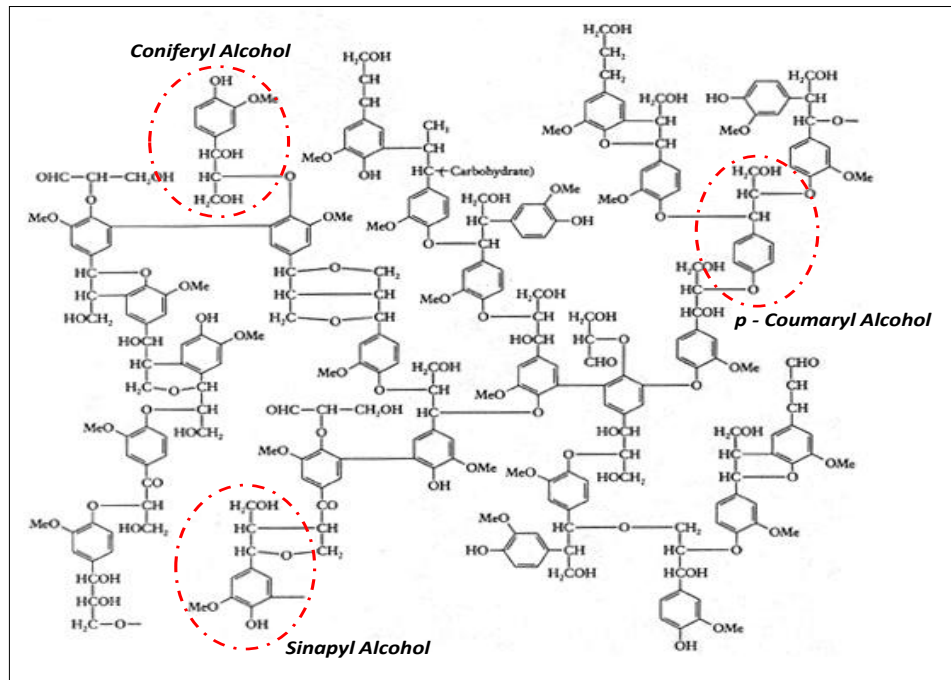


Figura 1-4 Estructura química de la lignina.

Fuente: adaptado de Hill 2006

1.2.1.3 Cristalinidad de la celulosa

Se han identificado 4 estados de polimorfismo en la molécula de celulosa nombradas con número romano entre I y IV. La celulosa I es también conocida como celulosa nativa, y corresponde a la forma encontrada en la naturaleza. Sin embargo, debido a que su estructura es meta-estable es posible convertirla en celulosa II o III. La celulosa I tiene a su vez dos estructuras polimórficas, una estructura monoclinica I β y una estructura triclinica I α , las cuales coexisten en diferentes proporciones. Por ejemplo, en plantas mayores, la estructura I α es una forma poco común, mientras la estructura I β es la estructura dominante. La celulosa I α es meta-estable y puede ser convertida en I β por medio de

tratamientos térmicos en soluciones acuosas de características alcalinas (Poletto et al., 2013).

La estructura polimorfas α y β de la celulosa se pueden apreciar en la figura 1-5. La celda notaria de la estructura α contiene una cadena de celulosa con parámetros: $a = 0.672 \text{ nm}$, $b = 0.956 \text{ nm}$, $c = 1.040 \text{ nm}$, $\alpha = 118.08^\circ$, $\beta = 114.80^\circ$ y $\gamma = 80.375^\circ$ (Moon, Martini, Nairn, Simonsen, & Youngblood, 2011).

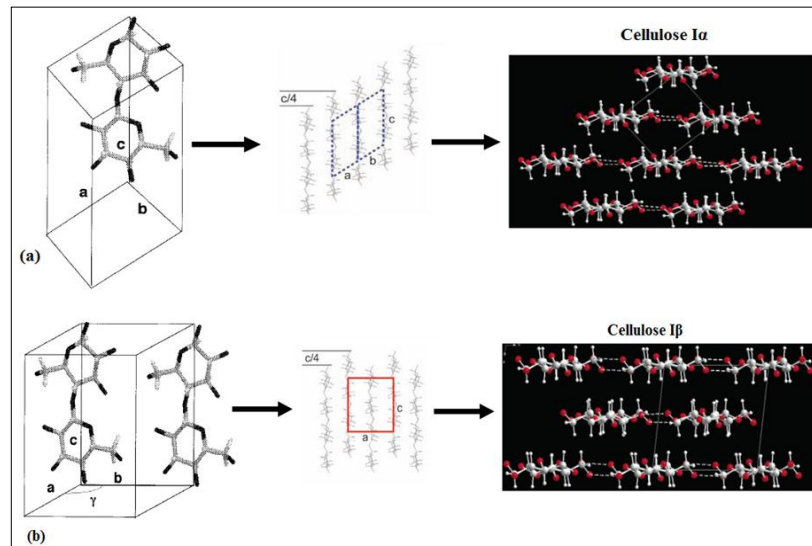


Figura 1-5 Representación esquemática de las estructuras cristalinas α y β de la celulosa.

Fuente: Poletto, Pistor, and Zattera 2013.

Por su parte, las celdas unitarias de la estructura β contienen dos cadenas de celulosa, y sus parámetros de celda son: $a = 0.778 \text{ nm}$, $b = 0.820 \text{ nm}$, $c = 1.038 \text{ nm}$, y $\gamma = 96.5^\circ$. Así mismo, se identifican tres estructuras planares reticuladas (lattice) con un espaciamiento d aproximado de 0.39 nm , 0.53 nm y 0.61 nm , compartidas y correspondientes a los planos reticulares α $(110)_t$, $(010)_t$ y $(100)_t$ y a los planos reticulares β $(200)_m$, $(110)_m$ y $(110)_m$, respectivamente. En donde, los subíndices t y m representan las estructuras triclinicas y monoclinicas, respectivamente. La principal diferencia entre las estructuras α y β es el desplazamiento relativo de las capas o láminas adyacentes de celulosa (cadenas de celulosa apiladas una encima de otra) observadas a lo largo de los planos $(110)_t$ y $(200)_m$ (conocidos como planos de "puentes de hidrógeno") en dirección de las cadenas de celulosa. De esta manera, para la estructura α existe un desplazamiento relativo de $c/4$ entre cada plano subsiguiente al plano del puente de hidrogeno, mientras que para la β , el desplazamiento alterna en un rango equivalente entre $c/4$ y $-c/4$ (Moon et al., 2011).

1.2.1.4 Reactividad y accesibilidad de la celulosa

Los múltiples estados de polimorfismo son en general asociados con el limitado acceso a las fibras de celulosa. Estos estados determinan parámetros tan importantes como la cantidad y el tamaño de los poros en la estructura, el tamaño de fibras o agregados de fibras y la superficie interna. Para lograr modificaciones o pretratamientos a los materiales lignocelulósicos los cambios en el polimorfismo deben ser analizados y monitoreados cuidadosamente. Por ejemplo, los tratamientos químicos se enfocan en el hinchamiento de las fibras de celulosa a través del contacto directo con solventes capaces de desestabilizar la estructura mediante la ruptura de los puentes de hidrógeno. A su vez, el solvente debe promover un aumento en el área superficial y permitir mayor disponibilidad de los grupos hidroxilos de la celulosa. En contraste, los tratamientos mecánicos se centran en generar un aumento del área superficial reactiva mediante intervención de las conexiones entre fibras (Köpcke, 2008; Ott, Spurlin, & Grafflin, 1954).

En general, se ha propuesto que la reactividad de la celulosa es definida principalmente por el factor de accesibilidad el cual a su vez es habitualmente relacionado con la cristalinidad del substrato. Aparte de la cristalinidad, parece ser que la estructura supramolecular de la celulosa juega un papel importante sobre su reactividad. Esto puede ser ilustrado en los procesos de acetilación o nitración en donde se ha observado disminución significativa de la reactividad de la celulosa después de proceso mecánicos como la extrusión o maceración ya que son capaces de cambiar la organización supramolecular. De manera similar, se ha sugerido que el factor de accesibilidad es un parámetro crucial en los procesos de solubilización. Este factor está asociado a cambios en la fortaleza relativa. Por ejemplo, la celulosa regenerada presenta insolubilidad total en solventes como el dimetilsulfoxido (DMSO) mientras que la celulosa nativa se disuelve completamente en dicho solvente. Estas diferencias en solubilidad pueden ser explicadas a la luz de alteraciones en los puentes de hidrógeno provocadas por las diferencias en accesibilidad (Lai, 1996).

1.3 Disolución de celulosa

Debido a su composición química, la celulosa es un polímero natural insoluble o parcialmente soluble en la gran mayoría de solventes. Aún cuando se han identificado un número considerable de alternativas, la búsqueda de disolventes más eficientes, estables y amigables con el ambiente se encuentra aún en progreso. Esto cobra particular importancia en el contexto discutido previamente según el cual se deben preferir opciones cuyo origen sea renovable. Adicionalmente, se deben atender ciertos criterios como la facilidad para llevar a

cabo reacciones de transformación, caracterización de productos obtenidos y forma o aplicación final. Esto convierte a la selección de los solventes en un reto importante de ingeniería que involucra cinética, termodinámica, química orgánica e inorgánica, fisicoquímica y la ciencia de los materiales (Olsson & Westman, 2013).

1.3.1 Aspectos generales de los polímeros

El término polímero hace referencia directa a compuestos conformados por pequeñas unidades repetitivas o monómeros que se encuentran unidas entre ellas por enlaces covalentes. Esta definición incluye tanto polímeros sintéticos (obtenidos principalmente a partir de derivados del petróleo) como los polímeros naturales (obtenidos a partir de fuentes naturales), siendo la celulosa el más abundante entre los polímeros de origen natural. Salvo contadas excepciones, los polímeros no son completamente homogéneos, ellos presentan una variedad de grupos químicos y topologías tridimensionales importantes a lo largo de su extensión. Por lo tanto, para describir dicha heterogeneidad es necesario introducir parámetros como el grado de polimerización (DP) y la distribución del peso molecular. Esta heterogeneidad también se ve reflejada en propiedades tales como la cristalinidad, la solubilidad y la densidad, las cuales a su vez definen las propiedades mecánicas y aplicaciones industriales del producto. De acuerdo con su distribución, cuando un polímero presenta la unión de diferentes unidades repetitivas o monómeros, se conoce como co-polímero o heteropolímero y puede estar organizado aleatoriamente o con un orden definido. Entre tanto, cuando el polímero presenta un único tipo de monómero, se conoce como homopolímero y puede variar en su configuración estereoquímica. Dichas variaciones dan lugar a polímeros isotácticos (todos los monómeros tienen igual configuración estereoquímica), sindiotácticos (todos los monómeros tienen posiciones alternadas) o atácticos (todos los monómeros tienen posiciones completamente aleatorias) (Olsson & Westman, 2013).

Para disolver un polímero, este debe someterse a un proceso de disolución multietapa. Esto es debido a la bidireccionalidad de los procesos de transferencia de masa. En estos casos, la penetración del solvente en la red polimérica es bidireccional, lo cual genera el hinchamiento de las capas más externas del polímero, desbaratando dichas capas y permitiendo el ingreso del solvente a las capas más internas del polímero. Entre tanto, una sustancia sin características macromoleculares puede disolverse de manera relativamente fácil al contacto con un solvente de buen poder disolvente. En este caso, los procesos de transferencia de masa ocurren en una zona en reposo muy cercana a la superficie exterior del sólido. Es pertinente entonces concluir que la velocidad de disolución de un polímero disminuye con el incremento en su peso molecular. Adicionalmente, se ha demostrado que la poli-dispersión también presenta un efecto significativo en

dicha velocidad. De esta forma, polímeros poli-dispersos de amplio peso molecular se disuelven hasta dos veces más rápido que el equivalente mono-disperso con idéntico peso molecular. Así mismo, la gran diversidad de grupos funcionales, longitudes de cadena e interacciones intra e inter cadena, hacen que existan solventes específicos para cada tipo de polímero (Olsson & Westman, 2013).

1.3.2 Termodinámica de disolución de polímeros

La solubilidad de cualquier sustancia en uno o más solventes está ampliamente determinada por las estructuras químicas tanto del soluto como del solvente. En general, una alta solubilidad se asegura si los parámetros de solubilidad de ambos componentes son lo suficientemente cercanos. Este principio se ha conocido como “lo similar disuelve lo similar”, y, es casi una regla general de la química (Miller-Chou & Koenig, 2003).

Respecto a la disolución de polímeros amorfos en un solvente, esta situación es gobernada por la energía libre de mezclado, la cual se puede estimar empleando la ecuación 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Ecuación 1

Donde el término ΔG_m representa el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado, ΔH_m es el cambio de la entalpía de mezclado, T es la temperatura absoluta, y ΔS_m representa el cambio de la entropía de la mezcla. Un valor negativo para el cambio de la energía libre de Gibbs de mezclado indica que, dicho proceso ocurre espontáneamente. Para polímeros de alto peso molecular, la disolución siempre estará asociada con pequeños cambios positivos en la entropía del sistema, como resultado es el término de entalpía que define el valor final de la energía libre de Gibbs de mezclado. De aquí que los parámetros de solubilidad hayan sido desarrollados para describir la entalpía de mezclado (Miller-Chou & Koenig, 2003).

Hildebrand describió que las conductas que toma la solubilidad de un soluto, en una serie de solventes, estarán determinadas por las presiones de los solventes (Marciniak, 2011). Posteriormente, Scatchard complementó las teorías de Hildebrand con el concepto de “densidad de energía de cohesión” (Torres, de Hemptinne, & Machin, 2013). De esta manera, de acuerdo con los trabajos de Hildebrand, Scott y Scatchard (Hansen, 2008) la entalpía de mezclado puede ser estimada empleando la ecuación 2:

$$\Delta H_m = \Delta V_{mix} [(\Delta E_1^V / V_1)^{0.5} - (\Delta E_2^V / V_2)^{0.5}]^2 \phi_1 \phi_2$$

Ecuación 2

Donde V_{mix} es el volumen de la mezcla, ΔE_i^V es el cambio isotérmico de la energía de vaporización de la especie i como líquido saturado a un estado de gas ideal a volumen infinito, V_i es el volumen molar de la especie i y ϕ_i es la fracción de volumen de la especie i en la mezcla. El término de energía de cohesión, E , de un material es el incremento en la energía molar interna del material considerando despreciables todas las fuerzas intermoleculares. Por lo tanto, la densidad de energía de cohesión (CED), será la energía por unidad de volumen requerida para romper todas las uniones físicas intermoleculares de dicho material (Ecuación 3) (Miller-Chou & Koenig, 2003):

$$CED = E/V = (\Delta H_{vap} - RT)/V$$

Ecuación 3

Donde ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. De esta forma, el parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ) es definido como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión, Ecuación 4. (Miller-Chou & Koenig, 2003):

$$\delta = (E/V)^{0.5}$$

Ecuación 4

Reescribiendo la ecuación 2, podemos obtener una expresión para el calor de mezcla por unidad de volumen de una mezcla binaria, Ecuación 5.

$$\Delta H_m/V = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

Ecuación 5

Para asegurar que el proceso de mezclado sea factible debe cumplirse que $\Delta G_m \leq 0$; por lo tanto, la diferencia en los parámetros de solubilidad ($\delta_1 - \delta_2$) debe minimizarse. Es importante tener en cuenta que, las predicciones de solubilidad realizadas a partir de los parámetros de solubilidad de Hildebrand no tienen en cuenta interacciones específicas, (e.g., los puentes de hidrógeno). Tampoco tienen en cuenta efectos morfológicos (cristalinidad), de entrecruzamiento o los generados por el calentamiento. El comportamiento asumido en las ecuaciones puede llevar a estimaciones erróneas. Para resolver estos inconvenientes, Hansen introdujo un modelo complementario que considera interacciones específicas

adicionales y cada una de ellas son explicadas a continuación (Miller-Chou & Koenig, 2003):.

1.3.2.1 Fuerzas no polares o interacciones dispersivas (FD)

Se fundamenta en las fuerzas de atracción entre átomos, que a su vez, son generadas por los campos electromagnéticos producidos por los electrones que orbitan los átomos.

1.3.2.2 Fuerzas de cohesión polar (FP)

Son producidas por interacciones permanentes de tipo dipolo-dipolo y por ende están relacionadas con el momento dipolar de la molécula. Se encuentran en la mayoría de las moléculas pero su forma puede variar de una a otra.

1.3.2.3 Puentes de hidrógeno (PH)

Es una interacción molecular semejante a las interacciones polares. Se consideran más débiles que los enlaces covalentes pero son mucho más fuertes que las interacciones comunes tipo dipolo-dipolo.

De esta forma, la teoría propuesta por Hansen divide el término de energía de cohesión en tres tipos de interacciones Ecuación 6:

$$E = E_D + E_P + E_H$$

Ecuación 6

Expresando la ecuación (6) en función del volumen molar, obtenemos el cuadrado del parámetro de solubilidad de Hildebrand en función de la suma de los cuadrados de los parámetros de interacción de Hansen. Ver: Ecuación 7 y Ecuación 8 (Miller-Chou & Koenig, 2003):

$$E/V = E_D/V + E_P/V + E_H/V$$

Ecuación 7

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

Ecuación 8

La estimación de los parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen, para diversos compuestos puede encontrarse en el texto Hansen Solubility Parameters (HSP): a user's handbook (Hansen, 2008). Estos parámetros son valores numéricos que indican la fuerza o intensidad de las interacciones entre las moléculas de solventes y han sido ampliamente utilizados en la determinación y predicción de propiedades como son la solubilidad o el hinchamiento. En la tabla

1.1 se presentan los parámetros de solubilidad de Hansen e Hildebrand para diferentes materiales y solventes empleados en la disolución de celulosa.

Tabla 1.1 Parámetros de solubilidad de Hansen y de Hildebrand

MATERIALES	PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD DE HANSEN* (MPa ^{1/2})			PARÁMETROS DE SOLUBILIDAD HILDEBRAND** (MPa ^{1/2})
	δ_D	δ_P	δ_H	δ_H
Celulosa	24.3	19.9	22.5	N/D
Lignina	21.9	14.1	16.9	N/D
Acetato de celulosa	18.6	12.7	11.0	
Dimetil sulfoxido	18.4	16.4	10.2	N/D
Dimetil formamida	N/D	N/D	N/D	12.14
EmimAoC	N/D	N/D	N/D	25.16
BmimCl	N/D	N/D	N/D	24.14

Fuente: *Hansen 2008, **Weerachanchai et al. 2012

1.4 Solubilidad de la celulosa

Aunque la estructura de la celulosa es la de un homo-polímero lineal, su disolución ha sido un reto exigente para la comunidad científica. Debido a que la celulosa en su estado nativo está disponible como un polímero muy largo con alto grado de polimerización, inevitablemente existe una disminución en la solubilidad del mismo causada por la disminución de ganancia entrópica durante el proceso de disolución. Aun cuando cualquier oligómero de la celulosa con un grado de polimerización menor de 10 es soluble en solventes polares como el agua, la celulosa no lo es. Analizando la estructura de la glucosa es comprensible que los tres grupos hidroxilos por unidad de anhidroglucosa permiten la formación de complejos enlaces de puentes de hidrógeno, de tal manera que para romperlos, es necesario disponer de solventes con alta capacidad de formar puentes de hidrogeno. Esto explica porque, una buena cantidad de solventes, incluyendo el agua, pueden hinchar la celulosa pero no la disuelven completamente (Olsson & Westman, 2013). El hinchamiento de cualquier polímero es definido como el proceso de interacción solvente/polímero en el cual la molécula de líquido penetra

la estructura de la macromolécula cambiando algunas propiedades físicas del polímero. Contrario al proceso de hinchamiento, la disolución del polímero implica la ruptura de la estructura supramolecular por interacciones directas solvente/polímero. En este sentido, es pertinente afirmar que un buen solvente para polímeros es aquel capaz de superar la ganancia de baja entropía por medio de interacciones solvente/polímero de gran magnitud. En el caso de la celulosa, un buen solvente debe poseer un carácter anfifílico; es decir, poseer características hidrofílicas e hidrofóbicas en su estructura. Esto en razón a que la celulosa contiene grupos OH y CH, los cuales tienen carácter hidrofílico e hidrofóbico, respectivamente. Aparte de esto, la cinética de disolución de celulosa con un solvente específico puede ser acelerada a temperaturas del proceso elevadas; sin embargo, evítense correr el riesgo de observar reacciones colaterales de degradación. A escala industrial, el proceso de disolución de celulosa, es suplementado con energía mecánica a través de amasadoras de alta velocidad. Este equipo de proceso es fundamental para asegurar la desintegración de fibras y partículas de gel, formadas durante el proceso de hinchamiento del polímero (Olsson & Westman, 2013).

1.4.1 Comportamiento anfifílico de la celulosa

La celulosa como muchos otros polímeros presenta un comportamiento anfifílico; es decir, contienen grupos o segmentos polares y no polares. Por lo tanto, se ha argumentado que debido a los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en su estructura, existe la formación enlaces más simples con regiones que difieren marcadamente en su polaridad. Las regiones hidrofóbicas tendrían una mayor tendencia a unirse a otros cuando se proporcionen entornos acuosos, contribuyendo a un estado de más baja solubilidad. Aunque, en conjunto, la celulosa no es más ni menos polar que otros polisacáridos, la posición geométrica de las regiones polares y no polares afectan fuertemente su solubilidad. En este sentido, si el comportamiento anfifílico es significativo, y si las interacciones hidrofóbicas influyen de manera importante en la baja solubilidad en medios acuosos, algunas predicciones sencillas pueden realizarse: primero, la solubilidad de la celulosa podría facilitarse en solventes que presenten también comportamiento anfifílico, proporcionando tanto regiones polares como no polares. Un ejemplo de esto son los líquidos iónicos y el 4-óxido de 4-metilmorfolina (NMMO). Segundo, la presencia de co-solutos que faciliten un debilitamiento marcado de las interacciones hidrofóbicas, lograrían promover la solubilidad de celulosa en medios acuosos. Un ejemplo de estos compuestos son el polietilenglicol (PEG), la urea y sus derivados (Lindman, Karlström, & Stigsson, 2010).

1.5 Solventes de celulosa

La celulosa es un polímero natural insoluble en agua, y generalmente, soluble en solventes orgánicos. Debido a su estructura molecular, solamente puede lograrse su disolución una vez los puentes de hidrogeno intra e inter moleculares son fragmentados efectivamente. Sin embargo, hoy en día no hay una aprobación general acerca de los procesos necesarios para interrumpir la red de puentes de hidrógeno del polímero e iniciar la solvatación de las cadenas de celulosa. En la tabla 1.2 se presenta la clasificación de los solventes de acuerdo con las posibles interacciones con la celulosa (Liebert, 2010):

Tabla 1.2 Clasificación de los solventes de celulosa

TIPO SOLVENTE	CARACTERÍSTICA	INTERACCIÓN CON LA CELULOSA
Ácidos	Ácido sulfúrico	Celulosa actúa como una base
	Ácido trifluoracético	
Bases	Hidróxido de potasio	Celulosa actúa como un ácido
Complejos metálicos	Hidróxido de cupramonio (cuam)	La celulosa actúa como un ligando
	Etilendiamina quelato de cadmio (cadoxen)	
Reactivos	Xantato	La celulosa se comporta como un compuesto reactivo y es convertida en un derivado o intermedio soluble
	Trifluor acetato	

La clasificación de los solventes de celulosa expuesta en la tabla 1.2 se puede resumir en dos grandes grupos: los derivatizantes y los no derivatizantes. A continuación se explican estos dos grupos de solventes y se extiende la discusión a otro tipo de solventes que llamaremos no convencionales.

1.5.1 Solventes derivatizantes

En este grupo se reúnen los solventes que permiten que el proceso de disolución ocurra de manera conjunta con la formación de derivados intermedios de celulosa;

es decir, con la formación de éteres, ésteres o acetatos (Heinze & Koschella, 2005). La disolución de celulosa por medio de la formación de intermediarios químicos o solventes derivatizantes, implica la reacción de los grupos OH del carbono 6 de la celulosa. Por lo tanto, un solvente derivatizante es aquel capaz de romper la red de puentes de hidrógeno y permitir la formación de una solución homogénea. La accesibilidad de los grupos C₆-OH en la estructura de la celulosa es el factor limitante durante el proceso de solubilidad, ya que este es el principal sitio de formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. Como particularidad, cabe anotar que los derivados de celulosa sin sustituciones en los grupos C₆-OH tienden a formar geles durante la disolución (Granström, 2009).

1.5.2 Solventes no derivatizantes

Este tipo de solventes denotan sistemas que disuelven a la celulosa solamente por interacciones intermoleculares. Dentro de este grupo encontramos los solventes acuosos a base de complejos metálicos de transición y que aunque involucran interacciones muy fuertes estas no son de tipo covalente. A su vez, los solventes no derivatizantes se pueden clasificar en sistemas acuosos y no acuosos. Los solventes acuosos son principalmente complejos metálicos y sales inorgánicas, siendo los más reconocidos el hidróxido de cupramonio (Cuam) y el hidróxido de cupraetilendiamina (Cuen). Este último, permite celulosa con bajo grado de polimerización (< 200) en soluciones de NaOH al 10%. Respecto a los sistemas no acuosos, el sistema N,N dimetilacetamida (DMA)/LiCl es de los más promisorios debido principalmente a que permite obtener soluciones transparentes de celulosa y sin degradación aparente, incluso para el caso de polisacáridos de alto peso molecular. Similarmente, se ha encontrado que el sistema DMSO/SO₂/dimetilamina da lugar a una disolución. Para el caso de sistemas de solventes simples, el haluro de N, alquilpiridina y los N-óxidos de aminas terciarias han suscitado un interés especial. Dentro de este grupo los más destacados son el cloruro de N, etilpiridina y el NMNO (Heinze & Koschella, 2005). En la figura 1-6 se puede apreciar la clasificación general de los solventes de celulosa de acuerdo con su principio de solubilización.

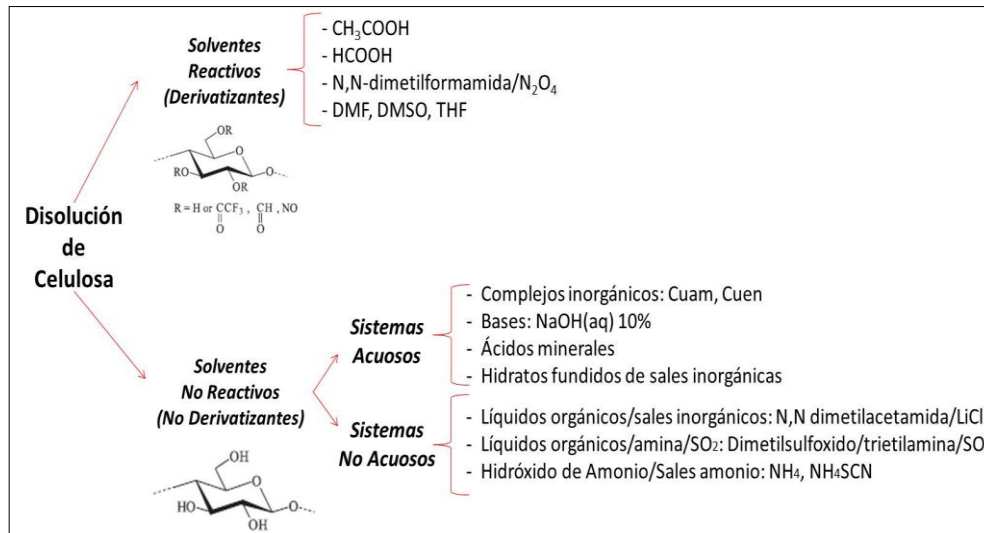


Figura 1-6 Clasificación de los solventes de celulosa.

Fuente: adaptado de Heinze and Koschella 2005,

Recientemente, debido a su naturaleza química y a sus estructuras versátiles, los líquidos iónicos han generado gran atención como solventes alternativos para la disolución y modificación de celulosa. A continuación, se presentan tanto los solventes convencionales como alternativos para la formación de disoluciones de celulosa.

1.5.3 Solventes convencionales

En las tablas 1.3 a 1.5 se presenta la información condensada de los principales solventes convencionales empleados para la disolución y modificación de celulosa.

Tabla 1.3 Productos intermedios obtenidos durante la disolución con solventes reactivos (Granström 2009).

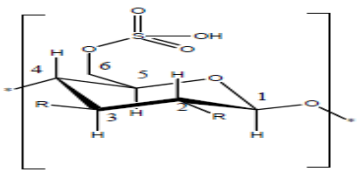
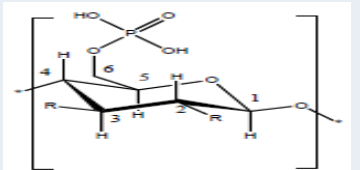
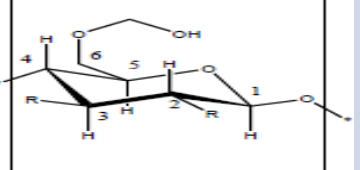
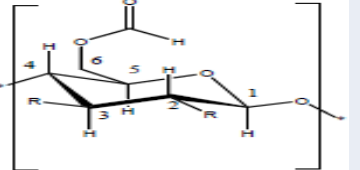
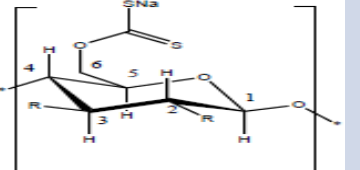
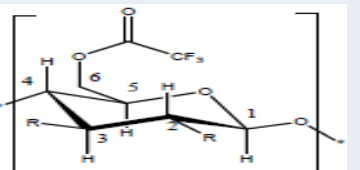
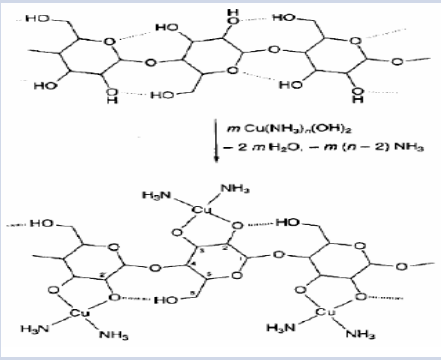
SISTEMA DERIVATIZANTE	CARACTERÍSTICAS	ESTRUCTURA DEL PRODUCTO INTERMEDIO
DMF/N ₂ O ₄	Formación de sulfato de celulosa vía nitrito	
H ₃ PO ₄ /H ₂ O	Formación de fosfato de celulosa. H ₃ PO ₄ >85%	
(CH ₂ O) ₃ /DMSO	Formación de metilcelulosa por disolución en paraformaldehído y DMSO. El aducto formado puede revertirse por hidrólisis con agua y precipitar celulosa pura	
HCOOH/ZnCl ₂	Formación del formiato de celulosa. La reactividad del grupo -OH disminuye en el orden: C-6>C-2>C-3	
CS ₂ /NaOH/H ₂ O	Formación del xantogenato de celulosa. Importante intermedio en el proceso viscosa	
CF ₃ COOH/CF ₃ (CO ₂)O	Formación del trifluoracetil celulosa. Disolución a temperatura ambiente y favorable para polímero con alto grado de polimerización.	

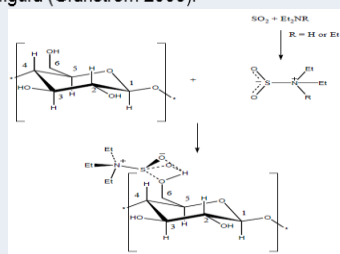
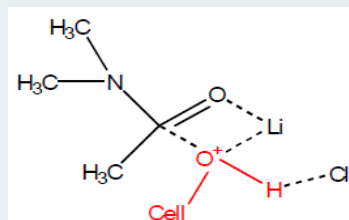
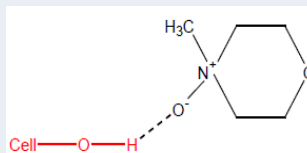
Tabla 1.4 . Sistemas acuosos para disolución homogénea de celulosa (Heinze and Koschella 2005)

SISTEMAS ACUOSOS NO DERIVATIZANTES		CARACTERÍSTICAS
Complejos metálicos con aminas o NH ₃		<p>Disolución de celulosa debido a la presencia de complejos metálicos en soluciones de Cuam y Cuen. El mecanismo de disolución requiere desprotonar el C2-OH y el C3-OH durante la formación del complejo metálico.</p>  <p>El mecanismo de formación de complejos metálicos es similar al de las soluciones de Cuam o Cuen (Granström 2009).</p>
Abreviatura	Formula química	
Cadoxen	[Cd(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₃](OH) ₂	
Cdtren	[Cd(NH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ N](OH) ₂	
Cooxen	[Co(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂	
Cupren	[Cu(H ₂ N-(CH ₂) ₃ -NH ₂) ₂](OH) ₂	
Cuam	[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂	
Cuen	[Cu(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂	
Nioxam	[Ni(NH ₃) ₆](OH) ₂	
Nioxen	[Ni(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₃](OH) ₂	
Nitren	[Ni(NH ₂ CH ₂ CH ₂) ₃ N](OH) ₂	
Pden	[Pd(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂	
Zincoxen	[Zn(H ₂ N-(CH ₂) ₂ -NH ₂) ₂](OH) ₂	
Complejos metálicos con ácido tartárico (FeTNa)		
Álcalis		Los más representativos en esta categoría son el hidróxido de sodio y el hidróxido de litio.
Hidróxidos de amonio		Las especies activas más importantes son: Trimetil benzil amoníaco (Triton B), Tetraetil amoníaco (TEOH), Dimetil dibenzil amoníaco (Triton F) y el Hidróxido de guanidina (GuOH).

Respecto a los sistemas no acuosos para la disolución homogénea de celulosa generalmente se encuentran desde 1 hasta 3 componentes. Las mezclas poseen como estructura general: líquido polar orgánico + SO₂ + amina. La amina puede ser primaria, secundaria o terciaria para estructuras alifática. Si la estructura es alicíclica, la amina debe ser secundaria (Heinze & Koschella, 2005).

Tabla 1.5 Sistemas no acuosos para disolución homogénea de celulosa (Heinze and Koschella 2005)

SISTEMAS NO ACUOSOS NO DERIVATIZANTE		
CANTIDAD DE COMPONENTES	ESPECIE QUÍMICA	CARACTERÍSTICAS
1 Componente	Halogenuros de N-alkilpiridina (Cloruro de N-etilpiridina)	El N-óxido-N-metilmorfalina (NMMO) es el más empleado en la industria para la fabricación de fibras. El mecanismo de disolución de la celulosa es acompañado por una fuerte interacción intermolecular entre la celulosa y el dipolo $N \rightarrow O$, tal como se representa en la siguiente figura (Granström 2009):
	Óxidos de aminas terciarias (NMMO, N-óxido de trietilamina, N-óxido de N-metilpiperidina)	
2 Componentes	Soluciones orgánicas de Dimetilsulfóxido (DMSO/metilamina, DMSO/KSCN, DMSO/CaCl ₂ , DMSO/TBAF)	El sistema DMA/LiCl es quizás el más empleado para la modificación homogénea de celulosa. El mecanismo de disolución es controlado principalmente por la interacción entre la celulosa y el dipolo del grupo carbonilo de la N,N-dimetilacetamida, tal y como se representa en la siguiente figura (Granström 2009):
	Amoníaco líquido/Sales de sodio o de amonio (NH ₃ /NaI(NH ₄ I), NH ₃ /NaSCN(NH ₄ SCN))	
	Solventes apróticos dipolares/LiCl (N,N-dimetilacetamida/LiCl, N-metilpirrolidona/LiCl)	
	Soluciones de piridina o quinolina (Piridina/Resorcinol, Quinolina/Ca(SCN) ₂)	
3 Componentes	NH ₃ o Amina/Sal/Solvente polar (NH ₃ /NaCl/DMSO, Etilendiamina/NaI/N,N-diemtil formamida)	El más empleado es el sistema DMSO/SO ₂ /DEA en el cual la DEA puede ser reemplazada por DMF o DMA. El proceso de disolución ocurre debido a las múltiples interacciones de los 3 componentes del sistema, tal y como se observa en la siguiente figura (Granström 2009):
	NH ₃ o Amina/SO ₂ o SOCl ₂ /Solvente polar (Dietilamina/SO ₂ /DMSO)	



1.5.4 Solventes Alternativos

1.5.4.1 Polímeros líquidos

El concepto de extracción reactiva en sistemas acuosos bifásicos puede integrarse satisfactoriamente a las propiedades del PEG. Esto se atribuye a que este puede ayudar efectivamente en la separación de reactivos, productos y catalizadores; así como, incrementar selectividades y rendimientos. No obstante, aunque el PEG y los sistemas acuosos bifásicos se han empleado desde los años 50's en temas de bio-separaciones, solamente en los últimos 10 años se han explorado como solventes verdes. Las características más atractivas de este tipo de solventes son la facilidad para separación de fases de reactivos y productos, las posibles mezclas PEG-Sales que ofrecen propiedades como medio de reacción y, la posible separación del PEG y complejos metálicos después de usados en la reacción (Kerton, 2009). Específicamente, las soluciones acuosas de PEG/NaOH, PEG/Na₂S, PEG/Na₂CO₃ se han empleado exitosamente en procesos de disolución de materiales lignocelulósicos a nivel de laboratorio (Yan & Gao, 2008).

1.5.4.2 Líquidos iónicos (LI)

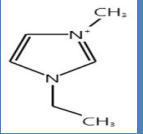
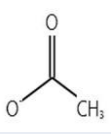
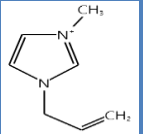
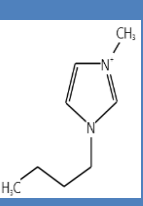
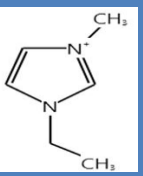
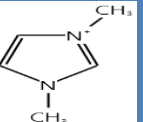
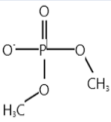
Los líquidos iónicos son sales fundidas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente o después de calentamiento leve. Aunque los líquidos iónicos fueron sintetizados a principios del siglo XX, solamente en los últimos años han recibido atención por parte de la comunidad científica para ser considerados en aplicaciones tales como: análisis químico, catálisis química y síntesis orgánica; entre otras. Debido a que los líquidos iónicos poseen características fisicoquímicas especiales como: alta estabilidad térmica, baja inflamabilidad, despreciable presión de vapor y posibilidad de recirculación en el proceso se les ha categorizado como potenciales solventes verdes. En el caso particular de la disolución de celulosa, se han reportado diversas investigaciones (Gericke, Fardim, and Heinze 2012; Lindman, Karlström, and Stigsson 2010; Freire et al. 2011) orientadas a evaluar la capacidad y eficiencia de disolución de celulosa en diferentes líquidos iónicos. Precisamente, los mecanismos de disolución de celulosa en líquidos iónicos involucran a interacción de los átomos de oxígeno e hidrógeno disponibles en los radicales –OH de la celulosa con el líquido iónico. Dicha interacción se proporciona a través de un complejo “receptor de electrones/donante de electrones”. En este caso, los átomos de oxígeno de la celulosa actúan como donantes de electrones mientras que los átomos de hidrógeno actúan como receptores. Análogamente, el catión en el líquido iónico ejerce funciones como centro receptor de electrones mientras que el anión interviene como centro donante de electrones. Dichos centros (receptores y donantes de electrones) deben de estar lo suficientemente cerca entre ellos para permitir las interacciones con los complejos de electrones formados por la

celulosa. Una vez se da la mezcla líquido iónico/celulosa, los átomos de oxígeno e hidrógeno de los grupos –OH de la macromolécula son separados provocando la apertura de los puentes de hidrógeno existentes en las moléculas del polímero y, finalmente se da lugar a la disolución de la celulosa (Feng & Chen, 2008).

La capacidad de un líquido iónico para disolver celulosa reside básicamente en sus características polares; es decir, electronegatividad, tamaño de los grupos funcionales del catión, tamaño del anión y la capacidad de formación de puentes de hidrógeno. Esto ha llevado a definir ciertas reglas para definir la eficiencia de un líquido iónico para disolver la celulosa. Primero, el anión debe ser un buen receptor de puentes de hidrógeno; segundo, el catión debe donar moderadamente puentes de hidrógeno. Esto se debe a que la actividad de formación de puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno debe ocurrir durante la hidrólisis de la celulosa. Finalmente, el catión no debe tener un tamaño molecular considerable ya que su capacidad para formar puentes de hidrógeno con la celulosa se puede ver comprometida (Holm and Lassi 2009; Mäki-Arvela et al. 2010). De otro lado, no se puede perder de vista que la disolución de la celulosa depende también de su grado de polimerización y cristalinidad. De la misma forma, las condiciones de operación propias del proceso; tales como temperaturas, medio de calentamiento, tiempo de reacción, concentración inicial del polímero y porcentaje de impurezas, juegan un papel muy importante (Holm & Lassi, 2009). El proceso de obtención de celulosa empleando líquidos iónicos se explicará en detalle en la sección 1.6.

Para que un líquido iónico pueda ser incorporado en el proceso de producción de fibras de celulosa, es necesario que cumpla con varios requisitos como: bajo punto de fusión para evitar la descomposición de la celulosa, alta estabilidad durante el proceso y almacenamiento, fácil recuperación, baja toxicidad y costo relativamente bajo. Adicionalmente, es necesario considerar factores asociados a las estructuras químicas de los líquidos iónicos tales como grupos funcionales en el catión, tamaño del anión y la basicidad de puentes de hidrógeno. Atendiendo a estos aspectos, se han identificado cerca de 40 líquidos iónicos los cuales presentan gran capacidad para disolver celulosa. En la tabla 1.6 se presentan algunos de estos cationes, aniones y sus correspondientes líquidos iónicos. Información más completa puede consultarse en Mäki-Arvela et al. 2010.

Tabla 1.6 Principales líquidos iónicos con mayor potencial para disolver celulosa
Mäki-Arvela et al. 2010

ESTRUCTURA QUÍMICA		LÍQUIDO IÓNICO [Abreviatura]	TIPO DE MATERIAL (*DP=1000, **DP=286)	CONDICIONES DE PROCESO DE DISOLUCIÓN		
Cationes	Aniones			Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Disolución % (wt)
		1-ethyl-3-methylimidazolium Acetato [Emim][AoC]	Celulosa	85	N/D	13.5
			Avicel	110	N/D	15
				100	35	10
				100	60	8
				90	N/D	5
	Cl ⁻	1-allyl-3-methylimidazolium Chloride [Amim][Cl]	Pulpa Celulosa	80	N/D	14.5
			Avicel	90	N/D	5
	Cl ⁻	1-butyl-3-methylimidazolium Chloride [Bmim][Cl]	Pulpa de Celulosa*	100	N/D	10
			Celulosa**	70	N/D	3
				83	720	18
			Avicel	100	N/D	20
			Celulosa	85	N/D	13.6
			Celulosa	80 – 90	20	1.8
			Avicel	100	60	20
			Avicel	90	N/D	5
	Cl ⁻	1-ethyl-3-methylimidazolium Chloride [Emim][Cl]	Celulosa	85	N/D	15.8
			Avicel	100	60	10 - 14
			Avicel	90	N/D	5
		1,3-dimethylimidazolium dimethyl phosphate [Mmim][(MeO)2PO2]	Avicel	100	60	10
			Avicel	90	N/D	5

1.5.4.3 Solventes reversibles o intercambiables (Rev's)

Los solventes reversibles son definidos como sustancias líquidas que permiten cambiar abruptamente sus propiedades fisicoquímicas. Esta particularidad es consecuencia de una reacción química reversible generalmente desencadenada por un estímulo externo. Dicho estímulo es generalmente un cambio en la temperatura o la adición o remoción de un gas. Por lo tanto, debido a la reversibilidad de la reacción química el solvente “alterado” puede fácilmente regresar a su estado original (Pollet, Eckert, & Liotta, 2011).

Una ventaja significativa de los solventes reversibles o intercambiables, sobre los solventes convencionales, radica en que pueden ser diseñados para un proceso particular ya que sus propiedades son ajustables a las necesidades requeridas.

Los gases expandidos en líquidos (Gass Expanded Liquid's - GXs) como el CO₂ y el N₂, se han presentado como una alternativa novedosa como medios de reacción. Los sistemas GXs requieren la presencia de un componente líquido para disolución volumétrica tales como alcoholes y aminas. Sin embargo, no todos los líquidos se comportan de la misma manera que el CO₂ y es por este motivo que se han clasificado en 3 clases:

- ✓ **Solventes clase I.** Agrupa los líquidos que no disuelven significativamente CO₂ y por lo tanto no se expanden apreciablemente. Ejemplo: agua.
- ✓ **Solventes clase II.** Líquidos que disuelven grandes cantidades de CO₂ y se expande significativamente. Ejemplo: hexano y acetonitrilo.
- ✓ **Solventes clase III.** Grupo conformado por polímeros, líquidos iónicos, aceite crudo; entre otros. Sus características fisicoquímicas se encuentran en un punto intermedio entre los de la clase I y la clase II (Kerton, 2009).

Uno de los sistemas reversibles de mayor interés son aquellos concebidos por líquidos iónicos formados por una amina líquida y sales de carbamato. Estos sistemas facilitan el retorno a líquidos neutros a través del burbujeo con gases como el N₂, o el Ar o por simple calentamiento. (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2010). Los líquidos iónicos reversibles (ReVL) se presentan como una alternativa muy atractiva debido a que son sistemas que exhiben propiedades iónicas o no iónicas dependiendo del estímulo aplicado. Este tipo de sistemas se han clasifica atendiendo a los componentes presentes, siendo los más comunes los de uno y dos componentes.

1.5.4.3.1 Líquidos iónicos reversibles de 2 componentes

Estos sistemas se encuentran conformados por mezclas equimolares de un alcohol neutro y una molécula nitrogenada neutra (amida o amina) que contiene al menos funcionalidad 1. Dentro de los ejemplos más representativos de este tipo de sistemas se encuentran el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (figura 1-7) y 2-butil-1,1,3,3-tetramethylguanidine (TMBG) (figura 1-8). Cuando una mezcla conformada por un alcohol y una amina como las anteriores se ponen en contacto con CO₂ el alcohol forma un ácido carbónico alquílico el cual, consecuentemente, le transfiere un protón a la molécula de nitrógeno formando un medio iónico. El proceso es fácilmente reversible al alcohol y la amina original por simple calentamiento o por el burbujeo de un gas inerte. No obstante, es importante enfatizar que pueden presentarse dificultades para sostener mezclas equimolares de amidas y alcoholes de bajo punto de ebullición. Adicionalmente, los sistemas que involucran líquidos iónicos reversibles pueden facilitar la separación de los productos de reacción con mayor facilidad (Pollet et al., 2011).

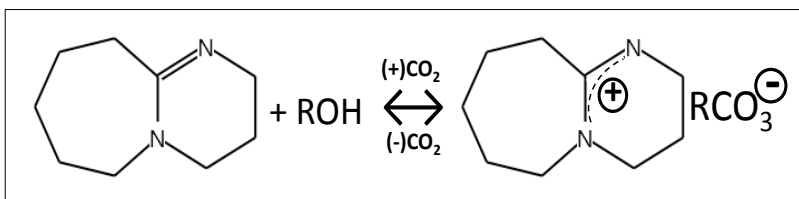


Figura 1-7 Sistema de líquidos iónicos reversibles de dos componentes: reacción del DBU y alcohol en presencia de CO₂ para formar el [DBUH]⁺[RCO₃]⁻. R = C1 – C12.

Fuente: adaptado de Pollet, Eckert, and Liotta 2011.

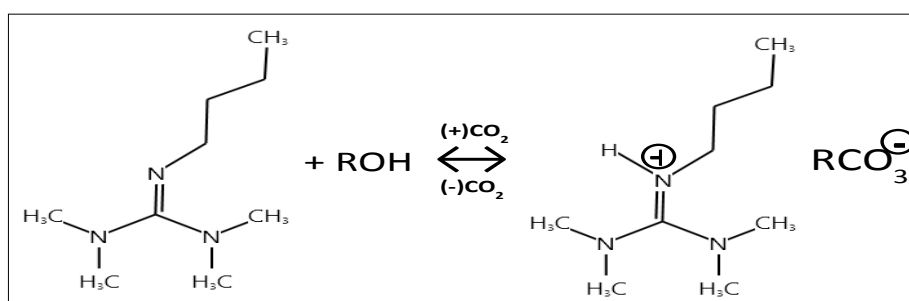


Figura 1-8 Sistema de líquidos iónicos reversibles de dos componentes: reacción del TMBG y alcohol en presencia de CO₂ para formar el [TMBGH]⁺[RCO₃]⁻. R = C1 – C12.

Fuente: adaptado de Pollet, Eckert, and Liotta 2011.

En la actualidad son muy escasos los reportes científicos orientados a la obtención de celulosa empleando sistemas de solventes reversibles de uno o dos componentes. Sin embargo, son destacables las investigaciones realizadas por Anugwom, et al (Anugwom et al., 2012) y Abdulwahab (Abdulwahab, 2013). Ambos autores han adelantado trabajos experimentales a escala de laboratorio permitiendo conocer rendimientos y eficiencias.

1.5.4.3.2 Líquidos iónicos reversibles de 1 componente

En contraste a los sistemas de dos componentes, los líquidos iónicos reversibles de un componente eliminan la necesidad de emplear un alcohol y solamente requieren la presencia de una molécula nitrogenada con funcionalidad 1. Un ejemplo de RevIL de 1 componente son el trialkosi o el trialkil-sililpropil amina, los cuales en presencia de CO₂ forman el correspondiente anión carbamato y el catión amonio. En la figura 1-9 se presentan las reacciones químicas para

sistemas de líquidos iónicos reversibles de 1 y 2 componentes (ReVIL) (Pollet et al., 2011).

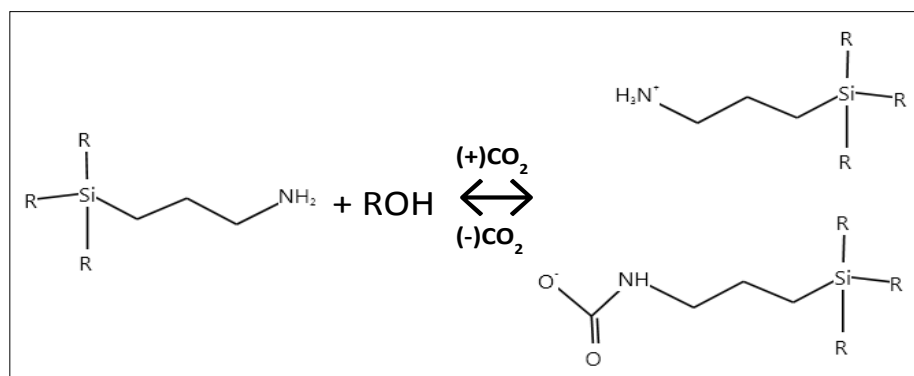


Figura 1-9 Sistema de líquidos iónicos reversibles de un componente: reacción de líquido molecular para formar en presencia de CO₂ sus correspondientes líquidos iónicos trialkoxy y trialkyl-silylpropil amina. R = grupo alkyl o alkoxy.

Fuente: adaptado de Pollet, Eckert, and Liotta 2011.

1.5.5 Sistemas órgano-acuosos intercambiables (OATS)

Son soluciones homogéneas de agua con solventes polares orgánicos apróticos como el acetonitrilo (ACN), el tetrahidrofurano (THF) y el 1,4-dioxano (Diox), los cuales al ser sometidos al contacto con CO₂ permiten un cambio de fase inmediato. El resultado, es un sistema bifásico consistente de una fase acuosa y una fase orgánica. De esta manera, es posible ensamblar reacciones homogéneas caracterizadas por altas velocidades de reacción y selectividades manteniendo la facilidad de separación de productos y recuperación del catalizador de los sistemas heterogéneos (Fadhel et al., 2011). A pesar del potencial para la disolución de celulosa, no se cuenta con evidencia experimental acerca del uso de este tipo de sistemas en dichos procesos de disolución.

1.6 Procesos de disolución de celulosa

El pulpeo de celulosa es el proceso por medio del cual es posible obtener masas fibrosas o pulpas a partir de maderas o materiales lignocelulósicos. Esto se logra generalmente por medio de diversos procesos de reducción o desfibrado del material original. Dichos procesos pueden ser llevados a cabo de forma mecánica, química o por combinaciones de ambas. Consecuentemente, las pulpas producidas en cada uno de estos procesos tienen diferentes aplicaciones y son

destinadas para la fabricación de productos con especificaciones únicas. En términos generales, las pulpas de celulosa son producidas principalmente por medio de procesos químicos de delignificación. En este caso, la lignina es degradada y disuelta a través de reacciones químicas con temperaturas entre 130° y 170°C. Sin embargo, si la lignina es removida en un 90% o más las fibras pueden ser separadas sin necesidad de procedimientos posteriores de desfibrado mecánico. Desafortunadamente, la delignificación no es un proceso selectivo y se da lugar a una remoción significativa de celulosa y hemicelulosa. Como resultado el rendimiento global del proceso de obtención de pulpa puede reducirse a un 45 - 55% (dependiendo de la fuente de la madera y el proceso de pulpeo específico) (Sixta, Potthast, & Krotschek, 2006). Tradicionalmente, se han empleado diversos métodos para la obtención de celulosa. A continuación, se explican los principales procesos químicos y mecánicos para la obtención tanto de pulpa de celulosa.

1.6.1 Procesos químicos convencionales

1.6.1.1 Proceso soda

Históricamente, el proceso soda fue el primer método conocido para el tratamiento y obtención de pulpa de celulosa. A pesar de ser usado actualmente, este proceso nunca alcanzó la preponderancia de otros procesos como el sulfito o el proceso kraft.

El proceso de cocción se realiza en un digestor de acero inoxidable donde se pone en contacto la biomasa con una solución de NaOH. La concentración de hidróxido de sodio varía en función del tipo de material vegetal a tratar. Debido a que el proceso es sensible a la oxidación de la celulosa, el reactor debe permanecer libre de oxígeno y solamente debe entrar en contacto con los vapores de NaOH. Dos horas después de iniciado el proceso de calentamiento, se deben mantener presiones en el digestor que fluctúan entre 80 -120 psig por aproximadamente 4 a 6 horas. Al finalizar la digestión, la pulpa es lavada y el licor concentrado en hidróxido de sodio es recuperado en la mayor concentración posible (Ott et al., 1954).

1.6.1.2 Proceso sulfito

En el proceso sulfito el material vegetal se somete a cocción en presencia de una solución ácida, generalmente de dióxido de sulfuro y un álcali o compuesto alcalinotérreo. La dolomita es el alcalinotérreo de mayor uso debido a su bajo costo. La primera etapa del proceso sulfito consiste en la digestión de la biomasa con una solución de álcali y dióxido de sulfuro a 110°C por 4 horas. Esta etapa se conoce como de penetración porque es allí en donde se alcanzan las condiciones

fisicoquímicas necesarias para permitir el contacto entre el material vegetal y los grupos ácidos presentes en la solución. Posteriormente, las condiciones del proceso se ajustan aproximadamente a 145°C y 80psig por un tiempo aproximado de 3 horas. Transcurridas las 7 horas del proceso, la presión del reactor se disminuye hasta 30psig, y se prolonga la digestión 1.5 horas. Finalmente, se retira la pulpa de celulosa y recuperan los lixiviados de ácidos y álcalis. La pulpa obtenida al final del proceso adquiere un color grisáceo con un rendimiento en base seca del 46-48% (Ott et al., 1954).

1.6.1.3 Proceso kraft

El proceso kraft requiere un licor de cocción o licor blanco que se obtiene formando una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Los iones de hidro-sulfuro presentes, juegan un papel importante la aceleración de los procesos de delignificación no selectiva. En general, el proceso kraft puede ser dividido en tres etapas. En la primera etapa, la delignificación es originada por la fisura de los puentes α -aril y β -aril éter presentes en las unidades fenólicas de la lignina la cual representa entre un 15 a 25% de la lignina nativa. En esta etapa, se puede observar el dominio de la pérdida del carbohidrato. En la segunda etapa, la lignina es removida simultáneamente mientras ocurre una pérdida mínima de carbohidrato. Adicionalmente, se da lugar al debilitamiento de los puentes β -aril en las unidades no fenólicas de la lignina. En la etapa final, solamente entre el 10-15% de la lignina nativa es removida. Sin embargo, debido a las ininterrumpidas reacciones de delignificación, la disolución de carbohidratos aumenta considerablemente. Por lo tanto, para mantener altos rendimientos y preservar la calidad requerida en la pulpa obtenida, el avance en la reacción de delignificación debe limitarse. Esta delimitación se cuantifica a través del número *kappa* y tienen valores entre 25 y 30 unidades para maderas blandas y entre 15 y 20 unidades para maderas duras (Sixta et al., 2006). El número *kappa* es una medida del contenido de lignina en la pulpa, de esta manera, mayores valores en el número *kappa* indican mayores contenidos de lignina. Su empleo se realiza una vez terminado el proceso de delignificación o entre las etapas de blanqueo durante el pulpeo (Biermann, 1996). Finalmente, terminado el proceso de cocción, la pulpa y el licor negro (el cual es el licor blanco enriquecido con los componentes de la madera degradada) son separados. La pulpa es dirigida a lavadores cilíndricos mientras el licor negro es concentrado en evaporadores de múltiples efectos para alcanzar contenidos de sólidos superiores al 58%. A continuación, es pulverizado por atomizadores que lo inyectan en hornos donde es quemado y los componentes son reducidos a sulfuros. Los componentes incinerados, son retirados del horno y disueltos en agua para formar el licor verde a través de una mezcla con Na_2CO_3 y Na_2S . Posteriormente, el licor verde es tratado con hidróxido

de calcio para ser reintegrado al proceso de digestión como licor blanco (Ott et al., 1954).

El proceso kraft emplea más del 62% de todo el material vegetal virgen para dar lugar a cerca del 89% de la pulpa química producida anualmente. Comparativamente, solamente el 5.3% de toda la pulpa química obtenida a nivel mundial es generada por medio del proceso sulfito. Respecto al proceso soda, es usado en combinación con pequeñas cantidades de antraquinona, especialmente para maderas duras y plantas anuales. Debido a que la disolución de los componentes de las maderas es particular para cada proceso de pulpeo, en un momento dado, el contenido de lignina residual es reflejado en el rendimiento y producción de carbohidrato. Para el caso de las maderas duras, la celulosa es ampliamente preservada en el pulpeo sulfito. Entre tanto, las cadenas de xilano (principal componente de la hemicelulosa), son altamente conservadas en el proceso kraft debido a su resistencia elevada a los álcali. Por otro lado, en comparación con el pulpeo kraft, las cadenas de galactoglucomanano (GGM) de maderas blandas presentan niveles relativamente bajos de degradación en procesos como el pulpeo sulfito. Las ventajas respecto al rendimiento de GGM del proceso sulfito se acentúan cuando este es realizado en dos etapas y en la primera de ellas el pH se ajusta cerca a condiciones neutras. Se ha demostrado que bajo estas condiciones se genera la deacetilación del glucomanano lo que a su vez facilita una unión más fácil a las fibrillas de celulosa por medio de puentes de hidrogeno (Ott et al., 1954).

1.6.1.4 Proceso viscosa

Es un proceso ampliamente usado para la producción de celulosa regenerada, y su principal producto de interés industrial es la fibra textil conocida con el nombre de rayón. Este proceso fue desarrollado durante los años 1800s, e involucra la reacción de la celulosa nativa con hidróxido de sodio para formar álcali de celulosa, seguido por la adición de disulfuro de carbono (CS_2) para producir xantato de celulosa. Posteriormente, el xantato de celulosa es disuelto en una solución de hidróxido de sodio diluido para generar una solución viscosa, de la cual deriva el nombre del proceso. Dicha solución corresponde a un polímero derivado de celulosa y exactamente a la celulosa pura. La celulosa pura es obtenida tras someter la solución alcalina a un proceso de madurado o reposo. La formación de celulosa regenerada tiene lugar en un baño ácido después de que la solución alcalina es extruida en finas hileras. Debido a las excelentes propiedades de las fibras obtenidas, el proceso viscosa aún se encuentra vigente; sin embargo, exhibe inconvenientes toxicológicos y ambientales severos derivados por el uso de compuestos químicos requeridos en el proceso. Incluso las mejoras del proceso han aumentado el uso de sustancias nocivas. Por ejemplo, para minimizar el

atascamiento de las hileras de fibras de viscosa es necesario emplear grandes cantidades de sulfuro de carbono (CS_2) de tal manera que se genere una solución de viscosa más fluida. Desafortunadamente, el CS_2 es un compuesto químico costoso, volátil, inflamable y altamente tóxico haciéndolo muy perjudicial para la salud y el ambiente (Köpcke, 2010).

1.6.1.5 Proceso carbamato

El proceso carbamato es una modificación del proceso viscosa. Se emplea urea para producir el carbamato de celulosa, el cual es un derivado soluble en soluciones alcalinas acuosas. El uso de urea implica una disminución en el consumo energético del proceso; así como, una minimización considerable de los impactos ambientales negativos en comparación con el proceso original. En la actualidad, el proceso carbamato no está implementado comercialmente; no obstante, la empresa *Avilon Ltda* tiene planeada la conversión al proceso carbamato para finales del año 2013 (Olsson & Westman, 2013).

1.6.2 Procesos Mecánicos

El pulpeo mecánico para la obtención de pulpa de celulosa consiste en desgarrado y reducción, de los materiales lignocelulósicos en un medio húmedo. Como resultado, se obtiene una suspensión acuosa de las fibras sin la ayuda de ningún agente químico externo. En su mayor parte, la pulpa obtenida es una mezcla de todos los componentes insolubles presentes en el material vegetal original. Por lo tanto, los rendimientos del proceso de pulpeo mecánico generalmente superan el 90%, lo que lo hace muy atractivo para la producción de pulpas destinadas a la industria del papel de bajo costo. La presencia de la lignina en la pulpa es, sin embargo, responsable por una reducción importante en la resistencia en las fibras obtenidas. Adicionalmente, su presencia causa amarillamiento en la pulpa por exposición directa a la luz o el aire (Biermann, 1996).

1.6.3 Procesos semi-químicos

La esencia de los procesos de pulpeo semi-químicos consiste en el sometimiento de la viruta de madera a tratamientos químicos con nivel intermedio de severidad. Por lo tanto, al no ser un método de pulpeo químico severo, las reacciones de delignificación se realizan de manera parcial. La severidad media se atribuye principalmente a las relaciones madera/químicos, tiempos cortos de cocción, temperaturas medias de cocción y procesos a pH neutro. Consecuentemente, el debilitamiento de las estructuras y la disolución de la lignina a condiciones moderadas de temperatura dan lugar a un menor consumo de energía por

tonelada de pulpa obtenida en comparación con procesos mecánicos. En este caso, la solubilización parcial de la lignina durante el proceso de pulpeo reduce los rendimientos a 65 y 80%, los cuales son más bajos que los reportados en los procesos mecánicos (Biermann, 1996).

1.6.4 Procesos químico-mecánicos

Este tipo de metodologías combinan un tratamiento químico de mediana severidad, con un tratamiento mecánico drástico. La estructura original de la lignina y su contenido no sufren modificaciones, pero se generan pequeñas pérdidas de extractivos y hemicelulosa. Este tipo de procesos emplean, generalmente, sulfito en caliente o soda caustica en frío y se usan principalmente en el pretratamiento de maderas duras, que cuando son pretratadas por otros métodos no ofrecen fibras de alta calidad (Biermann, 1996).

1.6.5 Procesos con solventes alternativos: solventes verdes

1.6.5.1 Proceso con líquidos iónicos

Como se explicó en la sección 1.5.4.2, la disolución de material lignocelulósico en un líquido iónico depende de diversos factores como son el tipo de biomasa, la temperatura del proceso, la relación biomasa/líquido iónico, entre otras. En términos generales, el proceso de obtención de celulosa empleando líquidos iónicos comienza en la etapa de molienda de la biomasa donde se reduce su tamaño a partículas entre 3.0mm y 5.0mm. Posteriormente, la biomasa molida es mezclada con el líquido iónico durante tiempos que van 2 y 8 horas de mezcla y temperaturas que oscilan entre 80°C y 130°C. Posteriormente, la mezcla biomasa/líquido iónico se pone en contacto con un solvente orgánico (normalmente una mezcla acuosa de acetona y agua) el cual permite la precipitación de la celulosa disuelta en el líquido iónico. La celulosa es separada del líquido iónico mediante lavados sucesivos. Por su parte, recuperación del líquido iónico tiene lugar en etapas de separación aplicadas a la solución de lignina/líquido iónico/acetona. El líquido iónico recuperado es recirculado a la etapa de disolución del proceso mientras que la lignina es obtenida como un subproducto. En la figura 1-10 se presenta el diagrama de flujo para la obtención de celulosa partiendo de la etapa de disolución de la biomasa en el líquido iónico

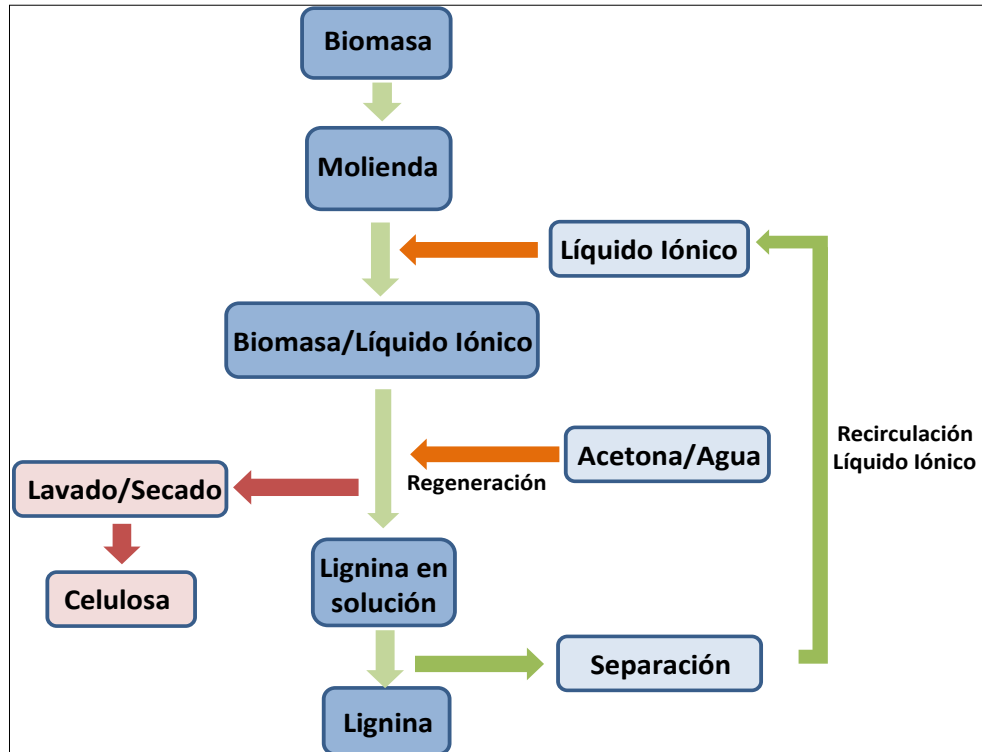


Figura 1-10 Diagrama de flujo general del proceso de obtención de celulosa a partir de biomasa empleando líquido iónico.

Fuente: adaptado de Mäki-Arvela et al. 2010.

1.6.5.2 Procesos con solventes reversibles

Los solventes reversibles expandidos pueden ser de un componente (derivados de sililpropil aminas) o de dos componentes (derivados de la mezcla de aminas o guanidina con un alcohol). En ambos casos, los líquidos moleculares reaccionan con un gas que puede ser N_2 o CO_2 a una presión y temperatura específica para formar el líquido iónico. Este líquido iónico puede ser revertido a sus líquidos moleculares una vez se retira el N_2 o el CO_2 del sistema. En la figura 1-11 se presenta el diagrama de flujo genérico para el proceso de disolución de biomasa y posterior obtención de celulosa empleando líquidos iónicos reversibles. La biomasa con un tamaño de partícula definido se pone en contacto con una mezcla de líquidos moleculares. El proceso de disolución de la biomasa en el líquido iónico permite la liberación de la celulosa en el líquido iónico formado en presencia de CO_2 . Una vez, se ha alcanzado el tiempo y la conversión requerida durante el proceso de disolución, el CO_2 es liberado del sistema y los líquidos iónicos retornan a sus formas moleculares. Tal y como en el caso de los líquidos iónicos convencionales, la adición de una mezcla de agua y acetona facilitan la

precipitación de la celulosa disuelta. Los subproductos de reacción, formados por una mezcla de líquidos moleculares, lignina y otros compuestos propios de la biomasa son llevados a una etapa subsiguiente de separación. En esta etapa se recuperan los líquidos moleculares y se extrae la lignina soluble.

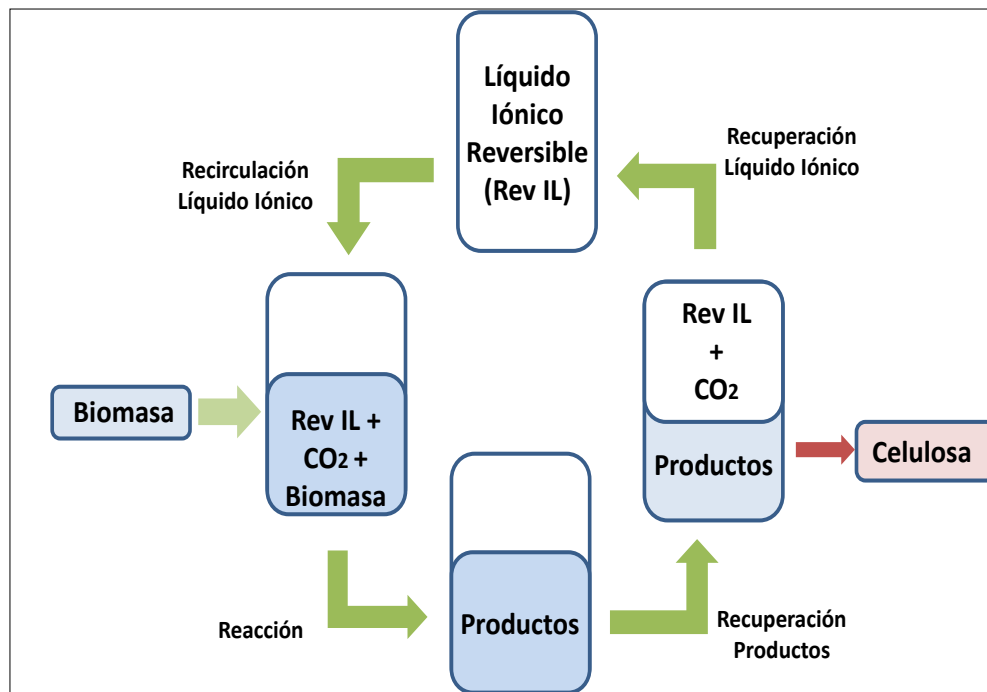


Figura 1-11 Diagrama de flujo general del proceso de obtención de celulosa a partir de biomasa empleando líquidos iónicos reversibles.

Fuente: adaptado de Pollet, Eckert, and Liotta 2011.

El procedimiento descrito anteriormente está fundamentado en un proceso de disolución de biomasa que involucra líquidos iónicos reversibles generados a partir de dos componentes. En la tabla 1.7 se presentan las principales ventajas y desventajas del uso de sistemas de líquidos iónicos reversibles de uno y dos componentes para la disolución de biomasa.

Tabla 1.7 Comparación entre sistemas de líquidos iónicos reversibles de uno (1) y dos (2) componentes Pollet, Eckert, and Liotta 2011.

TIPO DE SISTEMA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Dos componentes	Rango amplio de polaridades entre el líquido molecular y el líquido iónico	Sistema de mayor complejidad debido a que se deben mantener relaciones equimolares entre los líquidos moleculares
	Temperatura menor para revertir el proceso	
	Buena capacidad de solvatación	Líquidos moleculares de bajo peso molecular tienden a evaporarse durante el proceso inverso
	Baja viscosidad	
Un componente	Sistema simples	Altas viscosidades
	La corriente de CO ₂ limpia los líquidos moleculares durante el proceso inverso	Rango estrecho de polaridades entre el líquido molecular y el líquido iónico

1.7 Productos derivados de la celulosa

La celulosa ha sido reconocida por cientos de años como un material ampliamente versátil, para el desarrollo y síntesis de un sinnúmero de productos. Algunas de las aplicaciones más significativas de la celulosa han sido las fibras textiles y el papel. Sin embargo, existen otras aplicaciones en las cuales la celulosa participa como una materia de gran valor agregado, destacándose líneas tales como: recubrimientos, pinturas, películas flexibles, filtros y membranas, espesantes para alimentos, fármacos y cosméticos. Por lo tanto, aunque se tienen en cuenta las aplicaciones convencionales de la pulpa de celulosa, el enfoque del presente trabajo de investigación está orientado al análisis de sostenibilidad de procesos de obtención de celulosa destinada a aplicaciones de alto valor agregado y que será denominada como celulosa especial.

1.7.1 Celulosa microcristalina (MCC)

El proceso de preparación de celulosa microcristalina se conoce desde mediados de los años 90. En general, esta se obtiene por hidrólisis ácida de la pulpa de

celulosa, para formar α -celulosa parcialmente depolimerizada. En dicho proceso, existe preferencia por la hidrólisis de las regiones no cristalinas de la celulosa lo que provoca la liberación de cristales de la misma. El grado de polimerización de la celulosa nativa disminuye drásticamente en este proceso, estabilizándose entre 200 y 300 unidades. La MCC cuenta con variadas aplicaciones que van desde excipiente en fármacos y estabilizante de alimentos hasta material de refuerzo en plásticos especiales (Terinte, Ibbett, & Schuster, 2011).

1.7.2 Nanocelulosa (NC)

La producción de fibras de celulosa con dimensiones nanométricas ha ganado valioso interés en los últimos años. Características especiales como su alta resistencia y rigidez, biodegradabilidad y renovabilidad, han potencializado investigaciones en el área. Tanto el aislamiento de nanopartículas de celulosa como su aplicación han encontrado especial interés en el campo de los biopolímeros y los materiales compuestos. Las nanopartículas de celulosa poseen potenciales ilimitados de aplicación en diversos campos de la ingeniería tales como películas flexibles, componentes electrónicos, membranas de separación, supercapacitores, polímeros electroactivos, medicamentos, entre otros (Moon et al., 2011).

1.7.3 Éteres de celulosa

1.7.3.1 Metilcelulosa (MC)

Aproximadamente entre el 27 y el 32% de los grupos hidroxilos disponibles en el AGU son transformados en metil éter. La MC es un producto hidrofílico insoluble en la gran mayoría de solventes orgánicos mientras que disuelve completamente en agua a temperatura ambiente. En estado puro es un polvo blanco que una vez disuelve en agua y forma una solución viscosa con apariencia de gel. La MC se puede encontrar en un rango de grado de polimerización que va desde 50 hasta 1000 y pesos moleculares promedio comprendidos entre 10.000 y 220.000. La MC se emplea básicamente como espesante y agente emulsificante de varios alimentos, cosméticos y como precursor de la carboximetilcelulosa (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.3.2 Etilcelulosa (EC)

Se obtiene a partir de la eterificación de algunos de los grupos $-OH$ de la AGU. La EC puede presentarse parcialmente sustituida con un 44-51% de grupos (OCH_2CH_3) . También puede encontrarse totalmente sustituida con monómeros de $(C_{12}H_{22}O_5)_n$. Su principal uso es como agente formador de películas en

recubrimientos y pinturas. También se emplea como agente emulsificante y aditivo para alimentos (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.3.3 Hidroxietilcelulosa (HEC)

Este derivado de celulosa es un hidroxietil éter de celulosa parcialmente sustituido. Se encuentra en varios grados de viscosidad y es insoluble en la gran mayoría de solventes orgánicos. Es ampliamente empleado como agente de dispersión en soluciones acuosas y como espesante en productos cosméticos (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.3.4 Hidroxipropilcelulosa (HPC)

Se puede obtener con rendimientos entre el 53.4 y el 80% respecto a los grupos hidroxipropil [O-CH₂CH(OH)CH₃], correspondientes a pesos moleculares entre 50.000 y 1.250.000. Se emplea como emulsificante, estabilizante y agente espesante con aplicaciones diversas en la industria cosmética y farmacéutica (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.3.5 Hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC)

Es un derivado de celulosa sustituciones parciales del tipo O-metil y O-(2-hidroxipropil). El contenido de sus sustituyentes principales influye marcadamente en su peso molecular el cual puede variar entre 10.000 y 1.500.000. El HPMC se emplea como emulsificante, agente de dispersión y espesante en aplicaciones farmacéuticas. Puntualmente, la presencia de HPMC permite disminuir el goteo, aumenta la coalescencia e inhibe los fenómenos de sedimentación de partículas (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.3.6 Carboximetilcelulosa (CMC)

Aunque se puede encontrar disponible en forma de sales de calcio y sodio como éter policarboximetil celulosa (CH₂COOX, X = Ca o Na), solamente el derivado de sodio es comúnmente empleado a nivel industrial. El CMC-Na actúa como un desintegrante en comprimidos (capsulas), agente de suspensión y emulsificante, formador de gel y agente espesante. Similar a la celulosa microcristalina, la CMC-Na se emplea como vehículo en la formulación de tópicos y suspensiones orales para aplicaciones farmacéuticas (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.4 Ésteres de celulosa

1.7.4.1 Acetato de celulosa

Obtenido a partir de la esterificación parcial de los grupos –OH de la celulosa, el acetato de celulosa se encuentra disponible en un amplio rango de sustituciones acetil (29–44.8%) y de longitudes de cadena, con pesos moleculares que varían entre 30.000 y 60.000. Es empleado como base para las películas fotográficas, componente de algunos adhesivos y para la fabricación de marcos para anteojos. También encuentra aplicación en fibras textiles, filtros para cigarrillos y láminas plásticas para juegos didácticos (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.7.4.2 Acetato Ftalato de Celulosa (AFC)

Derivado de la celulosa obtenido a partir de la reacción entre el anhídrido ftálico y un éster parcial de acetato de celulosa. Generalmente, su contenido de grupos acetato es del 21.5 – 26% y entre un 30 – 36% para los grupos o-carboxibenzoil ($\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$). Es insoluble en agua y alcohol, pero soluble en solventes orgánicos. Sin embargo, la presencia de los grupos carboxi en su estructura le confieren a la AFC una excelente resistencia al ataque de jugos gástricos. Esto lo hace muy atractivo como agentes de recubrimiento en aplicaciones farmacéuticas, medicinales y algunas industriales (Marques-marinho & Vianna-soares, 2013).

1.8 Mercado Mundial de la celulosa

1.8.1 Mercado de pulpa de celulosa

Durante el año 2011, la producción global de pulpa de celulosa (tanto para la industria papelera como para otros usos) alcanzó valores superiores a las 58.000 millones de toneladas. Brasil es el líder mundial seguido por los Estados Unidos, Canadá, Chile, Indonesia, Suecia, Finlandia Rusia, España y China. Como se aprecia en la figura 1-12 estos países representan el 82.7% de la producción mundial (Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel, n.d.).

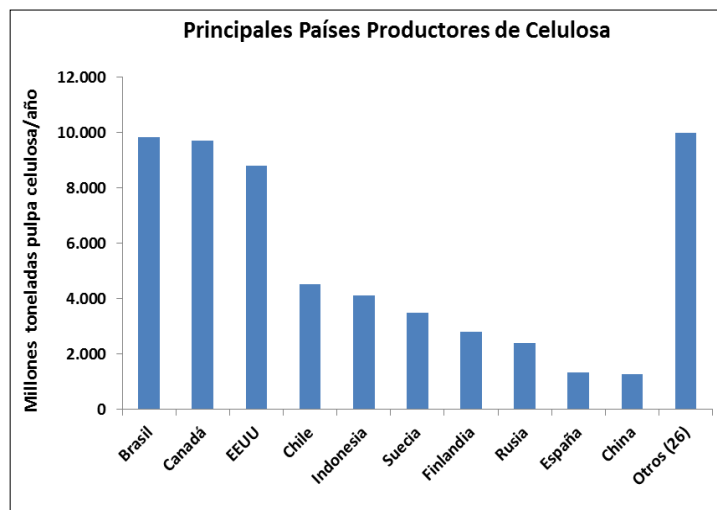


Figura 1-12 Producción de pulpa de celulosa en el Mundo para el año 2010.

Fuente: Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel 2011

Actualmente, la producción de pulpa de celulosa está principalmente orientada a abastecer la industria del papel. Sin embargo, los derivados de celulosa y la celulosa regenerada han ocupado otra línea de mercado de gran interés. Algunos de los principales productos obtenidos a partir de pulpa química de celulosa son: la carboximetilcelulosa (CMC), la etilhidroxietilcelulosa (EHEC), el nitrato de celulosa, empleado en la fabricación de explosivos. Respecto a la celulosa regenerada, encontramos el rayón como su principal producto de interés industrial el cual es usado ampliamente en aplicaciones textiles (Ott et al., 1954).

En el contexto Colombiano, la producción de pulpa y fibras de celulosa están destinadas completamente a la industria papelera. Las principales fuentes de material celulósico la madera de bosques cultivados, el papel reciclado y el material de desecho de bagazo de caña. Según fuentes estatales y de sectores gremiales, en promedio, la producción total de fibras de celulosa fue cercana al 1'300.000 t/año (ANDI, n.d.) Figura 1-13 muestra la distribución de la producción de fibras de celulosa según su origen.

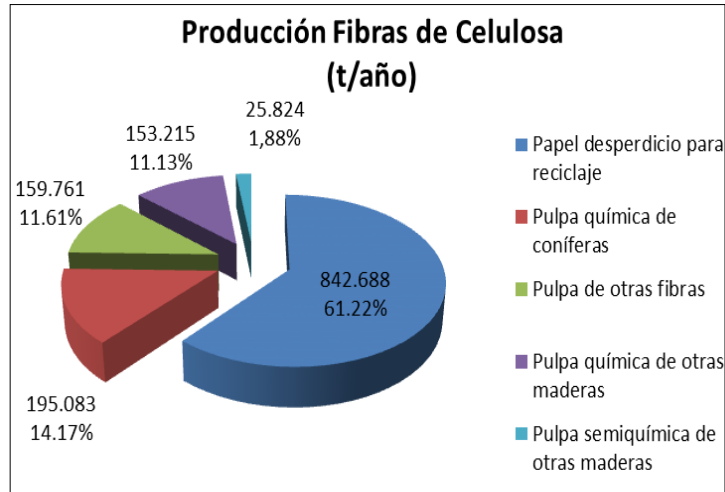


Figura 1-13 Producción de fibra de celulosa en Colombia para el año 2009.

Fuente: ANDI 2012

Debido a que en Colombia la mayoría de la celulosa es destinada a aplicaciones requeridas por la industria papelera, productos como la carboximetilcelulosa (CMC) o la celulosa microcristalina, son producidos a partir de la pulpa química de celulosa importada. Lo anterior puede estar sujeto además a consideraciones costo/beneficio que hacen poco atractivo este tipo de mercados para los productores de pulpa de celulosa nacional. Las figuras 1.14 y 1.15 muestran el comportamiento de las importaciones realizadas en Colombia entre los años 2005 y 2011 para los diversos tipos de pulpa de celulosa.

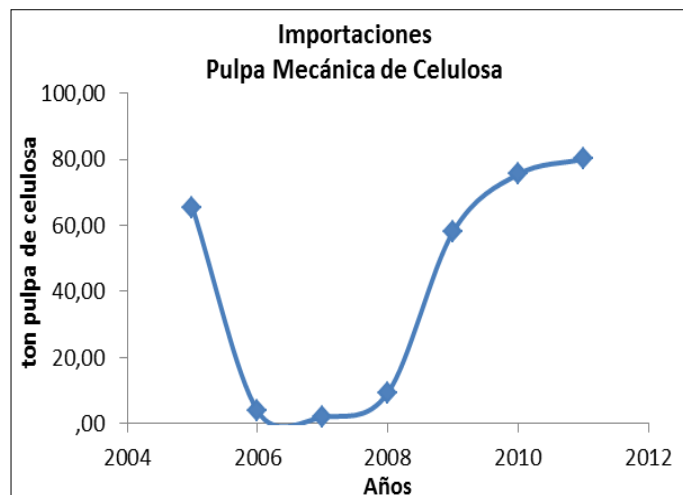


Figura 1-14

Colombianas de pulpa de celulosa obtenida por proceso mecánico.

Importaciones

Fuente: (Index, 2014a)

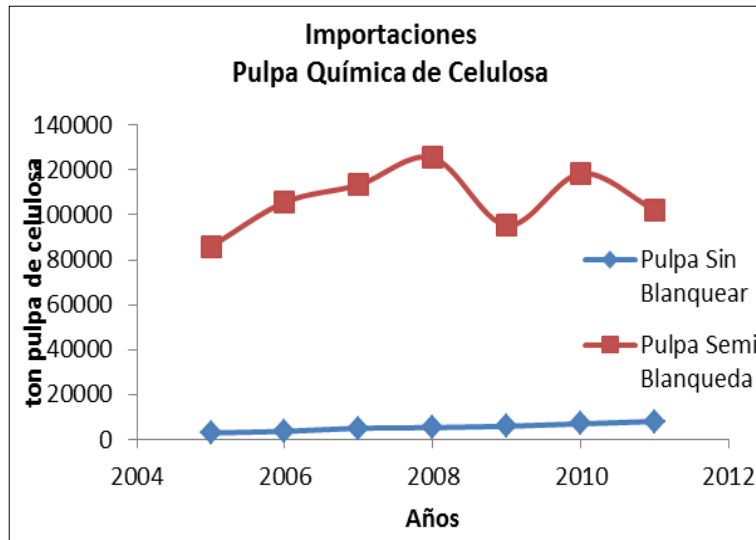


Figura 1-15 Importaciones Colombianas de pulpa de celulosa sin blanquear y semi blanqueada, obtenida por proceso químico.

Fuente: (Index, 2014a)

En la figura 1-16 puede observarse la variación de precios de la pulpa de celulosa importada en Colombia durante los primeros seis meses de los años 2013 y 2014. Durante los primeros 3 meses de dicho intervalo de tiempo se aprecia una diferencia cercana a los 350 pesos/kg de pulpa. Sin embargo, después del segundo trimestre se observa una estabilización en los precios con valores promedio de 1600 pesos/kg de pulpa.

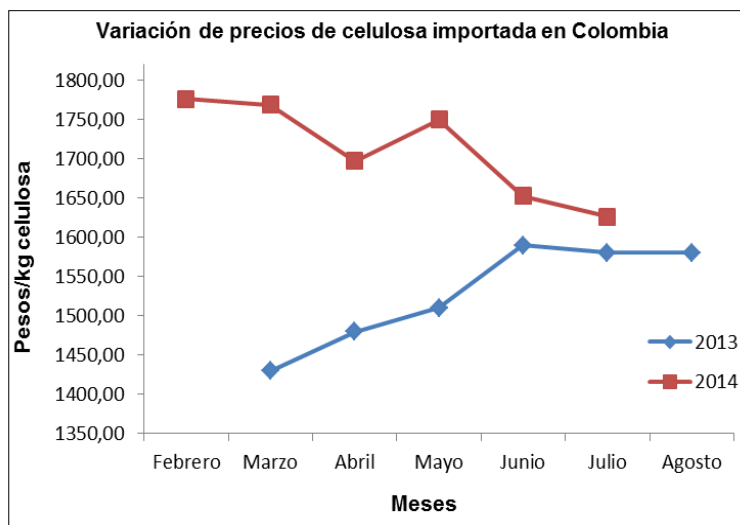


Figura 1-16 Variación de precios de la pulpa de celulosa en Colombia para el primer semestre de los años 2013 y 2014.

Fuente: (Index, 2013, 2014b)

1.8.2 Mercado de celulosas especiales

Las celulosas especiales reúnen aquellos derivados de celulosa que poseen características especiales y que le confieren a los productos finales unas propiedades únicas. De acuerdo con el proceso de obtención y sus características químicas encontramos en este grupo los éteres y ésteres de celulosa, la nano y microcelulosa y los acetatos de celulosa, las cuales tienen como objetivo impartir características y propiedades específicas únicas al producto final.

De acuerdo con los reportes financieros publicados por Research and Markets (Markets, 2014), durante el año 2013 el mercado de los éteres y otros derivados de celulosa alcanzaron se estimó en 4.124,17 millones de dólares y con un crecimiento promedio proyectado en 7.08% para el año 2019. Sin embargo; los precios en el mercado de las celulosas especiales son bastante amplios y están ligados a sus características especiales y especificidad. En la tabla 1.8 se presentan los precios de los principales derivados de celulosa.

Tabla 1.8 Precios de algunas celulosas especiales.

Fuente: (Aldrich, n.d.)

Producto	Características	Costo (pesos/kg)
Microcelulosa	20 µm	178.340
Microcelulosa	50 µm (Avicel®)	224.775
Fibra celulosa	Fibra ácida polvo	582.750
Fibra celulosa	Alta pureza	331.816
Metil celulosa	Viscosidad = 4000cP	352.425
Acetato celulosa	Mn = 30.000	340.030
2 hidroxil etil celulosa	Mn = 90.000	202.575
Hidroxil propil celulosa	Mn = 1.000.000 - 20 µm	1'394.900

1.9 Potencial de sostenibilidad en procesos de celulosa

La sostenibilidad es un tema de gran complejidad tanto para definir como para abordar pragmáticamente. Sin embargo, es incuestionable que ha ganado un puesto privilegiado en las agendas donde se llevan a cabo las discusiones más trascendentales a nivel mundial. Tanto en instituciones privadas como gubernamentales alrededor del planeta se buscan estrategias para hacer de la

sostenibilidad algo operacional y cuantificable. Este importante reto ha sido abordado por profesionales de todas las disciplinas con el objetivo de encontrar una bordaje comprensivo con una visión multi- y trans-disciplinar. Un ejemplo del potencial de esta aproximación puede ilustrarse en el sector energético, cuyo impacto es indiscutible para la supervivencia humana en los años venideros (Romero & Linares, 2014). El creciente número de individuos de nuestra especie presupone una demanda creciente de energía para satisfacer sus necesidades. Esto hace que la ingeniería de la sostenibilidad juegue un papel importante en el aseguramiento de los recursos energéticos para las generaciones futuras. De la misma forma, este crecimiento trae retos en el ámbito ambiental tales como el calentamiento global, la constante devastación de los océanos y el agotamiento de los recursos no renovables.

Con el informe Bruntland de la conferencia mundial sobre ambiente y desarrollo del año de 1987 se dio a conocer la definición clásica para sostenibilidad: “desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades”. En la cumbre de la Tierra, realizada en Rio de Janeiro (Brasil) en el año de 1992, surgió una definición más amplia que abarca las perspectivas económicas, sociales y ambientales. Dicha visión es la más aceptada actualmente dada la complementariedad entre cada uno de los aspectos contemplados (Romero & Linares, 2014).

Teniendo en cuenta entonces el tridente económico-social-ambiental, son varias las metodologías reconocidas y disponibles en la literatura enfocadas en la estimación de sostenibilidad de procesos (Fan, Zhang, Liu, Schlup, & Seib, 2007; Krotscheck & Narodoslowsky, 1996; Sandholzer & Narodoslowsky, 2007). En el presente trabajo de investigación se adoptará el método de estimación de sostenibilidad de procesos propuesto por L.T. Fan (L. T. Fan, 2012b). Según este enfoque jerárquico el potencial de sostenibilidad de procesos químicos requiere la cuantificación de parámetros como la disipación de exergía (o energía disponible), el potencial de ganancias (o ganancias económicas generadas en el proceso) y los impactos a la salud humana y al ambiente (estimación de índices de ciclo de vida) para cada una de las rutas de proceso propuestas. De esta manera, es posible determinar desde las etapas más tempranas de gestación del proyecto su potencial de sostenibilidad económico, técnico, ambiental y social (Fan et al., 2007).

A continuación, se explican cada uno de los factores que componen el análisis de ingeniería de sostenibilidad propuesto por L.T. Fan (L. T. Fan, 2012b).

1.9.1 Exergía (X)

La primera ley de la termodinámica se refiere a la cantidad de energía y afirma que la energía no puede ser creada ni destruida, con lo cual es posible cuantificar la energía durante un proceso. La segunda ley va un poco más allá, se refiere a la calidad de la energía y está relacionada con la degradación de la energía durante un proceso o entropía. De esta forma es posible hacer análisis de optimización de sistemas termodinámicos de alta complejidad. La discusión en torno a la segunda ley propició el desarrollo del concepto de exergía la cual está asociado al máximo trabajo útil que puede ser obtenido de un sistema en un estado específico y en un entorno determinado (Cengel & Boles, 2002). A diferencia de la energía, la exergía tiene como particularidad que puede conservarse únicamente cuando todos los procesos que ocurren en el sistema y su ambiente son reversibles. Por lo tanto, la exergía es destruida en todo proceso irreversible y su valor numérico depende tanto de las condiciones del sistema como de las del entorno. De esta manera la exergía puede considerarse como una propiedad combinada perteneciente tanto al sistema como al ambiente. Por su parte, el entorno o ambiente tiene condiciones particulares como la de ser infinito, estar en equilibrio y la de contener en su totalidad los demás sistemas. Así, para especificar el entorno es necesario conocer la temperatura, presión y composición química. Dichas condiciones termodinámicas del entorno son conocidas como condiciones en el estado muerto debido a que bajo esas circunstancias el sistema está prácticamente “muerto” (no puede realizar ningún tipo de trabajo desde un punto de vista termodinámico). En consecuencia, la exergía de un sistema que se encuentra en equilibrio con el entorno es cero y dicha exergía puede incrementarse si es introducida en el sistema; es decir, si se realiza un trabajo en dicho sistema (Dincer & Rosen, 2007).

1.9.1.1 Análisis de exergía

Un análisis de exergía es una técnica de análisis termodinámico basado en el principio de segunda ley el cual suministra los medios alternativos y necesarios para la evaluación y comparación de procesos y sistemas de forma racional y coherente. Debido a que sus resultados pueden interpretarse como una medida de que tan cercano del valor ideal se encuentra el rendimiento real de un proceso, el análisis de exergía puede ser de gran utilidad en el mejoramiento, síntesis y diseño de procesos. Durante su implementación, las imperfecciones termodinámicas (por ejemplo: trabajo de eje desperdiciado) pueden ser cuantificadas como exergía destruida representando las pérdidas en la calidad o utilidad de la energía.

El análisis de exergía es, por lo tanto, una herramienta importante dentro del desarrollo del análisis integrado de sostenibilidad por las siguientes razones (Dincer & Rosen, 2007):

- ✓ Permite identificar y ubicar los tipos y puntos de un proceso donde existen pérdidas de energía y su cuantificación.
- ✓ Permite definir en qué medida es posible rediseñar procesos más eficientes si se reducen las pérdidas energéticas asociadas con los sistemas existentes.
- ✓ Puede enfocarse en las repercusiones medioambientales generadas por el uso de la energía, en el aprovechamiento de los recursos energéticos y en cómo reducir o mitigar impactos en el ambiente.
- ✓ Permite determinar si la ejecución de un proceso determinado está enmarcado entre los lineamientos del desarrollo sostenible.

En resumen, el análisis de exergía complementa el análisis de energía ya que permite identificar las causas, lugares y magnitudes de las ineficiencias energéticas de un proceso. Además, aunque el análisis exergético reconoce el principio básico de conservación, proporciona además una herramienta para establecer la pérdida en la calidad de la energía utilizada (Dincer & Rosen, 2007).

1.9.1.2 Disponibilidad energética: disipación de exergía

El análisis de exergía puede considerarse como el punto en el cual convergen la energía, el ambiente y el desarrollo sostenible. De acuerdo con los estudios en termodinámica y desarrollo sostenible adelantados por el profesor Cornelissen (Cornelissen, 1997) de la universidad de Twente (Holanda), se hace énfasis en que, en contraste con la energía, la exergía si puede destruirse debido a las irreversibilidades internas. Lo anterior implica que las pérdidas de exergía deben minimizarse si se quiere alcanzar un desarrollo sostenible. Además, dichos estudios demuestran que es posible expresar los efectos medioambientales y el agotamiento de los recursos no renovables en un indicador exergético. La relación entre exergía, impactos ambientales y sostenibilidad pueden apreciarse en la figura 1-17.

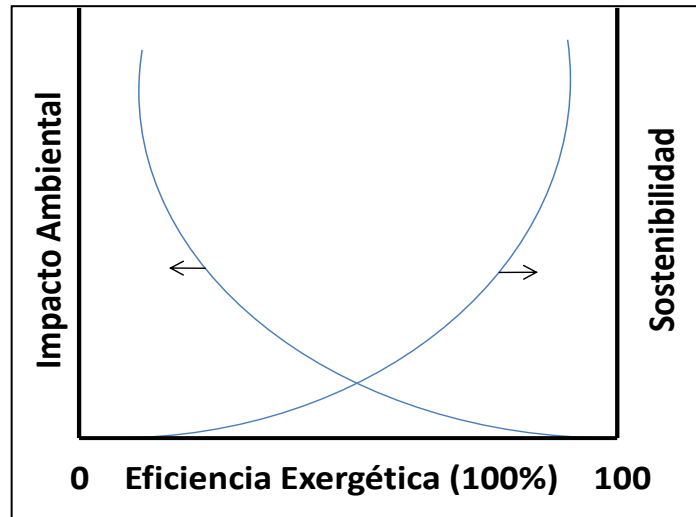


Figura 1-17 Relación entre eficiencia exergética, impacto ambiental y sostenibilidad.

Fuente: (Dincer & Rosen, 2007)

En esta representación se puede observar como la sostenibilidad incrementa y los impactos medioambientales disminuyen a medida que la eficiencia exergética aumenta. Por lo tanto, cuando la eficiencia exergética se aproxima a 100%, los impactos medioambientales tienden a cero porque idealmente la exergía es convertida totalmente desde una forma a otra, ya sea por consumo interno o por emisión de residuos. Además, la sostenibilidad tiende a infinito porque los procesos son asumidos como reversibles. En caso contrario, cuando la eficiencia exergética se aproxima a 0%, la sostenibilidad tiende a cero porque los recursos exergéticos se utilizan pero no son aprovechados. Esto hace que los impactos ambientales se incrementen infinitamente ya que es necesario consumir cada vez más recursos y en esa misma proporción son emitidos los desechos generados (Dincer & Rosen, 2007).

1.9.1.3 Exergía química (X_i^{CH})

La exergía química de una mezcla es el máximo trabajo útil que puede ser obtenido cuando esta mezcla es llevada a través de procesos reversibles desde las condiciones de temperatura, presión y potencial químico estándar del entorno o el ambiente (T_0 , P_0 , μ_0) hasta las condiciones del estado muerto (T_{00} , P_{00} , μ_{00}) (Romero & Linares, 2014).

Para componentes puros la exergía química estándar puede ser consultada en la literatura (Szargut, Morris, & Steward, 1988). Sin embargo, sustancias con estructuras químicas complejas, como es el caso de las biomásas, la estimación de la exergía química puede estimarse a partir de correlaciones semi-empíricas en

función de la composición elemental (L. T. Fan, 2012a; Szargut et al., 1988). Por lo tanto, la Ecuación 9 será empleada para estimar la exergía química (kCal/kg) de los componentes de las biomásas (L. T. Fan, 2012a).

$$X^{CH} = 8177.79(C) + 27892.63(H) + 3173.66(O) + 0.15(O) * [7837.667(C) + 33888.889(H) - 4236.1(O)]$$

Ecuación 9

De donde: C, H y O representan las fracciones másicas de los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno; respectivamente.

Para el caso de electrolitos complejos como los líquidos iónicos, no se cuenta con disponibilidad de información de las exergías estándar; por lo tanto, de acuerdo con Szargut (Szargut, 2005) la estimación de la exergía química de este tipo de compuestos puede realizarse a partir las exergías químicas estándar correspondiente a cada grupo funcional presente en la molécula. El cálculo de la exergía química del líquido iónico i ($X_{ch,i}$) por contribución de grupos j se puede estimar a partir de la Ecuación 10:

$$X_i^{CH} = \sum (n_j \sum X_{ch,j}^0)$$

Ecuación 10

De donde: $X_{ch,j}^0$ es la exergía química estándar del grupo funcional j y n_j es el número de repeticiones del grupo funcional j en la molécula i (Szargut, 2005).

1.9.1.4 Exergía física (X_{ph}) y Exergía de flujo (X_f)

La exergía física es el trabajo que puede obtenerse cuando una sustancia es sometida al cambio en su presión y temperatura desde unas condiciones iniciales hasta las de un estado de referencia, todo mediante un proceso reversible. La exergía física puede calcularse a partir de la Ecuación 11 (Cornelissen, 1997):

$$X_{ph} = H - H_0 - T_0(S - S_0)$$

Ecuación 11

De donde: H es la entalpía y S es la entropía.

Para el caso puntual de los de obtención de celulosa, todos los equipos y unidades de procesamiento tienen asociado corrientes de entrada y salida de materia; por lo tanto, se definen como sistemas abiertos. Para este tipo de casos es necesario realizar la estimación de la exergía de flujo (X_f), la cual se encuentra asociada con el trabajo de frontera en exceso respecto a los alrededores y puede

calcularse a partir de las exergías físicas y químicas, tal y como se demuestra en la Ecuación 12 (Szargut et al., 1988):

$$X_f = \dot{m}_i (X_{ph,i} + X_{ch,i})$$

Ecuación 12

De donde: \dot{m}_i es el flujo másico de la sustancia i .

1.9.1.5 Cambio de Exergía (ΔX) y Exergía destruida (X_D)

Como se explicó anteriormente, la exergía es una propiedad que indica el trabajo potencial de un sistema a unas condiciones específicas y representa precisamente el máximo trabajo útil que puede ser obtenido si el sistema es llevado a las condiciones de equilibrio con el ambiente. Por lo tanto, debido a que la exergía es una propiedad que depende de las condiciones de temperatura y presión de los sistemas, es comprensible que su valor cambie cuando las condiciones de dicho sistema son alteradas. En otras palabras, el cambio en la exergía de un sistema es igual a cero si el estado del sistema o de los alrededores no cambia durante el proceso. Específicamente, para sistemas abiertos, donde hay condiciones diferentes entre las corrientes de entrada y las de salida, el cambio en la exergía del proceso puede determinarse de acuerdo con la Ecuación 13:

$$\Delta X = \sum_{out} X_{f,i} - \sum_{in} X_{f,i}$$

Ecuación 13

De donde: $X_{f,i}$ corresponde a la exergía de flujo del componente i en la mezcla para la corriente de entrada (in) y para la corriente de salida (out). Es importante anotar que el cambio en la exergía de un sistema abierto puede ser negativo o positivo dependiendo de sus condiciones energéticas (Cengel & Boles, 2002).

Finalmente, y retomando los principios de la conservación de la energía y el del incremento en la entropía; en asociación con el cambio en la exergía de un sistema, es posible establecer un principio que puede asociarse a una declaración alternativa a la segunda ley de la termodinámica y se conoce como el principio de disminución de la exergía. Este principio establece que la exergía de un sistema cuando es sometido a un proceso siempre disminuye y nunca se incrementa; por lo tanto, la exergía se destruye. La exergía destruida (X_D) puede ser estimada en función de las exergías de flujo de entrada, las de salida y de la energía adicional suministrada al sistema (Ecuación 14) (Cengel & Boles, 2002):

$$X_D = \sum_{out} X_{f,i} + P_{in} - \sum_{in} X_{f,i}$$

Ecuación 14

De donde: P_{in} es la potencia neta adicional suministrada al equipo.

Consecuentemente, la exergía total destruida ($X_{D,T}$) para cada proceso sintetizado (j) puede estimarse como la sumatoria de las exergías destruidas en cada uno de las sustancias i, con la Ecuación 15 (Cengel & Boles, 2002):

$$X_{D,T,j} = \sum X_D$$

Ecuación 15

De donde: $X_{D,T}$ es la exergía total destruida del proceso j

1.9.2 Potencial de rentabilidad o ganancias ($\Delta\zeta$)

Una manera holística de conocer el la rentabilidad económica del(los) proceso(s) puede ser estimándola como la diferencia entre los ingresos obtenidos a través de las ventas (ζ) de los productos y el costo (ζ) de las materias primas involucradas; así (Ecuación 16)

$$\Delta\zeta_i = \sum(\nu\zeta)\text{productos} - \sum(\nu\zeta)\text{reactivos}$$

Ecuación 16

De esta manera, se considera que un proceso es sostenible, y por lo tanto, merecedor de ser sometido a evaluaciones posteriores si el potencial de ganancias es positivo: $\Delta\zeta_i > 0$ (L. T. Fan, 2012b).

1.9.3 Índices de impactos ambientales (Life Cycle Impact Assessment - LCIA)

El análisis de ciclo de vida o LCA (Life Cycle Assessment) es una poderosa herramienta sistémica para abordar el estudio del impacto ambiental durante la ejecución de cualquier actividad. Técnicamente se define como la recopilación y evaluación de las entradas, salidas y posibles impactos ambientales de un sistema o proceso durante toda su vida útil. Es decir, a través del análisis de LCA es posible evaluar la carga ambiental de los productos en todas las etapas de su ciclo de vida. Esto cubre no solo la extracción de sus materias primas, sino también su transformación, uso y disposición final mediante la reutilización o el reciclaje (de Brujin, Van Duin, & Huijbregts, 2002).

La carga ambiental involucra la extracción de los recursos no renovables, la emisión de sustancias peligrosas y los diferentes tipos de usos del suelo. Debe entenderse al impacto como un cambio actual o potencial en las características del ambiente, promovido por las interacciones ente los componentes del sistema y sus alrededores (EPA, 1995). Un análisis de LCA completo, debe abarcar cada etapa involucrada en el ciclo de vida desde la extracción de las materias primas hasta su disposición final. Este tipo de análisis se conoce como LCA desde la “cuna hasta la tumba”. Sin embargo, existen productos y procesos en los cuales es imposible seguir todas sus etapas y en estos casos el LCA se define como análisis “puerta a puerta”. En estos casos, las fronteras para la estimación de impactos estarán encerrando el proceso desde que entra la materia prima hasta que sale el producto terminado, sin tener en cuenta las etapas de extracción de las materias primas ni la disposición final del producto terminado (L. T. Fan, 2012c).

Los impactos más relevantes que deben ser estimados en un LCA están categorizados de acuerdo con su afectación a los ecosistemas, a la salud humana y a los recursos naturales. A continuación, se presentan los impactos potenciales evaluados para cada uno de los procesos de obtención de celulosa propuestos durante la presente investigación.

1.9.3.1 Potencial deterioro de los recursos no renovables (E_1)

El impacto al deterioro de los recursos no renovables (E_1) tiene que ver con el consumo de las fuentes energéticas no renovables como carbón, gas o petróleo. Es calculado de acuerdo con la ecuación 17 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_1 = \sum_{j=1}^j \frac{B_j}{ec_{1,j}} [MJ/kg \text{ oil eq.}/m^3]$$

Ecuación 17

De donde: $ec_{1,j}$ es el valor total estimado a nivel mundial del recurso j (en t o m^3 , según el caso) y B_j es la cantidad del recurso j que es requerida en el proceso por unidad funcional.

1.9.3.2 Potencial de calentamiento global (E_2)

El potencial de calentamiento global debido a la emisión (kg equivalentes de CO_2) de gases de efecto invernadero. Es calculado de acuerdo con la ecuación 18 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_2 = \sum_{j=1}^i ec_{2,j} B_j \text{ [kgCO}_2 \text{ eq./kg]}$$

Ecuación 18

De donde: $ec_{2,j}$ representa el factor de afectación del potencial de calentamiento global generado por las emisiones de gases j , tales como: CO_2 , N_2O , CH_4 y VOCs; y B_j , es la emisión del gas j por unidad funcional.

1.9.3.3 Potencial de agotamiento de la capa de ozono (E_3)

Potencial de emisión (kg equivalentes de CFC-11) de compuestos fluorocarbonados (CFCs) y otros compuestos halogenados (HC's) que reducen la capa de ozono. Es calculado de acuerdo con la ecuación 19 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_3 = \sum_{j=1}^i ec_{3,j} B_j \text{ [kg CFC-11 eq./kg]}$$

Ecuación 19

De donde: $ec_{3,j}$ representa el factor de afectación potencial a la capa de ozono del gas j medido en relación a la afectación de la capa de ozono por parte del CFC-11; y B_j , es la emisión del gas j por unidad funcional.

1.9.3.4 Potencial de acidificación (E_4)

Impacto basado en potencial de acidificación (kg equivalentes SO_2) debido a las emisiones de SO_2 , NO_x , HCl , NH_3 y HF como donantes potenciales de iones H^+ . Es calculado de acuerdo con la ecuación 20 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_4 = \sum_{j=1}^i ec_{4,j} B_j \text{ [(kg } SO_2 \text{ eq./kg)]}$$

Ecuación 20

De donde: $ec_{4,j}$ representa el factor potencial de afectación de acidificación del gas j medido relativo a la afectación del SO_2 y; B_j , es la emisión del gas j por unidad funcional.

1.9.3.5 Potencial de eutrofización (E_5)

El potencial de eutrofización (kg equivalentes PO_4) es definido como el potencial de ciertos nutrientes en la sobrefertilización en aguas y suelos, generando un

incremento desmedido en el crecimiento de la biomasa. Es calculado de acuerdo con la ecuación 21 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_5 = \sum_{j=1}^j ec_{5,j} B_j \text{ [kg P eq./kg]}$$

Ecuación 21

De donde: $ec_{5,j}$ representa el factor del potencial de eutrofización de la especie j , tales como N, NO_x , NH_4^+ , PO_4^{3-} , P y COD, medido en relación a la afectación del SO_2 y; B_j , es la emisión de la especie j por unidad funcional.

1.9.3.6 Potencial de oxidación fotoquímica (E_6)

Impacto relacionado con el potencial de emisión de VOCs y los óxidos de nitrógeno en la generación de smog. Es medido (kg equivalente etileno) con relación a los factores de clasificación del etileno y es calculado de acuerdo con la ecuación 22 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_6 = \sum_{j=1}^j ec_{6,j} B_j \text{ [kg NMVOC eq./kg]}$$

Ecuación 22

De donde: $ec_{6,j}$ es el factor del potencial de emisión de VOCs de la especie j involucrada en la formación de oxidación fotoquímica; y B_j , es la emisión de la especie j por unidad funcional.

1.9.3.7 Potencial de toxicidad humana (E_7)

El impacto de potencial de toxicidad humana tiene en cuenta toda sustancia toxica a la salud humana a partir de los tres elementos básicos: agua, suelo y aire. Se calcula de acuerdo con la ecuación 23 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_7 = \sum_{j=1}^j ec_{7,jA} B_{jA} + \sum_{j=1}^j ec_{7,jW} B_{jW} + \sum_{j=1}^j ec_{7,jS} B_{jS} \text{ [kg 1,4-DCB eq./kg]}$$

Ecuación 23

De donde: $ec_{7,jA}$, $ec_{7,jW}$ y $ec_{7,jS}$ son los factores de potencial toxicológico para la especie j emitida en los recursos aire (A), agua (W) y suelo (S), respectivamente. B_{jA} , B_{jW} , y B_{jS} , son las respectivas emisiones de la especie j por unidad funcional.

1.9.3.8 Potencial de toxicidad acuática (E_8)

El impacto de toxicidad acuática (en m^3/mg) es calculado de acuerdo con la ecuación 24 (L. T. Fan, 2012b):

$$E_8 = \sum_{j=1}^j ec_{8,jA} B_{jA} \quad [Kg \text{ 1,4-DCB eq./kg}]$$

Ecuación 24

De donde: $ec_{8,jA}$ representa el factor de potencial toxicidad acuática de la especie j ; y B_{jA} , es la respectiva emisión al ecosistema acuático de la especie j , por unidad funcional.

1.9.3.9 Normalización y ponderación de impactos

Los resultados obtenidos a partir de la estimación de impactos del LCA no pueden ser comparados uno a uno debido a que están en unidades diferentes (e.g. $kg \text{ CO}_2 \text{ eq.}$, $kg \text{ SO}_2 \text{ eq.}$, $kg \text{ CFC-11 eq.}$, etc). Por lo tanto, la normalización es un paso adicional en el análisis de ciclo de vida que permite la conversión de los resultados de la caracterización a unidades globales equivalentes. Para tal fin, se emplearan los factores de normalización reportados por la *Environmental Protection Agency - U.S. EPA* - (Bare, 2012; EPA, 2014). La normalización del impacto i puede calcularse de acuerdo con la Ecuación (25) (de Brujin et al., 2002; L. T. Fan, 2012c):

$$E_{N,i} = \frac{E_i}{W_i}$$

Ecuación 25

De donde: w_i es el factor de normalización relativo al impacto E_i .

Una vez disponibles los resultados normalizados, la ponderación de impactos permite otorgarle una importancia relativa a cada impacto a través de un factor de ponderación. De esta manera, a partir de la Ecuación 26 y empleando los factores de ponderación establecidos por la *National Institute of Standardization and Technology* – NIST- (Gloria, Lippiatt, & Cooper, 2007), el potencial ponderado del impacto i ($E_{P,i}$) puede calcularse así:

$$E_{P,i} = F_p * E_{N,i}$$

Ecuación 26

De donde: F_p es el factor de ponderación para el impacto i .

En anexo 1, tabla A1-2 se presentan los valores de factores de clasificación $ec_{i,j}$ para cada impacto; adicionalmente, en la tabla A1-3, se presentan los factores de normalización W_i y de ponderación $F_{p,i}$.

2 CAPITULO 2: METODOLOGÍA

Durante el desarrollo del presente proyecto de investigación se realizó una revisión crítica constante de la aplicación de los solventes verdes en la producción de celulosa. Se abordaron de forma comprensiva los conceptos de procesos de obtención de celulosa, la simulación de procesos y se adoptó y aplicó a cada uno de los procesos sintetizados la metodología de análisis de ingeniería de sostenibilidad.

2.1 Selección de las biomásas y residuos

Debido a la vocación agrícola y agroindustrial de nuestro País se determinó que el alcance del presente trabajo estará delimitado por la producción de biomasa lignocelulósica. A continuación se presenta un inventario de biomásas lignocelulósicas clasificadas de acuerdo con el producto agrícola asociado.

2.1.1 Producción de residuos agrícolas y agroindustriales

En la tabla 2.1 se presentan los indicadores de producción y cantidad de residuos lignocelulósicos generados para algunos de los productos agrícolas y agroindustriales de mayor importancia en Colombia. Para tal fin, se tuvieron en cuenta factores como: áreas de productos cultivadas (en hectáreas), la producción de producto (t/año), la cantidad de residuo lignocelulósico generado a partir de la producción del respectivo producto (t/año) y el tipo de residuo asociado de acuerdo con su origen.

Adicionalmente, en la tabla 2.2 es posible apreciar la producción de residuos agrícolas y agroindustriales equivalentes para el año 2008. Así mismo, se presentan las composiciones típicas de los residuos en términos de sus contenidos en celulosa, hemicelulosa y lignina.

Tabla 2.1 Principales productos y residuos agrícolas y agroindustriales en Colombia

Producto	Área Sembrada* (Ha)	Producción* (t Producto/año)	Cantidad De Residuo** (t/año)	Tipo De Residuo Generado *
Arroz	484.874	2.449.006	6.282.407	Tamo
				Cascarilla
Banano	14.558	130.260	11.550.891	Raquis
				Vástago
				Rechazo (banano)
Café	722.110	509.858	5.051.248	Pulpa
				Cascarilla
				Tallos
Caña de azúcar	172.421	2.077.613	15.534.591	Hojas-Cogollos
				Bagazo
Caña de panela	184.075	1.097.285	9.513.430	Hojas-Cogollos
				Bagazo
Maíz	249.898	783.531	1.069.059	Rastrojo
				Tusa
				Capacho
Palma de aceite	250.662	872.116	753.117	Cuesco
				Fibra
				Raquis
Plátano	209.931	121.582	2'846.308	Raquis
				Vástago
				Plátano (rechazo)
Piña	7.466	61.529	158.978***	Cascaras
				Coronas
				Otros residuos
Flores	7.500****	276.220	65.000 ■	Hojas, tallos y flores de rechazo
Aserrín de madera∞	453.000	200'000.000	120'000.000	Corteza, ramas

Fuente: *(Rural, 2010); ** (Escalante Hernandez, Orduz Prada, Zapata Lesmes, Cardona Ruiz, & Ortega Duarte, 2008); ***(Ren et al., 2009); **** (Infolatam, 2012); ■ (Mauricio, Maya, Janna, & Arte, 2012), ∞ (Fedemaderas, 2014; SIAC, 2014)

Tabla 2.2 Composición de residuos agrícolas y agroindustriales

Tipo De Residuo	Producción De Residuos Equivalentes Para El Año 2008 Δ (t/año)	Composición \diamond		
		Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Cascarilla de arroz*	608.597	28.8	-	35.8
Hojas y vástagos del banano*	71.636.776	13.0	14.0	14.0
Cascara de banano*	3.581.839	13.0	14.0	14.0
Cascarilla del café**	189.405	48.0	25.0	12.0
Pulpa del café**	1.552.500	35.0	46.0	18.0
Bagazo caña de azúcar \blacksquare	6'000.000	46.0*	24.5*	20.0*
Tusas de maíz*	107.599	36.5	28.1	10.4
Cascaras de piña*	158.978	32.0	31.0	1.95
Tallos de flores***	65.000	39.3	34.9	13.5
Aserrín de madera ∞	N.D.	43	18	28

Fuente Δ : (Escalante Hernández et al. 2008).

Fuente \diamond : *(Ren et al., 2009); **(Rodríguez Valencia & Zambrano Franco, 2010); ***(López et al., 2005), \blacksquare (Carvajal, 2006), ∞ (Conde-Mejía, Jiménez-Gutiérrez, & El-Halwagi, 2012)

2.1.2 Aprovechamiento actual de los residuos agroindustriales

Con base en la información presentada en las tablas 2.1 y 2.2 es evidente la amplia disponibilidad de residuos lignocelulósicos en nuestro País. Por lo tanto, para llevar a cabo una selección de los residuos con potencial para la obtención de celulosa se estudiaron aspectos adicionales como sus usos, tratamientos y aplicaciones de dichos residuos a escala local.

2.1.2.1 Residuos del arroz

El principal residuo generado durante el beneficio del arroz es la cascarilla del arroz. Los usos más frecuentes son:

- ✓ Combustión a cielo abierto, combustible para calderas y secaderos. Se considera que aproximadamente el 85% de la producción anual de cascarilla de arroz se destina para tales fines (Escobar Jimenez, 2011).
- ✓ Existe un pequeño mercado de la cascarilla de arroz destinado a usos como son camas para animales de granja en establos, caballerizas, avicultura, porcicultura y en vehículos para transporte de ganado. Además, también se destina en aplicaciones como son sustratos de jardinería, compostaje y material de refuerzo de concretos (Ren et al., 2009), (Prada & Cortés, 2010).

2.1.2.2 Residuos del banano

La actividad productiva y de comercialización del banano genera principalmente dos tipos de residuos:

- ✓ *Banano de descarte*. Se considera que cerca del 75% del fruto cultivado con fines de exportación es producto de descarte. Se han realizado diversos proyectos con el fin de emplearlo en la producción de alcohol carburante (Afanador, 2006). Sin embargo, no hay una industria dedicada completamente a esta actividad y gran parte del fruto de descarte se dedica para el consumo en el interior del País.
- ✓ *Vástagos (pseudotallos), hojas y flores*. Casi un 90% de estos residuos se emplean como abono en las mismas fincas bananeras (Serna, Daniel, & Gómez, 2012).

2.1.2.3 Residuos del plátano

(Meneses, Agatón, Mejía Gutiérrez, Guerrero Mendieta, & Botero López, 2010). Los usos y aplicaciones de los residuos asociados a esta actividad agroindustrial pueden definirse en función del tipo de residuo generado:

- ✓ *Pseudotallo*. El 79% de este material se deja en la plantación, el 14% se destina para consumo en animales y otros usos no específicos, el 5% de destina como abono y el 2% restante se dedica a usos artesanales varios.
- ✓ *Residuos foliares y hojas*. El 93% de este material se deja en la plantación o en lugares aledaños y el 7% restante se destina como abono en otros lugares diferentes a la plantación.

- ✓ *Raquis*. El 65% de este materia se deja en el lugar de venta del plátano, el 18% se deja en la plantación, el 6 % se destina para abono en lugares diferentes al de producción, el 6 % se destina como alimento para animales, el 4% se destina para usos industriales varios y 1% se destina a otros usos no específicos.

2.1.2.4 Residuos del café

En la tabla 2.3 se presenta un resumen de residuos generados durante el proceso de beneficio de 1000 g de café cereza para obtener grano seco (Valencia, 2000).

Tabla 2.3 Residuos obtenidos en el beneficio de café cereza

Proceso	Pérdida (g)	Residuo Obtenido
Despulpado	394	Pulpa fresca
Desmucilaginado	216	Mucílago
Trilla	35	Pergamino
Secado	171	Agua

A continuación se describen las aplicaciones de los residuos generados en las diferentes etapas del beneficio del grano de café:

- ✓ *Pulpa de café*. Solo un muy pequeño porcentaje de este material (difícil de cuantificar) se ha empleado como abono en las mismas plantaciones. Otra pequeña fracción se ha empleado en alimento para animales. El resto de material se deja en pilas para su descomposición natural (Suarez Agudelo, 2012).
- ✓ *Mucilago de café*. Debido a su elevada concentración de azúcares reductores y su alta facilidad para ser consumidos por los microorganismos se le ha destinado como suplemento alimenticio para porcinos (Valencia, 2000).
- ✓ *Pergamino*. Es la parte anatómica que envuelve el grano de café. Tradicionalmente se ha utilizado como combustible en fogones de hogares campesinos, así como en hornos para secado de café y en ladrilleras (Valencia, 2000).

2.1.2.5 Residuos de la caña de azúcar: bagazo (Carvajal, 2006).

Debido a las grandes extensiones de cultivo la industria azucarera ha sido tradicionalmente una de las principales fuentes de residuos agroindustriales. A continuación se presentan sus principales aplicaciones:

- ✓ El bagazo de caña de azúcar se emplea como combustible para calderas de vapor. Aproximadamente, el 85% del bagazo de caña de azúcar es empleado como insumo energético. Gran parte de la energía generada es aprovechada en las instalaciones de los ingenios azucareros. Sin embargo, cerca de 15 MW son comercializados en la red de interconexión eléctrica de Colombia. De acuerdo con la *National Renewable Energy Laboratory* (NREL, 2004) 1 tonelada métrica de bagazo de caña es equivalente a 2.2. barriles de combustible, 13200ft³ de gas natural o 0.53 t métricas de carbón.
- ✓ La industria papelera es otra de las aplicaciones más importantes de los residuos de la industria azucarera. Se estima que cerca del 15% del total de bagazo de caña generado por la industria azucarera es destinado a la elaboración de pulpa y papel.

2.1.2.6 Residuos de la madera

La industria maderera se ha caracterizado por la generación de una cantidad importante de residuos durante la tala, pelado, cubicado, o incluso en las aplicaciones finales. A continuación se presentan las aplicaciones más comunes para los residuos generados a partir de la madera:

- ✓ *Aserrín*. Son partículas finas de madera comprendidas entre 50 – 300 µm con gran aplicación como materia prima en la industria de los tableros de aglomerados y la madera contrachapada. La principal dificultad para el uso de estos residuos es la inexistencia de una cadena logística para su recolección en los aserríos de madera.
- ✓ *Viruta y astilla*. Son residuos de madera con formas alargadas que presentan un tamaño superior a los 10mm. No se conocen estimados de su producción a nivel local pero se emplean generalmente en labores de jardinería, granjas, e incluso como combustible en pequeñas instalaciones.

2.1.2.7 Residuos de flores

Los residuos generados durante la actividad productiva de las flores están compuestos por *tallos, hojas y flores de rechazo*. El 100% de estos residuos se emplean en compostaje en las mismas plantaciones (Quevedo Hidalgo, 2011).

2.1.3 Selección de residuos o biomásas y potencial de producción de celulosa

En la tabla 2.4 se presentan de manera condensada los usos y aplicaciones de los residuos agrícolas y agroindustriales definidos en la sección 2.1. Esta información es complementada con la cantidad de residuo aprovechable (t/año) y a su vez con la máxima cantidad de celulosa aprovechable. La cantidad de celulosa

aprovechable fue obtenida como el producto entre la cantidad de residuo recuperable por su respectiva composición de celulosa.

Tabla 2.4 Cantidad de celulosa bruta aprovechable en función del tipo de residuo agroindustrial. Fuente: Δ(Escalante Hernández et al. 2008), * El Autor

Tipo De Residuos	Usos Actuales	Cantidad De Residuo Aprovechable (t/año) Δ	Cantidad De Celulosa Aprovechable (t/año)*
Residuos de arroz	Cascarilla: combustión cielo abierto, calderas y secaderos. Otro uso: sustrato suelos de granjas y en jardinería	608.597	175.276
Residuos de banano	Banano de rechazo: consumo interno en humanos y animales	-	-
	Vástagos y hojas: compostaje	71.636.776	9.312.781
Residuos del plátano	Pseudotallo: uso no específico en plantación	2.846.308	-
	Vástago, hojas y flores: abono y consumo en animales		
Residuos del café	Pulpa: compostaje	1.552.500	543.375
	Mucilago: alimento en porcinos	-	-
	Cascarilla: combustible en secaderos y hogares campesinos	189.405	90.914
Residuos de caña de azúcar	Bagazo: combustible para calderas y generadores de potencia, industria papelera y biocombustibles	6'000.000	2'760.000-
Residuos de maíz	Tuzas	107.599	39.273
Residuos de piña	Cascaras	158.978	50.873
Tallos de flores	Tallos: compostaje	65.000	25.545
Aserrín de madera	Tableros aglomerados, granjas animales, otros.	N.D	N.D

De acuerdo con los análisis hechos en las secciones previas se ha determinado que los residuos de arroz, banano, plátano, café, caña de azúcar, maíz, piña, flores y madera pueden ser potencialmente útiles en la obtención de celulosa. La selección fue subsecuentemente refinada atendiendo a los criterios expuestos en la figura 2-1. Como resultado se encontró que los residuos de madera (aserrín de madera), flores (tallos, hojas y flores secas), arroz (cascarilla de arroz) y caña de azúcar (bagazo de caña) son los de mayor potencial para la obtención de celulosa.

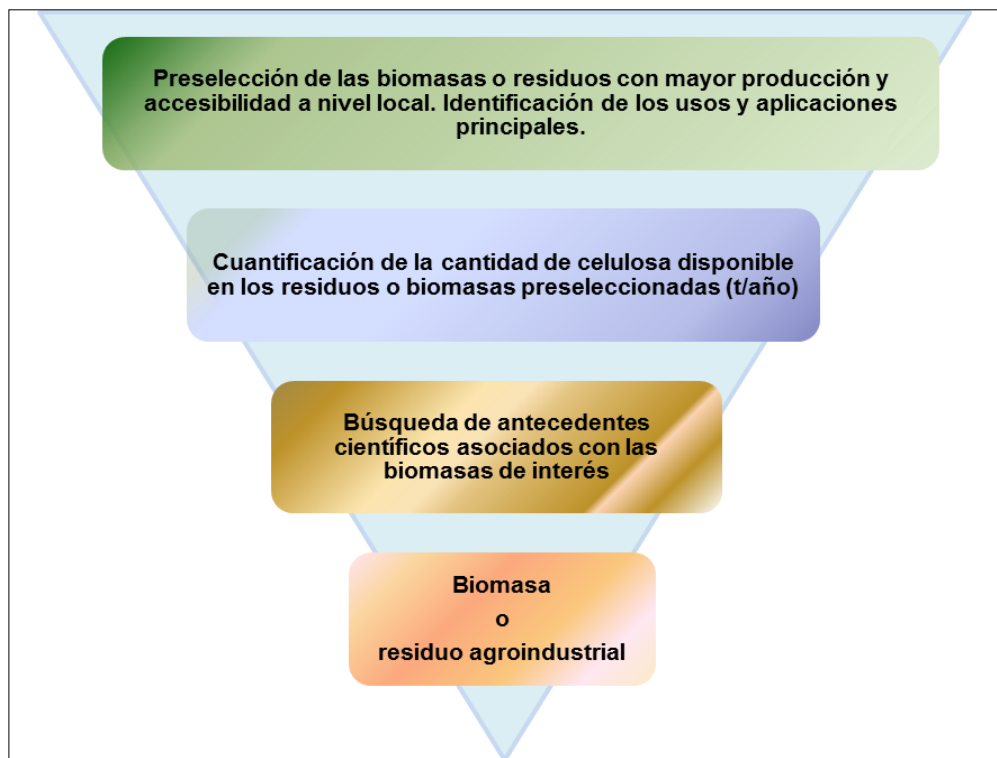


Figura 2-1 Estructura jerárquica empleada para la selección de los residuos o biomásas escogidas para la presente investigación (cascarilla de arroz, residuos de flores, aserrín de madera y bagazo de caña de azúcar). Fuente: el Autor.

2.2 Simulación de procesos para la obtención de celulosa

La simulación de procesos es una de las actividades claves en la ingeniería química moderna y es particularmente útil en el diseño de plantas y equipos de proceso. Por ejemplo, cuando se requiere aumentar la capacidad de producción de una planta es habitual emplear simulaciones y modelamiento de procesos para estudiar el comportamiento de las variables como la temperatura, la presión, las concentraciones, los flujos másicos, los costos, etc. Así mismo, es posible conocer y determinar, con cierto grado de certeza las condiciones de proceso cuando se desea sintetizar un proceso químico nuevo. La síntesis y simulación de procesos

involucran una serie de etapas que se retroalimentan entre si una vez se ha diseñado conceptualmente el proceso. Generalmente, las etapas siguientes incluyen el planteamiento de alternativas, el análisis y comparación de alternativas para culminar en la optimización del proceso más adecuado.

Con las capacidades de computación actuales es posible disponer de paquetes de software que permiten el diseño y la simulación avanzada de procesos químicos. Dentro de los paquetes disponibles se encuentran ASPEN PLUS[®], HYSYS y APROS. En el presente proyecto de investigación se empleó el paquete de simulación ASPEN PLUS[®].

2.2.1 Introducción de biomásas y líquidos iónicos en ASPEN PLUS[®]

ASPEN PLUS[®] es un software diseñado para la simulación y el modelamiento de procesos químicos. El programa fue desarrollado por el Instituto Tecnológico de Massachusetts para el Departamento de Energía de los Estados Unidos para la evaluación computacional de diferentes tecnologías para la producción de combustibles. El software incluye una librería con bloques estandarizados que representan unidades de proceso típicas tales como: bombas, intercambiadores de calor, reactores, mezcladores, etc. La simulación de un proceso en ASPEN PLUS[®] requiere la configuración específica de operaciones unitarias con sus flujos de materia, flujos de energía y condiciones de proceso. La convergencia de la simulación es garantizada a través de la solución secuencial de los balances de masa y energía para cada operación (Kam, Morey, & Tiffany, 2009). El software además cuenta con una amplia base de datos con las propiedades físicas de un sinnúmero de compuestos químicos. A pesar de las bondades del paquete, existen compuestos como los líquidos iónicos o las biomásas cuyas propiedades físicas no se encuentran disponibles. Por lo tanto, es necesario insertar manualmente en el simulador las propiedades de cada una de estas sustancias. A continuación, se describe el procedimiento seguido en este trabajo para ingresar las propiedades físicas tanto de las biomásas como de los líquidos iónicos.

2.2.1.1 Introducción de biomásas en ASPEN PLUS[®]

El Laboratorio Nacional de Energías Renovables de los Estados Unidos (*National Renewable Energy Laboratory* – NREL) realizó un compilado de las propiedades requeridas por ASPEN PLUS[®] para la simulación de procesos químicos que involucran celulosa, hemicelulosa o lignina (Wooley & Putsche, 1996). En la figura 2-2 se presentan los cuadros de dialogo generados en ASPEN PLUS[®] cuando se definen sustancias no disponibles en sus bases de datos.

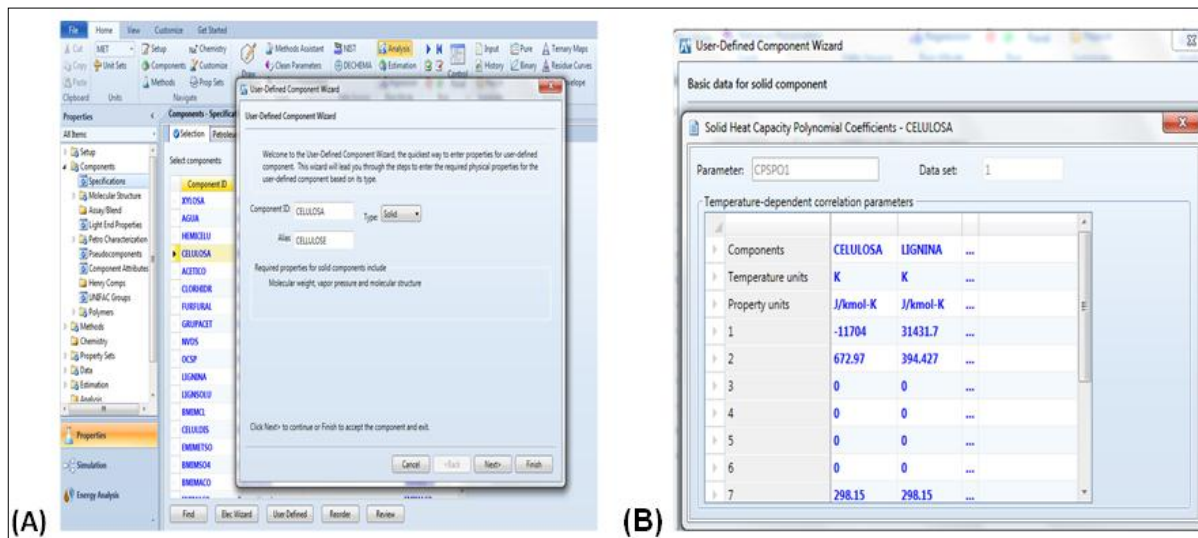


Figura 2-2 Entorno de ASPEN PLUS® para la introducción de propiedades físicas no disponibles en las bases de datos. (A) Cuadro de diálogo en el cual se define la sustancia (user defined). (B) Valores de Cp (J/kmol-K) de la celulosa y la lignina ingresados a partir de la información disponible en NREL (Wooley & Putsche, 1996).

Fuente: el autor.

El listado de componentes de las biomazas y sus respectivas propiedades físicas pueden ser consultados en el anexo 1 de esta tesis. Información adicional puede ser consultada en Wooley and Putsche 1996.

2.2.1.2 Introducción de líquidos iónicos en ASPEN PLUS®

Las propiedades físicas de los líquidos iónicos tampoco se encuentran disponibles en las bases de datos de ASPEN PLUS®. Por tal motivo, fue necesario realizar una revisión bibliográfica extensa para recopilar dicha información. En la tabla 2.5 se presentan algunas de las propiedades termodinámicas más relevantes para los líquidos iónicos BmimCl, EmimAoC y el DBUH.

Tabla 2.5 Propiedades físicas de los líquidos iónicos BmimCl, EmimAoc y DBUH

Líquido iónico	Masa Molar (kg/k mol)	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Densidad (g/cm ³)	Referencias
BmimCl	175.0	558.0	789.0	27.8	568.8	0.9998	Paulechka 2010
EmimAoc	170.0	578.8	807.1	29.2	544.0	1.0388	Abdulwahab 2013
DBUH	270.0	763.0	1005.0	14.0	842.0	0.7640	Abdulwahab 2013

En la figura 2-3 se puede apreciar el entorno del editor de estructuras moleculares de ASPEN PLUS® (figura 2-3.a). En la figura 2-3.b se presentan algunas de las propiedades termodinámicas ingresadas por el usuario para cada uno de los líquidos iónicos.

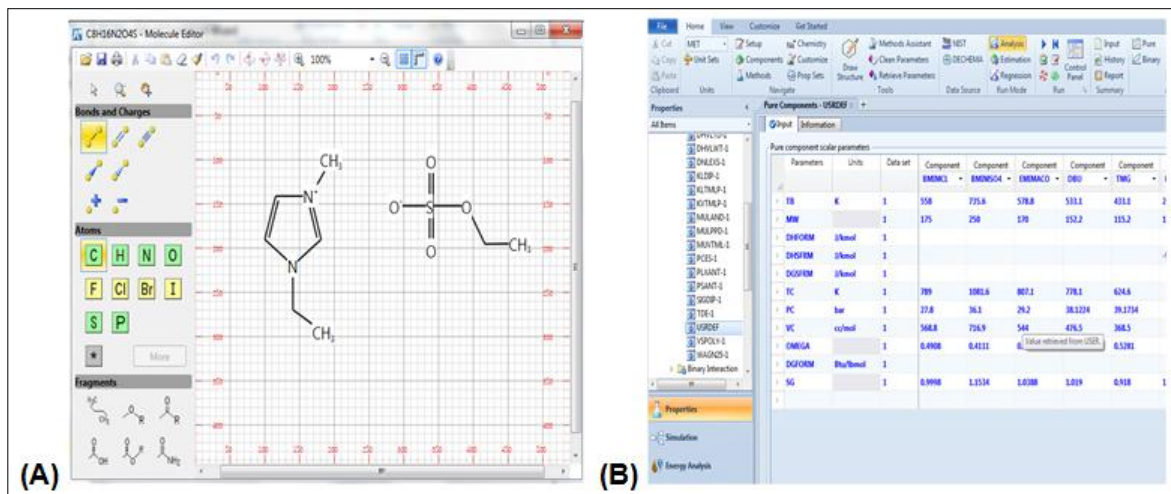


Figura 2-3 Entorno de ASPEN PLUS® v.8 para la introducción de propiedades físicas no disponibles en las bases de datos. (A) Cuadro de dialogo del editor de estructuras químicas. (B) Información termodinámica para cada líquido iónico introducida por el autor.

Fuente: El autor

En el anexo 2 se puede consultar la información termodinámica complementaria para varios líquidos iónicos.

2.2.2 Síntesis y simulación de procesos en ASPEN PLUS®

La síntesis de procesos es una disciplina relativamente nueva aborda los problemas de diseño con una óptica sistemática y holística. En este sentido, puede considerarse como el conjunto de etapas, equipos y condiciones de operación que pueden llevar al arreglo óptimo para cumplir con un objetivo determinado. (Chwan, Foo, & Mcguire, 2005; El-Halwagi, 1997).

La síntesis del proceso acetosolv es una adaptación del proceso organosolv sintetizado y publicado por Vila and Parajo 2003. De manera similar, el proceso con liquido iónico reversible (DBUH) fue sintetizado a partir de los resultados obtenidos en el trabajo de maestría realizado por Abdulwahab, perteneciente a la Escuela de Tecnología Química de Aalto University (Abdulwahab, 2013). La síntesis de los procesos a partir de cascarilla de arroz, aserrín de madera (en BminCl), bagazo de caña y residuos de flores fueron sintetizados por el autor a partir de resultados experimentales a escala de laboratorio reportados en la literatura.

En los procesos sintetizados se incluyeron elementos auxiliares como: molinos, bombas, compresores, venteos e intercambiadores de calor. Lo anterior con el objetivo de poder estimar de la manera más fidedigna y confiable posible los consumos energéticos de los procesos. Para las bombas, compresores, e intercambiadores de calor se hizo uso de la herramienta de servicios (*utility*) disponible en ASPEN PLUS®. Esta opción permite obtener información asociada con el consumo energético y la emisión de CO₂ de cada uno de estos equipos. Para tal fin se seleccionó como fuente energética el gas natural y se empleó como base de datos la norma EPA E9-Rule 5711 disponible en ASPEN PLUS®. En la figura 2-4 se presentan los cuadros de dialogo de la herramienta de servicios. De esta manera, para las bombas y compresores se implementó el servicio de consumo de energía eléctrica. Para los intercambiadores de calor, se implementaron los servicios de refrigeración y vapor según la dedicación del intercambiador a proceso de enfriamiento o calentamiento. Con el objetivo de mejorar los procesos de transferencia de masa entre los sólidos y los solventes (convencionales o líquidos iónicos), todas las biomásas fueron sometidas a un proceso de molienda antes de su ingreso a los equipos de mezcla o reacción. Se ha podido determinar que los procesos de hidrolisis de biomásas lignocelulósicas se favorecen con tamaños de partícula pequeños. Por lo tanto, en las simulaciones se definió un tamaño de 2.0mm como el máximo para las biomásas (Conde-Mejía et al., 2012).

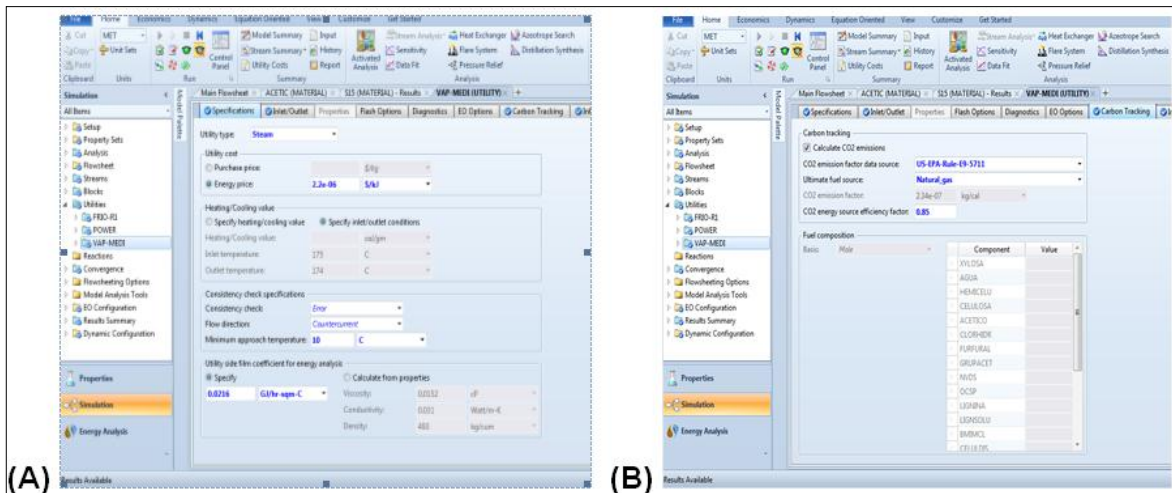


Figura 2-4 Entorno de ASPEN PLUS® v.8 para la definición de servicios (utility) en equipos de procesos. (A) Cuadro de diálogo para la especificación del servicio de vapor de caldera. (B) Selección de la base de datos del factor de emisión de CO2.

Fuente: el autor.

En las figuras 2.5 a 2.9 se presentan los diagramas de flujo (elaborados en el software ASPEN PLUS®) de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa. Para facilitar la comprensión del lector, cada diagrama de flujo consta de tres imágenes. La primera es una visión completa del proceso. Las dos imágenes adicionales muestran en detalle las etapas del proceso. Por ejemplo, el proceso completo acetosolv es mostrado en la figura 2-4-1. En la figura 2-4.1.1 presenta en detalle la etapa de mezcla y reacción de la biomasa y en la figura 2-4-.1.2, se observa el detalle de la etapa de separación y purificación de la pulpa de celulosa y los solventes. Las flechas rojas representan la continuidad de las corrientes que para el caso particular del proceso acetosolv se denotan con los rótulos S11, CELL-PUL y LIQU-CEN.

2.2.2.1 Descripción del proceso de obtención de celulosa empleando el método organosolv

El proceso organosolv es una tecnología desarrollada para la delignificación de biomasa mediante el uso de solventes orgánicos libres de compuestos azufrados. Los solventes orgánicos facilitan el fraccionamiento de la biomasa y permiten obtener diferentes productos como azúcares, furfural y ácido acético. De acuerdo

al ácido empleado como catalizador o la concentración del solvente orgánico el nombre del proceso puede sufrir algunos cambios:

- ✓ *Proceso acetosolv*: proceso con ácido acético concentrado
- ✓ *Proceso acetocell*: proceso con ácido acético diluido
- ✓ *Formacell*: proceso con ácido fórmico

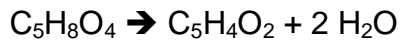
Actualmente, la tecnología organosolv es empleada a escala industrial para la obtención de biocombustibles, pulpa de celulosa y papel con un abordaje muy cercano al observado en bio-refinerías. Durante el proceso acetosolv la biomasa lignocelulósica se pone en presencia de ácido clorhídrico y acético concentrado para facilitar la degradación hidrolítica de la hemicelulosa y la lignina. Como resultado se obtiene pulpa de celulosa con propiedades químicas destacables, fácilmente blanqueable y libre de sulfuros y cloruros (Vila & Parajo, 2003). En este trabajo se consideró al proceso acetosolv línea base para comparación con los procesos que involucran líquidos iónicos.

En la figura 2-5 (mejor detalle en las figuras 2-5-1 y 2-5-2) se presenta el diagrama de flujo para la obtención de celulosa mediante la tecnología acetosolv. El método termodinámico empleado en la simulación fue el NRTL. El proceso comienza en la etapa de mezcla y reacción. Después de molida la biomasa ingresa a una unidad de mezcla donde se pone en contacto con el ácido acético, el ácido clorhídrico y agua. Esta mezcla se conduce por medio de un tornillo sinfín al reactor estequiométrico, en el cual se lleva a cabo la reacción de hidrolisis ácida de la biomasa a una temperatura de 140°C y 40 psig de presión. A la salida del reactor se obtiene una corriente compuesta de celulosa, hemicelulosa, xilosa, lignina, grupos acetilo, ácido acético, furfural y agua. Esta mezcla se lleva a equipos de separación sólido-líquido, líquido-líquido y líquido-vapor. Después de este tren de separación es posible obtener corrientes separadas de pulpa de celulosa, licores ricos en lignina, xilosa y recircular una fracción de los solventes (ácido acético y ácido clorhídrico).

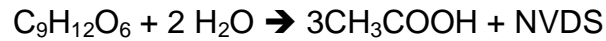
➤ **Reacción de hidrolisis de hemicelulosa ($C_5H_8O_4$) para formar xilosa ($C_5H_{10}O_5$)**



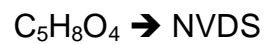
- **Reacción de formación de furfural (C₅H₄O₂)**



- **Reacción de hidrolisis de grupos acetilo (C₉H₁₂O₆)**



- **Formación de sólidos disueltos no volátiles (NVDS) a partir de hemicelulosa**



Las composiciones de las corrientes de entrada y salida así como las condiciones de proceso pueden consultarse en el capítulo de discusión y análisis de resultados.

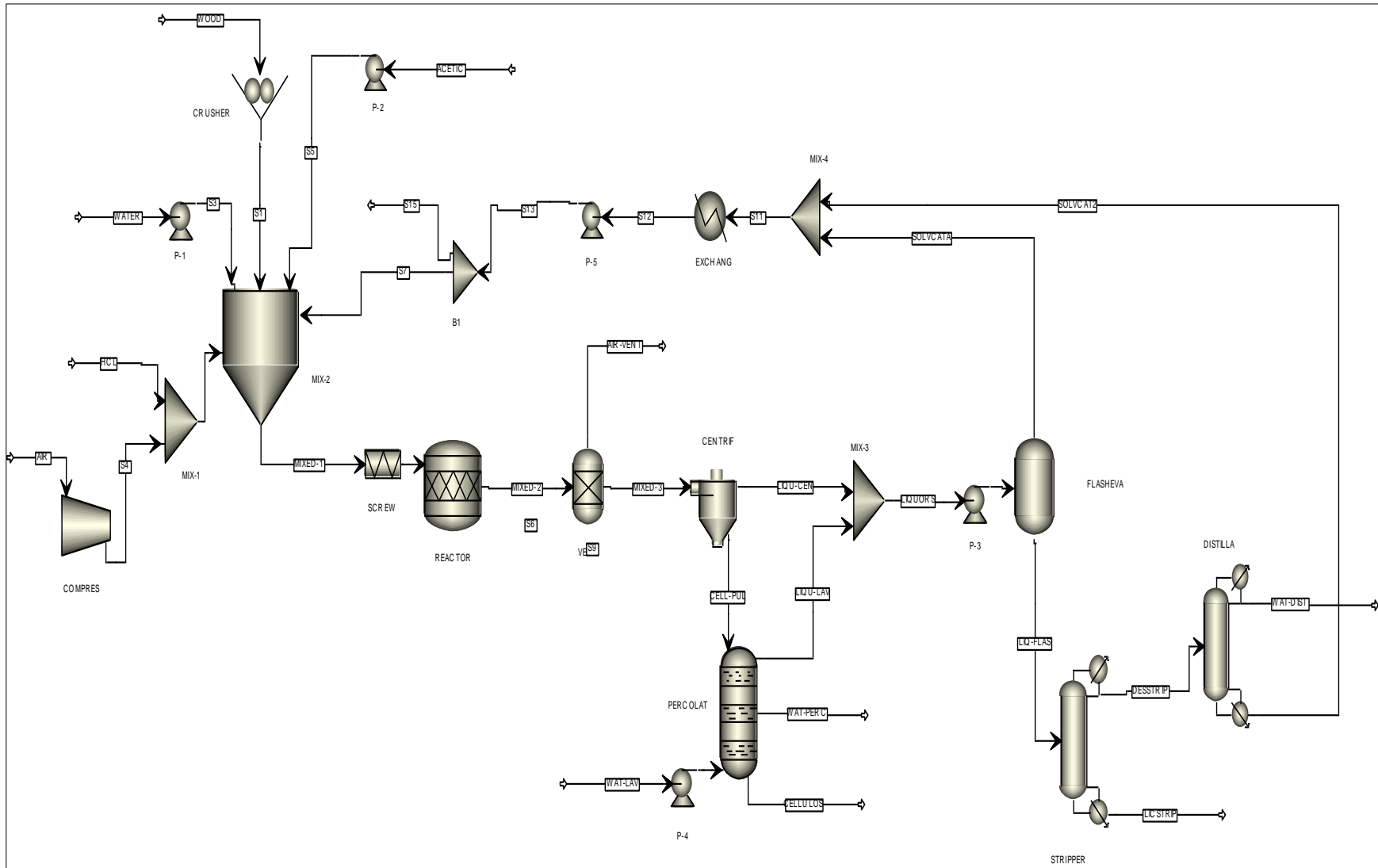


Figura 2-5 Proceso de obtención de celulosa a partir de aserrín de madera empleando el método acetosolv (organosolv).
Adaptado de: Vila and Parajo 2003.

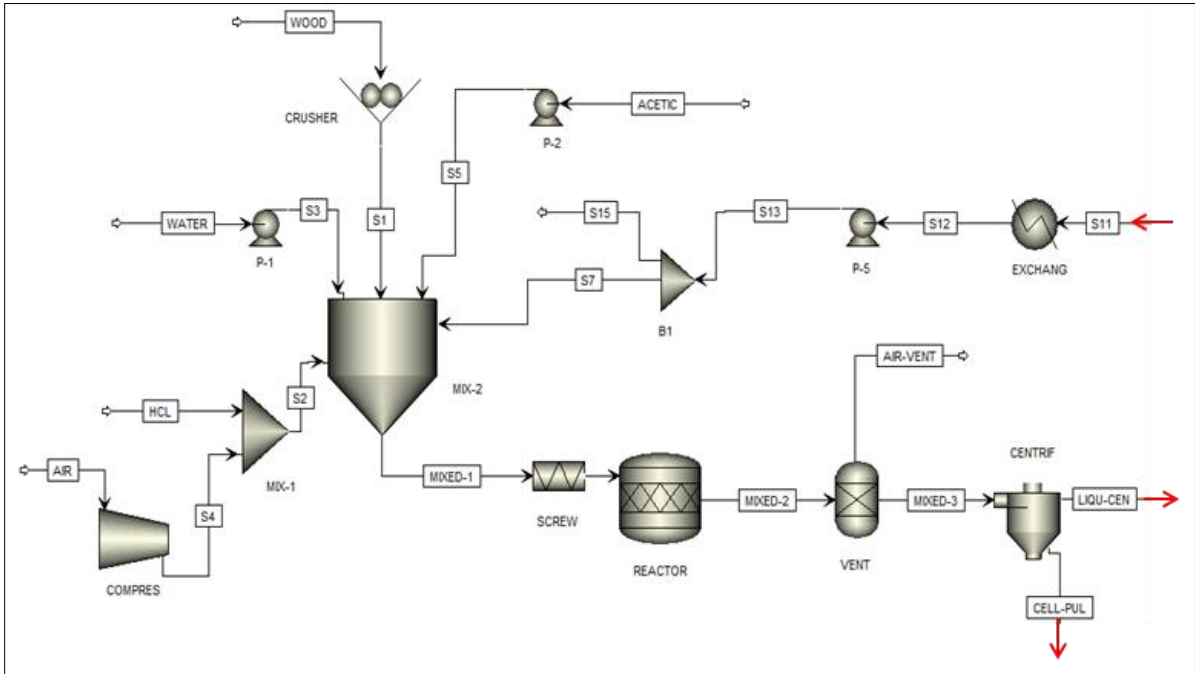


Figura 2-5 -1 Detalle de la etapa de mezcla y reacción de biomasa en el proceso de obtención de celulosa a partir del método acetosolv. Proceso adaptado de (Vila & Parajo, 2003).

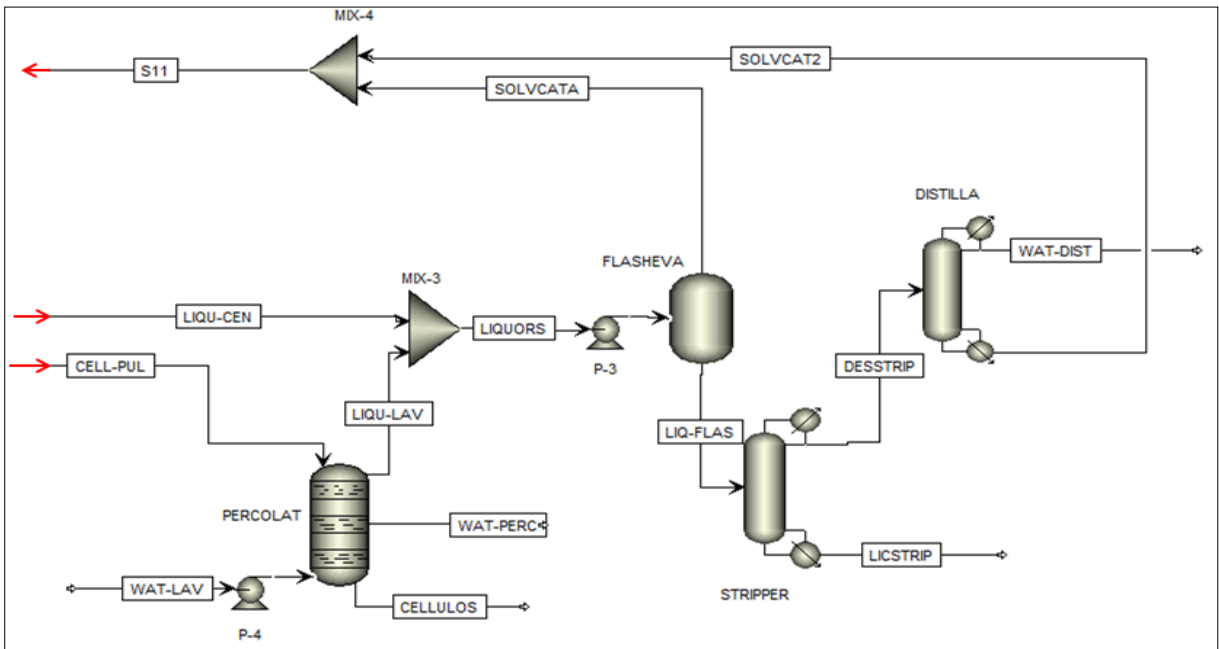


Figura 2-5 -2 Detalla de la etapa de mezcla y reacción de biomasa en el proceso de obtención de celulosa a partir del método acetosolv. Proceso adaptado de (Vila & Parajo, 2003).

2.2.2.2 Descripción proceso de obtención de celulosa a partir de cascarilla de arroz en EmimAoC

En la figura 2-6 (mejor detalle en las figuras 2-6-1 y 2-6-2) se presenta el diagrama de flujo del proceso sintetizado para la obtención de celulosa a partir de cascarilla de arroz empleando el líquido iónico 1-ethyl-3-metilimidazolium acetato (EmimAoC). La síntesis de este proceso se realizó con base en los resultados de laboratorio publicados por Lyam y colaboradores (Lynam, Reza, Vasquez, & Coronella, 2012). El método termodinámico empleado en la simulación es el ELECNRTL, el cual es una adaptación del método NRTL para aplicaciones que involucran electrolitos. El proceso comienza con la disolución de la cascarilla de arroz en el líquido iónico. Para esto, se dispone de una unidad de mezclado que opera a 100°C. La mezcla allí obtenida es llevada a una etapa de separación sólido-líquido en la cual se obtienen dos fracciones: una sólida rica en celulosa y una fracción líquida compuesta por una mezcla de líquido iónico, hemicelulosa, lignina y otros compuestos solubles. El proceso continúa con el tratamiento de separación y recuperación del líquido iónico. Para ello, se precipitan los sólidos remanentes mediante la adición de agua y etanol. Finalmente, la separación por destilación del etanol y agua permiten obtener una corriente rica en el líquido iónico que es recirculado e introducido a la unidad de mezcla con la cascarilla de arroz. Información adicional relativa a la obtención de celulosa a partir de cascarilla de arroz puede ser encontrada en: T et al. 2011; Rovshandeh, Talebizadeh, and Pejman 2005; Rodríguez et al. 2008.

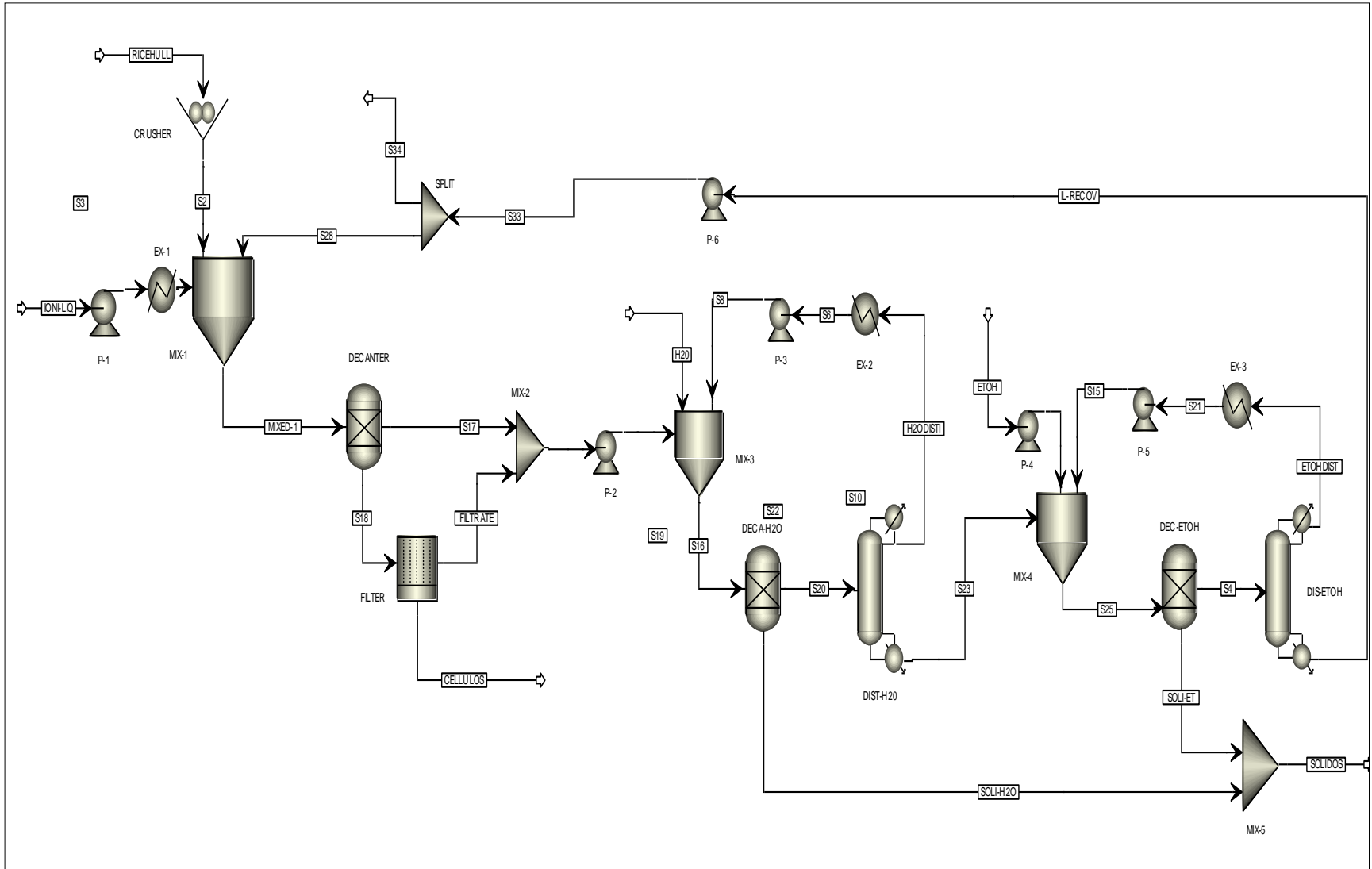


Figura 2-6 Proceso de obtención de celulosa a partir de cascarilla de arroz disuelta en el líquido iónico EmimAoC.

2.2.2.3 Descripción proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de flores en EmimAoC

En la figura 2-7 (mejor detalle en las figuras 2-7-1 y 2-7-2) se presenta el diagrama de flujo del proceso sintetizado para la obtención de celulosa a partir de residuos de flores empleando el líquido iónico 1-ethyl-3-metilimidazolium acetato (EmimAoC). La síntesis de este proceso se realizó con base en los resultados de laboratorio publicados por da Costas y colaboradores (da Costa Lopes et al., 2013). El método termodinámico empleado en la simulación es el ELECNRTL, el cual es una adaptación del método NRTL para aplicaciones que involucran electrolitos. El proceso comienza con la disolución de los residuos de flores (tallos, hojas y flores secas) en el líquido iónico a 100°C y 1 atmósfera de presión. De acuerdo con las observaciones realizadas por Da Costa Lopes, fue posible determinar la necesidad de adicional dimetilsulfóxido (DMSO) al líquido iónico para disminuir su viscosidad. El DMSO no interactúa en el proceso de disolución de la biomasa y la celulosa es disuelta en la mezcla EmimAoC/DMSO. Posteriormente, la adición de hidróxido de sodio permite la separación de la celulosa. La fracción líquida generada durante esta etapa es una mezcla acuosa de líquido iónico/DMSO/hemicelulosa/lignina y otros compuestos solubles. La adición de etanol en medio ácido permite la precipitación de los sólidos remanentes en la corriente del líquido iónico. El etanol agregado en esta etapa es recuperado por destilación y el hidróxido de sodio es removido del líquido iónico como NaCl mediante la reacción con ácido clorhídrico. Finalmente, la mezcla EmimAoC/DMSO puede ser recirculada al inicio del proceso donde se mezcla con la biomasa.

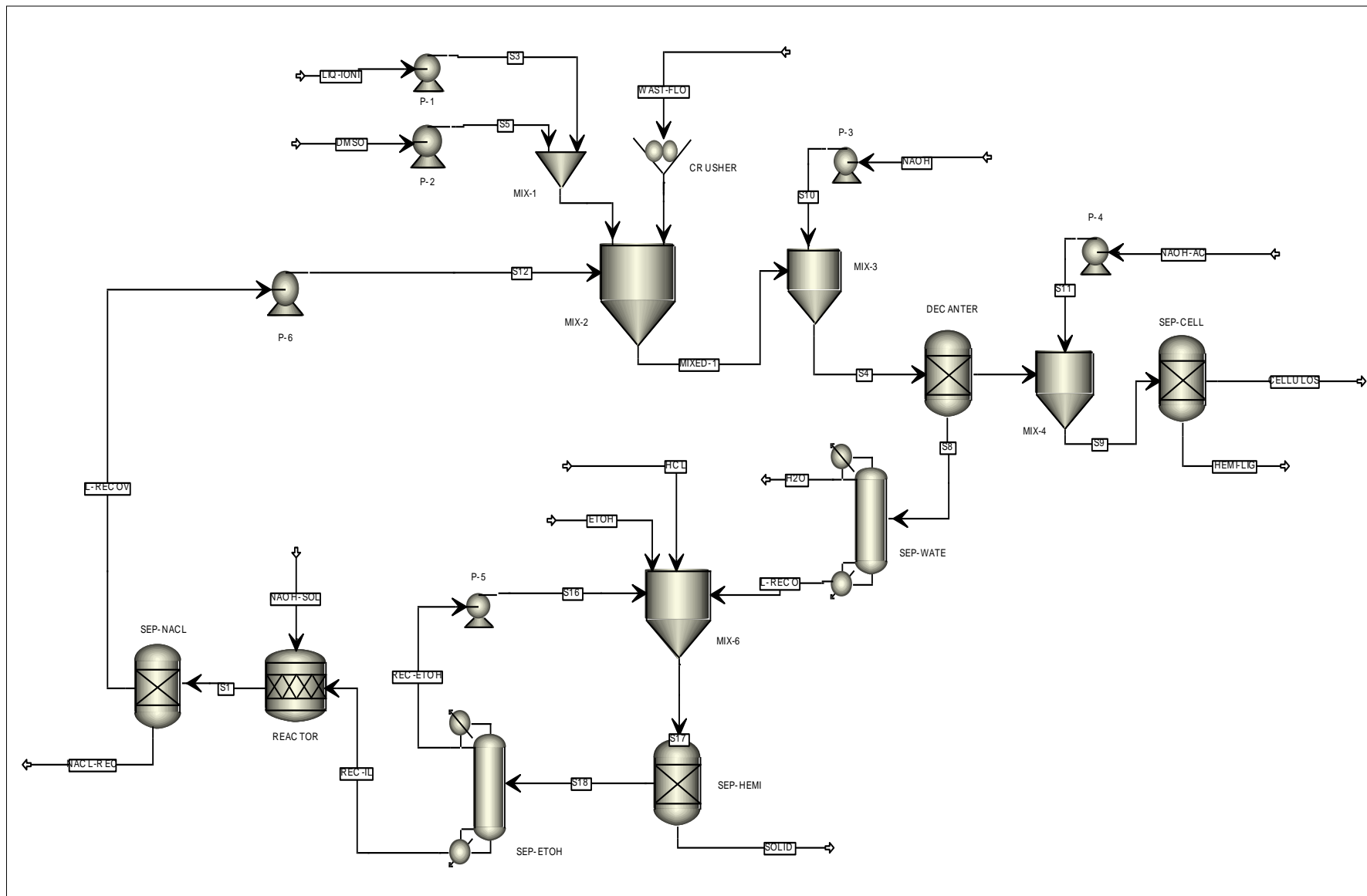


Figura 2-7 Proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de flores disuelto en el líquido iónico EmimAoC.

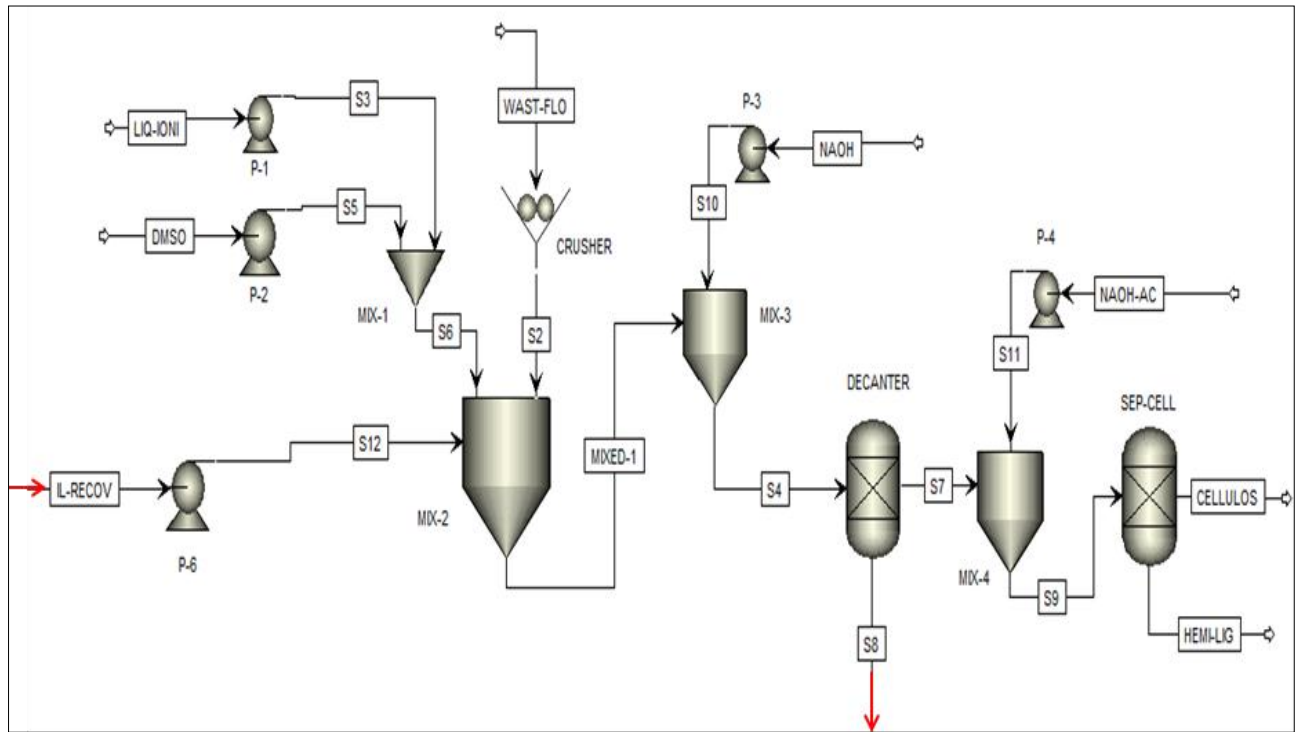


Figura 2-7- 1 Detalle de la etapa de disolución y purificación de celulosa a partir de los residuos de flores en EmimAc.

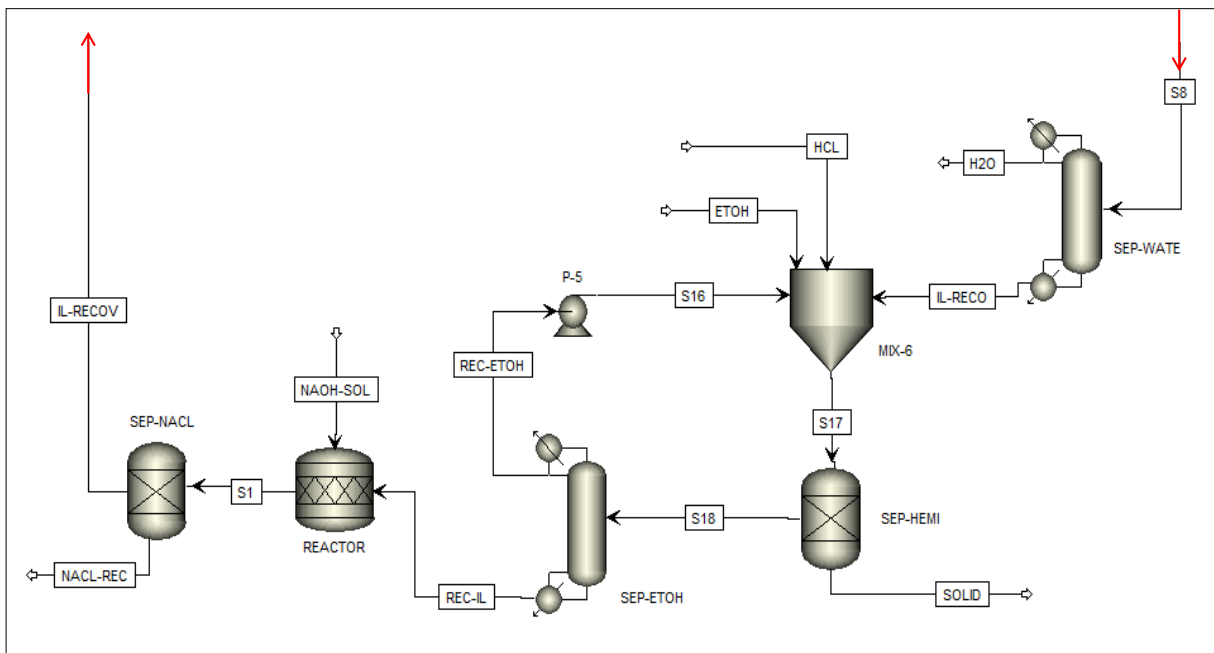


Figura 2-7- 2 Detalle de la etapa de separación, purificación y recirculación del líquido iónico EmimAc.

2.2.2.4 Descripción proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de madera en BmimCl

En la figura 2-8 (mejor detalle en las figuras 2-8-1 y 2-8-2) se presenta el diagrama de flujo del proceso sintetizado para la obtención de celulosa a partir de aserrín de madera empleando el líquido iónico 1-butyl-3-metilimidazolium cloruro (BmimCl). La síntesis de este proceso se realizó con base en los resultados de laboratorio obtenidos por Sun (Sun, 2010) y la metodología descrita por Arvela (Mäki-Arvela et al., 2010) y Kilpeläinen (Kilpeläinen et al., 2007). El método termodinámico empleado en la simulación es el ELECNRTL, el cual es una adaptación del método NRTL para aplicaciones que involucran electrolitos. El proceso comienza con la disolución del aserrín de madera en el líquido iónico a 125°C y 1 atmósfera de presión. La acción del BmimCl en la biomasa permite que la celulosa quede integrada en la fase líquida no acuosa mientras que componentes como la lignina y hemicelulosa permanezcan en una fracción acuosa insoluble en el solvente. La adición de una solución acuosa de acetona a la fracción rica en el líquido iónico permite la regeneración de la celulosa por precipitación de la misma. Posteriormente, durante una etapa de destilación, la acetona y el agua son retiradas del líquido iónico el cual se retorna al inicio del proceso de mezcla. La fracción de compuestos insolubles en BmimCl es sometida a una etapa de separación por destilación para concentrar los compuestos sólidos (principalmente hemicelulosa y lignina) y recuperar parte del agua gastada en el proceso.

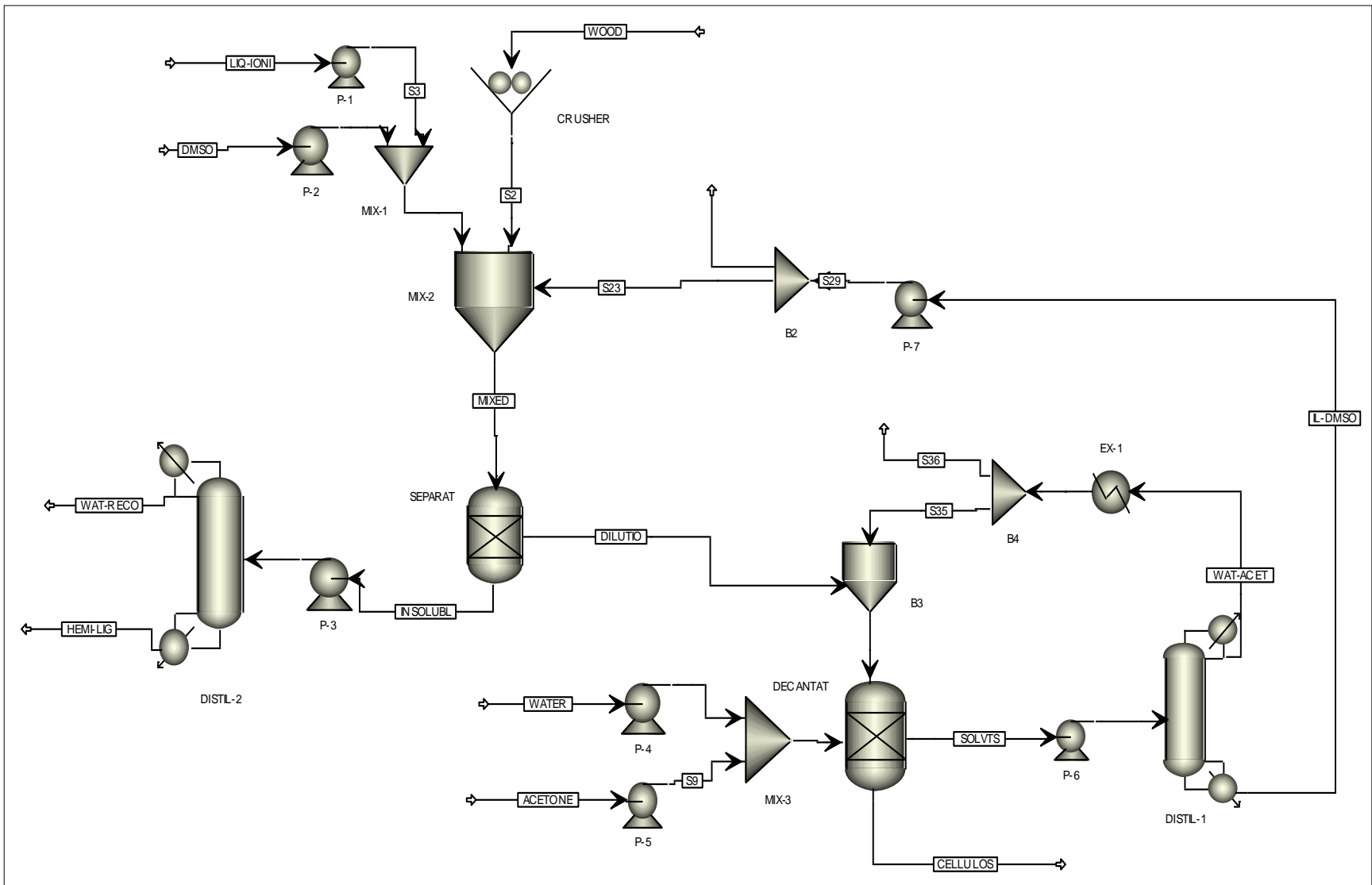


Figura 2-8 Proceso de obtención de celulosa a partir de aserrín de madera diluido en el líquido iónico BmimCl.

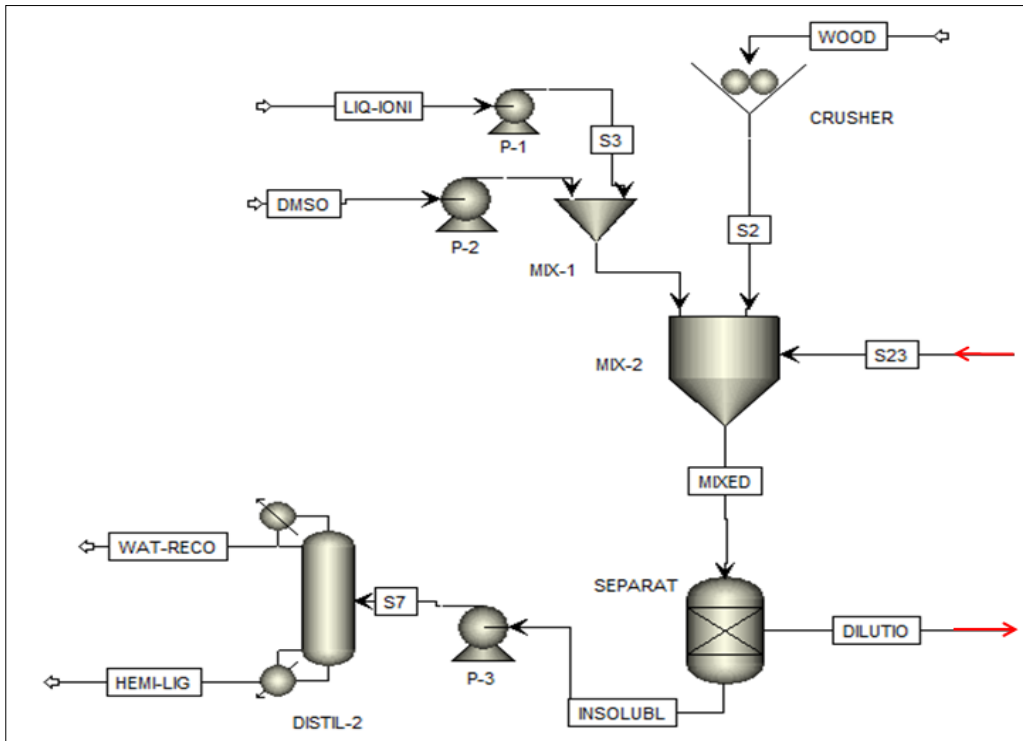


Figura 2-8- 1 Detalle de la etapa de disolución biomasa para la obtención de celulosa a partir de aserrín de madera en líquido iónico BmimCl.

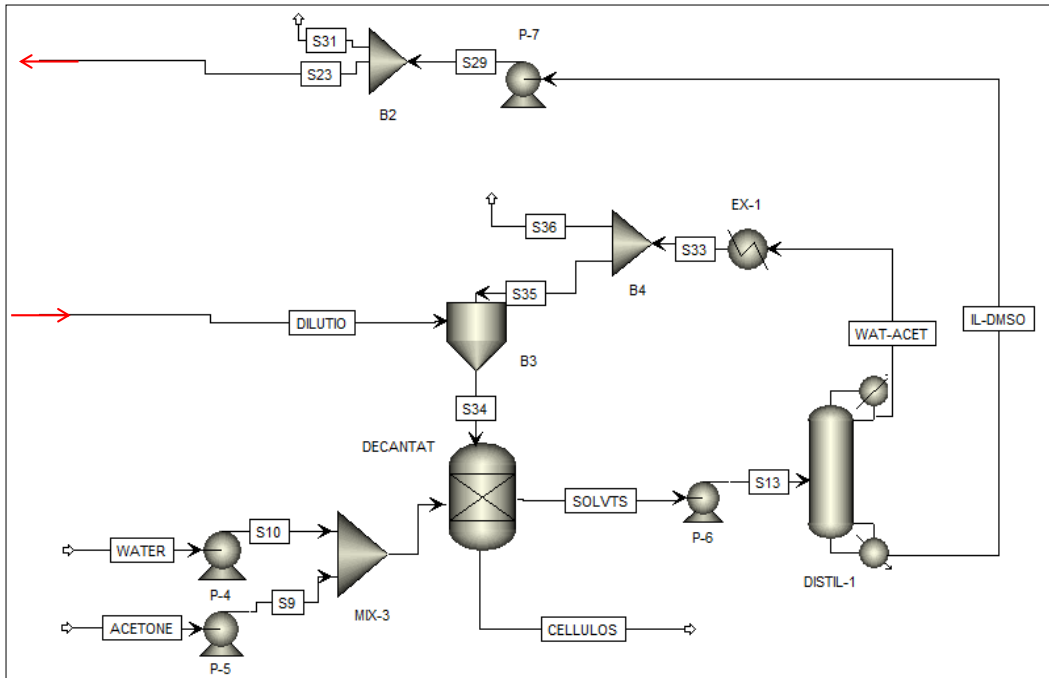


Figura 2-8 -2 Detalle de la etapa de separación, purificación y recirculación del líquido iónico BmimCl.

2.2.2.5 Descripción proceso de obtención de celulosa a partir de bagazo de caña en BmimCl

En la figura 2-9 (mejor detalle en las figuras 2-9-1 y 2-9-2) se presenta el diagrama de flujo del proceso sintetizado para la obtención de celulosa a partir de bagazo de caña empleando el líquido iónico 1-butyl-3-metilimidazolium cloruro (BmimCl). La síntesis de este proceso se realizó con base en los resultados de laboratorio obtenidos por Karatzos (Sergios K Karatzos, 2011; Sergios Kimon Karatzos, Edye, & Doherty, 2012). El método termodinámico empleado en la simulación es el ELECNRTL, el cual es una adaptación del método NRTL para aplicaciones que involucran electrolitos. El proceso comienza con la disolución del bagazo en el líquido iónico a 150°C y 45 psig de presión. La acción del BmimCl en la biomasa permite que parte de la celulosa quede integrada en la fase líquida no acuosa mientras que otro tanto quede junto a la lignina y hemicelulosa en una fracción acuosa insoluble en el solvente. La adición de una solución acuosa de acetona a la fracción rica en el líquido iónico permite la regeneración de la celulosa por precipitación de la misma. Posteriormente, durante una etapa de destilación, la acetona y el agua son retiradas del líquido iónico el cual se retorna al inicio del proceso de mezcla. La fracción de compuestos insolubles en BmimCl es sometida a una etapa de separación por destilación para concentrar los compuestos sólidos (principalmente hemicelulosa y lignina) y recuperar parte del agua gastada en el proceso.

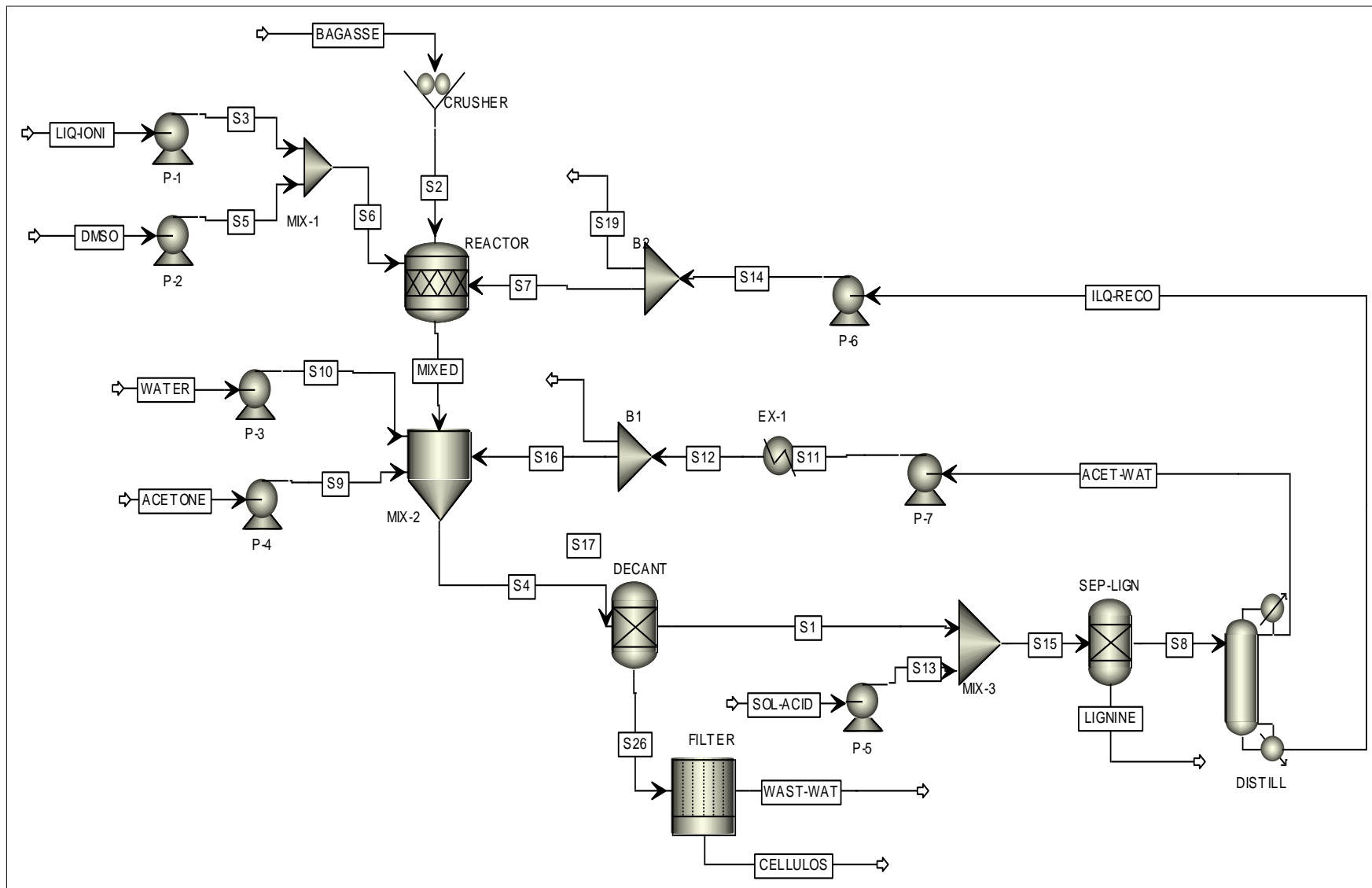


Figura 2-9 Proceso de obtención de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar mediante la disolución en líquido iónico BmimCl.

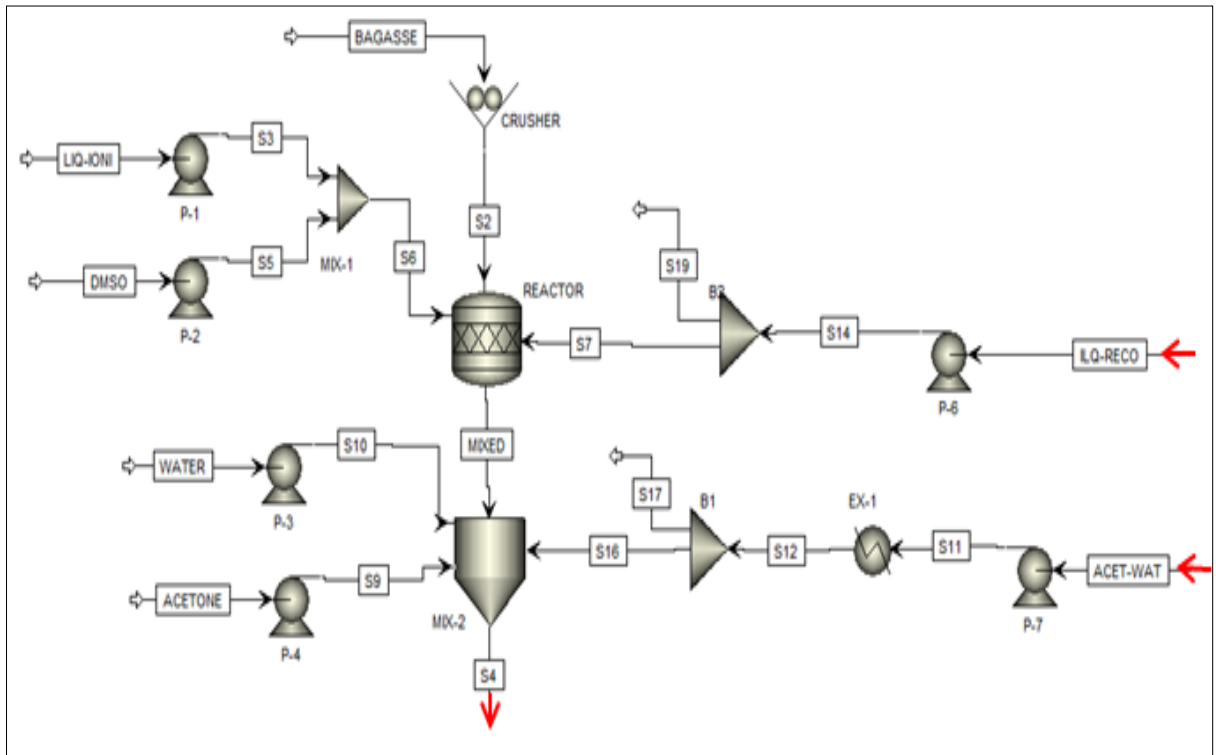


Figura 2-9- 1 Detalle de la etapa de disolución y reacción del bagazo de caña de azúcar en líquido iónico BmimCl.

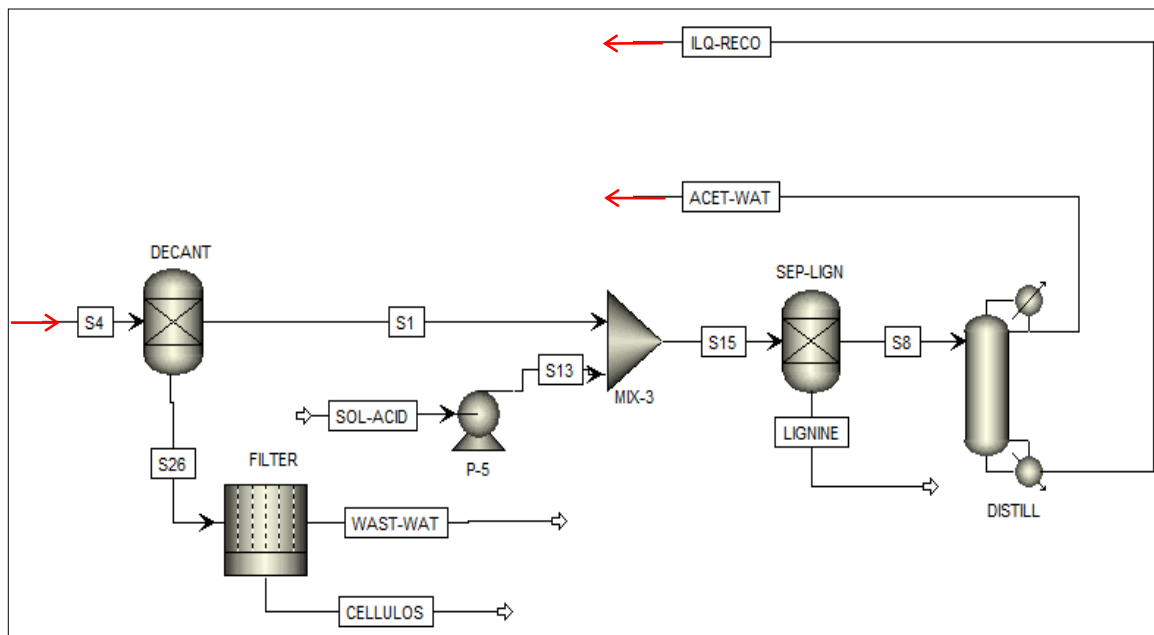


Figura 2-9- 2 Detalle de la etapa de purificación de celulosa y separación y recirculación del líquido iónico BmimCl.

2.2.2.6 Descripción proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de madera en líquido iónico reversible (DBUH)

En la figura 2-10 (mayor detalle en las figuras 2-10-1 y 2-10-2) se presenta el diagrama de flujo del proceso sintetizado para la obtención de celulosa a partir de aserrín de madera solubilizado en el líquido iónico 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene carboxylate (DBUH). La síntesis de este proceso se realizó con base en los resultados de laboratorio publicados por Abdulwahab, perteneciente a la Escuela de Tecnología Química de Aalto University (Abdulwahab, 2013).

Los procesos que involucran líquidos iónicos reversibles pueden entenderse como procesos de dos etapas. En la primera de ellas tiene lugar, principalmente la formación del líquido iónico reversible DBUH a partir de la mezcla de la amina 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene o DBU con butanol y burbujeo de CO₂. En este caso, la reacción de formación del DBUH simuló en reactor de rendimientos (R_{yield}) a 15°C 1 atmósfera de presión. La segunda etapa del proceso comprende la solubilización de la biomasa en el líquido iónico. Una vez se logra homogenización en la mezcla DBUH-biomasa se traslada a un mezclador donde se adiciona agua, la cual actúa como antisolvente provocando la precipitación de la celulosa previamente diluida. La mezcla residual compuesta principalmente por el líquido iónico, hemicelulosa y lignina es llevada a un reactor (R_{yield}) el cual operando a una temperatura de 125°C revierte la reacción de formación del DBUH y genera nuevamente los líquidos moleculares: butanol y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Finalmente, la mezcla es destilada para separar los restos de agua y tanto el DBU como el butanol retornar al proceso y así formar nuevamente el DBUH. El método termodinámico empleado en la simulación de este proceso fue el ELECNRTL.

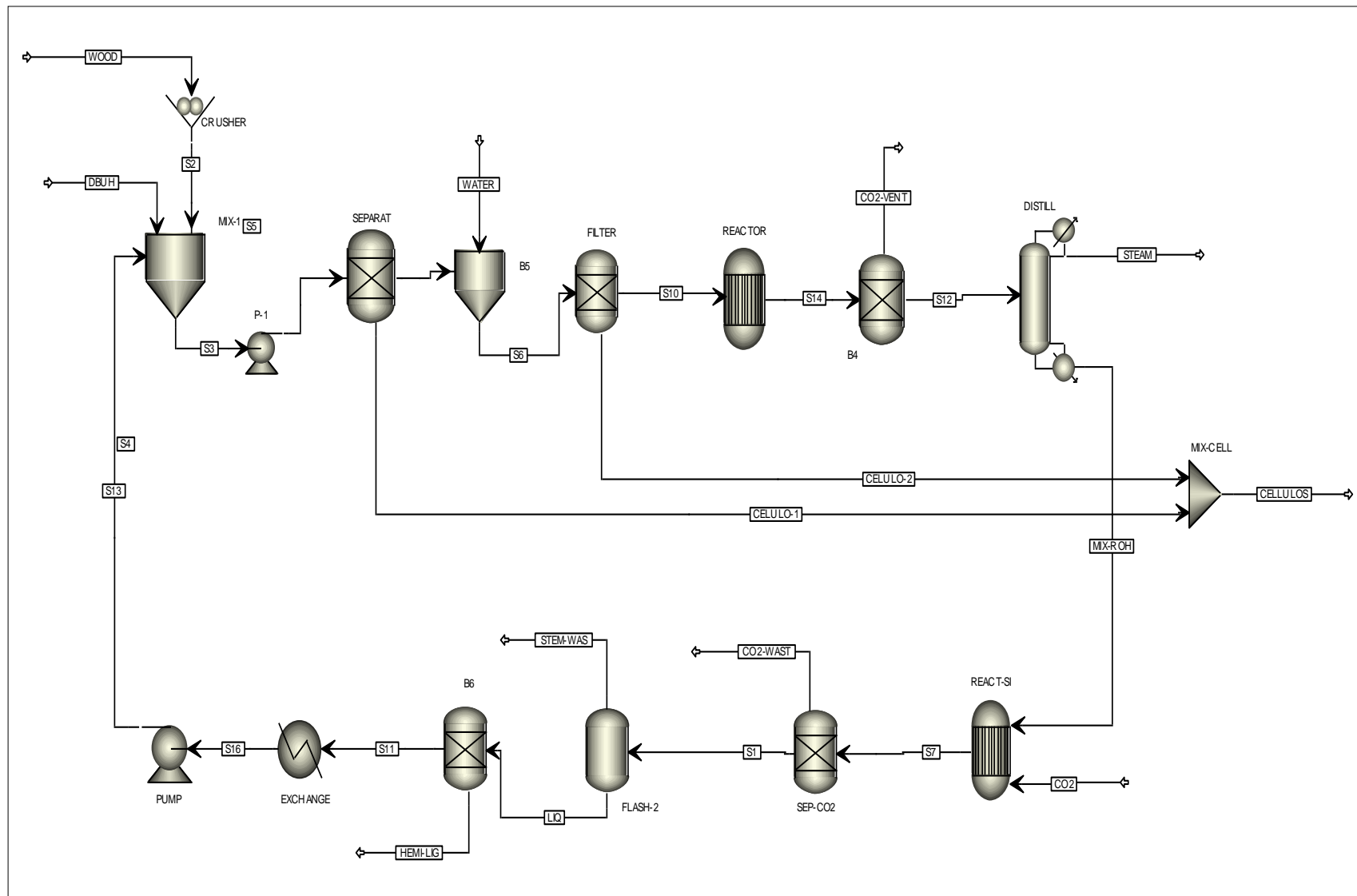


Figura 2-10 Proceso de obtención de celulosa a partir de aserrín de madera mediante la disolución en líquido iónico reversible DBUH.

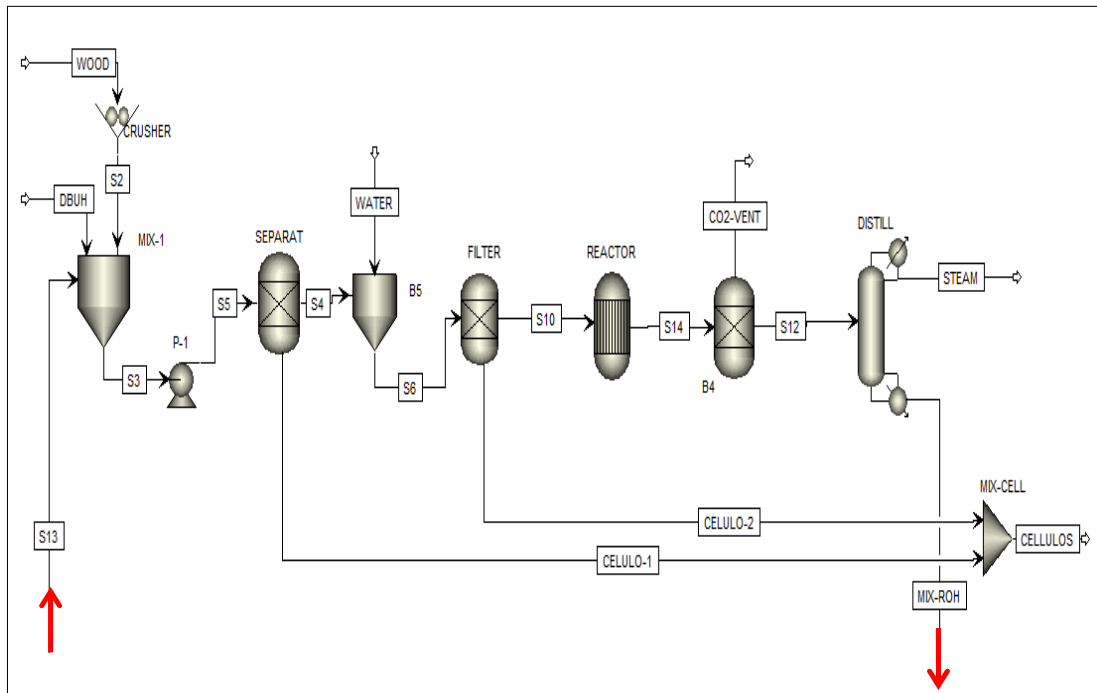


Figura 2-10- 1 Detalle de la etapa de disolución y reacción del aserrín de madera en el líquido iónico reversible DBUH.

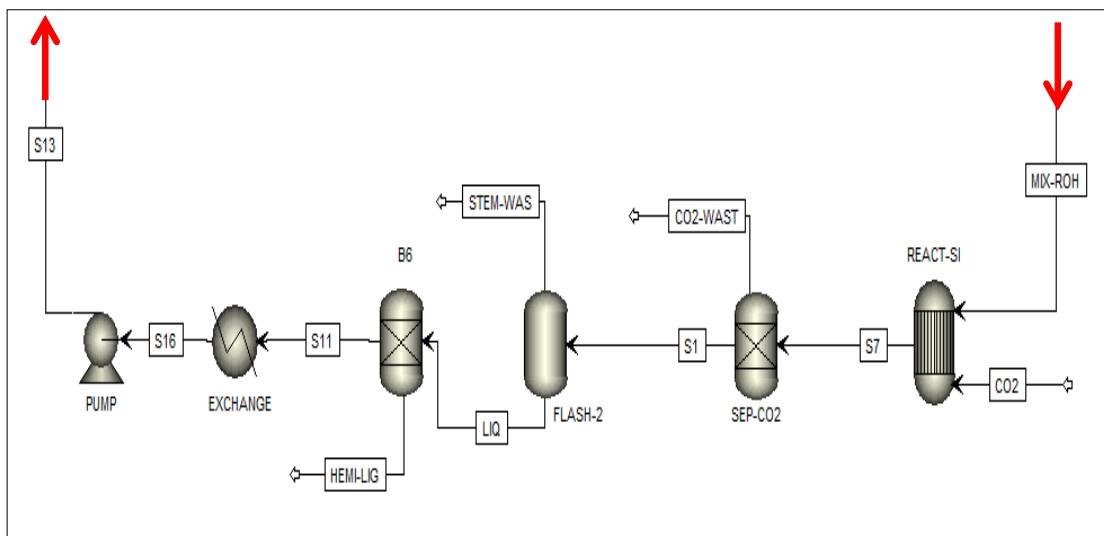


Figura 2-10- 2 Detalle de la etapa de formación del líquido iónico reversible DBUH a partir de la reacción de DBU con butanol en presencia de CO₂.

2.3 Estimación de análisis de sostenibilidad

La estimación de análisis de sostenibilidad se ejemplifica a continuación para el proceso acetosolv (organosolv). Para todos los procesos sintetizados en este trabajo se definió como unidad funcional (UF) 1.0 kg de celulosa producida. De esta manera, tanto las materias primas que ingresan a los procesos como los indicadores de impactos de LCA estarán determinadas por unidad funcional.

2.3.1 Estimación de potencial de rentabilidad de proceso ($\Delta\zeta$): caso acetosolv

El potencial de la rentabilidad de procesos se calculó con base en los consumos de materias primas y sus costos de adquisición en el mercado. Para las sustancias que hacen parte de recirculaciones en el proceso (catalizadores, solventes y líquidos iónicos) la estimación de rentabilidad se hace con base en el flujo másico de reposición.

2.3.1.1 Entradas de materias primas y salidas productos

En la tabla 2.6 se presentan los flujos másicos de las materias primas pertenecientes al proceso acetosolv. En el anexo 2, tabla A2-3 se presentan los flujos másicos de cada una de las materias primas asociadas a los procesos que involucran líquidos iónicos.

Tabla 2.6 Flujos másicos de materias primas por kg de celulosa producida. Proceso acetosolv

Materia Prima	Flujo Másico (kg/h)
Aserrín de madera	2.20
Agua	19.80
Ácido clorhídrico	0.044
Ácido acético	19.632

2.3.1.2 Costos de materias primas y productos

De acuerdo con el análisis presentado en la secciones 1.7 y 1.8 la celulosa obtenida a través de cualquiera de los procesos sintetizados en el presente trabajo de investigación se ubicaría potencialmente en el mercado de las celulosas especiales. Sin embargo, aunque el alcance del presente trabajo no está orientado en obtener un derivado específico de celulosa, se decide tener como precio de

referencia de 178.340 pesos/kg, el cual es el precio más bajo consultado y corresponde a la microcelulosa (20 µm). En la tabla 2.7 se presentan los costos de las materias primas involucradas en el proceso acetosolv. En el anexo 2, tabla A2-4 se presentan los costos de materias primas para los procesos que involucran líquidos iónicos.

Tabla 2.7 Costos de materias primas asociados al proceso acetosolv

Sustancia	Costo (Pesos/kg)	Referencias
Aserrín de madera	400.00	(InfoAgro, 2014)
Agua	2.52	EPM
Ácido clorhídrico	7043.00	Protoquímica S.A
Ácido acético	4326.00	Protoquímica S.A

De acuerdo con la información suministrada en las tablas 2.6 y 2.7 y reemplazando en la ecuación 12 obtiene el potencial de rentabilidad del proceso acetosolv $\Delta\zeta$:

$$\Delta\zeta = (178.340 \times 1) \$/\text{kg} - [(400 \times 2.20) + (2.52 \times 19.18) + (7043 \times 0.044) + (4326 \times 19.632)] \$/\text{kg}$$

$$\Delta\zeta = 92.172,18 \$/\text{kg}$$

2.3.2 Estimación exergía química específicas (X_i^{CH}): caso acetosolv

La exergía química específica es obtenida a partir de las exergías químicas estándar X_i^{CH} y su respectiva masa molar (M). Las exergías químicas de las sustancias que participan en las simulaciones se pueden consultar en el anexo 2, tabla A2-5. A continuación, se presenta el modelo de cálculo con el ácido acético.

$$X_{C_2H_4O_2}^{CH} = \frac{X_{C_2H_4O_2}^0}{M}$$

$$X_{C_2H_4O_2}^{CH} = \frac{907200 \text{ kJ} / \text{kmol}}{60.0529 \text{ kg} / \text{kmol}}$$

$$X_{C_2H_4O_2}^{CH} = 15106.6809 \text{ kJ/kg}$$

2.3.2.1 Estimación de exergía química (X_i^{CH}) por correlaciones

A continuación, se presenta el modelo de cálculo para la estimación de la exergía química específica de la celulosa cuya fórmula molecular es $C_6H_{10}O_5$ y su masa molar es 162.1406kg/kmol. Por lo tanto, las fracciones másicas de los elementos químicos que componen la celulosa son: 0.4445 de carbono, 0.0622 de hidrógeno y 0.4934 de oxígeno. De acuerdo con lo anterior y siguiendo la ecuación 9, tenemos que:

$$X_{Celulosa}^{CH} = 8177.79(0.4445) + 27892.63(0.0622) + 3173.66(0.4934) + 0.15(0.4934) \cdot [7837.667(0.4445) + 33888.889(0.0622) - 4236.1(0.4934)]$$

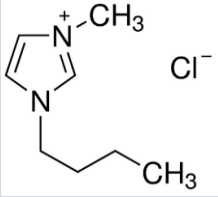
$$X_{Celulosa}^{CH} = 4061.8084 \frac{kCal}{kg} \quad (17005.9793 \frac{kJ}{kg})$$

Para el resto de compuestos, las exergías químicas específicas estimadas por este método pueden consultar en el anexo 2, tabla A2-6.

2.3.2.2 Estimación exergía química (X_i^{CH}) por contribución de grupos: caso especial para líquidos iónicos

A continuación, se presenta el modelo de cálculo empleado para estimación de exergía química específica del BmimCl empleando el método de contribución de grupos. Para tal fin, en la tabla 2.8 se presenta la estructura química del líquido iónico y las exergías químicas estándar de cada uno de los grupos funcionales que lo conforman.

Tabla 2.8 Exergías químicas estándar para los grupos funcionales del BmimCl

Estructura Química BmimCl	Grupos Funcionales	Número Repeticiones	Exergía Química grupo funcional (kJ/mol)	Exergía Química específica del BmimCl (kJ/kg)
	$-CH_2$	3	651.46	31175.42
	$-CH_3$	2	752.03	
	$=CH(\phi)$	3	562.28	
	$-N-(\phi)$	2	134.06	
	$-Cl$	1	32.01	

Teniendo en cuenta que la masa molar del BmimCl es de 174.67 kg/kmol, y de acuerdo con la Ecuación 10, la exergía química específica del BmimCl es:

$$X_{BmimCl}^{CH} = (3 * 651.46) + (2 * 752.03) + (562.28 * 3) + (134.06 * 2) + 32.01$$

$$X_{BmimCl}^{CH} = 3117542 \frac{kJ}{kg}$$

Para el resto de líquidos iónicos, las exergías químicas específicas estimadas por este método pueden consultarse en el anexo 2, tabla A2-7.

2.3.2.3 Estimación de exergía física (X_{ph}) y exergía de flujo (X_f): caso acetosolv

La exergía física de una sustancia puede obtenerse de dos maneras: cálculo a partir de la Ecuación 9 (Cornelissen, 1997) o por medio de la estimación de propiedades que permite realizar el software a través del “*property sets*”. En el presente trabajo de investigación se optó por calcular las exergías físicas a través del estimador de propiedades (“*property sets*”) de ASPEN PLUS®. En la figura 2-11 se pueden apreciar los cuadros de dialogo cuando se hace uso de esta función. La figura (A) corresponde al cuadro de definición de variables y condiciones (presión y temperatura) de la sustancia. La figura (B) es el cuadro de resultados generado.

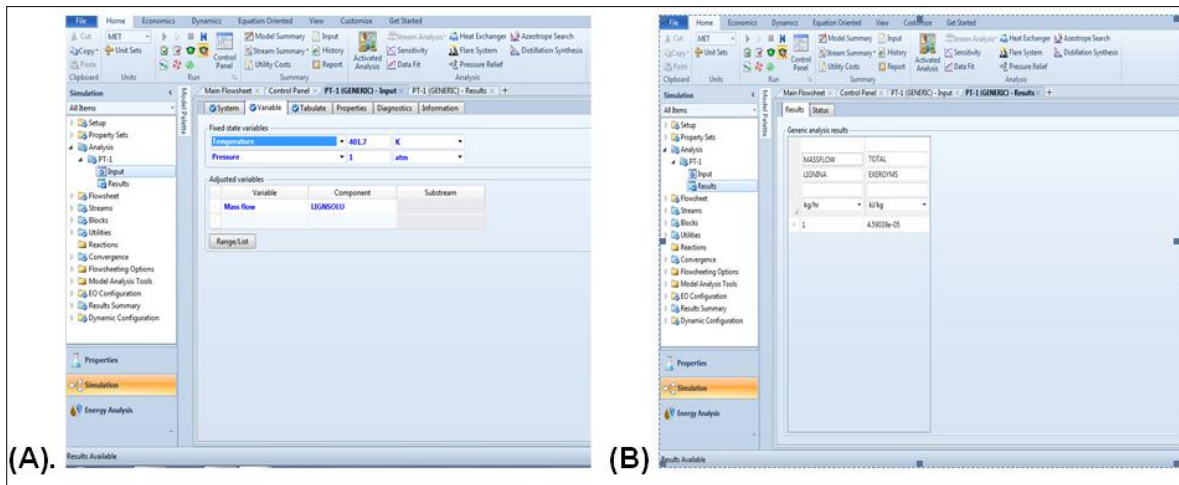


Figura 2-11 Entorno de ASPEN PLUS® v.8 correspondiente al “*property sets*” para la estimación de exergías físicas. (A) Cuadro de dialogo donde se define la sustancia, propiedad a evaluar, presión y temperatura. (B) Cuadro de resultados en este caso correspondien

Consecuentemente, las exergías de flujo para cada una de las sustancias fueron calculadas aplicando la Ecuación (12). De manera ilustrativa, en la tabla 2.9 se presentan las exergías de flujo y físicas de las corrientes másicas de entrada (in) y salida (out) del molino (Crusher), la bomba (P-1) y el mezclador (Mix-1) que se encuentran rotuladas en el diagrama de flujo del proceso acetosolv como: WOOD, WATER, HCl, S1, S2, S3 y S4. En el anexo 2, tabla A2-8 se presentan las exergías físicas y las de flujo tanto para el proceso acetosolv como para los sintetizados con líquidos iónicos.

Tabla 2.9 Exergías físicas, químicas y de flujo de las corrientes de materia asociados al molino (crusher), bomba 1 (P-1) y mezclador 1 (Mix-1) en el proceso acetosolv.

Equipo de proceso	Nombre Corriente	Sustancia	Flujo másico (kg/h)	Condiciones		Exergía Física (X_{ph}) (kJ/kg)	Exergía Química (X_{ch}) (kJ/kg)	Exergía Flujo (X_f) (kW)
				T (K)	P (atm)			
Crusher	Wood (in)	Hemicelulosa	0.376	298.15	1.0	0.0	17343.30	1,811
		Celulosa	1.028			0.0	17005.98	4,856
		Grupos acetil	0.077			0.0	18850.25	0,403
		OCSP*	0.217			0.0	17343.30	1,045
		Lignina	0.503			0.0	30590.58	4,274
Total (Crusher, in)						0.0	101133.42	12,390
P-1	Water (in)	Agua	2.156	298.15	1.0	0.0	49.975	0,0299
Total (P-1, in)						0.0	49.975	0,0299
Mix-1	HCl (in)	Ácido clorhídrico	0,044	298.15	1.0	0.0	2317.54	2.83E ⁻²
	S4 (in)	Aire	0.015	556.80	3.72	186.36	0.0	7.76E ⁻⁴
Total (MIX-1, in)						186.36	2317.54	0.02877
Crusher	Wood (out)	Hemicelulosa	0.376	298.15	1.0	0.0	17343.30	1,811
		Celulosa	1.028			0.0	17005.98	4,856
		Grupos acetil	0.077			0.0	18850.25	0,403
		OCSP*	0.217			0.0	17343.30	1,045
		Lignina	0.503			0.0	30590.30	4,274
Total (Crusher, out)						0.0	101133.42	12,390
P-1	Water (out)	Agua	2.156	298.20	3.04	0.237759	49.975	0,0300
Total (P-1, out)						0.237759	49.975	0.0300
Mix-1	S2 (out)	Ácido clorhídrico	0,044	375.15	1.0	6.80942	2317.54	0.0284
		Aire	0.015			8.52038	0.0	3.55E ⁻⁵
Total (MIX-1, out)						15.3298	2317.45	0.028444

2.3.2.4 Estimación del cambio de exergía (ΔX) y exergía destruida (X_D)

El cambio en las exergías para cada sistema y sus correspondientes exergías destruidas fueron estimadas de acuerdo con las Ecuaciones 13 y 14, respectivamente. En la tabla 2.10 se presentan los resultados parciales para ambos parámetros correspondientes al proceso acetosolv.

Tabla 2.10 Cambio en la exergía (ΔX) y exergía destruida (X_D) para el molino (crusher), la bomba 1 (P-1) y el mezclador 1 (Mix-1) en el proceso acetosolv

Equipo de proceso	Exergía Flujo (X_f) (kW) (in)	Exergía Flujo (X_f) (kW) (out)	Potencia neta (kW)	Cambio exergía (ΔX) (kW)	Exergía destruida (X_D) (kW)
Crusher	12,390	12,390	0.00	0.00	0.00
P-1	0.0299	0.0300	0.000165	0.000142	2.325E ⁻⁵
Mix-1	0.02877	0.02844	0.00	- 0.0006577	0.0006577

De acuerdo con los resultados parciales del proceso acetosolv presentados en las tablas 2.9 y 2.10, es posible observar el aporte de la exergía química y la exergía física en el cambio de exergía y en la exergía destruida para los tres elementos analizados.

2.3.3 Estimación de indicadores de impactos de análisis de ciclo de vida (E_i): caso acetosolv

A continuación, se presenta el modelo de cálculo para la estimación de impactos de análisis de ciclo de vida. Para tal fin, se presenta como ejemplo la estimación del impacto de potencial de calentamiento global (E_2) para el proceso acetosolv. En los procesos sintetizados en el presente trabajo, el impacto de calentamiento global se encuentra asociado a las emisiones de dióxido de carbono provenientes de la combustión de fuentes no renovables y a la generación de electricidad.

Por lo tanto, los flujos máxicos de CO₂/UF tienen origen en el tipo de recurso energético requerido por cada uno de los equipos de servicio. Así, para el proceso acetosolv tenemos que:

- La combustión de gas natural para el servicio de producción de vapor de caldera genera 20.0245 kg CO₂/kg celulosa

- Los servicios de enfriamiento y refrigeración emiten 12.4225 kg CO₂/kg celulosa
- El consumo de energía eléctrica en servicios de bombeo y compresión emiten 0.0091 kg CO₂/kg celulosa.

De acuerdo con la Ecuación 18 y el factor de potencial de emisión para el CO₂ disponible en la tabla A1-2, tenemos que el impacto por calentamiento global del proceso (E_2) es:

$$E_2 = [(20.0245*1)+(12.4225*1)+(0.0091*1)] \text{ kg CO}_2 \text{ eq/kg de celulosa}$$

$$E_2 = 32.4561 \text{ kg CO}_2 \text{ eq/kg de celulosa}$$

Por lo tanto, de acuerdo con los factores normalización de la EPA y ponderación de la NIST, los valores del impacto de calentamiento global normalizado ($E_{N,2}$) y ponderado ($E_{P,2}$), son:

$$E_{N,2} = \frac{32.4610}{4.18E^{12}} \text{ kg CO}_2 \text{ emitidos, normalizados/kg celulosa}$$

$$E_{N,2} = \frac{7.7658E^{-12}}{\text{kgcelulosa}}$$

$$E_{P,2} = \frac{7.7658E^{-12}}{\text{kgcelulosa}} \times (0.293) \text{ kg CO}_2 \text{ emitidos, ponderados/kg celulosa}$$

$$E_{P,2} = \frac{2.2751E^{-12}}{\text{kgcelulosa}}$$

Los resultados completos de los impactos de análisis de ciclo de vida para cada uno de los procesos sintetizados se presentan en el anexo 2 tabla A2-8.

3 CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Resultados potencial de rentabilidad

El potencial de rentabilidad definido en la metodología de análisis de sostenibilidad permite cuantificar las ganancias económicas de uno o más procesos con base en los precios unitarios de materias primas y productos terminados. En este sentido, en la figura 3-1 se presentan los resultados del potencial de rentabilidad en pesos por kg para cada uno de los procesos sintetizados en la obtención de celulosa.

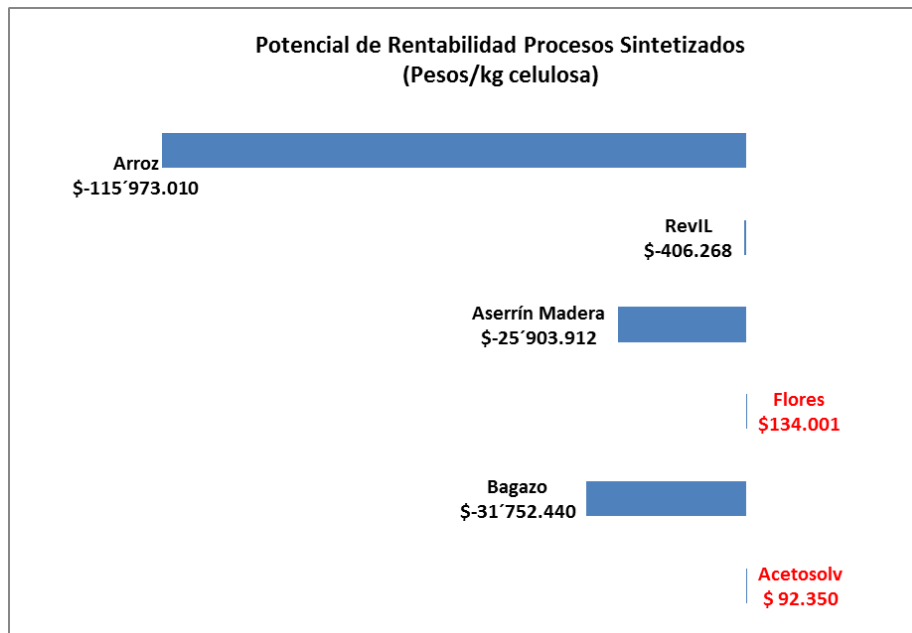


Figura 3-1 Potencial de rentabilidad de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa

Debido a que valores positivos del potencial de rentabilidad representan las ganancias económicas, podemos afirmar que a la luz de los procesos sintetizados el proceso con residuos de flores y el proceso acetosolv son los que a la luz de este análisis resultan ser económicamente viables.

El proceso acetosolv, fue sintetizado como sistema de referencia ya que es una metodología derivada del proceso kraft y este a su vez es el proceso más empleado a nivel industrial para obtener celulosa. Existe entonces un alto conocimiento del proceso a escala industrial y en la literatura se cuentan con las etapas y condiciones de operación lo suficientemente bien definidas, reflejándose en flujos de reposición de catalizadores y ácidos muy bajos. Lo anterior, sumado a

los bajos costos de las materias primas involucradas posibilita que este proceso sea rentable y perdurable en el tiempo.

El análisis de potencial de rentabilidad económica reveló que la síntesis del proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de flores es económicamente viable. Esto se atribuye a que se requieren flujos bajos de reposición del líquido iónico. El potencial de rentabilidad de este proceso es incluso superior al estimado para el proceso acetosolv aun cuando en el proceso con residuos de flores se haga uso del EmimAoC, el cual tiene un costo mucho más elevado que el de las materias primas empleadas en el proceso acetosolv. Por lo tanto, la capacidad de reutilización del líquido iónico o visto de otra manera el flujo de reposición del mismo se convierte en el factor determinante para que el proceso bajo estudio sea económicamente viable.

El caso opuesto al anterior puede observarse en los procesos que emplean bagazo de caña, aserrín de madera, cascarilla de arroz y el líquido iónico reversible. La estimación del potencial de rentabilidad muestra que bajo las condiciones propuestas no es posible obtener ganancias.

Una comparación de los potenciales de rentabilidad para los procesos con residuos de flores y cascarilla de arroz, muestra diferencias significativas aun cuando ambos procesos emplean el EmimAoC. Una inspección exhaustiva del proceso de cascarilla de arroz muestra que los flujos de reposición del líquido iónico y DMSO son superiores a los encontrados en el proceso con residuos de flores. Esto soporta la noción expuesta previamente que el factor determinante en el potencial de rentabilidad es el flujo de reposición del líquido iónico.

Los procesos con bagazo de caña y aserrín de madera, fueron sintetizados empleando BmimCl como solventes. Si bien los resultados de potencial de rentabilidad son muy cercanos entre ellos, ambos representan alternativas que se alejan de la rentabilidad deseada.

Aun cuando el proceso sintetizado con líquidos iónicos reversibles presenta un potencial de rentabilidad negativo, es importante destacar que dicho valor es el más cercano al encontrado para el proceso acetosolv, entre los procesos con rentabilidad negativa. Esto sugiere que aunque es una alternativa nueva y poco estudiada puede presentarse a futuro como una alternativa posibilidades de ser implementada.

3.2 Resultados exergía destruida

La destrucción de exergía es una herramienta cuantitativa que permite estimar de manera eficiente las pérdidas energéticas debido a los consumos y aprovechamientos energéticos en cada una de las unidades de proceso.

En la figura 3-2 se presentan los resultados de la estimación de exergía destruida de cada uno de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa.

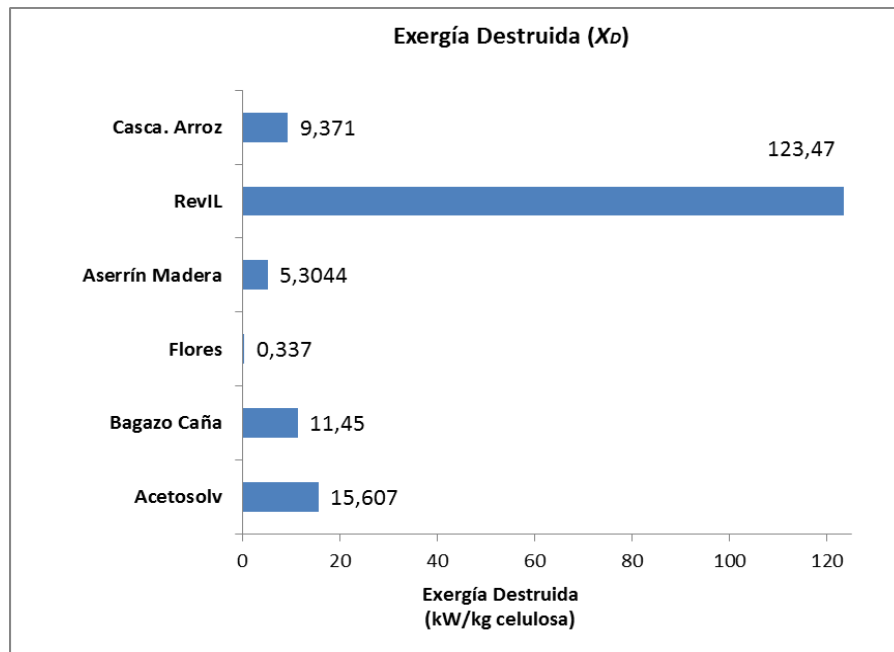


Figura 3-2 Resultados de exergía destruida (X_D) de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa

Los procesos acetosolv, bagazo de caña, aserrín de madera y cascarilla de arroz presentan indicadores de destrucción de exergía muy similares. Esto obedece a que las condiciones de proceso y etapas de separación pueden conservar la misma tendencia.

El proceso con residuos de flores se destaca por ser el que presenta menor valor de exergía destruida. Aun cuando la síntesis de este proceso involucra mayor cantidad de etapas de separación y recuperación que las presentadas en los demás procesos, el aprovechamiento energético en el proceso con residuos de flores es más adecuado.

El proceso con líquidos iónicos reversibles presenta el mayor indicador de exergía destruida. Esto puede deberse a que este proceso involucra dos reactores los cuales potencializan el consumo energético. Por lo tanto, a la luz de los lineamientos de la sostenibilidad este proceso no resulta ser atractivo energéticamente.

Por lo tanto, la síntesis de proceso buscar romper la brecha existente entre la escala de laboratorio y la industrial. El empleo de equipos que podrían ser las ebido a que las etapas y condiciones de proceso definidas para cada están soportadas en los resultados experimentales a escala de laboratorio. Debido a los factores de solubilidad, características propias de cada biomasa

Exceptuando el proceso con líquidos iónicos reversibles, los resultados obtenidos para los demás procesos sintetizados presentan valores similares en los índices de exergía destruida.

3.3 Resultados indicadores de análisis de ciclo de vida

Los resultados de los indicadores de potencial impacto ambiental son presentados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Resultados ponderados del potencial de impacto de LCA para los procesos sintetizados

Tipos de Impacto	Potencial de Impactos de LCA (Kg eq.ponderado/kg de celulosa)					
	Acetosolv	Bagazo De Caña	Residuos de Flores	Aserrín de Madera	Líquido Iónico Revers.	Cascarilla de Arroz
Recursos no renovables (E ₁)	9,538E ⁻¹⁷	1,1346E ⁻¹⁶	1,1346E ⁻¹⁶	1,1346E ⁻¹⁶	1,1346E ⁻¹⁶	1,1346E ⁻¹⁶
Calentamiento global (E ₂)	2,275E ⁻¹³	2,658E ⁻¹³	3,450E ⁻¹⁸	1,411E ⁻¹³	9,207E ⁻¹⁴	1,237E ⁻¹⁵
Capa de ozono (E ₃)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Acidificación (E ₄)	9,804E ⁻¹³	8,578E ⁻¹³	8,123E ⁻¹⁷	0.00	0.00	0.00
Eutrofización (E ₅)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Oxidación fotoquímica (E ₆)	1,883E ⁻¹³	1,407E ⁻¹²	5,172E ⁻¹⁶	1,291E ⁻¹²	2,040E ⁻¹⁵	2,072E ⁻¹³
Toxicidad acuática (E ₇)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Toxicidad humana (E ₈)	1,605E ⁻¹²	1,873E ⁻¹²	5,598E ⁻¹⁷	1,008E ⁻¹²	6,489E ⁻¹³	8,720E ⁻¹⁵

En la figura 3-3 se presentan los resultados de impactos ambientales para cada uno de los procesos sintetizados.

Se puede observar que tanto el proceso acetosolv como el proceso con bagaso de caña presentan altos potenciales de impacto al ambiente por contribuciones que se atribuyen al calentamiento global, toxicidad humana y acidificación. Esto se debe principalmente a las emisiones de CO₂ y ácido clorhídrico.

En los procesos con cascarilla de arroz, aserrín de madera y líquidos iónicos reversible los impactos ambientales más significativos son los de toxicidad humana y de oxidación fotoquímica. Esto se atribuye principalmente a las emisiones de CO₂, acetona y etanol.

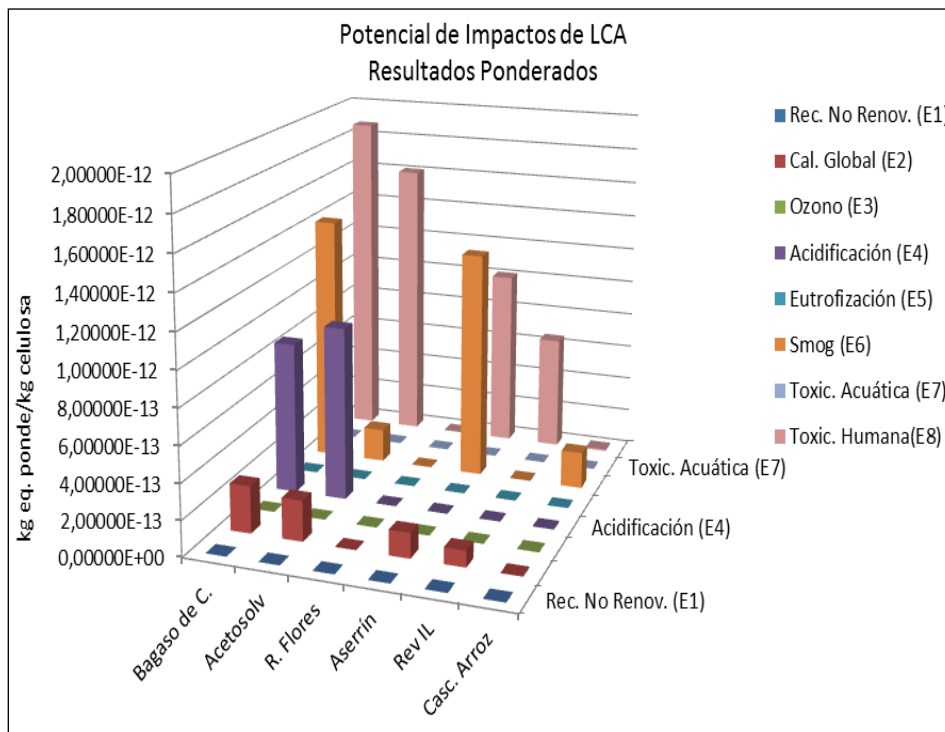


Figura 3-3 Potencial de impactos ponderados de LCA de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa

El proceso sintetizado empleando residuos de flores muestra una reducción significativa en todos los impactos considerados en comparación con los demás procesos.

Tal y como puede observarse en el diagrama de flujo de proceso de la figura 2.7, el proceso de obtención de celulosa a partir de residuos de flores cuentan con una varias unidades acopladas para la recuperación de solventes y líquido iónico. Por lo tanto, la disminución en la emisión de sustancias contaminantes al ambiente puede atribuirse muy seguramente a la intensificación en las etapas de separación de solventes.

La figura 3.4 permite visualizar la contribución de cada impacto al total de emisiones del proceso. Si se consideran los procesos que presentan los mayores potenciales de rentabilidad es posible observar que para el proceso acetosolv cerca del 80% de los impactos se debe a efectos de toxicidad humana y acidificación. El 20% restante se encuentra repartido entre el impacto de oxidación fotoquímica y el de calentamiento global. Para el proceso con residuos de flores, se puede evidenciar que hay una disminución notable en el impacto de toxicidad humana y en el de calentamiento global. Sin embargo, cerca del 60% del total está determinada por el impacto de oxidación fotoquímica. El porcentaje restante se encuentra asignado a los impactos de acidificación y eutrofización.

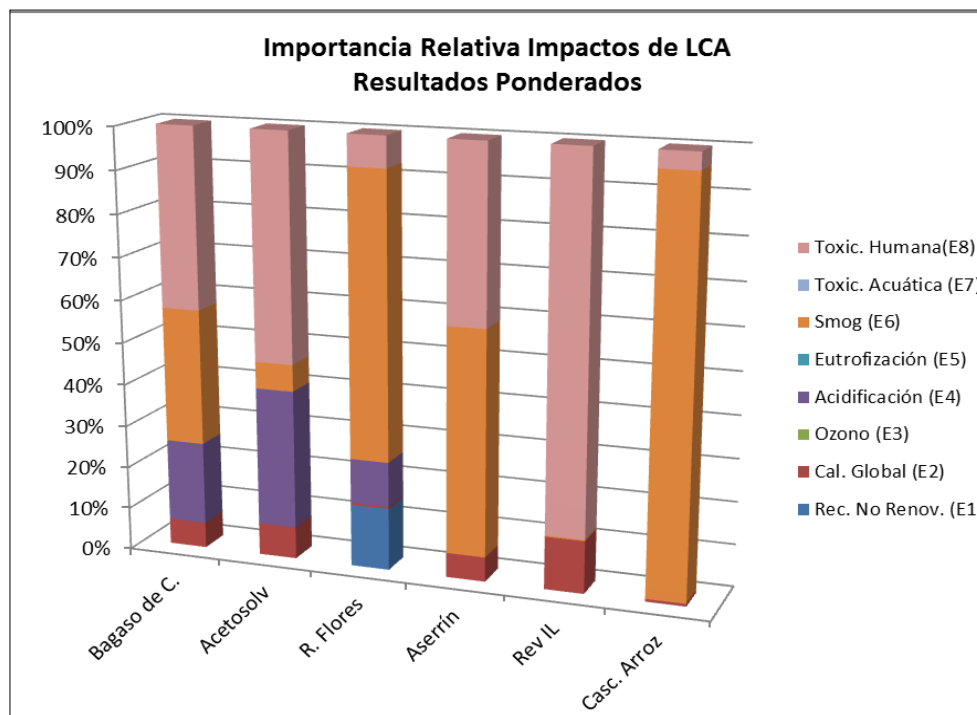


Figura 3-4 Potencial de impactos ponderados de LCA de los procesos sintetizados para la obtención de celulosa.

3.4. Análisis de escenarios ideales

La discusión presentada en el numeral 3.1 permite sugiere que los factores con mayor relevancia en el potencial de rentabilidad son los costos de los líquidos iónicos y los flujos de reposición de dichos compuestos. Por lo tanto, teniendo en cuenta que los procesos modelados en ASPEN PLUS[®] fueron sintetizados a partir de resultados experimentales obtenidos a escala de laboratorio, es pertinente plantear un par de escenarios ideales bajo los cuales sea posible visualizar los efectos en el potencial de rentabilidad del proceso cuando se disminuyen los costos y los flujos reposición de los líquidos iónicos.

El primer escenario explora una reducción en el costo de los líquidos iónicos y el DMSO. La figura 3-5 muestra el impacto de esta reducción sobre el potencial de rentabilidad de los procesos de bagazo de caña, cascarilla de arroz, aserrín de madera y líquido iónico reversible. El proceso con residuos de flores fue excluido de este análisis ya que su rentabilidad es favorable con los costos actuales del EmimAoc y del DMSO.

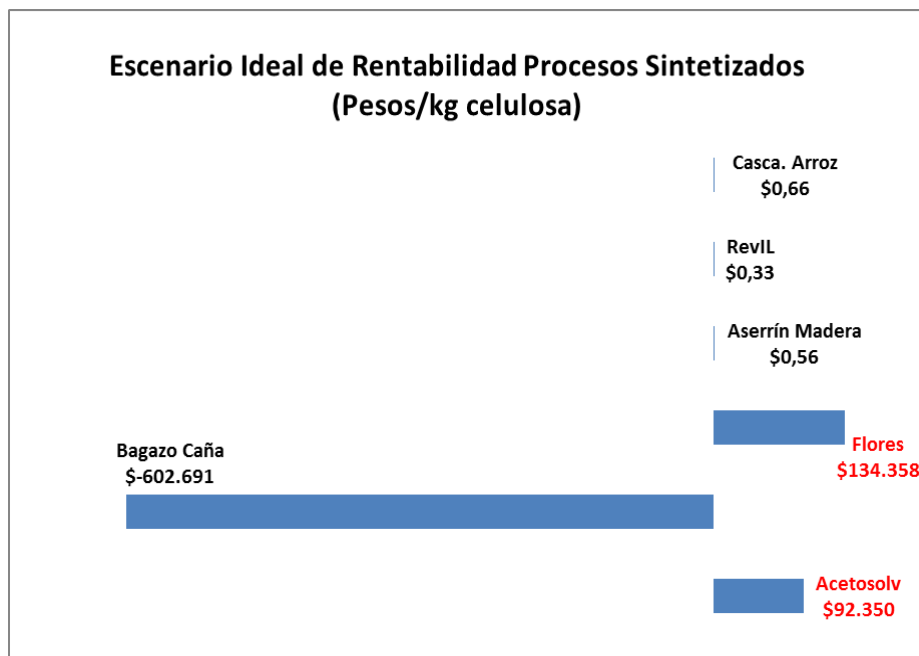


Figura 3-5 Potencial de rentabilidad ideal para proceso con costos minimizados de LI y DMSO.

Para el caso del proceso con bagazo de caña puede apreciarse que no es suficiente con que los costos del BmimCl y el DMSO sean minimizados para que el potencial de rentabilidad del proceso sea positivo.

En el segundo escenario se exploró una reducción en los flujos de reposición de los líquidos iónicos y DMSO. En este caso se mantuvieron los costos actuales de dichas sustancias. La figura 3-6 muestra el impacto de esta reducción sobre el potencial de rentabilidad de los procesos de bagazo de caña, cascarilla de arroz, aserrín de madera y líquido iónico reversible. El proceso con residuos de flores sirvió como punto de referencia para los flujos de reposición atendiendo a su potencial de rentabilidad superior.

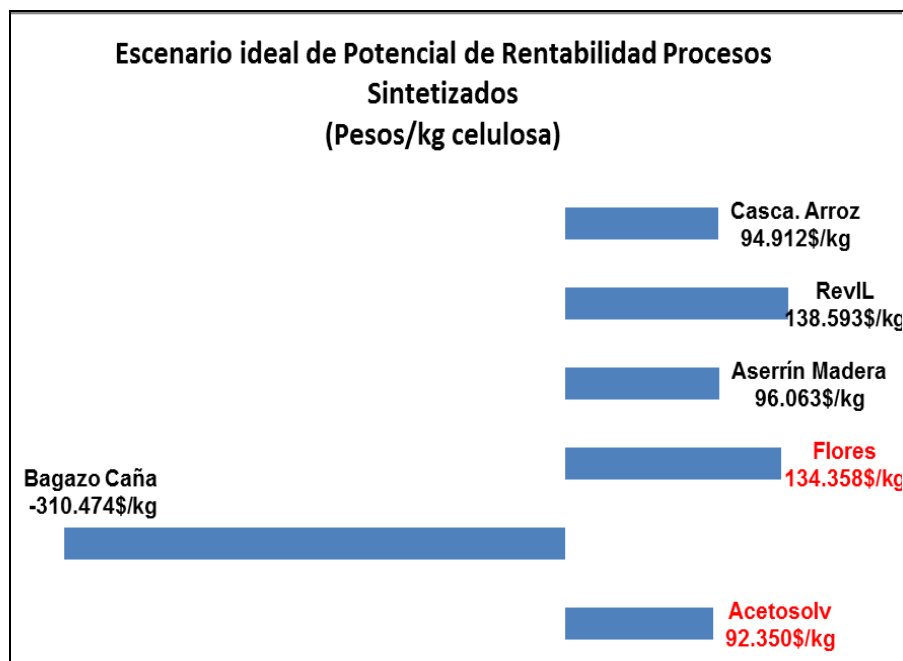


Figura 3-6 Potencial de rentabilidad ideal para procesos con flujos de reposición de LI y DMSO minimizados

De acuerdo con la figura 3-6, puede apreciarse que aún bajo estas circunstancias favorables el proceso con bagazo de caña presenta valores negativos de potencial de rentabilidad. Bajo este escenario, sin embargo, los procesos con cascarilla de arroz, aserrín de madera y líquidos iónicos reversibles presentan potenciales de rentabilidad positivos con valores que se aproximan a los obtenidos para los procesos acetosolv y residuos de flores.

4 CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación tuvo como eje fundamental la evaluación del verdadero potencial de los líquidos iónicos como solventes verdes en la síntesis de celulosa. Para tal efecto, se realizó una selección exhaustiva de biomásas lignocelulósicas disponibles a nivel local. De acuerdo con criterios como disponibilidad local, contenido de celulosa y usos actuales se logró determinar que las biomásas con mayor potencial para este propósito son el aserrín de madera, los residuos de flores, la cascarilla de arroz y el bagazo de caña.

El interés despertado en los últimos años por la sustitución de solventes convencionales ha potencializado las investigaciones alrededor de los líquidos iónicos; sin embargo, en la actualidad no se dispone de la suficiente información termodinámica de dichas sustancias. A pesar de estas carencias, en el presente trabajo de investigación se logró recopilar información termodinámica valiosa de los líquidos iónicos y se desarrolló una metodología para su incorporación y simulación en el software ASPEN PLUS®. A nuestro conocimiento, el presente trabajo representa un primer acercamiento a la síntesis y simulación de procesos que involucran el manejo de las biomásas y los líquidos iónicos.

Se logró demostrar que la metodología de estimación del potencial de sostenibilidad y su enfoque holístico que pone en consideración simultánea las implicaciones económicas, energéticas y ambientales de los procesos representa una herramienta poderosa para el estudio y selección de alternativas de proceso que se encuentren bajo competencia.

A través de la metodología de estimación de sostenibilidad fue posible concluir que los procesos acetosolv y residuos de flores son alternativas económicamente viables; mientras que, los procesos con aserrín de madera, bagazo de caña, cascarilla de arroz y líquido iónico reversible no exhiben ningún atractivo económico.

La estimación del potencial de rentabilidad está asociada con las ganancias económicas obtenidas durante el desarrollo de una actividad productiva y su evaluación puede ser abordada de diversas maneras. En este estudio dicha estimación no tuvo en cuenta costos asociados a la compra de equipos, adecuación de instalaciones físicas, mano de obra y puesta en marcha. El análisis se centró fundamentalmente en estimar las ganancias generadas en el proceso a la luz de los costos de materiales primas y producto terminado.

De acuerdo con el enfoque del presente trabajo de investigación y a la luz de los lineamientos de la metodología de análisis de potencial de sostenibilidad de procesos, se puede concluir que el proceso propuesto con los residuos de flores y el líquido iónico EmmimAoC es la alternativa más atractiva para la obtención de celulosa. Esto dado su alto potencial de rentabilidad económica, reducido impacto adverso al ambiente y mínima exergía destruida.

En comparación con los solventes convencionales la principal desventaja de los líquidos iónicos es quizás los altos costos. Sin embargo, es importante resaltar que los procesos sintetizados que emplearon líquidos iónicos mostraron una disminución importante en los impactos de análisis de ciclo de vida. En particular, se destacan la minimización en los impactos de calentamiento global y afectación a la capa de ozono.

Finalmente, es importante decir que aunque en la literatura se presentan varios trabajos enfocados en la disolución de biomásas y posterior extracción de celulosa en líquidos iónicos, por ahora, su verdadero potencial "verde" a escala industrial no ha sido evaluado concienzudamente y que, a nuestro conocimiento, este trabajo es el primero que busca cerrar esa brecha del conocimiento.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdulwahab, M. (2013). *Modelling of ionic liquids thermal separation and recycling in biomass fractionation*. Aalto University.

Afanador, A. M. (2006). El banano verde de rechazo en la producción de alcohol carburante. *Revista EIA*, (3), 51–68.

Aldrich, S. (n.d.). www.sigmaaldrich.com. Retrieved from <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=cellulose&N=0&page=2&focus=product&lang=en®ion=CO>

ANDI, A. N. de E. de C. (n.d.). Reciclaje de papel y cartón en Colombia. Retrieved from <http://asociacionrecicladoresbogota.org/wp-content/uploads/2012/08/120822-Reciclaje-de-Papel-en-Colombia-v2-Modo-de-compatibilidad1.pdf>

Anugwom, I., Mäki-Arvela, P., Virtanen, P., Willför, S., Sjöholm, R., & Mikkola, J.-P. (2012). Selective extraction of hemicelluloses from spruce using switchable ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 2005–2011. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.006

Asociación Técnica de la Celulosa y el Papel, A. (n.d.). 5th ICEP - International Colloquium on Eucalyptus Pulp. Retrieved from http://www.atcp.cl/Privado/Docs/Documentos/Documentos_041161002913.pdf

Bare, J. (2012). *USER ' S MANUAL Software TRACI*. U.S. EPA (pp. 1–24). www.epa.gov.

Biermann, C. J. (1996). *Handbook of Pulping and Papermaking* (Second., p. 778). Oregon: Elsevier.

Bozell, J. J., & Patel, M. K. (2004). Feedstocks For Future: Renewables for the production for chemicals and materials. In A. Editors (Ed.), *ACS Symposium Series 921* (pp. 13– 26).

Carvajal, A. (2006). Energía: La nueva agenda sector azucarero. Retrieved from <http://www.asocana.org/StaticContentFull.aspx?SCid=167>

Castro-Montoya, A. J., & Jimenez-Gutierrez, A. (2012). Integrated Biorefineries design, analysis and optimization. In P. R. Stuart & M. El-Halwagi (Eds.), *Integrated Biorefineries design, analysis and optimization* (p. 873).

Cengel, Y., & Boles, M. (2002). Exergy: a measure of work potential. In *Thermodynamics - An Engineering approach* (5ta ed., p. 907). Mc Graw Hill.

Chwan, D., Foo, Y., & McGuire, M. L. (2005). Integrate Process Simulation and Process Synthesis. *Chemical Engineering Process*, (October), 25–29.

Conde-Mejía, C., Jiménez-Gutiérrez, A., & El-Halwagi, M. (2012). A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(3), 189–202. doi:10.1016/j.psep.2011.08.004

Cornelissen, R. L. (1997). *Thermodynamics and sustainable development*. University of Twente - The Netherlands.

Da Costa Lopes, A. M., João, K. G., Rubik, D. F., Bogel-Lukasik, E., Duarte, L. C., Andraus, J., & Bogel-Lukasik, R. (2013). Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: wheat straw fractionation. *Bioresource Technology*, 142, 198–208. doi:10.1016/j.biortech.2013.05.032

De Brujin, H., Van Duin, R., & Huijbregts, M. (2002). *Handbook on Life Cycle Assessment* (p. 687). New York, EEUU: Kluwer Academic Publishers.

Dincer, I., & Rosen, M. (2007). *EXERGY: energy, environment and sustainable development* (p. 473). Elsevier.

El-Halwagi, M. (1997). *Pollution Prevention Through Process Integration. Systematic Design Tools* (p. 315). San Diego, California: Elsevier.

Elliott, D. C. (2004). Biomass, Chemicals from. In *Encyclopedia of Energy*.

EPA. (1995). *Life Cycle Impact Assessment: a conceptual framework, key issues, and Summary of Existing Methods* (p. 230). United States.

EPA, A. E. P. (2014). Risk Management Sustainable Technology. Retrieved from <http://www.epa.gov/nrmrl/std/traci/traci.html>

Escalante Hernandez, H., Orduz Prada, J., Zapata Lesmes, H. J., Cardona Ruiz, M. C., & Ortega Duarte, M. (2008). *Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual de Colombia*. Bogotá, D.C.

Escobar Jimenez, A. M. (2011). Boletín Informativo de la Federación Nacional de Arroceros. *Fedearroz*, (251), 1–8.

Fadhel, A. Z., Medina-Ramos, W., Wu, A., Ford, J., Llopis-Mestre, V., Jha, R., Eckert, C. a. (2011). Exploiting Phase Behavior for Coupling Homogeneous Reactions with Heterogeneous Separations in Sustainable Production of Pharmaceuticals. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(4), 1311–1315. doi:10.1021/je1011407

Fan, L. T., Zhang, T., Liu, J., Schlup, J. R., & Seib, P. A. (2007). Assessment of Sustainability-Potential: Hierarchical Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 4506–4516.

Fedemaderas, 2014. (2014). fedemaderas.org.co. Retrieved from <http://fedemaderas.org.co/>

Feng, L., & Chen, Z. (2008). Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 142(1-3), 1–5. doi:10.1016/j.molliq.2008.06.007

Freire, M. G., Teles, A. R. R., Rocha, M. A. A., Schr, B., Neves, C. M. S. S., Carvalho, P. J., ... Coutinho, A. P. (2011). Thermophysical Characterization of Ionic Liquids Able To Dissolve Biomass. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 4813–4822.

Gericke, M., Fardim, P., & Heinze, T. (2012). Ionic liquids--promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 17(6), 7458–502. doi:10.3390/molecules17067458

Gloria, T. P., Lippiatt, B. C., & Cooper, J. (2007). Life cycle impact assessment weights to support environmentally preferable purchasing in the United States. *Environmental Science & Technology*, 41(21), 7551–7.

Granström, M. (2009). *Cellulose Derivatives: Synthesis , Properties and Applications*. University of Helsinki - Finland.

Hansen, C. M. (2008). *Hansen Solubility Parameters: A User´s Handbook* (Second., p. 546). Hoersholm - Denmark: CRC Press.

Heinze, T., & Koschella, A. (2005). Solvents Applied in the Field of Cellulose Chemistry - A Mini Review. *Polímeros: Ciencia E Tecnologia*, 15(2), 84–90.

Hill, C. A. S. (2006). *Wood Modification Chemical , Thermal and Other Processes*. (B. Stevens, C V. Department of Organic Chemistry. Ghent University, Ed.) (p. 262). Bangor - Wales: Wiley Series in Renewable Resources.

Holm, J., & Lassi, U. (2009). Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. In A. Kokorin (Ed.), *Ionic Liquids: Applications and Perspectives* (p. 674). Oulo - Finland: Intech.

Index, M. (2013). www.indexmundi.com. Retrieved from <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=pulpa-de-celulosa&moneda=cop>

Index, M. (2014a). www.indexmundi.com. Retrieved from <http://www.indexmundi.com/trade/imports/?section=10&country=co>

Index, M. (2014b). www.indexmundi.com. Retrieved from <http://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=pulpa-de-celulosa&moneda=cop>

InfoAgro. (2014). www.infoagro.com. Retrieved from <http://www.infoagro.com/compraventa/oferta.asp?id=18082>

Infolatam. (n.d.). Colombia: exportadores de flores miran a Asia. Retrieved from <http://www.infolatam.com/2012/01/20/colombia-exportadores-de-flores-miran-a-asia/>

Kam, M. J. De, Morey, R. V, & Tiffany, D. G. (2009). Integrating Biomass to Produce Heat and Power at Ethanol Plants. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 25(2), 227–244.

Karatzos, S. K. (2011). *Ionic liquid pretreatment and fractionation of sugarcane bagasse for the production of bioethanol*. Queensland University of Technology.

Karatzos, S. K., Edey, L. A., & Doherty, W. O. S. (2012). Sugarcane bagasse pretreatment using three imidazolium-based ionic liquids; mass balances and enzyme kinetics. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 62. doi:10.1186/1754-6834-5-62

Kerton, M. F. (2009). *Alternative Solvents for Green Chemistry*. (C. H. J. K. A. George, Ed.) (p. 218). Department of Chemistry, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NL, Canada: RSC Green Chemistry Series.

Kilpeläinen, I., Xie, H., King, A., Granstrom, M., Heikkinen, S., & Argyropoulos, D. S. (2007). Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(22), 9142–8. doi:10.1021/jf071692e

Köpcke, V. (2008). *Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps*. Royal Institute Technology - Stockholm.

Köpcke, V. (2010). *Conversion of Wood and Non-wood Paper-grade Pulps to Dissolving-grade Pulps*. Royal Institute Technology - Stockholm.

Krotscheck, C., & Narodoslawsky, M. (1996). The Sustainable Process Index A new dimension in ecological evaluation, 6, 241–258.

L. T. Fan, T. Z. (2012a). Estimation of Energy (Enthalpy) and Exergy (Availability) Contents in Structurally Complicated Materials. In *Recent Advances in Sustainable Process Design and Optimization* (p. 787).

L. T. Fan, T. Z. (2012b). Estimation of Exergy Dissipation and Cost: The Foundation for Sustainability Assessment in Process Design. In T. R. R Foo Dominic C Y, El-Halwagi Mahmoud (Ed.), *Recent Advances in Sustainable Process Design and Optimization* (Vol. 3, p. 787).

L. T. Fan, T. Z. (2012c). Life cycle assessment (LCA). In T. R. R Foo Dominic C Y, El-Halwagi Mahmoud (Ed.), *Recent Advances in Sustainable Process Design and Optimization* (p. 798).

Lai, Y.-Z. (1996). Reactivity and Accessibility of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. In *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials* (p. 370).

Liebert, T. (2010). Cellulose Solvents - Remarkable History, Bright Future. In T. F. Liebert, T. J. Heinze, & K. J. Edgar (Eds.), *Cellulose Solvents: For Analysis, Shaping and Chemical Modification* (pp. 3–54). ACS Publications - American Chemical Society.

Lindman, B., Karlström, G., & Stigsson, L. (2010). On the mechanism of dissolution of cellulose. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 76–81. doi:10.1016/j.molliq.2010.04.016

López, F., Eugenio, M. E., Díaz, M. J., Nacimiento, J. A., García, M. M., & Jiménez, L. (2005). Soda pulping of sunflower stalks. Influence of process variables on the resulting pulp. *J. Ind. End. Hem.*, 11(3), 387–394.

Lynam, J. G., Reza, M. T., Vasquez, V. R., & Coronella, C. J. (2012). Pretreatment of rice hulls by ionic liquid dissolution. *Bioresource Technology*, 114, 629–36. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.004

Mäki-Arvela, P., Anugwom, I., Virtanen, P., Sjöholm, R., & Mikkola, J. P. (2010). Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 175–201. doi:10.1016/j.indcrop.2010.04.005

Marciniak, A. (2011). The hildebrand solubility parameters of ionic liquids-part 2. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(6), 3553–75. doi:10.3390/ijms12063553

Markets, R. and. (2014). www.researchandmarkets.com. Retrieved from <http://www.researchandmarkets.com/>

Marques-marinho, F. D., & Vianna-soares, C. D. (2013). Cellulose and Its Derivatives Use in the Pharmaceutical Compounding Practice. In T. Van de Ven & L. Godbout (Eds.), *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. <http://www.intechopen.com/books/cellulose-medical-pharmaceutical-and-electronic-applications>.

Mauricio, D., Maya, Y., Janna, F. C., & Arte, E. (2012). Gasificación de biomasa residual en el sector floricultor: Caso Oriente antioqueño. *Revista Ion*, 25(2), 49–55.

Meneses, M. M., Agatón, L. L., Mejía Gutiérrez, L. F., Guerrero Mendieta, L. E., & Botero López, J. D. (2010). Aprovechamiento Industrial De Residuos de Cosecha y Poscosecha del Plátano en el Departamento de Caldas. *Revista Educación En Ingeniería*, (9), 128–139.

Miller-Chou, B. a., & Koenig, J. L. (2003). A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*, 28(8), 1223–1270. doi:10.1016/S0079-6700(03)00045-5

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*. *Chemical Society reviews* (Vol. 40, pp. 3941–94). doi:10.1039/c0cs00108b

NREL. (2004). *Innovative Methods for Corn Stover Collecting , Handling , Storing and Transporting Innovative Methods for Corn Stover Collecting , Handling , Storing and Transporting*.

NREL/JA. (2002). Biomass Conversion Facilities. 810-31967, (July), 2–5.

Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General*, 373(1-2), 1–56. doi:10.1016/j.apcata.2009.10.008

Olsson, C., & Westman, G. (2013). Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications. In T. Van de Ven & L. Godbout (Eds.), *Cellulose - Fundamental Aspects* (p. 375). Rijeka, Croatia.

Ott, E., Spurlin, H. M., & Grafflin, M. W. (1954). *cellulose and Cellulose Derivatives* (p. 571). New York: Interscience Publishers.

Paulechka, Y. U. (2010). Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 39(3), 033108. doi:10.1063/1.3463478

Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural Characteristics and Thermal Properties of Native Cellulose. In T. Van de Ven & L. Godbout (Eds.), *Cellulose - Fundamental Aspects* (p. 375). Rijeka, Croatia: Publishing Process Manager.

Pollet, P., Eckert, C. a., & Liotta, C. L. (2011). Switchable solvents. *Chemical Science*, 2(4), 609. doi:10.1039/c0sc00568a

Prada, A., & Cortés, C. E. (2010). La Descomposición Térmica De La Cascarilla De Arroz : Una Alternativa de Aprovechamiento Integral. *Revista ORINOQUIA*, 14(1), 155–170.

Quevedo Hidalgo, B. E. (2011). *Evaluación de la degradación de residuos de floricultura para la obtención de azúcares con el uso de tres hongos lignocelulolíticos*. Unviersidad Nacional de Colombia.

Ren, O., Guzm, A., Ambiental, I., Andes, L., Cab, L. R., & Lima, I. Etanol celulosico a partir de residuos agricolas (2009).

Rodríguez, A., Moral, A., Serrano, L., Labidi, J., & Jiménez, L. (2008). Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology*, 99(8), 2881–6. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.003

Rodríguez Valencia, N., & Zambrano Franco, D. Los subproductos del café: fuente de energía renovable (2010).

Romero, J. C., & Linares, P. (2014). Exergy as a global energy sustainability indicator. A review of the state of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 427–442. doi:10.1016/j.rser.2014.02.012

Rovshandeh, M., Talebizadeh, J., & Pejman, A. (2005). Pulping of Rice Straw by High Boiling Solvents in Atmospheric Pressure. *Iranian Polymer Journal*, 14(3), 223–227.

Rural, M. de A. y D. (2010). *Anuario estadístico del sector agropecuario y pesquero. 2010* (p. 262). Bogotá, D.C.

Sandholzer, D., & Narodoslowsky, M. (2007). SPionExcel—Fast and easy calculation of the Sustainable Process Index via computer. *Resources, Conservation and Recycling*, 50(2), 130–142. doi:10.1016/j.resconrec.2006.06.012

Serna, F. J., Daniel, W., & Gómez, G. (2012). *Alternativas de proyectos de energía para la región bananera de urabá* (p. 16). Medellín, 8 de agosto de 2012: CIDET.

Shelly, J. R. (2011). Woody Biomass Factsheet – WB1. *US Forest Service*, 3272(800), 1–8.

SIAC, 2014. (2014). www.siac.gov.co. Retrieved from <https://www.siac.gov.co/portal/default.aspx>

Sixta, H., Potthast, A., & Krotschek, A. W. (2006). Chemical Pulping Processes. In H. Sixta (Ed.), *Handbook of Pulp* (p. 109–). WILEY-VCH.

Suarez Agudelo, J. M. (2012). *Aprovechamiento de los residuos sólidos provenientes del beneficio del café, en el Municipio de Betania Antioquia: usos y aplicaciones*. Corporación Universitaria Lasallista.

Sun, N. (2010). *Dissolution and Processing of Cellulosic Materials with Ionic Liquids*. The University of Alabama.

Szargut, J. (2005). *Exergy Method technical and ecological applications* (p. 92). WIT Press.

Szargut, J., Morris, D. ., & Steward, F. . (1988). *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Process* (p. 327). United States.

T, A., Yoon, L., Lee, K., Ngoh, G., Chua, A., & Lee, M. (2011). Efficiency of Ionic Liquids in the Dissolution of Rice Husk. *Bioresources*, 6(4), 4790–4800.

Terinte, N., Ibbett, R., & Schuster, K. C. (2011). Overview on Native Cellulose & Microcrystalline Cellulose I Structure Studied by X-RAY Diffraction (WAXD): Comparison Between Measurement Techniques. *Lenzinger Berichte*, 89, 118–131.

Torres, R., de Hemptinne, J.-C., & Machin, I. (2013). Improving the Modeling of Hydrogen Solubility in Heavy Oil Cuts Using an Augmented Grayson Streed (AGS) Approach. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 68(2), 217–233. doi:10.2516/ogst/2012061

Valderrama, J. O., & Robles, P. A. (2007). Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors of another fifty ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 1338 – 1344.

Valderrama, J. O., & Rojas, R. E. (2009). Avances en la Predicción de Propiedades Físicas , Físico-Químicas y de Transporte de Líquidos Iónicos. *Información Tecnológica*, 20(4), 149–160. doi:10.1612/inf.tecnol.2003it.09

Valderrama, J. O., Sanga, W. W., & Lazzús, J. A. (2008). Critical properties, normal boiling temperatures and acentric factors of another 200 ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1318–1330.

Valencia, N. R. (2000). Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. In *Seminario Internacional Gestión Integral De Residuos Sólidos y Peligrosos - CENICAFÉ* (p. 10).

Vila, C., & Parajo, J. C. (2003). Simulation of an Organosolv Pulping Process : Generalized Material Balances and Design Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 349–356.

Weerachanchai, P., Chen, Z., Leong, S. S. J., Chang, M. W., & Lee, J.-M. (2012). Hildebrand solubility parameters of ionic liquids: Effects of ionic liquid type, temperature and DMA fraction in ionic liquid. *Chemical Engineering Journal*, 213, 356–362. doi:10.1016/j.cej.2012.10.012

Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components* (p. 36). Golden, Colorado.

Yan, L., & Gao, Z. (2008). Dissolving of Cellulose in PEG/NaOH aqueous solution. *Cellulose*, 15, 789–796.

Yokoyama, S., & Matsumura, Y. (2008). *The Asian Biomass Handbook A guide for biomass production and utilization*. (Y. Shinya, Yokoyama; Matsumura, Ed.) (p. 338). Shinya - Yokoyama.

Zhang, S., Lu, X., Zhou, Q., Li, X., Zhang, X., & Li, S. (2009). *Ionic Liquids Physicochemical Properties*. (Elsevier, Ed.) (First Edit., p. 478). Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

6 ANEXO 1

TABLA A1- 1 PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPONENTES TIPICOS DE LAS BIOMASAS (Wooley & Putsche, 1996)

Appendix D Values in ASPEN Plus INHSPCD (NREL Biofuels) Databank													
Property	Aspen Property	Units	Glucose	Xylose	Cellulose	Xylan	Lignin	Cellulase	Zymo	Biomass	Solids	Solunkn	Gypsum
Molecular Weight	MW		180.16	150.132	162.1436	132.117	122.493	22.8398	24.6264	23.238	16.5844	15.0134	172.168
Critical Temperature	TC	K	1011.1	890.42							1011.1	1011.1	
Critical Pressure	PC	Pascal	6,200,000	6,577,700							6,200,000	6,200,000	
Critical Volume	VC	cum/Kmole	0.4165	0.3425							0.4165	0.4165	
Acentric Factor	OMEGA		2.5674	2.3042							2.5674	2.5674	
I.G. Heat of Formation	DHFORM	J/Kmole	-1,256,903,000	-1,040,020,000							-47,540,000	-119,000,000	
I.G. Free Energy of Form.	DGFORM	J/Kmole	-909,330,000										
Solid Heat of Formation	DHSFRM	J/Kmole			-976,362,000	-762,416,000	-1,592,659,000	-74,944,000	-130,500,000	-97,133,800			-2,022,628,000
Solid Free Energy of Form.	DGSFRM	J/Kmole											-1,797,197,000
Vapor Pressure	PLXANT/1	Pascal	1182.2	481.33							1182.2	1182.2	
	PLXANT/2		-84682	-46623							-84682	-84682	
	PLXANT/3		0	0							0	0	
	PLXANT/4		0.1564	2.10E-03							0.1564	0.1564	
	PLXANT/5		-175.85	64.331							-175.85	-175.85	
	PLXANT/6		-2.37770E-05	6.22430E-06							-2.37770E-05	-2.37770E-05	
	PLXANT/7		2	2							2	2	
	PLXANT/8		573.15	573.15							573.15	573.15	
	PLXANT/9		993.15	873.15							993.15	993.15	
Heat of Vaporization	DHVLWT/1	J/Kmole	502,000	4,186,800							4,186,800	4,186,800	
	DHVLWT/2		298	298							298	298	
	DHVLWT/3		0.36	0.36							0.36	0.36	
	DHVLWT/4		0	0							0	0	
	DHVLWT/5		200	200							200	200	
Liquid Molar Volume	RKTZRA	cum/Kmole	0.35852	0.29936							0.09908	0.09404	
Solid Molar Volume	VSPOLY/1	cum/Kmole			0.106	0.0864	0.0817	0.0152	0.0164	0.01549			0.07469
	VSPOLY/2				0	0	0	0	0	0			0
	VSPOLY/3				0	0	0	0	0	0			0
	VSPOLY/4				0	0	0	0	0	0			0
	VSPOLY/5				0	0	0	0	0	0			0
	VSPOLY/6				298.15	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15			298.15
	VSPOLY/7				1000	1000	1000	1000	1000	1000			1000
I.G. Heat Capacity	CPIG/1	J/Kmole K	-5846.2	-4349.1							-5846.2	-5846.2	
	CPIG/2		1005.4	832.38							1005.4	1005.4	
	CPIG/3		-0.85893	-0.70717							-0.85893	-0.85893	
	CPIG/4		2.87020E-04	2.35200E-04							2.87020E-04	2.87020E-04	
	CPIG/5		-5.65330E-10	-2.02520E-10							-5.65330E-10	-5.65330E-10	
	CPIG/6		0	0							0	0	
	CPIG/7		573.15	573.15							573.15	573.15	
	CPIG/8		1033.2	1023.2							1033.2	1033.2	
	CPIG/9		0	0							0	0	
	CPIG/10		0	0							0	0	
	CPIG/11		0	0							0	0	
Solid Heat Capacity	CPSP01/1	J/Kmole K			-1170.4	-9529.9	31431.7	35533	38409	35910			72.182
	CPSP01/2				672.07	547.25	394.427	0	0	0			97.343
	CPSP01/3				0	0	0	0	0	0			0
	CPSP01/4				0	0	0	0	0	0			0
	CPSP01/5				0	0	0	0	0	0			-137,330,000
	CPSP01/6				0	0	0	0	0	0			0.00E+00
	CPSP01/7				298.15	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15			298
	CPSP01/8				1000	1000	1000	1000	1000	1000			1400
Liquid Heat Capacity	CPLDIP/1	J/Kmole K	207431	172857							19094	17286	
	CPLDIP/2		0	0							0	0	
	CPLDIP/3		0	0							0	0	
	CPLDIP/4		0	0							0	0	
	CPLDIP/5		0	0							0	0	
	CPLDIP/6		250	250							250	250	
	CPLDIP/7		1000	1000							1000	1000	

TABLA A1- 2 FACTORES DE POTENCIAL DE EMISIONES PARA LA ESTIMACIÓN DE IMPACTOS EN LCA

Carga	Recursos No Renovables (kg eq.)	Calentamiento Global 100 años (Eq. CO ₂)	Deterioro capa de ozono (Eq. CFC-11)	Acidificación (Eq. SO ₂)	Eutrofización (Eq. PO ₄)	Oxidación fotoquímica (Eq. etileno)	Toxicidad humana (kg 1,4-DBeq)	Toxicidad acuática (m ³ /kg)
Reservas de carbón (t)	8.72E ¹³							
Reservas de petróleo (t)	1.24E ¹¹							
Reservas de gas (m ³)	1.09E ¹⁴						0.012	
CO								
CO ₂		1					0.78	
NO _x				0.7	0.13		1.2	
SO ₂				1			1.7	
HC (excepto CH ₄)						0.416		
CH ₄		21				0.007		
Aldehídos						0.433		
Clorados HC		400	0.5				0.98	
CFCs		5000	0.4				0.022	
Otros VOCs		11	0.005			0.007		
As							4700	
Hg							120	
F ₂							0.48	
HCl				0.88				
HF				1.6			0.48	

NH ₃				1.88			0.02	
As							1.4	1.81E8
Cr							0.57	9.07E8
Cu							0.02	1.81E9
Fe							0.0036	
Hg							4.7	4.54E11
Fluoruros							0.041	
Nitratos					0.42		0.0078	
Fosfatos					1		0.00004	
Grasas y aceites								4.54E7
Amoníaco					0.33		0.0017	
Cloro. Solv./comp							0.29	5.44E7
Cianuros							0.057	
Pesticidas							0.14	1.18E9
Fenoles							0.048	5.35E9
COD						0.022		
Acetona*		0.5						

Fuente para acetona*): (EPA, 1995)

TABLA A1- 3 FACTORES DE NORMALIZACIÓN Y PONDERACIÓN DE POTENCIAL DE IMPACTOS DE LCA

Tipo de Impacto	Factor de Normalización (W)	Factor de Ponderación (%) (Fp)
Recursos no renovables (E_1) (kg Sub eq.)	7.78E ¹²	9.7
Calentamiento global (E_2) (kgCO ₂ eq.)	4.18E ¹³	29.3
Capa de ozono (E_3) (kg CFC-11 eq.)	2.10E ⁸	2.1
Acidificación (E_4) (kg SO ₂ eq.)	3.25E ¹¹	3.0
Eutrofización (E_5) (kg P eq.)	3.47E ⁸	6.2
Oxidación fotoquímica (E_6) (kg NMVOC eq.)	3.51E ¹¹	3.5
Toxicidad acuática (E_7) (kg 1,4-DCB eq.)	2.94E ¹⁰	7.5
Toxicidad humana (E_8) (kg 1,4-DCB eq.)	1.20E ¹²	7.6

7 ANEXO 2

TABLA A2- 1 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS

LÍQUIDO IÓNICO	CAS #	PROPIEDADES								REFERENCIAS
		MW	Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	Factor acéntrico	Cp J/mol-K	Densidad (g/cm ³)	
1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate [C ₂ mim]EtSO ₄	342573-75-5	236,3	702,1	968,1	40,4	676,8	0,8142	382,8	1,1694	- Valderrama and Robles 2007 - Suojiang Zhang, Xingmei Lu, Qing Zhou, Xiaohua Li, Xiangping Zhang 2009
1 butyl-3-methylimidazolium methylsulfate [C ₄ mim][MeSO ₄]	401788-98-5	250	735,6	1081,6	36,1	716,9	0,4111	783	1,1534	
1 butyl-3-methylimidazolium acetate [C ₄ mim]AcO	284049-75-8	198	624,6	847,3	24,5	658,2	0,6681	383,2	1,027	- Valderrama, Sanga, and Lazzús 2008 - Valderrama and Rojas 2009
1 ethyl-3-methylimidazolium acetate [Emim]AcO	143314-17-4	170	578,8	807,1	29,2	544	0,5889	N/D	1,0388	- Paulechka 2010
1 butyl-3-methylimidazolium chloride [C ₄ mim]Cl	79917-90-1	175	558	789	27,8	568,8	0,4908	323	0,9998	
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene carboxylate [DBUH][C ₄ H ₉ CO ₃]	N/D	270	763	1005	14	842	0,54	N/D	0,764	- Abdulwahab 2013
1,1,3,3-tetramethylguanidine carboxylate [TMGH][C ₂ H ₅ CO ₂]	N/D	189	541	726	24	620	0,7293	N/D	1,012	

TABLA A2- 2 . COEFICIENTES DEL POLINOMINO CP GAS IDEAL DE LÍQUIDOS IÓNICOS

LÍQUIDO IÓNICO	PROPIEDADES									REFERENCIA
	Δh_{vap} (kj/mol) (a 298.15K)	Coeficientes Cp IG (Kj/kmol – K)								
1 ethyl-3-methylimidazolium acetate [Emim]AoC	N/D	27278,19	-337,76	1,5776	-0,0033	2,54E-06	0	30 2	600	-Abdulwahab 2015
1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7- ene carboxylate [DBUH][C ₄ H ₉ CO ₃]	158.4	-1196,22	4,8	0	0	0	0	0	0	
1,1,3,3-tetramethylguanidine carboxylate [TMGH][C ₂ H ₅ CO ₂]	146.1	147,1	0,23	0	0	0	0	0	0	

TABLA A2- 3 FLUJOS MÁSICOS DE MATERIAS PRIMAS PARA CADA PROCESO

Proceso Materia Prima	FLUJO MÁSICO DE MATERIAS PRIMAS (kg/h) POR kg DE CELULOSA PRODUCIDO					
	Acetol	Residuos de flores	Cascarilla de arroz	Aserrín de madera	Líquido Iónico Reversible (RevIL)	Bagazo de caña
Aserrín de madera	2.20	-	-	4.20	2.50	
Agua	19.80	7.089	6.80	137.76	12.50	220.00
Ácido clorhídrico	0.044	0.002	-	-	-	
Ácido Acético	19.80	-	-	-	-	
Residuos de flores	-	3.78	-	-	-	
EmimAoC	-	0.0175	170.00	-	-	
Dimetil sulfóxido	-	0.00035	-	6.384	-	73.80
Hidróxido de sodio	-	3.502	-	-	-	
Etanol	-	0.228	5.21	-	-	
Cascarilla de arroz	-	-	17.00	-	-	
BmimCl	-	-	-	32.13	-	67.50
Acetona	-	-	-	137.76	-	150.00
Dióxido de carbono	-	-	-	-	1.875	
DBU	-	-	-	-	5.536	
Butanol	-	-	-	-	3.610	
Bagazo de caña	-	-	-	-	-	3.518
Ácido sulfúrico	-	-	-	-	-	30.00

TABLA A2- 4 COSTOS DE LAS MATERIAS PRIMAS

Sustancia	Costo (Pesos/kg)	Referencias
Aserrín de madera	400.00	Info Agro
Cascarilla de arroz	830.00	Info Agro
Bagazo de caña	400.00	Info Agro
Residuos de flores	400.00	Info Agro
Agua	2.52	EPM
Ácido clorhídrico	3000.00	Protoquímica
Ácido acético	4807.00	Protoquímica
Ácido sulfúrico	5434.00	Protoquímica
Hidróxido de sodio	1880.00	Protoquímica
Etanol	4500.00	Protoquímica
Dimetil sulfóxido	1'240000.00	Protoquímica
Acetona	5500.00	Protoquímica
DBU	1'045800.00	Sigma Aldrich
Butanol	6500.00	Protoquímica
Dióxido de carbono	10000.00	Aga Fano S.A.
BmimCl	3'240000.00	Sigma Aldrich
EmimAoc	1'935000.00	Sigma Aldrich

TABLA A2- 5 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS EXERGÍAS QUÍMICAS ESTÁNDAR

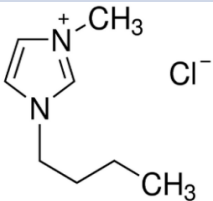
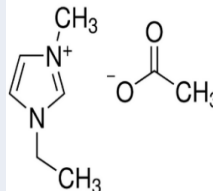
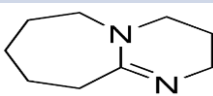
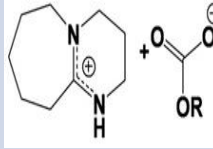
Sustancia	Formula Química	Exergía Química Estándar (X^0) (kJ/mol)	Masa Molar (kg/kmol)	Exergía Química Específica (X_i^{CH}) (kJ/kg)
Agua (liq)	H ₂ O	0.90	18.0153	49.9575
Agua (vap)	H ₂ O	9.50	18.0153	527.3295
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	907.20	60.0529	15106.6809
Hidróxido de Sodio	NaOH	74.90	39.9972	1872.6311
Cloruro de Sodio	NaCl	14.30	58.4430	244.6829
Ácido Clorhídrico	HCl	84.50	36.46110	2317.5448
Dióxido de Carbono	CO ₂	19.48	49.0095	397.4740
Acetona	C ₄ H ₆ O	1797.30	58.0807	30944.8750
Etanol	C ₂ H ₆ O	1356.90	46.0695	29453.3260
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	163.40	98.0770	1666.0379
Cenizas	CaSO ₄	25.30	135.1400	185.8381
Butanol	C ₄ H ₁₀ O	2672.86	74.1200	36061.2520
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	2200.47	96.0800	22901.5558
Dimetil sulfóxido	C ₂ H ₆ OS	2040.51	78.1300	26116.8565

TABLA A2- 6 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS CALCULADAS POR CORRELACIÓN

Sustancia	Formula Química	Masa Molar (kg/kmol)	Fracción másica por elementos (wt)			Exergía Química Específica (kJ/kg)
			C	H	O	
Hemicelulosa	$C_5H_8O_4$	132,1146	0,4546	0,0610	0,4844	17343,3053
Xilosa	$C_5H_{10}O_5$	150,1299	0,4000	0,0671	0,5329	15511,1971
Grupos Acetil	$C_9H_{12}O_6$	216,1880	0,5000	0,0559	0,4440	18850,2545
NVDS*	$C_5H_8O_4$	132,1146	0,4546	0,0610	0,4844	17343,3053
OCSP**	$C_5H_8O_4$	132,1146	0,4546	0,0610	0,4844	17343,3053
Lignina	$C_9H_{10}O_2$	150,1745	0,7198	0,0671	0,2131	30590,5801
Lignina soluble	$C_9H_{10}O_2$	122,1644	0,7865	0,0825	0,1310	35516,1026
Celulosa	$C_6H_{10}O_5$	162,1406	0,4445	0,0622	0,4934	17005,9793

*NVDS = nonvolatile dissolved solids. **OCSP = other compounds in the solid phase

**TABLA A2- 7 EXERGÍAS QUÍMICAS ESPECÍFICAS DE LÍQUIDOS IÓNICOS
CALCULADAS POR CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS**

Estructura Química Líquido Iónico	Grupos Funcionales	Número Repeticiones	Exergía Química grupo funcional (kJ/mol)	Exergía Química específica del Líquido Iónico (kJ/kg)
BmimCl 	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$	3	651.46	31175.42
	$-\text{CH}_3$	2	752.03	
	$=\overset{ }{\text{C}}\text{H}(\text{anillo})$	3	562.28	
	$-\overset{ }{\text{N}}-$ (arom)	2	134.06	
	$-\text{Cl}$	1	32.01	
EmimAc 	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$	1	651.46	4963.66
	$-\text{CH}_3$	3	752.03	
	$=\overset{ }{\text{C}}\text{H}(\text{anillo})$	3	562.28	
	$-\overset{ }{\text{N}}-$ (arom)	2	134.06	
	$-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$	1	101.15	
DBU 	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$ (anillo)	6	653.63	4189.9
	$-\overset{ }{\text{N}}-$ (arom)	2	134.06	
DBUH 	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$ (anillo)	6	653.63	6976.25
	$-\overset{ }{\text{N}}-$ (arom)	1	134.06	
	$-\overset{ }{\text{N}}\text{H}$ (anillo)	1	199.37	
	$-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$	1	101.15	
	$-\text{O}-$	1	-86.52	
	$-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2$	3	651.46	
	$-\text{CH}_3$	1	752.03	