
**Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de
líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)**



Cindy Gisel Natagaima Gómez

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería

Programa de Química

Bogotá, Colombia

Agosto de 2018

**Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de
líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)**

Cindy Gisel Natagaima Gómez

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Químico

Director (a):

M.Sc. Marcela Andrea Zambrano Bothía

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería

Programa de Química

Bogotá, Colombia

Agosto de 2018

*La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero ...
¡Que importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener
confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para
realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla,
cueste lo que cueste.*

Marie Curie.

Agradecimientos

Expreso mis agradecimientos a:

Dios, a mis padres Edgar y Janeth, a mi hijo Juan Manuel y al resto de mi familia por su motivación y colaboración, a mi directora de proyecto Marcela Zambrano por su dedicación e interés, a los profesionales de laboratorio de la universidad por permitir la utilización de los recursos que pertenecen a estos y su cooperación, y en particular a todas las personas que apoyaron de una u otra forma este trabajo.

Resumen

Se realizó un estudio sobre la obtención de celulosa a partir de residuos de la poda del pasto común, como un aprovechamiento integral de los residuos obtenidos de procesos de corte sin uso diferente a desecho. Se efectuó análisis de caracterización química tradicional usada en la primera fase del estudio: determinación de celulosa, lignina, cenizas, extraíbles y humedad usando técnicas de laboratorio tradicionales generadas para la madera y solo reemplazando el tipo de muestra por la de residuo de pasto, para así poder determinar si en las mismas técnicas de análisis, la eficiencia de este material como fuente alternativa de obtención de celulosa podría reemplazar a la madera. En la fase dos, se sometió la biomasa a reacción con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] como estrategia de extracción y su verificación de la eficiencia del mismo como fuente de obtención de este tipo de material lignocelulósico, como una alternativa de química verde enfocada en encontrar opciones que permitan el reemplazo de solventes contaminantes al servicio de la industria por nuevas tecnologías más amigables con el medio ambiente. Esta metodología se realizó con el fin de establecer rendimientos de obtención, condiciones de extracción, calidad de producto y costos. El material lignocelulósico posteriormente, fue confirmado por método de caracterización ATR-FTIR. Mediante un diseño factorial se evaluaron los factores más influyentes del proceso de obtención con el líquido iónico y las mejores condiciones de temperatura y tiempo de reacción para la recuperación de la celulosa.

Palabras claves: celulosa, pasto, residuos, caracterización, líquido iónico.

Abstract

A study was carried out on obtaining cellulose from the waste from pruning the common grass, as an integral use of the waste obtained from cutting processes with no use other than waste. Analysis of traditional chemical characterization used in the first phase of the study was performed: determination of cellulose, lignin, ash, extractable and moisture using traditional laboratory techniques generated for wood and only replacing the sample type with the grass residue type, in order to determine whether in the same analysis techniques, the efficiency of this material as an alternative source of cellulose could replace wood. In phase two, the biomass was subjected to a reaction with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid [BMIM][Cl] as an extraction strategy and its verification of its efficiency as a source of obtaining this type of lignocellulosic material, as a green chemistry alternative focused on finding options that allow the replacement of contaminating solvents at the service of industry by new, more environmentally friendly technologies. This methodology was carried out in order to establish yields, extraction conditions, product quality and costs. The lignocellulosic material was later confirmed by the ATR-FTIR characterization method. By means of a factorial design, the most influential factors of the ionic liquid production process and the best temperature and reaction time conditions for cellulose recovery were evaluated.

Keywords: cellulose, grass, waste, characterization, ionic liquid.

Contenido

INTRODUCCIÓN	20
1.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	23
2.JUSTIFICACIÓN	26
3.OBJETIVOS	28
3.1.Objetivo General	28
3.2 Objetivos Específicos	28
4.MARCO REFERENCIAL	29
4.1 Biomasa lignocelulósica.....	29
4.1 La Celulosa.....	31
4.2 Hemicelulosa.....	35
4.3 Lignina	35
4.4 Propiedades fisicoquímicas de la celulosa	37
4.4.1 Propiedades físicas	37
4.4.2 Propiedades químicas	39
4.5 Obtención de la celulosa por método tradicional.....	39
4.6 Pastos.....	43
4.6.1 Especies de pastizal natural	44
4.6.2 Botánica de las gramíneas	45

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

4.6.3 Características Morfológicas	45
4.6.4 Composición del pastizal.....	47
4.7 Producción de pastos.....	47
4.7.1 Producción de residuos de pastos	48
4.8 Métodos verdes de extracción	49
4.9 Líquidos iónicos	49
4.9.1 Generalidades de los líquidos iónicos	55
4.9.2 Clasificación de los líquidos iónicos	55
4.9.3 Propiedades de los líquidos iónicos.....	57
4.9.4 Líquidos iónicos utilizados como solventes	60
4.10 Aplicaciones de los líquidos iónicos	61
4.10.1 Aplicaciones de los líquidos iónicos.....	62
4.11 Estructura y organización interna de los líquidos iónicos como solventes de biomasa lignocelulósica.....	63
4.12 Mecanismos de reacción.....	64
4.13 Mecanismo de interacción con la celulosa respecto a los líquidos iónicos	65
4.14 Los líquidos iónicos como disolventes para la celulosa	66
5.DISEÑO METODOLÓGICO.....	69
5.1 Fase 1. Recolección y caracterización de biomasa para la extracción de celulosa por método tradicional.....	69

5.2 Fase 2. Tratamiento de la biomasa para la extracción de la celulosa con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl].....	71
5.3 Extracción de celulosa con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] por solvatación	72
5.4 Extracción de la Biomasa	73
5.5 Diseño experimental	76
5.5.1 Diseño de tratamientos de Fase 1	76
5.5.2 Diseño de tratamientos de Fase 2	77
6.RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	78
6.1 Resultados	78
6.2 Tratamiento de la muestra de residuo de pasto común para la caracterización de la composición química.....	78
6.2.1 Análisis estadístico Fase 1	91
6.3 Tratamiento de la muestra de residuo de pasto común por solvatación con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl].....	94
6.3.1 Análisis estadístico Fase 2.....	101
6.4 Análisis de resultados por la solvatación	103
6.5 Caracterización por FTIR –ATR de las muestras obtenidas por método tradicional y con líquido iónico.....	110
6.5.1 Interpretación de resultados FTIR –ATR de las muestras obtenidas por método tradicional.....	113

6.5.2 Interpretación de resultados FTIR –ATR de las muestras obtenidas por líquido iónico	114
6.6 Interpretación y comparación de resultados de extracción método tradicional respecto a líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	116
7.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	118
7.1.Conclusiones	118
7.2.Recomendaciones.....	119
BIBLIOGRAFÍA.....	122
ANEXOS.....	129

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura primaria de la celulosa Rosa, (2015).....	32
Figura 2. Estructura de la celulosa Carreño & Murcia, (2005).....	33
Figura 3. Representación de la celulosa México, (2017).....	34
Figura 4. Estructura de la Hemicelulosa (acetato de 4 – O-metilglucorano xilano) Hayes (2004).....	35
Figura 5. Estructura de la Lignina. Mateus, (2011)	36
Figura 6. Estructura y nombre de algunos líquidos iónicos Celma, (2017).....	51
Figura 7. Estructura y composición básica de un líquido iónico del tipo Imidazolium (Olivier- Bourbigou, Magna, and Morvan 2010).....	52
Figura 8. Estructura del AIL [R1R2Im][X] Celma, (2017).	56
Figura 9. Estructura del 2-hidroxietilamonio Celma, (2017).....	57
Figura 10. Representación esquemática de los diferentes tipos de interacciones presentes en la estructura imidazolium. (Vanoye, Fanselow, D, Atkins, & Seddon, 2009)	61
Figura 11. SDFs con 0.7 nm para (a) aniones alrededor del catión (superficie Amarillo), (b) catión alrededor de catión (Superficie roja), c y d son dos diferentes vistas de la superposición de las estructuras a y b	64
Figura 12. Mecanismo de disolución de celulosa en [BMIM][Cl]. Acosta Zamora (2013)	65
Figura 13. Disolución de celulosa en el líquido iónico [BMIM]Cl. Rosa, (2015).....	67
Figura 14. Cationes de líquidos iónicos que no tienen buenas habilidades de disolución de celulosa (Rosa, 2015).....	68
Figura 15. Esquema del proceso de recuperación de fracciones basada en la completa disolución de biomasa en Líquidos Iónicos adaptada para obtención de celulosa	74

**Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de
líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)**

Figura 16. Proceso de secado de residuo de pasto común a) Muestra de pasto cortado antes de secado b) muestra después de secado c) muestra almacenada.....	79
Figura 17. Muestra de residuo de pasto común.....	80
Figura 18. Proceso de determinación de ceniza a) Mufla programada, b) Pesaje de muestra c) muestra análisis de ceniza.....	81
Figura 19. Funcionamiento Equipo SER 148, Pasteur (2005).....	82
Figura 20. a) Determinación extraíble con hexano programación P06, b) Determinación extraíble con etanol programación P07, c) Muestras después del proceso de extracción para secado a temperatura ambiente	83
Figura 21. Muestra de residuo de pasto común libre de extraíbles	84
Figura 22. a) Peso de muestra de pasto libre de extraíbles, b) Adición de H ₂ SO ₄ al 72% a la muestra, c) Montaje baño de maría, d) Adición de agua destilada a la muestra.....	85
Figura 23. d) Muestra de lignina con ataque ácido primera hidrólisis e) Proceso de reflujo, f) Proceso de decantación g) Proceso de filtración h) Peso lignina con peso constante	87
Figura 24. a) Muestra libre de extraíbles para determinación de α -celulosa, b) adición de NaOH al 17,5%, c) agitación y reposo	89
Figura 25. d) Muestra en baño de maría, e) reposo de 1 hora, f) Filtración con solución preparada.....	89
Figura 26. g) Filtración adición agua destilada, h) Filtración adición Ácido acético, i) Filtración adición agua destilada	90
Figura 27. j) Pesaje de la muestra después de seca, k) Muestra de α -celulosa luego de proceso	90

Figura 28. Comparación de valores experimentales en porcentaje obtenidos de lignina y celulosa por método tradicional	94
Figura 29. a) Alistamiento muestras en tubos de ensayo, b) Adición de líquido iónico [BMIM][Cl] a muestras de pasto en tubos de ensayo, c) [BMIM][Cl] estado sólido a temperatura ambiente con muestra de pasto para tratamiento de interacción con líquido iónico	96
Figura 30. d) Proceso de tratamiento con líquido iónico [BMIM][Cl] en interacción con la biomasa, e) Muestra de pasto No solvatado, f) Muestra de pasto solvatado con [BMIM][Cl]	97
Figura 31. g) Fracción líquida solvatada que contiene la solución [BMIM][Cl] y polímeros, en tratamiento de Acetona: Agua en relación 9:1 v/v, h) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (1)	97
Figura 32. i) Precipitado residuo (1) en baño de María por 50°C, j). Proceso de centrifugación, precipitado residuo (2)	98
Figura 33. k) residuo (2) con proceso de lavado, l) Residuo 2 Celulosa lavada para proceso de secado en horno m) Residuo 2 celulosa posterior al secado	99
Figura 34. n) Ajuste de pH del sobrenadante (2), pH inicial de la muestra, o) Adición volúmenes de etanol 95% y agitación, p) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (3) y sobrenadante (3) usado para lignina	99
Figura 35. q) Proceso de destilación para eliminación de etanol en la muestra, r) Fracción residual, s) Ajuste de pH con agua acidificada	100
Figura 36. t) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (4) y sobrenadante (4)	100
Figura 37. u) Muestra tratada con lavado con agua acidificada, v) Residuo (4) Lignina insoluble lavada para proceso de secado en horno, w) Residuo (4) Lignina insoluble posterior al secado	101

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Figura 38. Modelo estructural de fibras de celulosa	104
Figura 39. Solvatación de estructura de celulosa por interacción con el [BMIM][Cl]	104
Figura 40. Estado sólido del [BMIM][Cl] a temperatura ambiente	105
Figura 41. a) Color traslucido de [BMIM][Cl] en estado de fusión, b) color marrón oscuro luego de la reacción de [BMIM][Cl] con residuo de pasto común.....	106
Figura 42. Biomasa pasto +[BMIM][Cl] no solvatado	108
Figura 43. Espectro IR de celulosa tomado de Sandeep S. Laxmeshwar, (2012).....	112
Figura 44. Espectro IR (ATR) de la muestra 1, extracción método tradicional. Universidad Nacional de Colombia.....	114
Figura 45. Espectro IR (ATR) de la muestra 2, extracción con líquido iónico. Universidad Nacional de Colombia.....	115
Figura 46. Comparación de valores experimentales en porcentaje obtenidos de lignina y celulosa por método tradicional vs método líquido iónico	117

Lista de Tablas

Tabla 1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos Sun & Cheng, (2002)	30
Tabla 2. Grupos de líquidos iónicos en función del catión y cadenas sustituyentes (Thuy Pham, Cho, and Yun 2010).....	53
Tabla 3. Grupos de líquidos iónicos en función del anión y cadenas sustituyentes (Thuy Pham, Cho, and Yun 2010).....	54
Tabla 4. Diseño experimental	73
Tabla 5. a) Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2^4 Fase 1, b) Factores Fase 1, c) Dominio experimental Fase1	77
Tabla 6. a) Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2^2 Fase 2, b) Factores Fase 2, c) Dominio experimental Fase 2	77
Tabla 7. Resumen de análisis de varianza Fase 1	91
Tabla 8. Factores y niveles aplicados en el diseño experimental.....	95
Tabla 9. Resumen de análisis de varianza Fase 2	102
Tabla 10. Resultados de la solvatación con las diferentes variables	106
Tabla 11. Asignaciones para la muestra 1	113
Tabla 12. Asignaciones para la muestra 2.....	115

Lista de Cuadros

Cuadro 1. Características morfológicas del pasto Duran Ramírez, (2009)..... 46

Lista de Ecuaciones

Ecuación 1. Determinación de humedad.....	79
Ecuación 2. Determinación de cenizas.....	80
Ecuación 3. Determinación de extraíbles.....	83
Ecuación 4. Determinación de lignina insoluble.....	86
Ecuación 5. Determinación de α -celulosa.....	88
Ecuación 6. Porcentaje de rendimiento porcentual	117

Lista de Anexos

Anexo 1. Algunas variedades de pasto en clima frío Duran Ramírez, (2009).....	129
Anexo 2. Líquidos iónicos tipo imidazol utilizados sobre diversos sustratos lignocelulósicos tomado de Acosta Zamora, (2013).....	130
Anexo 3. Tabla de datos determinación de humedad	132
Anexo 4. Tabla de datos determinación de cenizas	133
Anexo 5. Tabla de datos determinación de extraíble método tradicional	134
Anexo 6. Tablas de datos determinación de lignina insoluble método tradicional.....	135
Anexo 7. Tabla de datos determinación de celulosa método tradicional	136
Anexo 8. Tabla de datos determinación de lignina insoluble con líquido iónico [BMIM][Cl]	137
Anexo 9. Tabla de datos determinación de celulosa con líquido iónico [BMIM][Cl].....	138

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$^{\circ}\text{C}$	Unidad de temperatura	C	<i>Grados Celsius</i>
m^3	Unidad de volumen	m^3	<i>Metro cúbico</i>
s	Unidad de tiempo	S	<i>Segundos</i>

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AIL	Líquidos iónicos apróticos (del inglés, <i>Aprotic Ionic Liquid</i>)
<i>[BMIM][Cl]</i>	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
<i>DP</i>	Grado de polimerización
<i>Im</i>	Imidazolio
<i>LI</i>	Líquido iónico
<i>LI</i> s	Líquidos Iónicos

INTRODUCCIÓN

La celulosa es un material polimérico natural empleado a nivel mundial como materia prima funcional para diversas áreas de la industria, en particular, la dirigida a la producción de papel. Actualmente, la fuente de obtención de celulosa en la mayoría de casos, continua siendo la madera, pero en los últimos años se han incorporado diferentes alternativas tales como, el bagazo de la caña y otras fibras de tejidos naturales como algodón; aunque se realice una obtención diferente a la tradicional, la cantidad de madera empleada para este tipo de procesos continúa siendo alta, respecto al uso de diferentes alternativas de obtención, lo que genera un impacto ambiental grave, produciendo deforestación que no solo afecta al planeta, sino a todos los que usan el recurso, representando de esta manera una progresiva desaparición de la masa forestal, provocando pérdidas ambientales incalculables y de compleja recuperación, ya que el hombre depende de los ecosistemas y el ciclo de éstos, que permite el control de los cambios climáticos, así como el uso de la madera como materia prima para diferentes procesos industriales. La necesidad de hacer uso de alternativas para la obtención de celulosa igual que los procesos de extracción de la materia prima, son importantes para la reducción de vapores, gases y residuos al ambiente, por lo que el uso de diferentes procesos extractivos que sean más amigables con el ambiente y manejables a temperaturas más bajas, pero con la misma eficiencia de extracción, disminuyen la cantidad de pasos para obtención de celulosa.

La celulosa es un polímero de alto peso molecular, lineal y poli disperso; esta molécula tiende a mantener una alta orientación en sus cadenas con el fin de formar agregados en orden, esto se

logra a partir de su naturaleza química además de su capacidad para formar enlaces de hidrogeno inter e intramoleculares entre los grupos hidroxilos (Garcia – Garcia (2013). Su uso es condicionado en diferentes campos por sus limitaciones derivadas a su estructura; esto se debe a su punto de fusión ya que es superior a su temperatura de degradación; su disolución es la única vía para la fabricación de formas utilizables, es por ello, que los tratamientos en disolución controlada confieren la pureza, uniformidad y reproducibilidad de las propiedades de la celulosa.

En épocas antiguas y con el estudio de la reactividad química, esta se basó en el empleo del agua como disolvente, lo que supuso una limitación en los estudios, ya que en el siglo XIX aparecieron los disolventes orgánicos, lo que contribuyó al desarrollo de la química y los procesos industriales Celma, (2017). A partir de estas situaciones, el desarrollo de disolventes orgánicos tradicionales a lo largo del tiempo, presentan diferentes tipos de situaciones importantes como volatilidad y toxicidad elevada, lo que se traduce en un serio problema de contaminación. Como consecuencia a todo lo anterior, se ha ido extendiendo el concepto de “química verde”, que implica una mayor preocupación por todos los aspectos relacionados con la seguridad, disminución de la contaminación y los desechos que producen las reacciones químicas. En este punto, es donde adquieren una importancia especial los líquidos iónicos (*LIs*), como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100 °C y se consideran como un nuevo medio líquido para estudiar y desarrollar las reacciones químicas Celma, (2017).

Con base en lo anterior, la presente investigación tuvo como finalidad, generar información acerca de la caracterización química de los residuos del pasto común generados a partir de la poda y su comparación con técnicas tradicionales de extracción de celulosa en la madera,

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

adaptadas al pasto para posteriormente someterse a un tratamiento con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], previamente seleccionado como disolvente potencial para extracción del material lignocelulósico y su viabilidad de uso como técnica alternativa de obtención de celulosa con solventes de la química verde. La información generada en el presente documento, junto con la verificación de la literatura y los resultados obtenidos, forman parte de los datos que permiten realizar una posterior evaluación del uso industrial de los residuos de pasto común y así ampliar el uso de los mismos en diferentes campos de aplicación, especialmente en la industria del papel.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A nivel mundial, la celulosa tiene un gran valor por sus diferentes usos como el papel, ya sea para cartón, papel de oficina u otros tipos de material de empaque y, sobre todo, porque es una fuente funcional de uso. Buscar otros tipos de alternativas de obtención de celulosa tendrían un fin protector, ya que se tendría otra opción de producción de esta materia prima para contribuir a la sostenibilidad del recurso forestal, debido a que se debe tener en cuenta que la obtención de celulosa de acuerdo con información de la Asociación Nacional de Industriales – ANDI, indica que:

...de la producción total, la pulpa de madera constituye el 58% de la materia prima para la producción de papel, cartón y demás tipos de artículos, mientras que la pulpa de bagazo y la de otras fibras, totalizan el 43% distribuidos en 41% y 1% respectivamente (Energía, 2001, p.4).

El uso de la celulosa al ser tan amplio, proporciona una gran demanda del mismo en la sociedad, haciendo que la búsqueda de nuevas opciones de obtención de celulosa a partir de residuos como lo es para este caso, el pasto común de corte, permita abrir y expandir este tema no solo a la conservación del ambiente sino a la identificación de otras alternativas de obtención de materias primas para la generación de papel y sus derivados, con eficiencias similares a los métodos tradicionales, permitiendo aumentar el porcentaje de demanda de la celulosa en otras fibras y lograr una disminución significativa del porcentaje de uso de madera para la producción de este tipo de material en la industria, buscando al mismo tiempo aplicar la química verde,

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

empleando un método atractivo de obtención por medio de los líquidos iónicos con el fin de establecer una búsqueda de estrategias que permitan la reconversión de las economías productivas sin afectar el medio ambiente ni deteriorarlo. La estrategia primaria para dar cumplimiento a este tipo de requerimientos del mercado, ha sido centrar la atención en una obtención de la celulosa de otro tipo de fuente como lo es la poda de pasto común, como un aprovechamiento integral de los residuos obtenidos de procesos de corte sin uso diferente al desecho, según los puntos de información de la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá (EAAB) para los contratos de aseo.

Tradicionalmente, la obtención de celulosa se ha realizado a partir de técnicas en donde se usan sustancias químicas como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sodio (NaOH) y compuestos de sulfito, los cuales afectan en su proceso al medio ambiente, aunque en los últimos tiempos se han buscado alternativas para la recuperación de los reactivos en el proceso de cocción, a partir de la concentración de la lejía negra por evaporación y posterior combustión en calderas recuperadoras para producir vapor y energía eléctrica, que subsiguientemente son usados para procesos productivos del mismo lugar generador. Estos procedimientos son eficaces, pero presenta como desventaja los malos olores producidos por la emisión de tioles y sulfuros, logrando que impacten fuertemente el área ambiental, por lo cual, se ve la necesidad de buscar tipos de alternativas que permitan no solo el uso de sustancias diferentes que tengan propiedades de extracción de la celulosa, sino que durante su procesamiento se garantice la disminución de residuos y las emisiones hacia la atmósfera.

Actualmente, la ecología industrial, la eco eficiencia y la química verde, han empezado a

obtener gran importancia ya que guían el desarrollo y el mejoramiento de las prácticas que se ejecutan para generar materiales, productos y procesos que permitan reservar los recursos naturales y que sean eficientes para las necesidades actuales de la sociedad; es por eso, que este proyecto describe la aplicación de técnicas verdes a partir de líquidos iónicos. Teniendo en cuenta esta necesidad, se planteó la obtención de celulosa con el líquido cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] por ser utilizado como solvente en biomasa y se caracteriza por pertenecer al grupo imidazolio, los cuales están compuestos por un catión conformado por un anillo imidazolio y un anión Cl^- , Br^- , OAc^- entre los más comunes (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009). Al usar este líquido iónico con un catión imidazolio y a partir de estudios reportados en la literatura, se espera que este tipo de catión es el más adecuado para la extracción de material lignocelulósico.

2. JUSTIFICACIÓN

La producción de celulosa a partir de diferentes cultivos como la caña de azúcar y el uso de la madera, ha formado una discusión entre la necesidad de producir celulosa para satisfacer la demanda industrial que trae consigo un avance económico, con la necesidad de garantizar la seguridad ambiental y alimentaria a nivel mundial. En respuesta a esta cuestión, se plantea la opción de producir celulosa a partir de residuos obtenidos del corte de pasto común que no tienen uso final y que son consideradas como desechos, lo que permite valorizar el residuo para poder convertirlo en materia prima para la fabricación de papel, cartón, entre otros materiales que son fabricados a partir de la celulosa.

El residuo del corte del pasto es un material que actualmente no es tenido en cuenta como materia recuperable por lo que es considerado como desecho por las entidades de aseo. El pasto común es muy atractivo como materia prima por su abundancia y por su crecimiento rápido, además de su naturaleza renovable y ecológica. El pasto puede considerarse como una fuente potencial de producción de celulosa, que al presente proviene en su mayoría de la madera. Para este fin y para reducir la contaminación por los químicos empleados actualmente para la obtención de celulosa, se opta por buscar disolventes alternativos que contribuyan a la química verde y así a la disminución de la contaminación ambiental, por lo cual se pretende usar líquidos iónicos que han empezado a tener auge por ser solventes con muchas aplicaciones potenciales, además de obtenerse mediante procesos con tecnologías más limpias y eficientes para la obtención de materiales, al poderse considerar como una alternativa diferente a las tradicionales

en la producción de materiales como la celulosa.

Por lo anterior, la obtención de materiales a partir de tecnologías más limpias y eficientes para el medio ambiente, permite la mitigación de los impactos ambientales valorizando los residuos, disminuyendo los desechos dentro de los procesos productivos y contribuyendo así a formular soluciones de problemáticas sociales, desde un multiperspectivismo que contribuya al conocimiento e investigación hacia la búsqueda de alternativas de mejoramiento de la calidad de vida y de procesos productivos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudiar el proceso de obtención de celulosa a partir de los residuos de la poda de pasto común, empleando cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] como una estrategia verde de extracción.

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar las características fisicoquímicas de los residuos de la poda de pasto común como fuente de celulosa.
- Evaluar la viabilidad del proceso de extracción de celulosa empleando el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], como disolvente del proceso extractivo de celulosa.
- Analizar las condiciones experimentales de extracción de celulosa, empleando cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] que permitan altos rendimientos.

4. MARCO REFERENCIAL

En esta sección se presentan los temas más importantes que identifican el proyecto a partir de conceptos desde la celulosa, estructura, tipos de celulosa, líquidos iónicos y sus propiedades, la botánica del pasto y sus características, y en general temas fundamentales utilizados para el desarrollo del proyecto.

4.1 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es considerada un material presente en el planeta con mucha abundancia debido a que es una parte que conforma la estructura del tejido vegetal. En las plantas con coloración verde, sus células vegetales aseguran la energía tomada por el sol por medio de la fotosíntesis, con el fin de generar la transformación en biomasa vegetal, es por lo que la biomasa lignocelulósica tiende a lograr verse como una "fuente de energía" (Chang, Chou, & Tsao, 1981). Esta biomasa lignocelulósica se encuentra formada principalmente de tres componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina; la proporción de cada una depende de las particularidades estructurales de la planta a utilizar. También posee otros componentes en menor cantidad tales como pectinas, proteínas, cenizas, sales y minerales, pero el primer componente que es la celulosa es el que concierne para la obtención de la materia prima en la fabricación de papel y sus derivados. A partir de lo anterior, es importante mencionar que, en este tipo de biomasa, la proporción de las fracciones encontradas generalmente se encuentran de 40 a 50% de peso de celulosa y de 20 a 40% de hemicelulosa (McKendry, 2002). En los residuos

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

lignocelulósicos que es el fundamento de la investigación, se presenta una variación con los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de residuos agrícolas y desechos Sun & Cheng, (2002)

Material lignocelulósico	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)
Madera dura	40-55	24-40	18-25
Madera suave	45-50	25-35	25-35
Cáscara de nuez	25-30	25-30	30-40
Olote de maíz	45	35	15
Desechos de pastos	25-40	35-40	18-30
Papel	85-99	0	0-15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15-20	80-85	0
Algodón	80-95	0	0
Papel periódico	40-55	25-40	18-30
Desecho de papel de pulpeos	60-70	10-20	5-10
químicos			
Desechos sólidos de aguas	8-15	ND*	24-29
residuales			
Desechos animales (cerdos)	6	28	ND*
Desechos sólidos de ganado	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
Hierba Bermuda	25	35.7	64
Pastos de crecimiento rápido	45	31.4	12

*ND: No disponible

4.1 La Celulosa

Es un material natural polimérico de D-glucopiranosas, que se encuentran unidas por enlaces covalentes glucosídicos β -1,4 generando largas cadenas (Figura 1), que se asocian mediante fuertes enlaces de hidrógeno y fuerzas de *Van der Waals* para formar micro fibrillas. La celulosa posee una estructura cristalina que es resistente a la degradación, sin embargo, posee zonas que naturalmente son amorfas por lo cual son susceptibles a ser hidrolizadas (Cuervo, Folch, & Quiroz, 2009). Cuando el enlace glicosídico (Figura 1) se genera por la reacción correspondiente al grupo $-OH$ hemiacetalico del carbono anomérico (carbono 1) que está contenido en la β -D-glucopiranososa junto el grupo $-OH$ del carbono 4 de otra β -D-glucopiranososa. Es por ello, que las unidades de glucosa para cada extremo en la cadena celulósica son desiguales químicamente. Por lo cual los extremos de la cadena muestran un carbono anomérico que no está implicado en el enlace glicosídico, por lo que este carbono 1 está protegido por el enlace glicosídico por medio de un grupo aldehído con capacidad reductora y en la parte final de la cadena en el otro lado está el carbono anomérico, este final no muestra propiedades reductoras. Cuando se presenta la conformación de la piranososa, se encuentra que los carbonos y oxígenos tienen una forma tetraédrica la cual genera una forma estable, lo que permite presentar con una posición ecuatorial a los grupos $-CH_2OH$, $-OH$ y los enlaces glicosídicos mientras que los hidrógenos se presentan en posición axial. Cabe destacar que al estar en posición ecuatorial los grupos $-OH$, esto permite que la celulosa forme uniones a partir de puentes de hidrogeno inter e intramoleculares dejando lugar a fibrillas elementales. (Rosa, 2015).

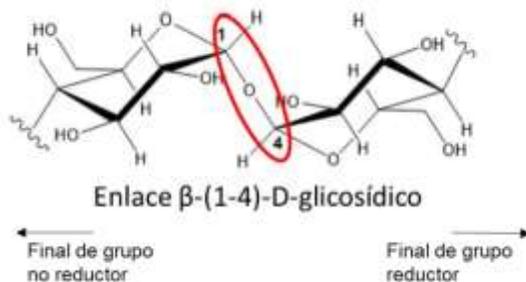


Figura 1. Estructura primaria de la celulosa Rosa, (2015)

Las fibras elementales o micelas, se forman por 40 y 100 cadenas de celulosa que se encuentran ubicadas en zonas de estructura cristalina que le otorga a la celulosa una resistencia mientras que en otras partes donde es amorfa presenta elasticidad. En las regiones donde se encuentra presente la estructura amorfa en las fibras, se logra mejor penetración de reactivos químicos, por ende, mayor reactividad. Lo que significa que con el aumento de las zonas amorfas de la celulosa, genera la pérdida de la cristalinidad permitiendo así la incorporación de los reactivos a los que se someta (Rosa, 2015).

La celulosa posee características importantes como la insolubilidad en agua al igual que en solventes orgánicos convencionales, por lo que se han buscado alternativas en tipos de solventes tales como los líquidos iónicos para disolver y manejar este polímero (Vanoye, Fanselow, D, Atkins, & Seddon, 2009). Tiene fórmula molecular $(C_6H_{10}O_5)_n$, al ser un material polimérico renovable, es una materia prima de gran importancia en la industria, no solo por sus aplicaciones sino por sus características de hidrofiliidad y biocompatibilidad. Posee determinaciones individuales de peso molecular y datos experimentales indicando que el valor de n es muy grande estando a menudo comprendido entre 1000 y 5000, dependiendo de la forma como se

aísla, trata y purifica la celulosa. Al número (n) de veces que la unidad $C_6H_{10}O_5$ se repite, se le conoce como grado de polimerización (DP). (Jandura, Riedl, & Kokta, 2000).

La estructura de la celulosa está constituida por unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces β (1,4)-glicosídicos, son las uniones glicosídicas las que se rompen con la adición de agua cuando la celulosa se somete a cualquier acción hidrolítica, tal como una hidrólisis ácida, completa o parcial Carreño & Murcia, (2005). Contiene tres grupos hidroxilos reactivos, uno primario en la posición C6 y dos secundarios en las posiciones C2 y C3, los cuales son accesibles a las modificaciones típicas de grupos hidroxilos primarios y secundarios. Los anillos de glucopiranosas están en la conformación C1, lo cual significa que los grupos CH_2OH y OH , así como las bandas glicosídicas, están en el plano ecuatorial, con respecto al plano principal de los anillos (Figura 2). A causa de estos grupos que son capaces de formar puentes de hidrógeno, la celulosa tiene una alta energía de cohesión y es cristalina. En esta molécula los dos grupos terminales difieren entre sí: uno es reductor, debido al grupo hemiacetal y otro es no reductor (Figura 2).

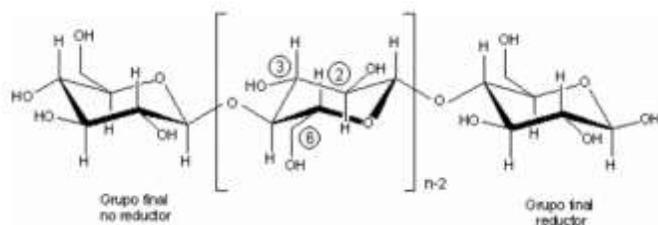


Figura 2. Estructura de la celulosa Carreño & Murcia, (2005).

Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intramoleculares (entre unidades de glucosa de la misma cadena) e intermoleculares (entre unidades de glucosa de

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

cadena adyacentes). El primer tipo de interacciones es responsable de una cierta rigidez de cadenas unitarias y la segunda, de la formación de la fibra vegetal; es decir, las moléculas de celulosa se alinean formando microfibrillas, las cuales se ordenan para formar las paredes celulares de fibra (Figura 3). En los haces o microfibrillas, que se observan mediante un microscopio, algunas aéreas parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas a otras y estrechamente empacadas, las cuales tienen un arreglo similar al de un cristal; en otras zonas, sin embargo, las moléculas dentro de las fibrillas están desordenadas y su arreglo es por completo al azar. Algunas de las moléculas de celulosa pasaran a través de una o más zonas cristalinas y desordenadas, y dependiendo del origen de la celulosa o de su tratamiento, las áreas de cristalinidad y no cristalinidad variarían considerablemente. Dado que las zonas cristalinas compactas son más resistentes que las áreas no cristalinas o amorfas, éstas primeras son mucho más resistentes al ataque químico.

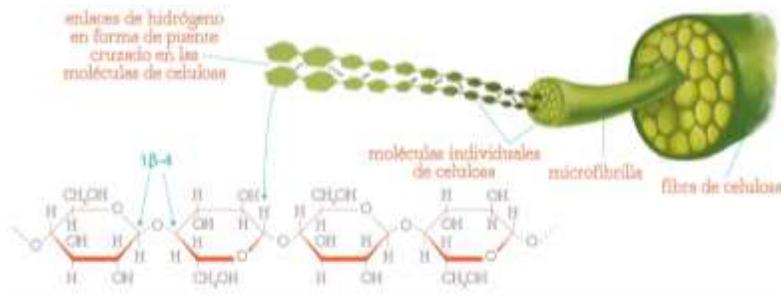


Figura 3. Representación de la celulosa México, (2017)

En las zonas cristalinas, los grupos hidroxilos de una molécula de celulosa se aproximan muy íntimamente a los de una molécula paralelamente vecina. Estas cadenas de celulosa se sostienen entre sí por fuerzas secundarias, algunas de las cuales se atribuyen a fuerzas de *Van der Waals* y otras a los más resistentes puentes de hidrogeno. Aunque las fuerzas son mucho más pequeñas a

las que involucran la valencia primaria, a ellas se deben en parte las sorprendentes propiedades de resistencia de las fibras de celulosa. En las zonas amorfas de estas fibrillas en donde primero se hace evidente la actividad química de la celulosa, la entrada de reactivos a las zonas cristalinas se hace más lenta y difícil. Las zonas cristalinas son quizás la causa de la alta tenacidad de la fibra. A las áreas amorfas se les puede atribuir la elasticidad y la capacidad de hinchamiento características de la celulosa Carreño & Murcia, (2005).

4.2 Hemicelulosa

Este componente presente en la biomasa lignocelulósica, es considerado un heteropolisacárido que se caracteriza por tener una estructura amorfa e hidrofílica; estas características permiten hidrolizarla fácilmente respecto a la celulosa, y su función más importante es conectar a la celulosa y la lignina (Figura 4). (Hayes, 2004)

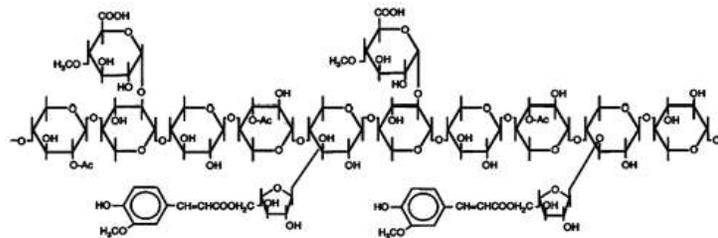


Figura 4. Estructura de la Hemicelulosa (acetato de 4 – O-metilglucorano xilano) Hayes (2004)

4.3 Lignina

Este componente complejo se encuentra en forma natural en gran abundancia en las plantas. La lignina con la celulosa y la hemicelulosa conforma la pared celular, lo que da resultado a

redes de lignina – hidratos de carbono. El porcentaje de distribución de los tres componentes varía según la especie de planta (Chávez-Sifontes, 2013). Su principal función es dar un soporte a la planta en la estructura, lo que logra recubrir a la celulosa y hemicelulosa generando una barrera que imposibilita un ataque microbiano. Cabe destacar que la estructura de la lignina no está tan definida como en polímeros tales como la celulosa y las proteínas, ya que se debe por la misma complejidad de su estructura que dificulta el aislamiento, la parte composicional y la identificación de su estructura. Por lo anterior, una definición concreta para este componente es compleja afirmarla, debido a que su estructura se asocia con la naturaleza de sus variadas unidades estructurales, ya que no frecuenta repetirse de forma regular, dado esto a que su estructura varía según el origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Chávez-Sifontes, 2013). Estructuralmente, “la lignina es un polímero complejo formado por unidades monoméricas denominadas alcoholes cinamílicos, diferenciados entre sí por las diferentes sustituciones de las unidades fenilpropano. El alcohol *p*-cumerílico no posee ningún sustituyente, el alcohol coniferílico presenta un grupo metoxilo en la posición 3 del anillo aromático y el alcohol sinapílico tiene dos sustituciones de grupos metoxilo en las posiciones 3 y 5 del anillo” (Mateus, 2011, p.15) (Figura 5)

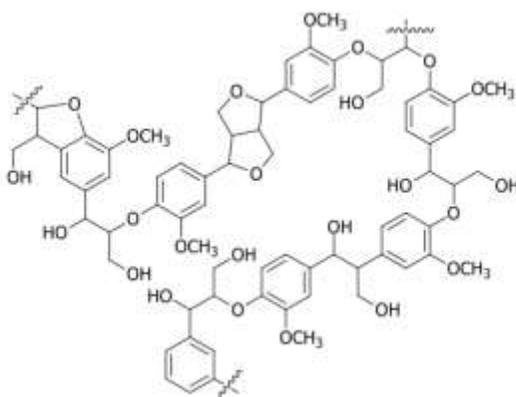


Figura 5. Estructura de la Lignina. Mateus, (2011)

4.4 Propiedades fisicoquímicas de la celulosa

La celulosa como ya se ha mencionado, posee enlaces de hidrógeno los cuales permiten la cohesión molecular, lo que aparejado a la ausencia de ramificaciones, permite alinear las cadenas en grupos, generando así zonas cristalinas que se muestran de manera ordenada y unidas a regiones desordenadas que corresponden a las regiones amorfas, dando como resultado una macromolécula semicristalina en un 60% de característica hidrofílica, pero no soluble en agua, lo que lleva a los grupos hidroxilo implicados a la formación de los enlaces de hidrógeno (Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998).

4.4.1 Propiedades físicas

La celulosa posee ciertas propiedades físicas que permiten caracterizarla con una alta absorción de humedad, insolubilidad en agua, densidad mayor que el agua, viscosidad y grado de polimerización, peso molecular elevado y un hinchamiento en sus dimensiones que permite identificarla físicamente.

En estado de máxima pureza, la celulosa es un material incoloro y amorfo, aparentemente. Es mala conductora de electricidad, pero la humedad aumenta su conductividad; puede absorber el agua en una proporción que varía del 6 al 20 %, por este motivo se determina la cantidad de agua que contienen las fibras celulósicas Carreño & Murcia, (2005). La absorción de humedad de la celulosa, tanto en forma nativa como en forma regenerada, adquiere un contenido de humedad en equilibrio con la atmosfera ambiental que lo rodea. Este contenido de humedad depende de la humedad relativa y la temperatura. La absorción de agua produce cambios en sus propiedades ya

que causa un hinchamiento, que es punto inicial de su despolimerización, la alteración de estas fibras por calentamiento con agua a una temperatura de 100°C no es extremadamente sensible, por el contrario, cuando se aumenta la temperatura a 300°C las fibras se descomponen rápidamente. El vapor de agua y la presión elevada también pueden disminuir la resistencia de las fibras celulósicas Carreño & Murcia, (2005).

En la parte de solubilidad, la celulosa por si sola es insoluble en agua fría y caliente, debido a sus fuertes puentes de hidrógeno y cadenas rígidas que impiden que las moléculas hidratantes penetren en las regiones cristalinas. Es allí donde el efecto de la polaridad y la sustitución de la solubilidad tienen un resultado importante en la sustancia. La celulosa es insoluble en solventes orgánicos, como el etanol (C₂H₆O), benceno (C₆H₆), éter, cloroformo (CHCl₃) y tetracloruro de carbono (CCl₄), también es casi insoluble en disoluciones diluidas de ácidos y de álcalis; no obstante, es muy soluble en ácido sulfúrico (H₂SO₄) de 72 % y en ácido clorhídrico (HCl) al 44 % (Pulido, 2003), así como también en ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85 %, en el cual la degradación es menos notoria.

La celulosa desde su fuente de obtención hasta la determinación de la misma, presenta diferentes variaciones, la densidad de la celulosa no es uniforme, pero el promedio es de 1,50 g/cm³; además, posee características de las soluciones, por lo cual en la celulosa se usa la viscosidad y el grado de polimerización como punto de referencia debido a que son propiedades que más se usan para caracterizarla, además de sus derivados porque pueden ser fácilmente medibles y tiene correlaciones con propiedades importantes como resistencia mecánica, punto de fusión, punto de ablandamiento y grado de polimerización (GP) Carreño & Murcia, (2005). Su

peso molecular es de 162 g/mol promedio, por ser un polímero que consta de mezcla de moléculas de tamaños diferentes. Además, tiene la característica de hinchamiento que consta de la capacidad de un sólido a embeber líquidos, resultando un aumento en sus dimensiones lo que son pérdida de su homogeneidad aparente, aunque con una disminución en su cohesión interna.

4.4.2 Propiedades químicas

Al igual que los alcoholes, la celulosa reacciona bajo condiciones ácidas para formar ésteres y bajo condiciones básicas para éteres. A diferencia de un simple alcohol, en la celulosa, el grupo glucósido acopla las unidades de las cadenas y puesto que es sensible la hidrólisis ácida, se debe tener extremo cuidado en la preparación de los ésteres de celulosa a fin de minimizar la hidrólisis de ésta hasta sus homólogos de menor peso molecular y eventualmente a glucosa. Carreño & Murcia, (2005). La celulosa tiene una reactividad la cual es gobernada por su estructura química y física, respecto a la estructura química, los grupos hidroxilos son agentes de sustitución y adición, además de que pueden sufrir hidrolisis en medio ácido al igual que el básico, los grupos acetales y los grupos de aldehídos terminales pueden ser reducidos a alcoholes, oxidados a grupos carboxílicos o en presencia de álcali para formar grupos finales alcohólicas o carboxílicos Carreño & Murcia, (2005).

4.5 Obtención de la celulosa por método tradicional

Aunque hay diferentes técnicas para obtención de celulosa dependiendo del manejo e interés de cada investigador, para este proyecto se citan algunos tipos de obtención que son usados para la celulosa tales como la hidrólisis ácida y la hidrólisis alcalina, de los cuales se usó como técnica base la hidrólisis alcalina con una aplicación de las normas ASTM (*American Society for*

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Testing and Materials) en combinación de las normas ANSI (*American National Standards Institute*) adaptadas para obtener la celulosa por el método tradicional usando NaOH y a partir del mismo procedimiento poder obtener también como método indirecto celulosa con el líquido iónico propuesto.

- Hidrólisis ácida (con ácido diluido): este método de obtención fue desarrollado hacia 1819) y utilizado en la segunda guerra mundial por Alemania, periodo durante el cual la escasez de petróleo hizo que se utilizara fuertemente la madera, como materia prima para la producción de etanol. Actualmente, el proceso de hidrólisis con ácido sulfúrico diluido es usado normalmente como un pretratamiento previo a la hidrólisis enzimática. Este pretratamiento es conocido por sus altas tasas de reacción y por su efectividad en el proceso de hidrolisis con dicho ácido diluido (Cortinez Villalobos, 2010). Es importante destacar que, a temperaturas moderadas, el proceso de sacarificación genera bajos rendimientos y con altas temperaturas beneficia la hidrólisis de la celulosa, ya que permite la hidrolización alrededor del 80% de la hemicelulosa. Como se conoce que la lignina no es soluble, aunque aumenta rendimientos de la hidrólisis enzimática, se tiene información documental que menciona que la producción de altas conversiones de xilano y xilosa permite que se vea favorable este proceso (Cortinez Villalobos, 2010). Para este tratamiento se manejan dos tipos de condiciones con ácido diluido: el primero son altas temperaturas que se encuentran alrededor de 160 - 200 °C, con un proceso continuo pero con pocas cargas de sólido que deben estar entre el 5 y el 10 % peso-sustrato/peso-mezcla y el segundo, es a bajas temperaturas que corresponden a un rango de temperatura entre

120 y 160 °C¹; estos dos procesos son considerados desventaja ya que usa altas temperaturas utilizando ácidos y adicionalmente con alta carga de sólidos que está entre 10 y 40%. Por su parte, Cortinez Villalobos (2010) afirma que:

“...la hidrólisis con ácido diluido ha sido exitosamente probada en el pretratamiento de materiales lignocelulósicos como desechos de maíz, bagazo de caña, madera, astillas de álamo, paja de trigo y pasto; ésta utiliza H₂SO₄, HCl, HNO₃ entre 1 y 5%. Las variables comúnmente estudiadas son la temperatura, la concentración del ácido y la razón sólido/líquido”. (p.15).

Este método de ácido diluido aumenta la hidrólisis de la celulosa, aunque su costo es más elevado respecto a otros pretratamientos tales como la explosión a vapor o AFEX (explosión de fibra con amonio), en donde según Cortinez Villalobos (2010):

“...se debe neutralizar el pH para la hidrólisis enzimática y la fermentación aguas abajo; es por esta razón que la hidrólisis con ácido diluido se ha vuelto impopular. Las investigaciones sugieren el uso de reactores flujo pistón, reactores de percolación, reactores progresivos batch/percolación, reactores contra y corriente, además de indagar en la cinética de la reacción para conocer los rangos de uso de parámetros como temperatura y concentración de ácido”. (p.15).

-Hidrólisis alcalina: entre los productos químicos utilizados para la obtención de celulosa se encuentran el proceso del sulfato o *Kraft* y el de la soda cáustica, los cuales

¹ Se considera bajas temperaturas para los procesos de hidrólisis ácida.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

hacen parte de la primera etapa de tratamiento de la madera para obtener la celulosa y posteriormente que se destina a la confección de papel. En ambos procesos del sulfato o *Kraft* y el de la soda caustica, es realizado a partir de la cocción de astillas de madera por medio del hidróxido de sodio (el cual se regenera) en el primer caso se puede regenerar usando sulfuro de sodio, (Na_2S) y en el segundo caso, empleando carbonato de (Na_2CO_3) o también hidróxido de sodio o soda cáustica (NaOH). Es importante resaltar que los procesos citados implican la cocción, esto genera una pasta débil, clara, y con suavidad; sin embargo es necesario precisar que tanto el proceso Kraft como el de la soda cáustica permite reciclar los químicos usados, aunque la eficiencia de dicha recuperación del ácido sulfúrico tiene una menor proporción que la soda caustica, ya que en este proceso puede liberar unos 5 Kg de dióxido de azufre (SO_2) por tonelada de pasta producida, lo cual impacta significativamente el medio ambiente por la liberación de compuestos azufrados. El uso de este pretratamiento depende del contenido de lignina en el material.

Los efectos de los pre- tratamientos pueden ser comparados en residuos forestales con el fin de verificar la eficiencia de los mismos, respecto a los líquidos iónicos, los cuales se pueden analizar a partir de los estudios realizados por Cortinez (2010), quien estudió los pretratamientos con ácido diluido, alcalino diluido y líquidos iónicos en condiciones óptimas, encontrando que todos son similares en sus extracciones pero que cada uno según las sustancias a extraer se comportan más eficientes que otro a partir de sus propiedades extractivas, lo que indica que en este tipo de pre- tratamientos se debe tener muy clara la composición química de la masa lignocelulósica a estudiar, ya que según estos estudios mencionan que el tamaño de muestra es

importante para el proceso de extracción en hidrólisis ácida y con líquidos iónicos, lo cual no es así en el pretratamiento alcalino; por lo anterior, es necesario analizar los métodos más efectivos y que posean mejores propiedades según el tipo de sustancia a extraer, que permitan una eficiencia óptima del proceso.

4.6 Pastos

Al ser objetivo la utilización de residuos de pasto de corte, no necesariamente se estará estudiando la asociación de especies específicas, sino que se pueden determinar cómo pastizales naturales, que son especies residuales de corte que pueden comprender como forraje natural del entorno y el cual dependiendo de su lugar de crecimiento es para uso, consumo o corte, lo cual se puede considerar como un proveedor de una cubierta que se maneja como vegetación pero que puede comprender una asociación de plantas y especies vegetales en donde se puede encontrar: gramíneas es decir pastos, leguminosas forrajeras, seudopastos (plantas semejantes a los pastos), hierbas. Por lo anterior, se contempla que la mayoría del residuo de pastos sea gramíneas, pero al no realizarse una clasificación del residuo se consideran como pastizales, abarcando la posibilidad de encontrar las otras especies anteriormente citadas.

Generalmente, es considerado pastizal natural a las tierras que no se encuentran cultivadas, pero adicional a esto, se incluyen también las sabanas que son campos con mayor proporción de gramíneas y semejantes, así como también las siembras para pastoreo, los arbustos, hierbas y chaparrales. Este tipo de grupos vegetales son conocidos bajo nombres diferentes tales como potreros o praderas, en donde se alimentan animales silvestres y también los domésticos. Berlijin

y Bernardon (1982) afirman que “...del total de los 13,6 billones de hectáreas de la superficie del globo, un tercio son tierras, es decir 4,53 billones de hectáreas. La tierra se divide en tierras cultivables y tierras no aptas para el cultivo, de las últimas, el 47% corresponde a tierras consideradas como pastizales”. (p.9).

Estos pastizales son utilizados como recurso forrajero para animales, en donde no solo se podría usar en la parte de consumo para animales, sino para la obtención de materia prima a partir de su composición fisicoquímica (Berlijin & Bernardon, 1982).

4.6.1 Especies de pastizal natural

A diferencia de cultivos que se especializan en manejar una sola especie, al hablar de pastizales naturales este puede comprender diversidad de plantas, lo que permite encontrar alrededor de 40 o más especies juntas asociadas, dentro de los cuales se pueden agrupar en pastos de forraje, leguminosas, hierbas, plantas semejantes al pasto, entre otros. Cuando son terrenos no cultivados, se pueden presentar plantas del pastizal natural indefinida y continua, y su producción se mantiene mediante resiembras naturales del sistema. (Berlijin & Bernardon, 1982). En general, las gramíneas se encuentran en mayor proporción en el pastizal natural. Sin embargo, las hierbas, seudopastos y especies leguminosas hacen parte del recurso forrajero especialmente en regiones tropicales, subtropicales, húmedas y semihúmedas (Berlijin & Bernardon, 1982)

4.6.2 Botánica de las gramíneas

En las gramíneas, la familia de este tipo de plantas es una de las más grandes mundialmente a causa de su estructura vegetal y reproductiva, lo cual hace que las plantas tiendan hacia una reducción progresiva, acomodándose a los estados del medio ambiente, entre ellos, el frío o calor, la calma o el viento, y la humedad o sequía; así como a los tipos de suelo presentes en las diferentes zonas geográficas como costas, valles, sabanas, estepas, laderas cubiertas y no cubiertas, constituyéndose en la vegetación dominante y la convierte en una potencial materia prima para la obtención de celulosa por sus características de crecimiento acelerado y su poco uso, destinándolo actualmente como residuo el pasto de corte. Las características en la escala taxonómica están constituidas por la Familia: Graminae, en donde están las subfamilias: *Festucoideae*, *Bambuseae*, *Phalaridae oryzae*, *Zizeneae*, *Zoysieae*, *Hordeae*, *Chlorideae*, *Agrostideae* *Aveneae*, *Panicoideae*. (Duran Ramirez, 2009).

4.6.3 Características Morfológicas

En un ambiente de campo cuya composición botánica esté representada por varias especies que es lo que se puede observar en los diferentes tipos de pradera ya sea rural o urbana, lo que se diferencia son las plantas de hoja angosta en donde se puede encontrar dos familias importantes: las Gramíneas y las Ciperáceas. Duran Ramirez, (2009). En el Cuadro 1, se describen las características morfológicas del pasto:

Cuadro 1. Características morfológicas del pasto Duran Ramírez, (2009)

Característica	Descripción
Raíz	Fibrosa y habitualmente superficial
Tallo	Cálamo (caña) hueco o sólido. A veces rizomas o estolones (tallos subterráneos y tallos rastreros respectivamente). Erecto o rastrero (con raíces adventicias en los nudos)
Hojas	Simples, estrechas, lineares o lanceoladas en forma de cinta, paralelinervias, sésiles y envainadas, vaina abierta con lígula y a veces con aurículas.
Inflorescencias	Espiguillas con una o varias flores sobre la raquilla en dos hileras y protegidas por glumas. Las espiguillas forman a su vez espigas compuestas llamadas panículas, que es el tipo de inflorescencia más común entre las gramíneas.
Flores	Hermafroditas, pequeñas, con lemma y palea cuyo conjunto forma el folículo.
Androceo	Formado frecuentemente por tres estambres.
Gineceo	Ovario supero, tricarpelar, unilocular, uniovulado
Ovario	Acompañado de dos lodiculos
Fruto	Es una cariopside.
Semilla	Formada por embrión con plúmula y radícula, posee abundante endospermo.

4.6.4 Composición del pastizal

Los pastizales naturales se componen de una variedad de especies entre pastos, leguminosas, hierbas y seudopastos. Dentro de las especies que se incluyen en relación a las plantas de un lugar específico, es generado por la sinergia de algunos factores como:

- Características de las especies al respecto del suelo y clima.
- Tipo de suelo, textura, acidez, fertilidad y estructura de éste.
- Tipo de clima, temperatura, luz y humedad.

En el

Anexo 1 se citan los nombres de algunos pastos más importantes que se pueden presentar y estar involucrados en este proyecto Duran Ramirez, (2009).

4.7 Producción de pastos

Los pastos constituyen una fuente principal de alimentación de los herbívoros debido a su crecimiento de manera espontánea en la mayoría de las zonas verdes, su característica principal es su adaptación fácil a la variedad de climas, lo que permite tener un acceso ilimitado de este producto en cualquier lugar, por eso la mayor parte de su producción está direccionada a procesos de alimentación de ganado, al ser tan variado y tan versátil. La obtención del recurso es fácil tanto para su recolección como para su tratamiento que, en este caso, es el pasto cortado que no ha sido considerado para la producción o para un fin determinado, además de tener la ventaja de crecer rápidamente lo que permite ajustarse a las necesidades del proyecto y la obtención de la celulosa.

En el tiempo se han generado estudios acerca de la altura y edad de corte, con el fin de profundizar en los varios componentes relacionados al proceso de producción de biomasa (Rincón Castillo, et al. 2008). Lo mencionado anteriormente, es importante para extracción de celulosa debido a que llega a ser un componente concluyente para determinar el porcentaje aproximado de extracción del polímero, lo cual puede estar relacionado con el crecimiento del pasto, el cual es directamente proporcional a la altura de corte, esto se debe por su cercana relación con la extracción de los puntos de crecimiento que aparecen en medio de la cosecha y el equilibrio de reservas de carbohidratos, lo que permite inferir que a más altura de corte más posibilidades existe de obtener mayor cantidad de celulosa (Rincón Castillo, et al. 2008).

4.7.1 Producción de residuos de pastos

A partir de la información del EAAB (Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá), los pastos que son cortados en la ciudad de Bogotá, son realizados por cuatro empresas que manejan tanto la recolección de basuras como el mantenimiento de las zonas verdes: Ciudad Limpia, Lime, Aseo Capital y Aguas de Bogotá. Los residuos son enviados como desechos al relleno sanitario de Doña Juana y no se reutilizan, hasta el momento no tienen información estadística de este servicio en la ciudad. Al ser considerado un desecho, esta sería una ventaja ya que se podría obtener el recurso fácilmente para el estudio de obtención de otro tipo de material beneficioso industrialmente, ya que al manejarlo como una biomasa con concepto de materia prima se lograría que la materia orgánica no ingrese al relleno sanitario, teniendo la oportunidad de disminuir la cantidad de desechos orgánicos que llegan al relleno, siendo materiales con alta oportunidad de recuperación.

4.8 Métodos verdes de extracción

Se encuentra dentro de este tipo de métodos, la extracción asistida por microondas y la extracción asistida por ultrasonido. En este proyecto la extracción se realizará por medio del método de solvatación en presencia de líquido iónico, en donde se buscó la generación de una interacción atractiva y de agrupación de las moléculas que conforman el líquido iónico con sus iones en contacto con el pasto, para permitir la extracción de la celulosa del mismo.

4.9 Líquidos iónicos

Son sustancias líquidas que se forman únicamente por iones. Uno de los ejemplos tradicionales que es aplicado para la interpretación del concepto de líquidos iónicos, es la sal común, cloruro sódico (NaCl) debido a que es sólida a temperatura ambiente, pero cuando se realiza proceso de calentamiento por encima del punto de fusión (800°C) se funde para pasar a estado líquido que mantiene su carácter iónico. Aunque cabe mencionar que al disolverse en agua un cristal de sal se tiene como resultado una solución iónica, lo que implica que se encuentra rodeada por un determinado número de moléculas de agua (Cortinez Villalobos, 2010). A partir de lo anterior, es importante resaltar que los líquidos iónicos son sales que en un amplio rango de temperaturas se mantienen en estado líquido al igual que a temperatura ambiente, los cuales se encuentran formados por un catión y un anión, de carácter orgánico exclusivamente para los cationes a diferencia de los aniones que pueden tener carácter orgánico como inorgánico; a consecuencia de esta característica, tiene una amplia cantidad de combinaciones.

La selección de los líquidos iónicos responde según las condiciones de aplicación a las que se va someter la sustancia, a partir de sus propiedades químicas y físicas las cuales están acordes a la naturaleza del tipo del catión y del anión, por lo que esta característica permite generar una elección según la necesidad de aplicación. A diferencia de las sales tradicionales en los líquidos iónicos el catión y el anión presentan tamaños y simetrías muy diferentes. Debido a esto, como son sustancias formada a partir de iones de gran tamaño y asimétricos, las fuerzas de atracción catión –anión son muy débiles respecto a las fuerzas que realizan intervención en las sales iónicas convencionales llamadas también sales fundidas. En los líquidos iónicos tienen gran importancia las fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. Celma, (2017). Los líquidos iónicos más utilizados se relacionan en la Figura 6.

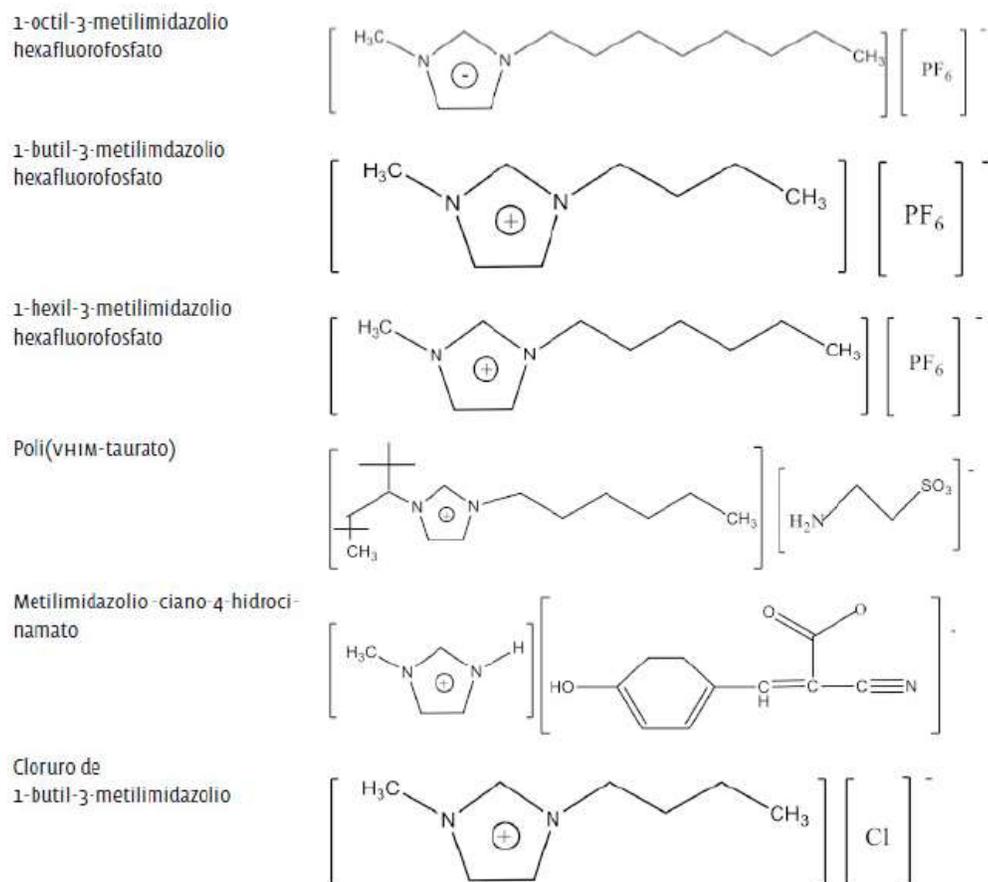


Figura 6. Estructura y nombre de algunos líquidos iónicos Celma, (2017).

Los líquidos iónicos son caracterizados por constituirse a partir de tres componentes básicos: poseen estructura catiónica, aniónica y una cadena alquil como grupo sustituyente del catión pero con una longitud variable, como se muestra en la Figura 7.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

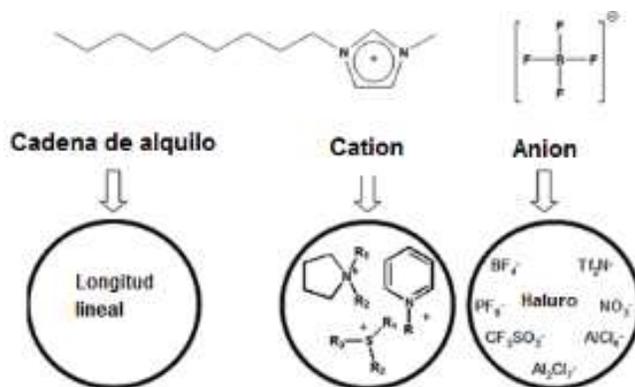
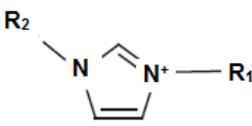
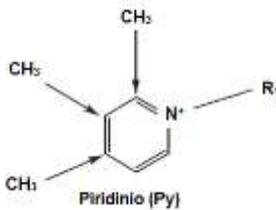
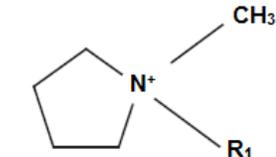
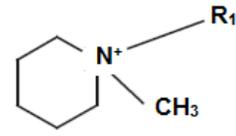
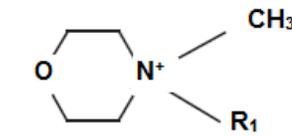
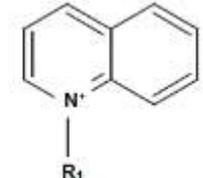


Figura 7. Estructura y composición básica de un líquido iónico del tipo Imidazolium (Olivier-Bourbigou, Magna, and Morvan 2010)

Los líquidos iónicos presentan una gran diversidad, debido a las combinaciones de los diferentes grupos, que se pueden llegar a formar por la integración con sus cationes y aniones como se muestra en la Tabla 2 y Tabla 3, respectivamente. Estas sustancias han sido clasificadas por algunos autores en ocho grupos en función de las características estructurales del catión, en los que se encuentra como objeto común de estudio al igual que sus sustituyentes los grupos imidazolio, piridinio, morpholinio, piperidinio, quinolinio, amonio cuaternario y fosfato cuaternario. (Thuy Pham, Cho, & Yun, 2010)

Tabla 2. Grupos de líquidos iónicos en función del catión y cadenas sustituyentes (Thuy Pham, Cho, and Yun 2010)

Radicales	Estructura	Radicales	Estructura
$R_1 = -C_2H_5, -$ $C_3H_7, -C_4H_9,$ $-C_5H_{11}, -$ $C_6H_{13}, -C_7H_{15},$ $-C_8H_{17}, -$ $C_9H_{19}, -C_{10}H_{21},$ $-C_{14}H_{29}, -$ $C_{16}H_{33}, -C_{18}H_{37},$ $-C_{19}H_{39}$ $R_2 = -CH_3, -$ C_2H_5	 <p>Imidazolio (IM)</p>	$R_1 = -C_2H_5,$ $-C_3H_7, -C_4H_9,$ $-C_5H_{11}, -$ $C_6H_{13}, -C_8H_{17}$	 <p>Piridinio (Py)</p>
$R_1 = -C_4H_9, -$ $C_6H_{13}, -C_8H_{17}$	 <p>Pirrolidinio (Pyr)</p>	$R_1 = -C_4H_9$	 <p>Piperidinio (Pip)</p>
$R_1 = -C_4H_9$	 <p>Morfolinio (Mor)</p>	$R_1 = -C_4H_9,$ $-C_6H_{13}, -C_8H_{17}$	 <p>Quinolinio (Quin)</p>

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

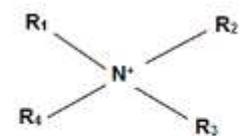
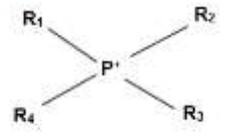
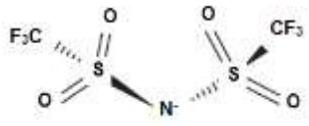
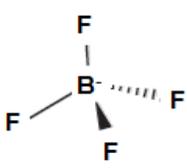
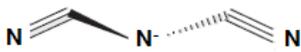
$R_{1-4} = -CH_3, -$		$R_{1-4} = -$	
$C_2H_5, -C_3H_7, -$		$C_4H_9, -C_6H_{13},$	
$C_4H_9,$	Amonio Cuaternario (N)	$-C_{14}H_{29}$	Fosfonio cuaternario (P)
$-C_6H_{13}$			

Tabla 3. Grupos de líquidos iónicos en función del anión y cadenas sustituyentes (Thuy Pham, Cho, and Yun 2010)

Radicales	Estructura	Radicales	Estructura
Cloruro	Cl^-	Bis(trifluorometilsulfo nil) imida $[(CF_3SO_2)_2N]^-$	
Bromuro	Br^- Cloruro Bromuro		
Tetrafluoroborato $[BF_4]^-$		Dicianamida $[(CN)_2N]^-$	
Hexafluorofosfato $[PF_6]^-$			

4.9.1 Generalidades de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos brindan variedad de posibilidades para sus formaciones específicas, debido a su capacidad de combinación de cationes y aniones, además de ser modificables estructuralmente, un ejemplo de esto lo realiza Olivier-Bourbigou, Magna y Morvan (2009) quienes indican que “...*la flexibilidad para comportarse como: compuestos hidrofóbicos o hidrofílicos, disminución de la viscosidad o el incremento de la estabilidad, permiten que los líquidos iónicos tengan múltiples aplicaciones, las últimas relacionadas con propiedades biológicas*”. (p.5).

Los líquidos iónicos pueden ser considerados como una alternativa para la transformación de la biomasa lignocelulósica; según Dopico – Ramirez, et al (2013), quienes realizaron estudios sobre obtenciones de celulosa, lignina, azúcares fermentables, hidroximetilfurfural y otros derivados, mediante procesos compatibles con el medio ambiente basados en el uso de los líquidos iónicos, mostraron el valor agregado que posee estas sustancias incorporándolas a tecnologías de separación establecida, aunque cabe señalar que la integración es compleja debido al poco conocimiento, se han obtenido resultados que no son concluyentes, lo cual permite la indagación permanente sobre los beneficios que puede ofrecer los líquidos iónicos aplicados a diferentes industrias.

4.9.2 Clasificación de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se pueden clasificar en dos grandes categorías, los apróticos (AIL) y los próticos (PIL) denominados también líquidos iónicos de Brønsted. La diferencia entre ambos es su forma de obtención y su estructura química. Celma, (2017).

- Líquidos iónicos apróticos: La síntesis de estos LIs se inicia con la formación de un catión precursor mediante una reacción de cuaternización, para posteriormente realizar una reacción de intercambio aniónico, que normalmente ocurre por metátesis o una reacción con ácido de Lewis. En algunos casos el catión se encuentra disponible comercialmente, por lo tanto, solo se requiere el intercambio aniónico. Celma, (2017). Un ejemplo de estos líquidos iónicos apróticos son aquellos basados en el catión 1,3-dialquilimidazolio y aniones X^- (PF_6^- , BF_4^- y CH_3COO^-) que aparecen en la Figura 8.



Figura 8. Estructura del AIL [R₁R₂Im][X] Celma, (2017).

- Líquidos iónicos próticos: Estos líquidos iónicos son más económicos que los apróticos, presentan una síntesis química más simple, un perfil toxicológico bajo y una mejor biodegradabilidad. Su síntesis es más simple y se basa en una transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo; de esta manera se tiene el origen de mínimo un protón capaz de promover enlaces de hidrógeno. La síntesis de estos líquidos iónicos a partir de una reacción directa estequiométricamente proporcionales, se realiza por medio de compuestos de amina con ácidos orgánicos tales como el propanoico, fórmico, entre otros. Los principales estudios de estos líquidos iónicos se han enfocado a su caracterización, probando así su baja toxicidad y su facilidad para ser sintetizados. A esto, se puede añadir sus bajos costes de producción

Celma, (2017). ejemplo es la estructura del acetato de 2-hidroxiethylamonio como líquidos iónicos próticos (Figura 9).

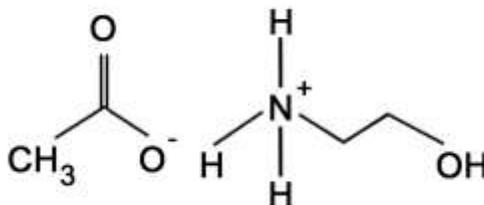


Figura 9. Estructura del 2-hidroxiethylamonio Celma, (2017)

4.9.3 Propiedades de los líquidos iónicos

Aunque la diversidad presentada por los líquidos iónicos y sus características todavía forman polémica por algunas propiedades como: polaridad, ventana electroquímica, volatilidad y su estabilidad térmica a largo plazo; estas sustancias poseen propiedades comunes como lo son el punto de fusión que es importante tenerla presente debido a que los líquidos iónicos según su naturaleza puede presentar múltiples puntos de fusión hasta llegar a algunos desconocidos (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009). El punto de fusión es una propiedad que ha mostrado su dependencia a las características estructurales de los aniones y cationes que forman el líquido iónico, sin embargo, pueden llegar a presentar diferenciaciones debido a la posibilidad de presentar impurezas en el desarrollo de la reacción junto con otras sustancias; no obstante, esta propiedad generalmente se encuentra cercana a la temperatura ambiente, aunque se pueden presentar líquidos iónicos con valores mínimos de -35 hasta 192 °C como valor máximo (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009) (Farahani, Gharagheizi, Mirkhani, & Tumba, 2012).

Se ha reportado que los líquidos iónicos en su característica de volatilidad, llegan a ser destilados únicamente a temperaturas con rangos de 200 y 300 °C, pero con una presión reducida entre 2-13 kPa y una destilación inferior a los 0,01 g.h⁻¹, esto a causa a la presión de vapor insignificante que tienen los líquidos iónicos. (Earle, et al, 2006) (Wasserscheid, 2006). Según Acosta Zamora (2013) “...su estabilidad térmica y química mediante análisis termogravimétrico ha demostrado que los líquidos iónicos tienen una gran estabilidad térmica, en general mayor a 350 °C, sin embargo, se presentan valores más bajos para la estabilidad a largo plazo, lo cual se debe tener en cuenta para procesos catalíticos”. (p. 25)

En la parte de la inflamabilidad se puede decir que los líquidos iónicos por su despreciable presión de vapor presentada, se consideran sustancias no volátiles cuando se encuentran a temperaturas mayores de 150°C, que a consecuencia de esto no son inflamables en temperatura ambiente (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009). Además, es importante resaltar que la literatura ha mostrado una cantidad de datos considerables acerca de los líquidos iónicos respecto a su densidad, pero estos valores generalmente se encuentran ubicados con un valor mayor que los solventes tradicionales y del agua, así como puede estar la densidad entre 1,0 y 1,6 g.cm⁻³ (Tariq, Forte, Gomes, Lopes, & Rebelo, 2009). Además, la viscosidad de los líquidos iónicos comparada con otros solventes orgánicos convencionales es alta por ser alrededor de tres órdenes de magnitud mayor, mostrando así una variedad de líquidos iónicos que reportan un rango de valores que va desde 66 a 1110 cP con una temperatura entre 20 y 25 °C (Fröba, Kremer, & Leipertz, 2008). A pesar que los líquidos iónicos se han distinguido por tener un efecto disolvente en reacciones químicas, ha sido muy discutida su polaridad la cual debe ser justificada

por los tipos de cationes y aniones que el líquido iónico se encuentre compuesto (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009).

Con respecto a la toxicidad y biodegradabilidad, la presión de vapor es una de las características con más referencia en los líquidos iónicos, esto se debe por la reducción al mínimo de la propagación de dichos componentes a la atmosfera por su baja volatilidad mostrándolo como una alternativa verde dentro de los solventes convencionales. (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009). Hasta el momento se menciona que son tóxicos para la naturaleza, pero los efectos de estos líquidos varían significativamente entre los organismos y niveles tróficos, lo que afecta principalmente a los microorganismos acuáticos, tales como bacterias, algas, algunos peces y pequeños crustáceos. Según Acosta Zamora (2013), “...*el efecto de los restos aniónicos no es tan drástico como el efecto de los cationes que contienen estructuras fenólicas o componentes perfluorados*”. (p.26). También se ha demostrado que reduce significativamente la toxicidad y aumenta la eficiencia de la biodegradación la incorporación de grupos funcionales polares en las cadenas alquilo, generando una reducción en su tamaño, lo que facilita la adaptación de los líquidos iónicos a través de acoplamiento a la estructura con grupos funcionales, llevándolos así a ser compuestos más ecológicos (Thuy Pham, et al, 2010). Adicionalmente, es importante destacar la tensión superficial, como característica en la que se ha evidenciado ser moderada respecto con otros solventes orgánicos, a pesar de los pocos estudios que se han reportado (Martino, Fernández de la Mora, Yoshida, Saito, & Wilkes, 2006).

4.9.4 Líquidos iónicos utilizados como solventes

Diferentes líquidos iónicos muestran capacidades de actuar como una nueva alternativa de tipo de solvente que, con sus características de combinación de baja volatilidad, alta conductividad, estabilidad química, son presentados con una habilidad importante de disolver solutos inorgánicos y orgánicos en diferentes aplicaciones, los cuales pueden estar en estado sólido, líquido y gaseoso.

Los líquidos iónicos poseen adicional a lo anterior, otra propiedad la cual ha sido en los últimos años de las más discutidas y es la polaridad, la cual es definida según la *International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* como “...la suma de todas las posibles interacciones no específicas entre los iones y moléculas del soluto con las moléculas del solvente”, pero la definición no está claramente definida con este tipo de sustancias (líquidos iónicos) ya que indirectamente, podría asociarse a la composición de iones negativos y positivos. Según Acosta Zamora (2013) “...las mediciones de la constante dieléctrica, que por cierto es muy difícil de medir en estos compuestos debido a su alta conductividad eléctrica, es relativamente baja en un rango entre 10-15, lo cual muestra que los líquidos iónicos son compuestos de polaridad moderada, que además disminuye al aumentar la longitud de la cadena alquílica”. (p. 29). Sin embargo, estas sustancias tienen la posibilidad de interactuar con diferentes solutos, precisamente por los tipos de grupos que se encuentran en la estructura de los líquidos iónicos.

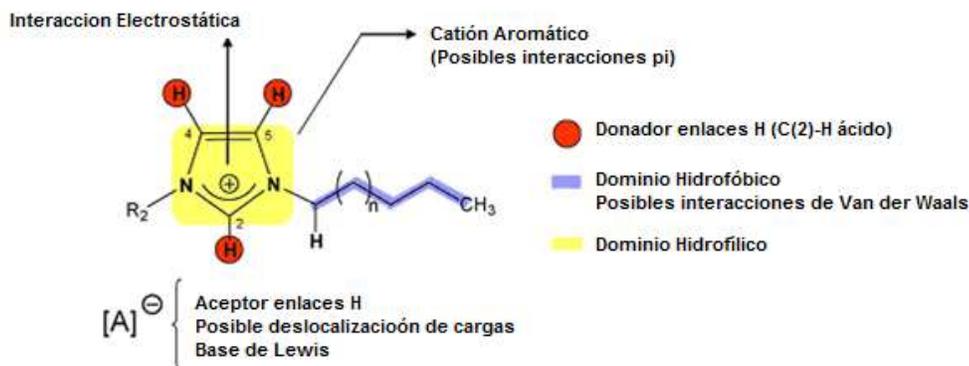


Figura 10. Representación esquemática de los diferentes tipos de interacciones presentes en la estructura imidazolium. (Vanoye, Fanselow, D, Atkins, & Seddon, 2009)

4.10 Aplicaciones de los líquidos iónicos

Las aplicaciones de los líquidos iónicos durante los últimos años, se han ido estudiando en casi todos los campos de la química, en donde ha tenido una percepción favorable en diferentes áreas. Las primeras aplicaciones fueron fines electroquímicos, debido a sus posibles modificaciones, han llevado a un creciente interés en las aplicaciones que pueden tener. Además, sus procesos, se suelen describir como más “verdes” que los procesos químicos basados en los disolventes tradicionales Celma, (2017). Los líquidos iónicos se han propuestos como materiales de estructura diseñable para una variedad de funciones como:

- Solventes alternativos para procesos industriales, como reemplazo a compuestos orgánicos volátiles (*volatile organic compounds - VOCs*) que podrían afectar al medio ambiente pudiendo ser contaminantes; adicional en procesos de destilación extractiva y azeotrópica. Un ejemplo significativo de uso de los líquidos iónicos se encuentra con el método industrial de celulosa. (Kong, 2009, p.31)
- Puede usarse como medio de almacenamiento inerte de transporte de gases tales como dióxido de carbono, arsina, fosfina o boranos (Kong, 2009, p.31)

- Se usa como medio de tratamiento y purificación de gas natural (Kong, 2009, p.31)
- Como catalizador de reacciones homogéneas para síntesis inorgánica y orgánica, a nivel de industria como para laboratorio o como medio estabilizador del catalizador (Kong, 2009, p.31)
- Como medio para tratamiento de desechos nucleares tales como óxido de uranio, para electro síntesis y electro polimerizaciones adicional como sustrato, recuperación de metales de valor, para almacenar y transportar calor en sistemas térmicos de energía solar (Kong, 2009, p.31)
- Así como diferentes usos en donde se necesite líquidos estables a altas temperaturas como lubricantes en sistemas de calentamiento. (Kong, 2009, p.31)

4.10.1 Aplicaciones de los líquidos iónicos

El uso de los líquidos iónicos como disolventes, presenta valiosos aportes al medio ambiente debido a la reducción de generadores de residuos, ya que al tener eliminación de pérdidas de disolventes por procesos de evaporación y adicional a ello, la posibilidad del reúso, generan ventajas importantes que son evidentes también a partir de la reducción de consumos de energía. Estos valores agregados de este tipo de sustancias respecto a disolventes orgánicos convencionales, son concebidas por sus propiedades específicas que les han otorgado en diferentes procesos industriales Celma, (2017).

4.11 Estructura y organización interna de los líquidos iónicos como solventes de biomasa lignocelulósica

En cuanto a los solventes de biomasa lignocelulósica más utilizados provenientes de los líquidos iónicos, son los pertenecientes al grupo imidazolio que son caracterizados por ser formados por un catión el cual está conformado por un anillo imidazolio y un anión que dentro de las más comunes se encuentra OAc^- , Br^- , Cl^- , como se muestra en la Tabla 2 y Tabla 3 (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2009).

Los líquidos iónicos al ser sales tienen interacciones iónicas en sus componentes, poseen puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals y apilamientos π - π (Figura 10). Estas representaciones se han mostrado a partir de experimentos con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] por medio de simulaciones computacionales que permiten observar la distribución espacial de cada uno de los componentes presentes en los líquidos iónicos como puede ser analizado en la Figura 11, en la cual se puede observar que la representación de la estructura nombrada como a y b muestran la densidad de la distribución de cationes y aniones alrededor del catión, mientras que en las estructuras c y d, son vistas superpuestas de las anteriores figuras a y b, estructuras que permiten analizar la presencia de este tipo de interacción que es fundamental en el proceso de solvatación con biomasa lignocelulósica Acosta Zamora (2013).

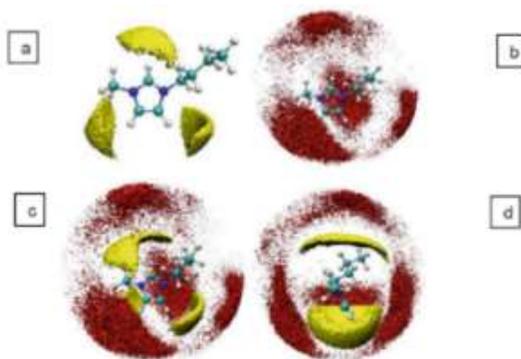


Figura 11. SDFs con 0.7 nm para (a) aniones alrededor del catión (superficie Amarillo), (b) catión alrededor de catión (Superficie roja), c y d son dos diferentes vistas de la superposición de las estructuras a y b

4.12 Mecanismos de reacción

Los mecanismos de reacción, son las descripciones paso a paso que tiene la reacción en donde se puede analizar el rompimiento de los enlaces que forman cuando es obtenido un producto final. Estos mecanismos involucran una reacción en cadena, las cuales están establecidas a lo largo de tres etapas las cuales son: “*la etapa de iniciación, en la cual se forma un intermedio reactivo; etapa de propagación, en donde el intermedio reactivo genera una reacción con la molécula estable para así formar otro intermediario reactivo, logrando así que la cadena se prologue hasta que los reactivos se agoten o se destruya el intermedio reactivo; y la etapa de terminación donde se generan las reacciones colaterales que destruyen los intermedios reactivos y tratan de aminorar o parar la reacción*” (Acosta Zamora, 2013, p. 43).

En la actualidad, los reportes en la literatura presentan limitantes en cuanto a la estructura y mecanismos de reacción por solvatación entre la biomasa lignocelulósica y los líquidos iónicos, debido a que se presentan únicamente esquemas generalizados de dichas interacciones

estructurales de la hemicelulosa, celulosa y la posible interacción de la lignina con respecto a los líquidos iónicos del tipo imidazolio como [Emim][Cl] y [BMIM][Cl] Acosta Zamora (2013)

4.13 Mecanismo de interacción con la celulosa respecto a los líquidos iónicos

Los mecanismos de interacción de la celulosa respecto a los líquidos iónicos se ha planteado utilizando como solvente cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], en donde se tiene en cuenta que el líquido iónico “...como un complejo estable anión - catión ($[BMIM]^+ Cl^-$) que interactúa con el polímero cristalino de celulosa a través del desplazamiento de los puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilo de los azúcares, (...) forma nuevas interacciones entre el ion cloruro (Cl^-) y los grupos OH del polímero y el catión imidazolio ($[BMIM]^+$) con los oxígenos más electronegativos, formándose finalmente el complejo catión-celulosa-anión”. (Acosta Zamora, 2013, p. 43). La Figura 12 permite analizar este tipo de interacción en este polímero natural:

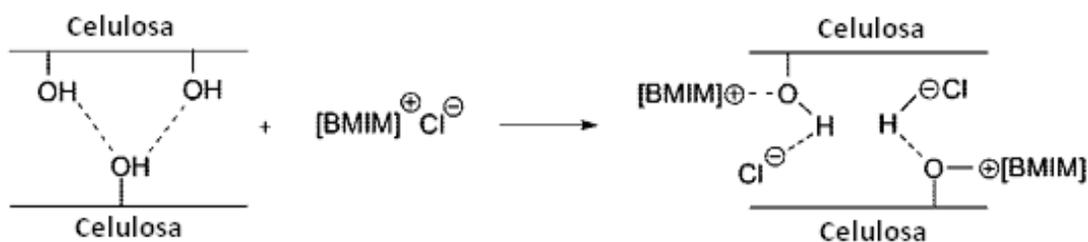


Figura 12. Mecanismo de disolución de celulosa en [BMIM][Cl]. Acosta Zamora (2013)

4.14 Los líquidos iónicos como disolventes para la celulosa

A partir de los estudios realizados por Swaltloski, Spear, Holbrey, y Rogers (2002), quienes encontraron que los cloruros de 1-alkil-3-metilimidazolio disolvían la celulosa y madera, se pudo inferir el uso de líquidos iónicos como alternativas extractivas ya que en los procesos de disolución en celulosa lo que se analiza es el desmontaje de la estructura cristalina, dejando expuestos los enlaces β -(1-4)-D-glicosídicos para que intervengan los catalizadores. Este adelanto permitió que se diera otro tipo de perspectiva respecto a los procesos extractivos de la celulosa y de la biomasa lignocelulósica con los líquidos iónicos, por medio del estudio de la disolución, lo cual en los años posteriores ha generado importancia en los procesos que ha dado lugar a una gran cantidad de publicaciones y estudios respecto a este tema (Rosa, 2015); estos estudios enfocados a la celulosa, se deben por ser un polímero de gran demanda para diferentes usos y además, de ser muy abundante en la naturaleza. Es importante aclarar que, el potencial de los materiales provenientes de la celulosa no ha sido explotados en su totalidad, debido a que no pueden ser disueltos en solventes convencionales a causa de su estructura supramolecular, es por ello que no todos los líquidos iónicos son capaces de disolver la celulosa (Dopico-Ramírez, Hernández-Corvo, León-Fernández, & Bordallo-López, 2013). Por lo anterior, solo son buenos disolventes para la celulosa aquellos que tengan aniones con una muy buena capacidad de aceptar hidrógenos (H) en sus bandas de valencia y adicional a esto, tienen que tener la característica que el anión no sea hidrófobo o que contengan sustituyentes alquílicos voluminosos. Según Rosa (2015) “...los aniones como acetatos, fosfatos, sulfatos y haluros como cloruros o bromuros y sus sales de 1,3-dialquilimidazolio son buenos disolventes de celulosa. Por ejemplo, el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM] Cl) y el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] son buenos disolventes para la celulosa, dado que el anión

cloruro está fuertemente implicado en la interrupción de los puentes de hidrógeno que se encuentran uniendo entre sí las microfibras de la celulosa". (p. 41) (Figura 13)

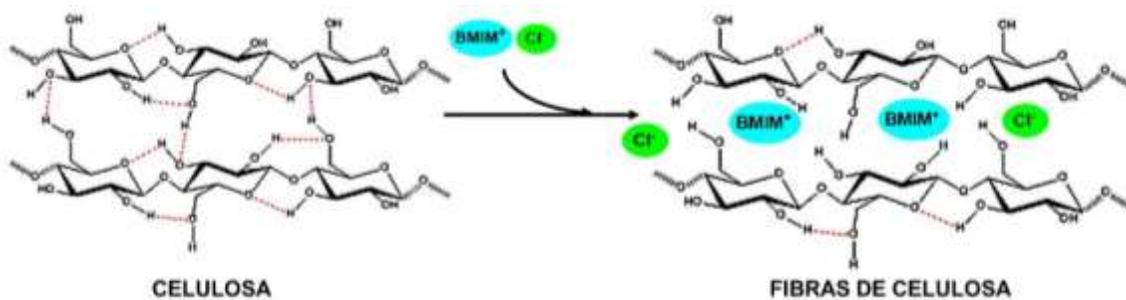


Figura 13. Disolución de celulosa en el líquido iónico [BMIM]Cl. Rosa, (2015)

Las propiedades de disolución de la celulosa también se pueden encontrar afectadas por el catión, esto se debe a que de manera general los cationes son formados por heterociclos aromáticos planos, los cuales han mostrado una buena disolución de la celulosa; en cambio, los líquidos iónicos que tienen cationes tipo piperidinio y pirrolidinio tetraédricos no disuelven la celulosa como los tipo imidazolio y piridinio, esto se debe por la deslocalización de la carga (Figura 14) en donde de alguna forma se presenta una actuación de todos los átomos de hidrógeno con el anillo en la ruptura de los puentes de hidrógeno que se encuentran presentes entre las fibras de celulosa (Rosa, 2015).

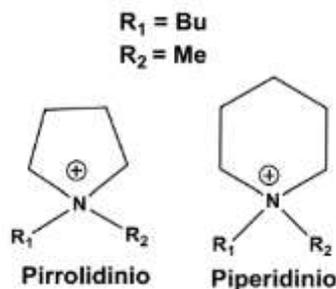


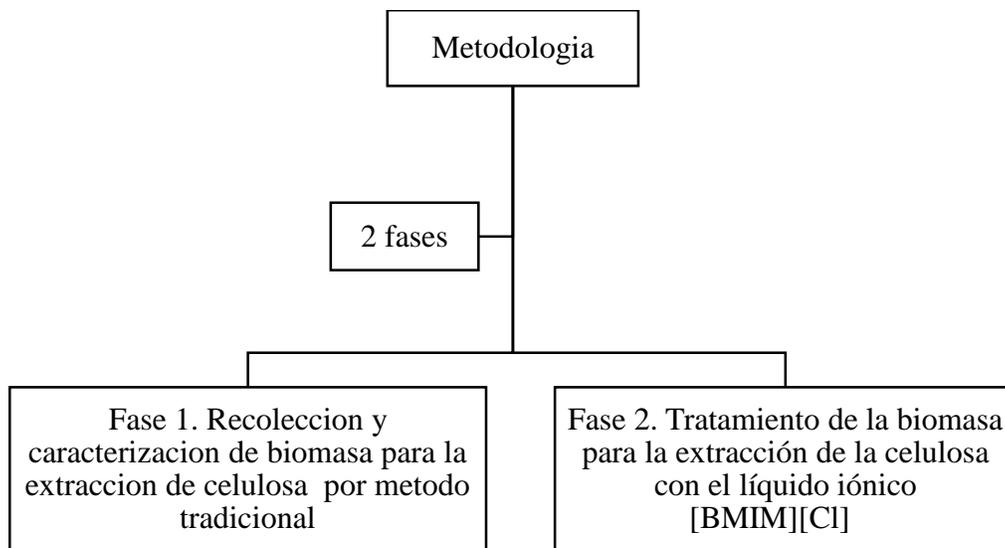
Figura 14. Cationes de líquidos iónicos que no tienen buenas habilidades de disolución de celulosa (Rosa, 2015)

En procesos prácticos, la disolución de la celulosa depende de una buena agitación, así como la temperatura, tamaño de las partículas, tiempo de disolución, grado de polimerización y cristalinidad, evitando la formación de aglomerados al momento de adicionar la muestra, con el fin de no prolongar el tiempo de reacción (Rosa, 2015).

A partir de lo anterior y teniendo presente que al ser la celulosa un polímero de gran abundancia y con una amplia gama de propiedades tanto químicas como físicas, esta materia prima es muy llamativa para la producción de materiales con diferentes aplicaciones lo cual según Isik, Sardon y Mecerreyes (2014), quienes realizaron estudios para analizar los avances recientes en el desarrollo de materiales nuevos y tecnologías de celulosa utilizando líquidos iónicos, han propuesto y generado métodos de procesamiento, funcionalización y adicional a esto, materiales nuevos de celulosa que incluyen mezclas, fibras, geles de iones, al igual que materiales compuestos.

5. DISEÑO METODOLÓGICO

Para el desarrollo de los objetivos propuestos se formuló una metodología integrada por dos fases, a saber:



5.1 Fase 1. Recolección y caracterización de biomasa para la extracción de celulosa por método tradicional

Se realizó tomando residuos de poda de pasto en predios de la localidad de Puente Aranda, tomando en bolsas la muestra en fresco después de su corte, evitando los pastos de coloraciones amarillentas² y se realizó su proceso de secado durante los dos días siguientes de la recolección, ya que si se mantiene el pasto cortado por más tiempo la liberación de humedad genera

² Se descartaron las coloraciones amarillentas para asegurar una homogeneidad en la muestra, ya que las variaciones de color indican un exceso o una pérdida de agua, condiciones no controlables por el clima.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

degradación del mismo, mal olor y sus características de coloración varían considerablemente.

Se realizó el proceso de recolección del pasto cada 15 días aproximadamente cuando se consideró que la muestra a cortar se encontraba a una altura alrededor de 10 cm. Los residuos se verificaron y debían estar libres de materiales externos diferentes a lo que se contribuye el corte. El muestreo se realizó para tres secciones del césped del predio y posteriormente se realizó un muestreo compuesto de las zonas.

La caracterización se realizó siguiendo los procedimientos descritos a continuación:

- Preparación de la muestra: se realizó un alistamiento de muestra molida, los análisis se realizaron en base seca, (sin contenido de agua) para continuar con la caracterización fisicoquímica del pasto, la cual fue realizada dejando el pasto en horno a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ por 12 horas, después del secado, se trituró de forma manual con guantes con aspecto áspero para que pudiera permitir la reducción de la partícula; posteriormente se almacenaron las muestras en bolsas plásticas para los análisis.

- Análisis caracterización química: los análisis realizados son porcentaje de celulosa, lignina, extraíbles, cenizas y humedad, con base a las normas ASTM (*American Society for Testing and Materials*) y la combinación de las normas ANSI y la adaptación correspondiente de las técnicas D1105-56, D1106-56, D1103-60, D1102-56, cuyas metodologías están direccionadas para la madera, pero se usaron cambiando el material por el residuo de pasto con el fin de verificar que las mismas técnicas pueden ser usadas para análisis de materiales naturales diferentes a la madera y finalmente los componentes obtenidos se colocaron en tubos eppendorf. Para la determinación de extraíbles fue

realizada con una adaptación de la técnica D1105-56 en el proceso de extracción con los solventes n-hexano y etanol pero usando un extractor automático basado en el método Randall con el fin de disminuir tiempos de extracción, cantidad de reactivos y eficiencia de la técnica, la cual fue validada en las pruebas iniciales respecto a la metodología tradicional que es sugerida con extracción por Soxhlet, encontrando la similitud en la eficiencia del proceso que permitió el uso adaptado de la técnica para este análisis realizado.

5.2 Fase 2. Tratamiento de la biomasa para la extracción de la celulosa con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]

Se realizó la extracción con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] a la muestra de residuo de pasto común previamente caracterizada usando solvatación. Las variables a evaluar fueron temperatura de reacción, tiempo de retención y concentración del líquido iónico [BMIM][Cl], en la concentración de la biomasa la variable fue fija, con el fin de poder evaluar tiempo y temperatura en dos niveles específicos y asimismo poder calcular el porcentaje de rendimiento de la celulosa adquirida a partir de los residuos del pasto común, la extracción se llevó a cabo por medio de la maceración sólido – líquido, determinada por temperaturas de 80 y 90 °C, dichas variables fueron establecidas para el estudio debido a la interacción con la biomasa, ya que la temperatura de reacción solo se presentó en el momento en el cual alcanzó los 70°C puesto que a esta temperatura, el líquido iónico cloruro 1 butil- 3 metil-imidazolio [BMIM][Cl], llega a su punto de fusión por medio de la solvatación.

5.3 Extracción de celulosa con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] por solvatación

La extracción de la biomasa se realizó a partir de la utilización del residuo de pasto común previamente seco, el cual fue inicialmente molido, la solvatación se generó utilizando como solvente el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]. El procedimiento experimental se realizó a partir de un diseño factorial fraccionado a dos niveles ($k=2$) lo cual permitió disminuir la cantidad de experimentos sin que se perdiera información. En el diseño se analizaron dos factores (temperatura, tiempo) en una concentración fija de materia lignocelulósica, estos dos factores se establecieron debido a que al realizar solvatación los valores encontrados generan datos significativos sobre las diferentes biomásas lignocelulósicas, al establecer temperaturas de 80°C y 90°C, lo que se pretende es que como el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] tiene una temperatura de fusión de 70°C, al establecer el primer nivel a 80°C, se aseguró la disolución completa del líquido iónico utilizado, debido al punto de fusión de referencia del líquido iónico. Luego se estableció el segundo nivel a 90°C ya que es recomendable que las temperaturas no sean mayores a 105 °C para su uso con el fin de evitar posibles degradaciones térmicas de los polímeros estructurales, así como los tiempos y cargas de sólidos que han mostrado un efecto positivo en la solvatación y la relación del líquido iónico respecto al material lignocelulósico fue de 15% para así poder llegar al porcentaje peso a peso (p/p) del material, usando los tiempos de 24 y 48 horas respectivamente. El proceso de reacción se llevó a cabo en frascos de vidrio de tapa rosca en el cual se adicionaron 6,0 g de [BMIM][Cl] y 0,9 g de residuo de pasto para una relación del 15% p/p (Tabla 4)

Tabla 4. Diseño experimental

Variable	Nivel	Variable de respuestas
Temperatura	80 °C,90 °C	Rendimiento de la extracción
Tiempo	24, 48 horas	Contenido de celulosa
Concentración material lignocelulósico por solvatación de biomasa con líquido iónico	15 %	

Con las proporciones anteriormente citadas, las reacciones se realizaron en un baño de María sin agitación para alcanzar la temperatura de 80 y 90 °C, con el fin que el líquido iónico utilizado parta como un complejo estable anión - catión ($[\text{BMIM}]^+ \text{Cl}^-$) que hace una interacción con el polímero cristalino de celulosa por medio del desplazamiento de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de los azúcares, formando nuevas interacciones entre el ion cloruro (Cl^-) y los grupos OH^- del polímero y el catión tipo imidazolio ($[\text{BMIM}]^+$) con los oxígenos más electronegativos, formándose finalmente un complejo catión-celulosa-anión. Acosta Zamora (2013)

5.4 Extracción de la Biomasa

Después de realizado el proceso de reacción se requirió la separación de la solvatación teniendo en cuenta el procedimiento propuesto en el trabajo de Acosta Zamora (2013) y las

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

modificaciones requeridas de la siguiente manera (Figura 15).

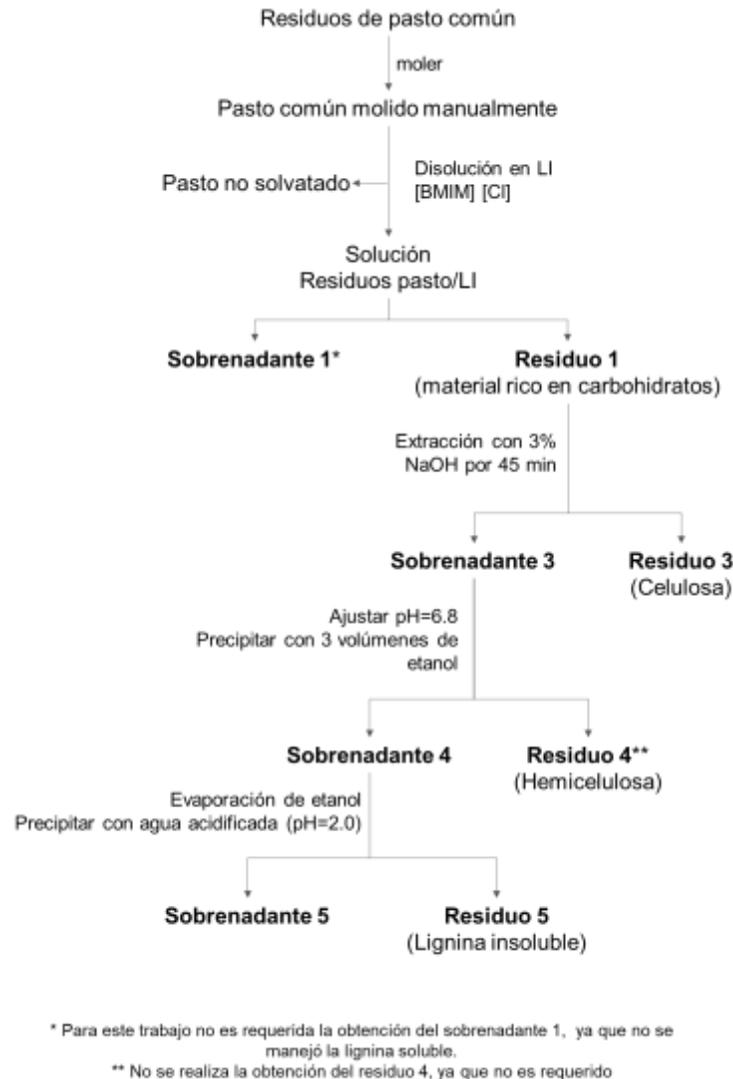


Figura 15. Esquema del proceso de recuperación de fracciones basada en la completa disolución de biomasa en Líquidos Iónicos adaptada para obtención de celulosa

Para la recuperación de dichas fracciones después de tratamiento con el líquido iónico cloruro 1 butil- 3 metilimidazolio, se separó la fracción de residuos de pasto no solvatado de la fracción líquida solvatada que contiene la solución [BMIM][Cl] y polímeros. Este residuo líquido fue

tratado con 200 mL de solución acetona: agua en relación 9:1 v/v que permitió la precipitación del material rico en carbohidratos (residuo 1) el cual fue centrifugado a 4500 rpm durante 15 minutos, generando una fracción líquida constituida por acetona + agua + lignina soluble en acetona denominada (Sobrenadante 1, el cual para este trabajo no es requerido ya que no se manejó la lignina soluble).

El Residuo 1 se trató con una solución de NaOH 3% a una relación sólido líquido 1:25 y posteriormente fue llevado a baño maría a 50°C por 45min. Después de retirar la muestra del baño maría, esta se centrifugo en centrifuga (Centrifuga marca Termoscientific CL10) a 4500rpm a temperatura ambiente durante 15min, que genero una fracción líquida sobrenadante (Sobrenadante 3) y un precipitado sólido (Residuo 3) que corresponde a la fracción de celulosa. El residuo 2 sólido es lavarlos tres veces con H₂O destilada, para eliminar exceso de NaOH 3% y filtrado a través de papel filtro Wathman. Se llevó a secar a 105°C hasta peso constante, el cual se pesó para determinar el rendimiento de la extracción y comparar el porcentaje de obtención de celulosa respecto a lo reportado en la literatura para la madera.

El sobrenadante 3 se agregó a un Erlenmeyer de 100 mL y se ajustó el pH a 6,8 con HCl 2M. Después se adiciono 3 volúmenes de etanol al 95% y se agito vigorosamente. La muestra se centrifugo a 4500rpm por 15min generando un precipitado (Residuo 4 el cual para este trabajo no es requerido porque no se manejó se desprecia debido a que corresponde a la Hemicelulosa) y un (sobrenadante 3)

El sobrenadante 4 es llevado a destilación con el objetivo de eliminar el etanol. A la fracción residual se le agrega 50mL H₂O acidificada con HCl hasta pH 2,0. La muestra se centrifuga a 4500 RPM por 15min generando un precipitado (Residuo 5) correspondiente a lignina y un (sobrenadante 5). Finalmente, el Residuo 5 se lavó con 25 ml de agua acidificada con HCl a pH de 2.0 y se recuperó por filtración con papel filtro Wathman. Se llevó a secar a 105°C hasta peso constante.

5.5 Diseño experimental

5.5.1 Diseño de tratamientos de Fase 1

El tratamiento de los datos se realizó a partir del diseño factorial fraccionado a dos niveles (2^k) debido a que en un experimento el número de factores aumenta, el número de condiciones experimentales crece exponencialmente y al realizarse de esta manera permite disminuir la cantidad de experimentos sin que se pierda información. Este diseño se basó en la hipótesis de que al tener la interacción de varios factores en la experimentación lo más probable es que solo algunos de ellos sean relevantes para la variable de respuesta. El diseño para esta fase fue 2^4 , formada a partir de las combinaciones de tratamientos que producen un signo positivo, lo cual generó una fracción particular denominada fracción definitoria, la cual es la relación del conjunto de todas las columnas iguales a la primera (Tabla 5). La resolución de este diseño factorial fraccionado a dos niveles, es igual al mínimo de letras de cualquier palabra de la relación que definió el diseño.

Tabla 5. a) Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2^4 Fase 1, b) Factores Fase 1, c)

Dominio experimental Fase 1

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

Factores	
X ₁	Cenizas
X ₂	Extraíbles
X ₃	Lignina
X ₄	Celulosa

Dominio Experimental	
Nivel (-)	Nivel (+)
1	12
10	30
18	30
25	40

5.5.2 Diseño de tratamientos de Fase 2

El tratamiento de los datos de la Fase 2 se realizó de la misma forma que la Fase 1. A partir del diseño factorial fraccionado a dos niveles (2^k), pero como en esta fase se tuvo dos variables esto corresponde a el nivel 2^2 (Tabla 6).

Tabla 6. a) Matriz de experimentos para los diseños factoriales completos 2^2 Fase 2, b) Factores Fase 2, c)

Dominio experimental Fase 2

	X ₁	X ₂
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Factores	
X ₁	Tiempo (horas)
X ₂	Temperatura (°C)

Dominio Experimental	
Nivel (-)	Nivel (+)
24	48
80	90

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Resultados

En esta sección se presentan los resultados producto de los experimentos y la determinación de la composición química de los residuos de la poda del pasto común, siendo cuatro los componentes analizados entre los cuales se tiene: celulosa, lignina, sustancias extraíbles y cenizas, todos determinados como porcentaje en peso. Además, se determinó el contenido de humedad, este fue analizado por separado ya que no es un componente propio de la estructura del pasto, y la finalidad de este análisis fue la determinación de la cantidad presente en la muestra y así establecer aproximadamente la materia seca a obtener, esto se debe a que tener conocimiento previo del contenido presente antes de su uso es significativo para evitar problemas que alteren el inicio de los tratamientos químicos que permitieron cuantificar cada componente. Posteriormente, la realización del proceso de solvatación de los residuos de la poda de pasto común en el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] para la comparación de los mecanismos teóricos planteados respecto la experimentación.

6.2 Tratamiento de la muestra de residuo de pasto común para la caracterización de la composición química

Se realizó el proceso de secado de la muestra a 105°C del pasto cortado, el cual estaba en condiciones aptas para el proceso, sin raíz y de color verde. Después del secado, se trituró de forma manual con guantes con aspecto áspero para que pudiera permitir la reducción de la

partícula; posteriormente se almacenaron las muestras en bolsas plásticas, para los análisis de extraíbles, lignina y celulosa (Figura 16). Para los análisis de humedad y ceniza se fue realizado con la muestra fresca.



Figura 16. Proceso de secado de residuo de pasto común a) Muestra de pasto cortado antes de secado b) muestra después de secado c) muestra almacenada

Para la determinación de humedad se colocó un crisol con capacidad suficiente para la muestra de residuo de pasto común (Figura 17), en un horno de convección marca Termoscientific HeraTherm a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5$ durante 2 horas, luego se trasladó hacia un desecador donde se enfrió por 20 minutos, hasta obtener peso constante. La humedad se determinó con la Ecuación 1. (Ver Anexo 3).

$$\% \text{ Humedad} = \frac{100 - (P.F - P.T)}{P.M} \times 100\%$$

Ecuación 1. Determinación de humedad

Donde:

P.F. = Peso Final

P.T. = Peso tara (crisol).

P.M. = Peso de la muestra.



Figura 17. Muestra de residuo de pasto común.

La determinación de ceniza según técnica (ANSI/ASTM D1102-56), se realizó pesando 1 g de muestra de residuo de pasto común en el crisol, previamente seca y se llevó a 600 °C por 1,5 horas en mufla marca Labtech automática; posteriormente, se revisó que el material fuera solamente cenizo (color grisáceo blancuzco), de lo contrario se mantuvo la muestra más tiempo en la mufla hasta la condición deseada (Figura 18). Luego fue llevada la muestra a desecador por 20 minutos hasta peso constante. El porcentaje de cenizas se determinó aplicando la Ecuación 2. (Ver Anexo 4).

$$\% \text{ Ceniza} = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100\%$$

Ecuación 2. Determinación de cenizas

Donde:

P3: Peso del crisol más residuo

P2: Peso del crisol más muestra

P1: Peso del crisol vacío



Figura 18. Proceso de determinación de ceniza a) Mufla programada, b) Pesaje de muestra c) muestra análisis de ceniza

La determinación de extraíbles se realizó según la técnica (ANSI/ASTM D1105-56), con adaptación al equipo de extracción de grasa automático marca VELP científica SER 148, el cual es un equipo que permite la separación cuantitativa de una sustancia o grupo de sustancias en una mezcla de sólidos o semisólidos. La extracción se realiza según el método Randall, el cual opera en dos fases, pero, además, existe una tercera fase en la que se realiza la recuperación del solvente destilado. El método Randall consiste de la modificación del método estándar Soxhlet el cual sumerge la muestra en el disolvente en ebullición, reduciendo el tiempo necesario para la extracción. El disolvente disuelve grasas, aceites, pigmentos y otras sustancias solubles, denominados colectivamente "grasa cruda" La muestra previamente seca y molida, se extrae mediante un proceso de 2 etapas:

- La primera parte de la extracción se efectuó mediante la inmersión de la muestra en el solvente en ebullición.
- En la siguiente etapa de extracción, la muestra se extrajo mediante un flujo continuo de disolvente condensado. Al finalizar el proceso el disolvente se evaporó y se recuperó por condensación (Figura 19). El residuo de grasa cruda resultante se determina gravimétricamente después del secado.

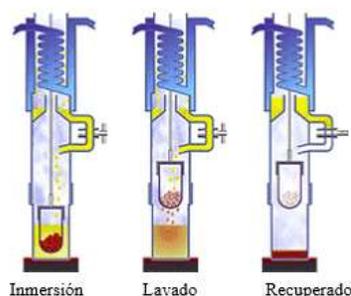


Figura 19. Funcionamiento Equipo SER 148, Pasteur (2005)

El equipo se usó con una programación específica P06 y P07 para los solventes n-hexano (C_6H_{14}) y etanol (C_2H_6O) empleados para el proceso de extracción como método automático de extraíbles. Se colocó en dos dedales 3,75 g de la muestra de pasto molido para completar la cantidad de la técnica inicial de 7,5 g previamente tamizada, seca y con humedad determinada. El dedal fue recubierto por dentro con papel filtro Wathman N°4, con el fin de mantener dentro del papel filtro la muestra y garantizar la mayor recuperación del material luego del proceso; la muestra se colocó en el sistema de extracción con 30 mL de solvente: primero se realizó una extracción con n-Hexano durante 3 horas y, luego se realizó una extracción con etanol por 3

horas que duró el proceso. Finalmente, se apagó el equipo y se esperó a que enfriara el sistema (Figura 20)

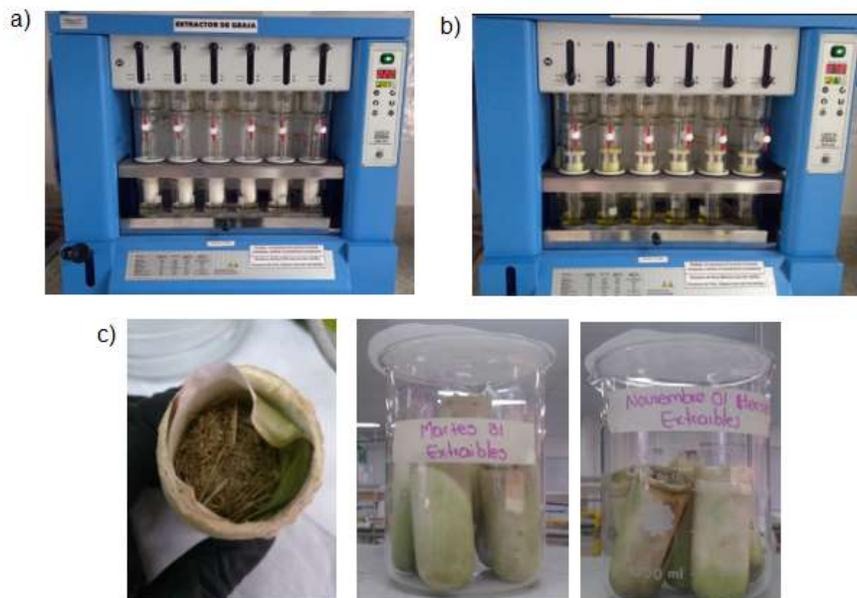


Figura 20. a) Determinación extraíble con hexano programación P06, b) Determinación extraíble con etanol programación P07, c) Muestras después del proceso de extracción para secado a temperatura ambiente

Después del proceso de determinación de extraíbles, se dejaron las muestras a temperatura ambiente en los dedales por 48 horas, posteriormente se transfirió el material a una caja de Petri previamente tarada y pesada (Figura 20). Luego se secó en el horno eléctrico Thermo scientific Heratherm a una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas, se transfirió al desecador por 25 minutos y se pesó el residuo obtenido hasta peso constante (Figura 21). El porcentaje de extraíbles se obtuvo por medio de la siguiente ecuación, (Ver Anexo 5).

$$\% \text{ Extraíbles} = \frac{7.5 - P.M}{7.5} \times 100\%$$

Ecuación 3. Determinación de extraíbles

Dónde: P.M. = Peso de la muestra libre de extraíbles, en gramos.



Figura 21. Muestra de residuo de pasto común libre de extraíbles

Se realizó determinación de lignina según la metodología (ANSI/ASTM D1106-56), este método corresponde a la determinación del contenido de lignina a partir del uso de la gravimetría; se determina la lignina insoluble la cual es un residuo generado al realizar la hidrólisis de los carbohidratos sometiéndola al ataque de ácidos fuertes como es el caso de esta metodología el ácido sulfúrico. Por ello se trabajó el pasto libre de extraíbles, esto se debe porque varios extraíbles logran permanecer insolubles al ataque ácido. Para estos tipos de tratamientos previos que permiten la eliminación de extraíbles que aún pueden estar presentes, se encuentra el ataque con alcohol, el cual permite la remoción de taninos y catecol, mientras que por otro lado se encuentra las extracciones con benceno o hexano para remover ceras, grasas, aceites, resinas y posterior a estos, dos últimos tratamientos en donde se usa el agua caliente para eliminar materiales solubles en agua.

La muestra se obtuvo del residuo de pasto libre de extraíbles que fue obtenido de la determinación de extraíbles. Se colocó en un vaso de precipitado de 100 mL, 1g de pasto libre de extraíbles y se adicionaron 15 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 72% agitando durante 2 horas en

baño María a 20 °C, debido a que el contenido de lignina representa lo que se llama "material incrustante" y forma parte de la pared celular y de la lámina media en las fibras de los materiales lignocelulósicos. En este método de determinación, la lignina (también conocida como "Lignina Klason o método de Klason") se define como un constituyente de pulpa insoluble en ácido sulfúrico al 72%. Cuando este método fue utilizado al pasto libre de extraíbles y sometido a una solución del ácido sulfúrico frío al 72%, se buscó que la lignina se condensara y quedara insoluble en su mayor parte; los carbohidratos del material se hidrolizaron y se solubilizaron por el ácido sulfúrico, logrando también que los polisacáridos se sacarifiquen hasta azúcares simples, quedando solubilizados que posteriormente fueron transferidos a un matraz de 1000 mL conteniendo 560 mL de agua destilada (Figura 22).

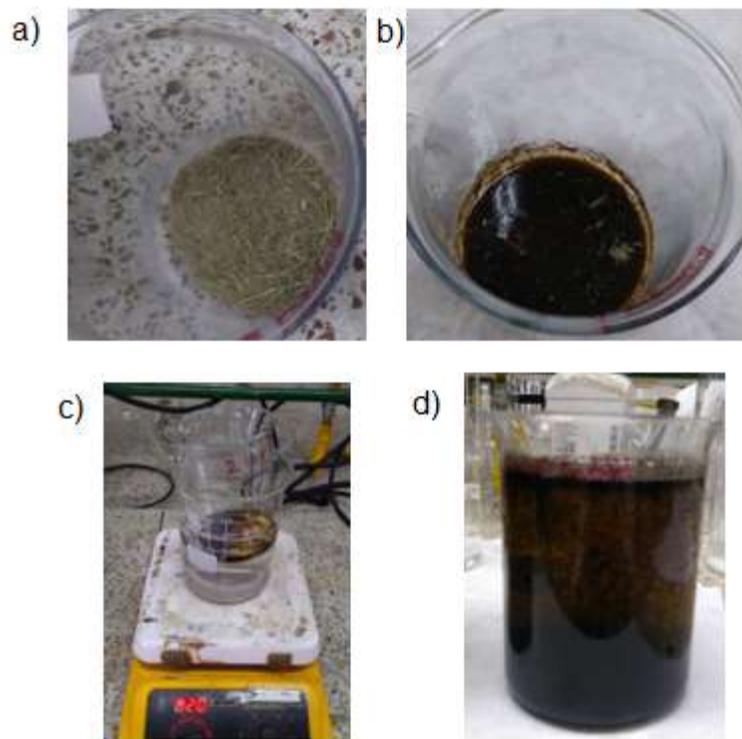


Figura 22. a) Peso de muestra de pasto libre de extraíbles, b) Adición de H₂SO₄ al 72% a la muestra, c) Montaje baño de maría, d) Adición de agua destilada a la muestra

Después de realizar la primera hidrólisis, se efectuó una segunda sometiendo a reflujo en un balón con condensador, la muestra con la mezcla previamente diluida al 3% por 4 horas. Con esta segunda fase se consiguió degradar parte del complejo hemicelulosa – lignina que quedó en la fracción insoluble y condensar gran parte de la lignina soluble de la fase acuosa.

Posteriormente se decantó, hasta dejar una diferencia mínima entre las dos fases, la lignina ácido insoluble es el material filtrado con papel filtro Wathman No. 4 previamente tarado, se le realizó lavados con agua caliente y se secó a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante (Figura 23). El porcentaje de lignina se obtuvo por medio de la Ecuación 4 que es válida para la utilización de 1g de muestra, (Ver Anexo 6).

$$\% \text{ Lignina} = \text{Peso Final} - \text{Peso Tara} \times 100\%$$

Ecuación 4. Determinación de lignina insoluble

La determinación de lignina Klason es de las más confiables del análisis de madera por lo cual fue la seleccionada en las metodologías usadas, ya que lo que se pretende es encontrar otras fuentes de obtención, pero garantizando con las mismas técnicas de la madera, tener una buena repetibilidad y una determinación directa que corresponde a este método que es de referencia y que ha sido adaptada. El contenido de lignina Klason en los substratos libres de extractivos se ha calculado a partir del método estándar ASTM D- 1106-56.

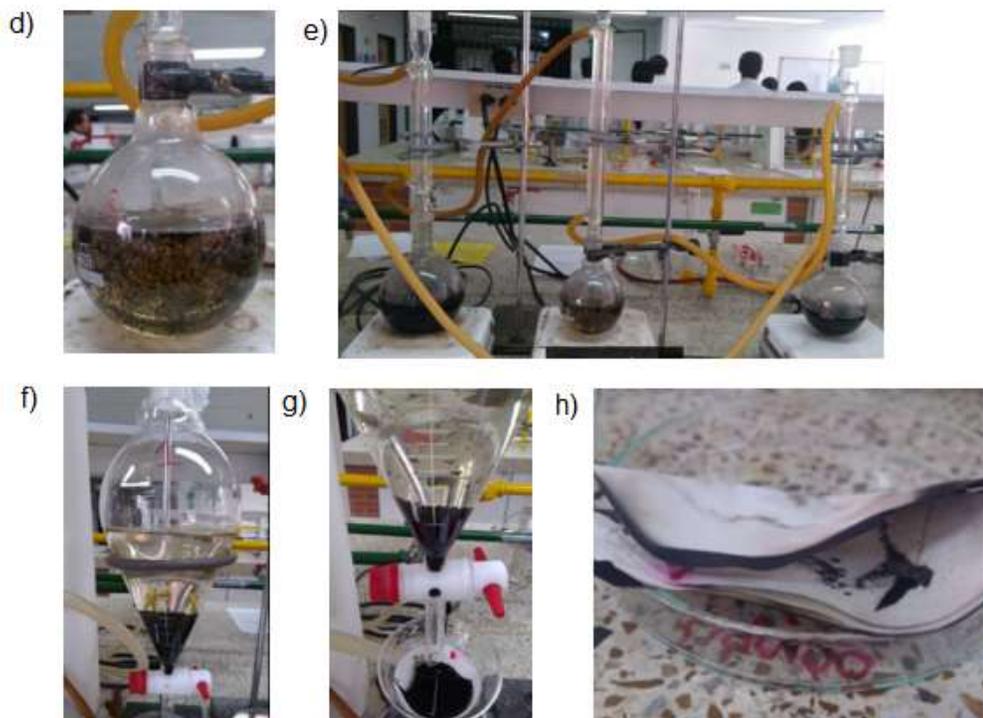


Figura 23. d) Muestra de lignina con ataque ácido primera hidrólisis e) Proceso de reflujo, f) Proceso de decantación g) Proceso de filtración h) Peso lignina con peso constante

Se realizó determinación de α -celulosa según la metodología (ANSI/ASTM D1103-60), este método abarca la determinación indirecta del contenido de celulosa, ya que es un polisacárido natural que se encuentra formado principalmente de glucosa, lo que permite por su estructura resistir al ataque alcalino mientras que la hemicelulosa no lo resiste, por lo cual es un método de determinación directa para α -celulosa. La metodología utilizada fue:

- Se tomó 1g de residuo de pasto libre de extraíbles y se transfirió a un vaso de precipitado de 100 mL, adicionando 10 mL de NaOH al 17,5%, agitando y dejando reposar por 2 minutos, para luego agitar nuevamente y dejar en reposo 3 minutos.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

- Posteriormente, se adicionaron 5 mL de NaOH al 17,5%, se agitó y dejó reposar 5 minutos más, repitiendo éste último paso dejando en reposo 30 minutos (Figura 24) en baño de maría a $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Luego del tiempo establecido se agregó 30 ml de agua destilada, se agitó y dejó reposar por 1 hora.
- Posteriormente del tiempo anterior la muestra se filtró al vacío con papel filtro Wathman No. 4 previamente tarado, lavando con una solución preparada de 33 ml de agua destilada y 25 ml de la solución de NaOH al 17,5 % (Figura 25)
- Inmediatamente se realizó un lavado con 30 ml de agua destilada, y se dejó de aplicar vacío, después se agregó 15 ml de una solución al 10% de ácido acético y después de 3 minutos nuevamente se aplicó vacío para posteriormente lavarse finalmente con 50 ml de agua destilada aplicando vacío (Figura 26).
- La muestra fue llevada a Horno de convección marca Termoscientific HeraTherm contenida en una caja Petri, a una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, luego se transfirió a un desecador hasta peso constante (Figura 27). El porcentaje de celulosa se determinó por medio de la Ecuación 5. (Ver Anexo 7)

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{[P.B - (P.T + P.L)] \times P.M.L}{P.M.T} \times 100\%$$

Ecuación 5. Determinación de α -celulosa

Donde:

P.B. = Peso bruto de la muestra.

P.T. = Peso tara del papel filtro.

P.L. = Peso de lignina en 1g de residuo de pasto (procedimiento anterior).

P.M.L. = Peso de residuo de pasto libre de extraíbles (base de 7,5 g).

P.M.T. = Peso de residuo de pasto antes de la extracción, 7,5 g.

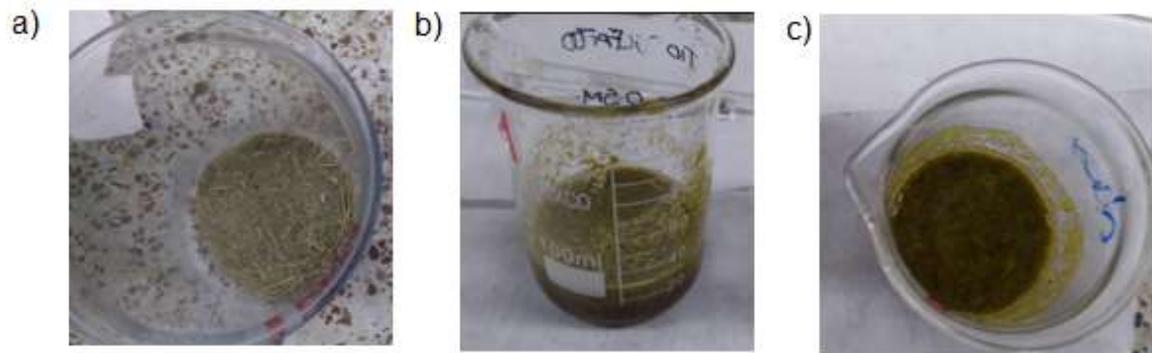


Figura 24. a) Muestra libre de extraíbles para determinación de α -celulosa, b) adición de NaOH al 17,5%, c) agitación y reposo

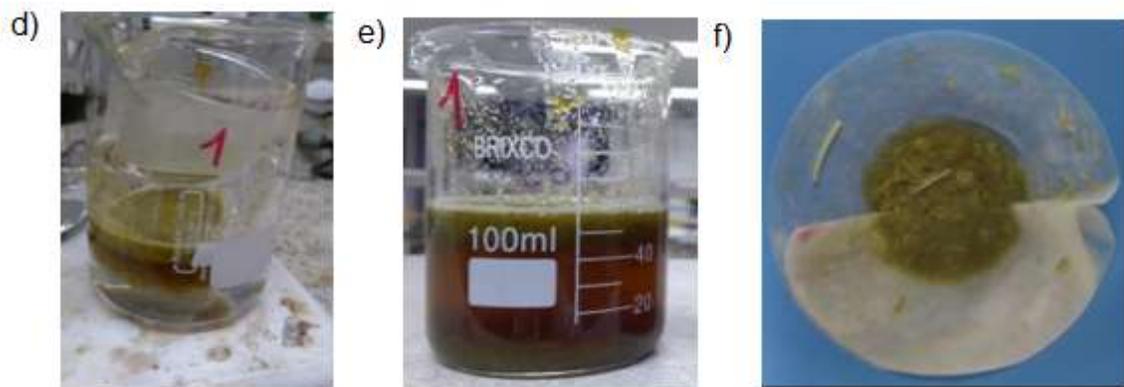


Figura 25. d) Muestra en baño de maría, e) reposo de 1 hora, f) Filtración con solución preparada

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)



Figura 26. g) Filtración adición agua destilada, h) Filtración adición Ácido acético, i) Filtración adición agua destilada



Figura 27. j) Pesaje de la muestra después de seca, k) Muestra de α -celulosa luego de proceso

A partir del material lignocelulósico usado el cual es desechos de pasto común, se obtuvo un promedio de 35,52% en los análisis experimentales de caracterización por método tradicional, se pudo verificar que la biomasa está dentro de los rangos especificados en la Tabla 1 de datos de contenido de referencia de residuos agrícolas y desechos, en donde se menciona que la celulosa se encuentra en un rango del 25 – 40%, lo cual se puede inferir que la metodología usada permite identificar la presencia de celulosa en el residuo de pasto.

6.2.1 Análisis estadístico Fase 1

Se realizaron 16 experimentos efectuando las corridas de forma aleatoria según el diseño experimental planteado en el numeral 5.5.1. A partir de los cuales se obtuvieron los resultados en porcentaje de humedad, porcentaje de cenizas, porcentaje de extraíbles, porcentaje individual de lignina y porcentaje individual de celulosa de la biomasa, como se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Resumen de análisis de varianza Fase 1

<i>Análisis</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
% Humedad	16	1228,74	76,80	0,74
% Ceniza	16	167,1842	10,45	0,08
% Extraíbles	16	368,1696	23,01	19,87
% Lignina	16	727,13	45,45	46,86
% Celulosa	16	568,2778	35,52	31,98

A partir de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 7, se realizó el análisis de la media obtenida, logrando así la localización y la tendencia de los conjuntos de datos, evaluando los parámetros iniciales y determinar la condición base del residuo de poda de pasto común calculado para posteriormente realizar la comparación con la extracción con liquido iónico. Posteriormente, se realizó el análisis de varianza, para evaluar el grado de significancia de cada uno de los factores analizados sobre los porcentajes obtenidos de los residuos.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

- Porcentaje de Humedad: se obtuvo una media de 76,80% de agua (Anexo 3) lo que permitió establecer que se tendría en base seca una cantidad aproximada de 23,2% de residuo de pasto común para la obtención de celulosa. Lo que represento que con cada 100 gramos de residuos de pasto se obtuvo 23,2 gramos en base seca.

- Porcentaje de Cenizas: se obtuvo una media de 10,45% de sustancias minerales y componentes inorgánicos (Anexo 4) que permitió establecer los datos obtenidos en base seca, es importante aclarar que este valor es específico para el residuo de pasto común analizado. Las condiciones del suelo y la edad influyen en los contenidos de sustancias minerales, Maldonado (2006).

- Porcentaje de extraíbles: se obtuvo una media de 23,01% que son sustancias de menor proporción que no entran en la composición de las paredes celulares y este depende de la especie (Anexo 5). Se determinó que los residuos de pasto común al igual que las distintas variedades vegetales pueden contener otras cantidades de sustancias químicas diferentes a la lignina y carbohidratos que constituyen la pared celular y que no son de interés para el estudio realizado, como grasas, aceites, taninos, entre otros, Maldonado (2006).

- Porcentaje de lignina: se obtuvo una media de 45,45% que corresponde al residuo insoluble que queda luego de la hidrolización por medio del trato con ácidos fuertes (Anexo 6), respecto a la literatura donde menciona un rango de 18 – 30% se puede

analizar que esta variación corresponde a la composición de las paredes celulares y este depende de la especie.

- Porcentaje de celulosa: se obtuvo una media de 35,52% que corresponde al ataque alcalino utilizado para su determinación (Anexo 7), respecto a la literatura donde menciona un rango de 25 – 40% se puede analizar que esta variación corresponde a la composición del residuo de pasto común.

El porcentaje de lignina y celulosa obtenida, se relacionan en la Figura 28, donde se aprecia que el comportamiento en los 16 experimentos fue proporcional a la composición de las mismas; se observa que la lignina insoluble muestra resultados más altos respecto a la α -celulosa pero que relacionados entre sí, permiten analizar que son proporcionales a la composición en la muestra analizada; es decir, la presencia significativa de lignina en la muestra de residuo de pasto genera una obtención de celulosa importante y que se depende de la cantidad de lignina encontrada en la biomasa para así poder establecer la cantidad de celulosa a obtener en la misma.

Al realizar el análisis de varianza a los resultados de la biomasa con un $\alpha=0.05$ obtenidos en la Tabla 7, permitió verificar las interacciones entre ellos a partir del nivel de significación, el cual fue mayor de 0,05, por lo que se puede inferir que no existen efectos diferenciales entre los tratamientos de los datos obtenidos, lo que concluye que no se presenta una diferencia significativa en cuanto al resultado obtenido en la replicación de los datos. Se debe resaltar que las variaciones encontradas están basadas en la parte estadística, pero que dichas variaciones son tan pequeñas que para la realización de un análisis normal se consideró no significativa.

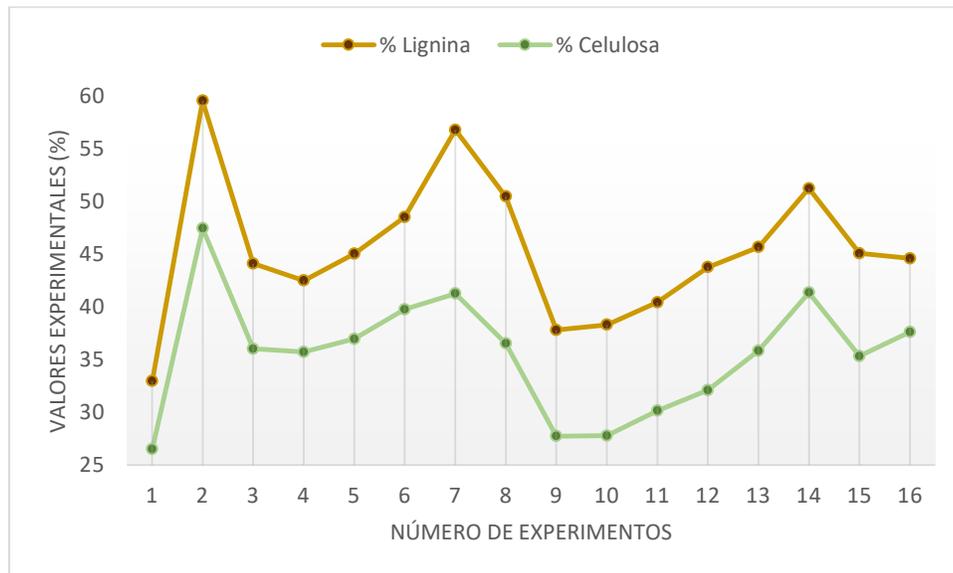


Figura 28. Comparación de valores experimentales en porcentaje obtenidos de lignina y celulosa por método tradicional

6.3 Tratamiento de la muestra de residuo de pasto común por solvatación con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]

Para este proceso se utilizó residuos de la poda de pasto común seco, el cual fue inicialmente cortado y molido manualmente. El líquido iónico utilizado fue cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] $\geq 98\%$ (HPLC) SIGMA-ALDRICH, y los factores y niveles aplicados para el diseño experimental se encuentran establecidos en la Tabla 8.

Tabla 8. Factores y niveles aplicados en el diseño experimental

Factor	Nivel	
	Nivel (-)	Nivel (+)
Tiempo (horas)	24	48
Temperatura (°C)	80	90
Concentración [%]	15% p/p	15% p/p

A partir de lo anterior y revisando la literatura donde menciona que la mejor condición para extracción de α -celulosa es a una temperatura de 90°C y 12 horas del sustrato α -celulosa según (Anexo 2), se estableció la base para el diseño experimental mencionado anteriormente, motivo por el cual se analizaron las muestras con las siguientes condiciones:

- Temperatura de 80°C a 24 y 48 horas de residuo de pasto común con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]
- Temperatura de 90°C a 24 y 48 horas de residuo de pasto común con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl]

Estas condiciones se trabajaron con el fin de verificar si la extracción en este tipo de biomasa es adecuada para el material lignocelulósico de residuo de pasto, asegurando las mejores condiciones de recuperación de la celulosa en este material, a partir de la condición menciona de extracción de α -celulosa.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

El proceso de reacción fue realizado en tubos de ensayo de vidrio de tapa rosca en el cual se agregó 6,0 g de [BMIM][Cl] y 0,9 g de residuos de pasto previamente molido, para una relación de 15 % p/p (Figura 29). Las reacciones se llevaron a cabo en baño María para alcanzar la temperatura de 80 °C y 90°C.

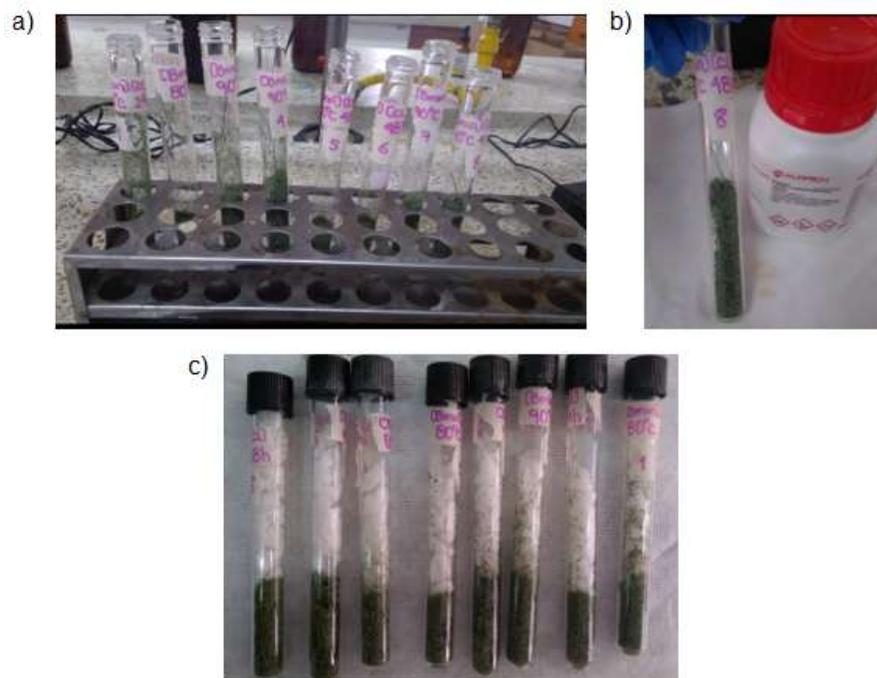


Figura 29. a) Alistamiento muestras en tubos de ensayo, b) Adición de líquido iónico [BMIM][Cl] a muestras de pasto en tubos de ensayo, c) [BMIM][Cl] estado sólido a temperatura ambiente con muestra de pasto para tratamiento de interacción con líquido iónico

Después de realizar el proceso de reacción durante las horas establecidas, se llevó a cabo la recuperación y separación de los polímeros solvatados teniendo en cuenta las metodologías de recuperación con antisolventes propuestas en el trabajo de Acosta Zamora (2013) junto a las modificaciones realizadas para la determinación de los polímeros que son específicos de interés para el presente estudio (Figura 30).



Figura 30. d) Proceso de tratamiento con líquido iónico [BMIM][Cl] en interacción con la biomasa, e) Muestra de pasto No solvatado, f) Muestra de pasto solvatado con [BMIM][Cl]

Para la recuperación de dichas fracciones después de tratamiento con el líquido iónico cloruro 1 butil- 3 metilimidazolio, se separó la fracción de residuos de pasto no solvatado de la fracción líquida solvatada que contiene la solución [BMIM][Cl] y polímeros (Figura 31)

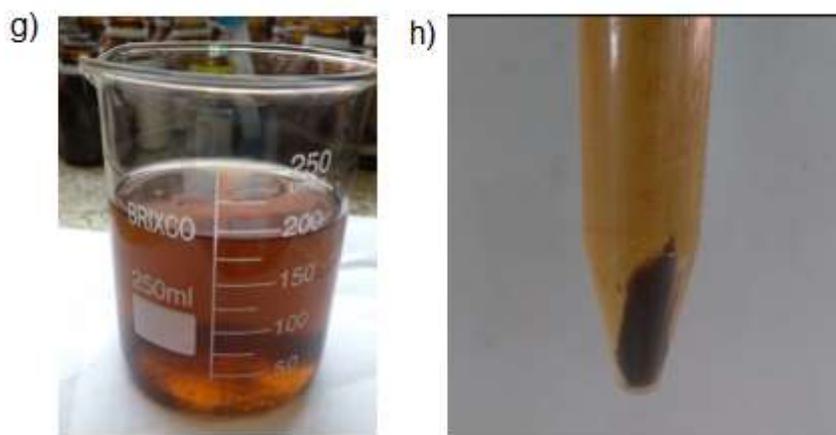


Figura 31. g) Fracción líquida solvatada que contiene la solución [BMIM][Cl] y polímeros, en tratamiento de Acetona: Agua en relación 9:1 v/v, h) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (1)

El residuo 1 se trató con una solución de NaOH 3% a una relación sólido líquido 1:25 y posteriormente fue llevado a baño maría y luego esta se centrifugo (Figura 32)

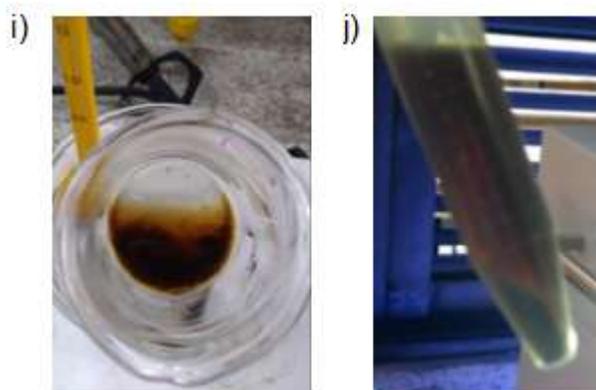


Figura 32. i) Precipitado residuo (1) en baño de María por 50°C, j). Proceso de centrifugación, precipitado residuo (2)

El precipitado sólido (residuo 3) que corresponde a la fracción de celulosa. es lavar lo con agua destilada, y filtrado y se llevó a secar (Figura 33), luego se realizó pesaje de las muestras para obtención de resultados (Ver Anexo 8).

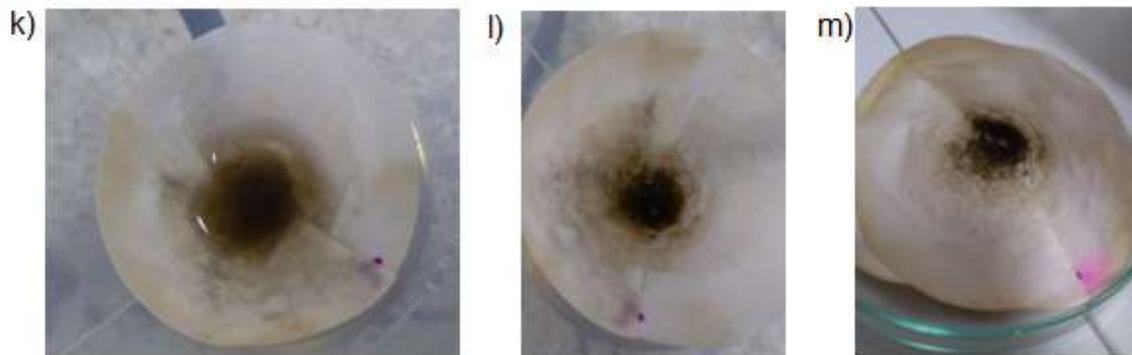


Figura 33. k) residuo (2) con proceso de lavado, l) Residuo 2 Celulosa lavada para proceso de secado en horno
m) Residuo 2 celulosa posterior al secado

Se realiza ajuste de pH y el sobrenadante es usado para determinación de lignina (Figura 34)

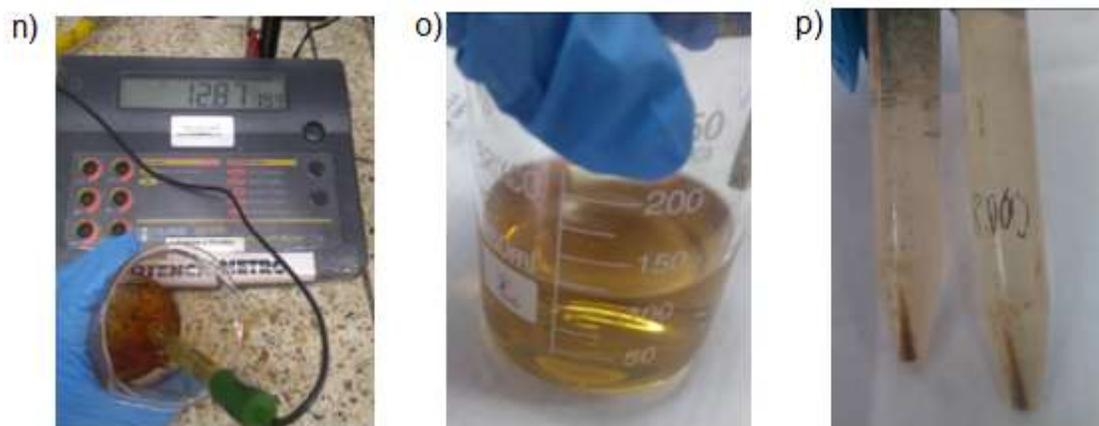


Figura 34. n) Ajuste de pH del sobrenadante (2), pH inicial de la muestra, o) Adición volúmenes de etanol 95%
y agitación, p) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (3) y sobrenadante (3) usado para lignina

El sobrenadante 4 se destila, la fracción residual se acidifico (Figura 35) y se centrifuga para obtener un precipitado (residuo 5) correspondiente a lignina insoluble (Figura 36)

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

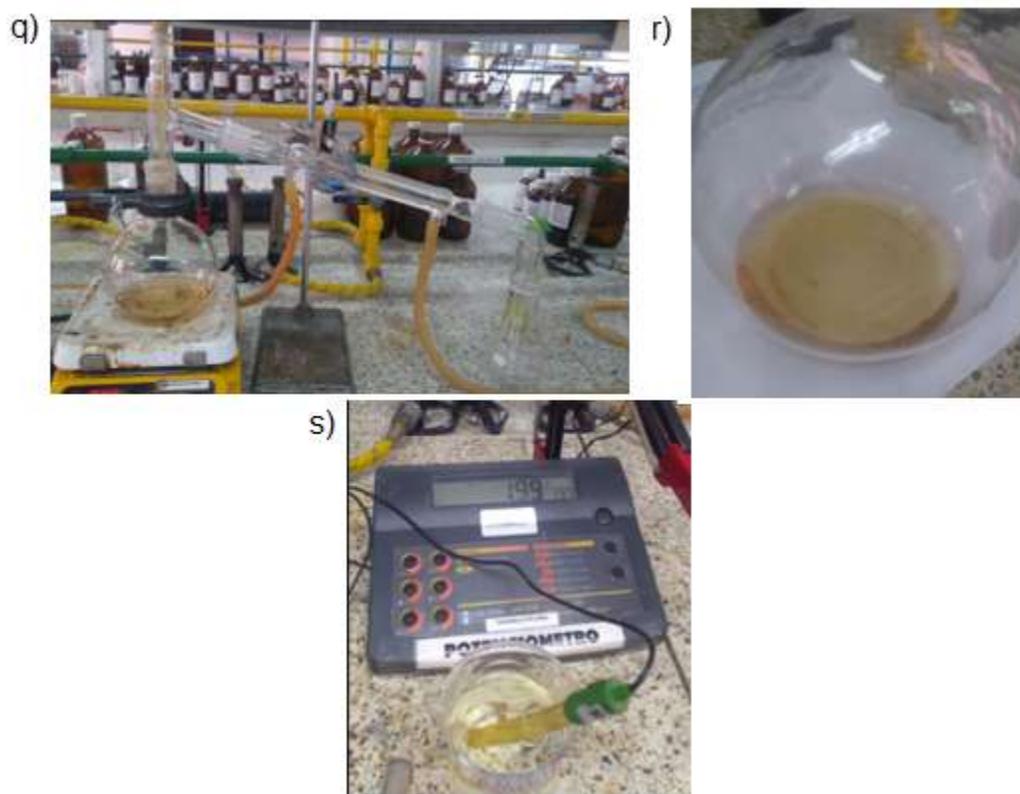


Figura 35. q) Proceso de destilación para eliminación de etanol en la muestra, r) Fracción residual, s) Ajuste de pH con agua acidificada



Figura 36. t) Proceso de centrifugación, precipitado residuo (4) y sobrenadante (4)

Posteriormente se realizó filtrado y secado de la muestra (Figura 37), luego se realizó pesaje de las muestras para obtención de resultados, (Ver Anexo 9).

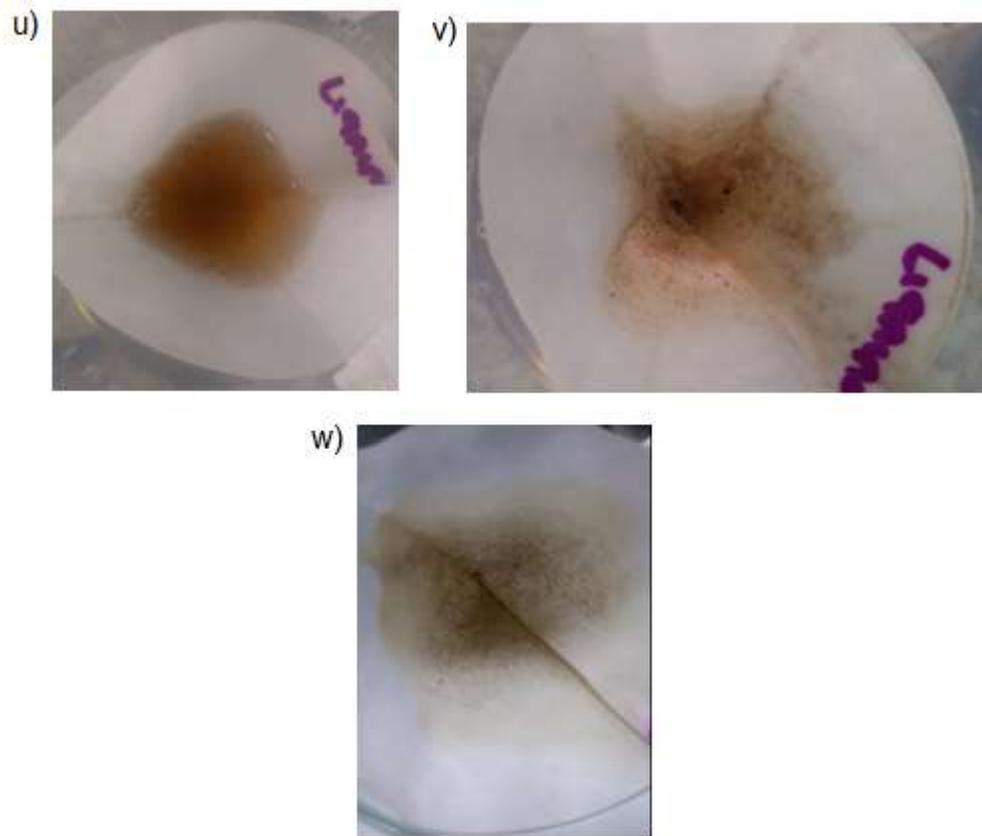


Figura 37. u) Muestra tratada con lavado con agua acidificada, v) Residuo (4) Lignina insoluble lavada para proceso de secado en horno, w) Residuo (4) Lignina insoluble posterior al secado

6.3.1 Análisis estadístico Fase 2

Se realizaron cuatro experimentos efectuando las corridas de forma aleatoria según el diseño experimental planteado en el numeral 5.5.2. A partir de los cuales se obtuvieron los resultados en porcentaje individual de lignina y porcentaje individual de celulosa de la biomasa, como se muestra en la Tabla 9.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Tabla 9. Resumen de análisis de varianza Fase 2

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
% Lignina	4	48,30	12,08	1,15
%				
Celulosa	4	12,27	3,07	0,03

A partir de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 9, se realizó el análisis de la media obtenida logrando así la localización y la tendencia de los conjuntos de datos, evaluando los parámetros del residuo de poda de pasto común calculado para realizar la comparación con la extracción por método tradicional. Posteriormente se realizó el análisis de varianza, para evaluar inicialmente el grado de significancia de cada uno de los factores sobre los porcentajes de recuperación de los residuos y el porcentaje de solvatación de biomasa después del tratamiento con [BMIM][Cl].

El análisis de varianza realizado a los resultados de la biomasa con un $\alpha=0.05$ obtenidos en la Tabla 9, permitió verificar las interacciones entre ellos a partir del nivel de significación. Como se obtuvo un nivel de significación mayor de 0,05 para la lignina, se puede inferir que no existe efectos diferenciales entre los tratamientos de los datos obtenidos, lo que concluye que no se presenta una diferencia significativa en cuanto al resultado obtenido en la replicación de los datos.

Respecto a la celulosa con un $\alpha=0.05$ obtenidos en la Tabla 9, se obtuvo un nivel de significación menor de 0,05 lo cual rechaza la hipótesis nula y se pudo concluir que existe una

relación de los datos, no están dispersos y se infiere que existe una dependencia entre las variables utilizadas y en este caso se establece que los distintos niveles del factor que son temperatura y tiempo, sí influyen sobre los valores de la variable cuantitativa al someterlo al líquido iónico y demuestra que la temperatura tiene un efecto relevante sobre la solvatación de los residuos de pasto común. Se debe resaltar que las variaciones encontradas están basadas en la parte estadística, pero que dichas variaciones son tan pequeñas que para la realización de un análisis normal se considera no significativa en cuanto al porcentaje solvatado por el líquido iónico.

6.4 Análisis de resultados por la solvatación

Mecanismo propuesto de solvatación de celulosa: Como la estructura de la celulosa está constituida por unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces β (1,4)-glicosídicos, las uniones glucosídicas son las que se rompen con la adición de agua cuando la celulosa se somete a cualquier acción hidrolítica, tal como una hidrólisis ácida, completa o parcial (Figura 38) Carreño & Murcia, (2005) por lo que estos enlaces con cadenas orientadas de forma paralela tienden a formar puentes de hidrógeno intramoleculares (entre unidades de glucosa de la misma de la cadena) e intermoleculares (entre unidades de glucosa de cadenas adyacentes). La formación de los grupos hidroxilo de los monómeros con interacciones intramoleculares entre los mismos grupos OH⁻ e interacciones intermoleculares entre las cadenas contiguas se pueden ver a continuación:

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

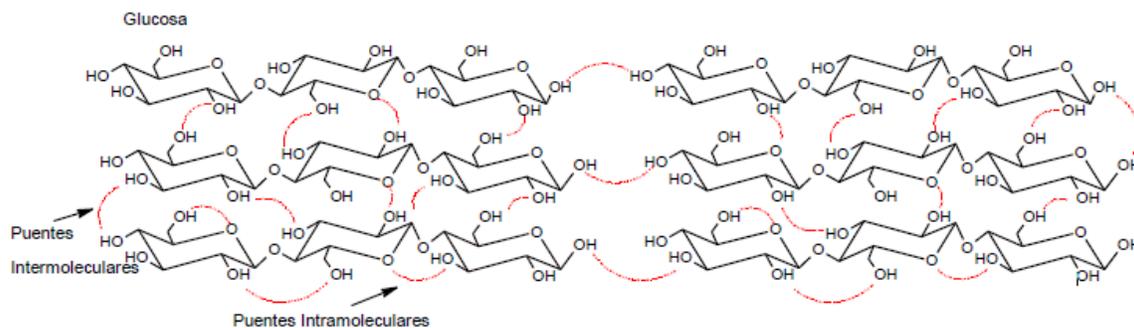


Figura 38. Modelo estructural de fibras de celulosa

Cuando se realiza la interacción entre [BMIM][Cl] y celulosa donde el complejo anión- catión del líquido iónico se separa en sus iones constituyentes interactuando con los grupos hidroxilo de las moléculas de glucosa, desplazando los puentes de hidrogeno presentes entre estas y formando nuevas interacciones, en donde el ion cloruro atrae el hidrogeno del OH⁻ y el catión imidazolio forma puentes de hidrogeno con los oxígenos más electronegativos de la molécula, obteniendo un complejo catión-celulosa-anión Acosta Zamora (2013), lo cual indicó la generación del porcentaje de celulosa obtenido, sometiénolo al líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] \geq al 98%, mostrando la solvatación de la estructura por interacción del líquido iónico. (Figura 39)

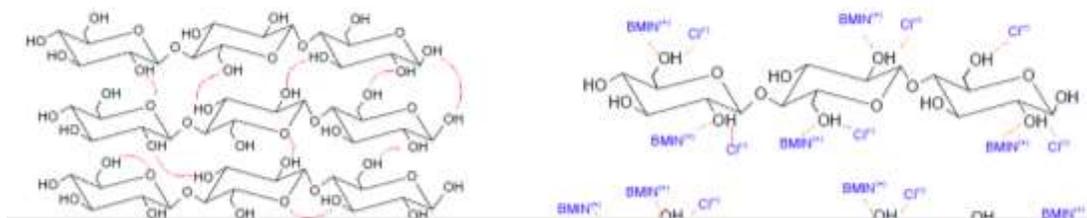


Figura 39. Solvatación de estructura de celulosa por interacción con el [BMIM][Cl]

A partir del trabajo realizado con el tratamiento de cada una de las muestras a diferentes condiciones expuestas con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] \geq al 98% adicionado a los residuos de la poda de pasto común, se pudo determinar que la interacción del líquido iónico con la biomasa solo se presentó en el momento en el cual, la temperatura de reacción alcanzó los 70°C, lo que corresponde a la temperatura de fusión del líquido iónico usado. Antes de eso por la condición del mismo, este líquido iónico se encontraba en estado sólido lo cual no permitió su interacción con la biomasa (Figura 40).



Figura 40. Estado sólido del [BMIM][Cl] a temperatura ambiente

Después de que el material lignocelulósico de residuos de pasto fue sometido al tratamiento de solvatación con el [BMIM][Cl], esta reacción mostró un cambio de coloración del líquido iónico, en su estado sólido es de color blanco (Figura 40), luego pasa a su estado de fusión con un color traslucido hasta llegar a un marrón oscuro después de la reacción (Figura 41). Este cambio de coloración permitió identificar el proceso de reacción y la solvatación a la que fue sometido.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

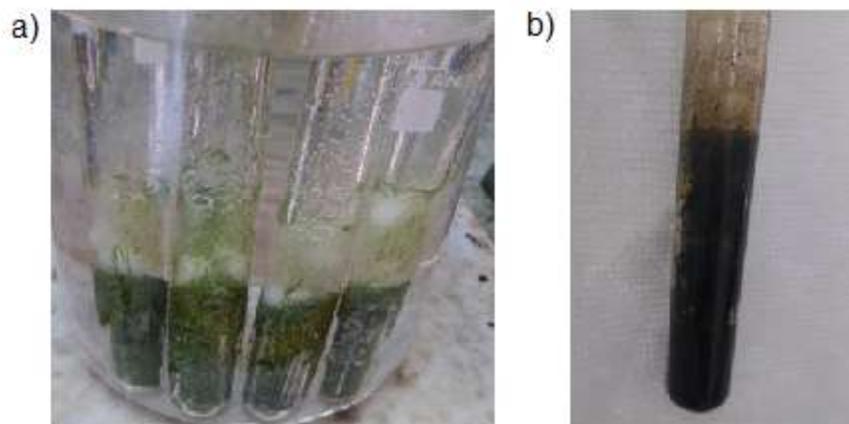


Figura 41. a) Color traslucido de [BMIM][Cl] en estado de fusión, b) color marrón oscuro luego de la reacción de [BMIM][Cl] con residuo de pasto común

Con la observación realizada, se pudo generar las siguientes verificaciones (Tabla 10):

Tabla 10. Resultados de la solvatación con las diferentes variables

Muestra	Temperatura	Tiempo	Observaciones
[BMIM][Cl] +pasto	80°C	24 h	Solvatación insignificante
[BMIM][Cl] +pasto	80°C	48 h	Solvatación insignificante
[BMIM][Cl] +pasto	90°C	24 h	Solvatación completa ³
[BMIM][Cl] +pasto	90°C	48h	Solvatación completa ⁴

³ A temperatura de 90°C y 24 h se obtuvo el material lignocelulósico correspondiente a los análisis realizados en el presente trabajo respecto a espectroscopia, obtención de % en masa y % de rendimiento de reacción.

⁴ A temperatura de 90°C y 48 h se obtuvo una solvatación completa, pero la obtención del material lignocelulósico fue insignificante debido a que no se obtuvo constantemente controlada la temperatura por problemas en equipo lo cual genero una pérdida significativa del material causando que de este proceso no se obtuviera el material suficiente para validar a una temperatura mayor si el porcentaje de extracción se incrementaba proporcionalmente a la temperatura por falta de líquido iónico y fractura de los tubos.

De la tabla anterior, se pudo analizar y comparar según (Ver Anexo 2), que la temperatura para generación de la solvatación de materiales a obtener como el α -celulosa en medio del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], es a 90°C. Se determinó que para el material lignocelulósico de residuos de pasto común es necesaria la solvatación por 24 horas ya que genera un cambio significativo en las características morfológicas de las fibras de la biomasa, en donde la reacción con el [BMIM][Cl] generó un cierto grado de gelatinización del pasto, la cual fue identificada por el cambio de coloración que fue encontrada cuando reaccionó completamente.

Al observar que las condiciones de 80°C a 24 y 48 horas no generó la solvatación completa, ya que solo mostró cantidades insignificantes de extracción de la fracción líquida que se requería para la determinación de la celulosa, se pudo determinar e identificar que a temperatura de 80°C no es la temperatura adecuada para la interacción de la muestra de biomasa de pasto con el [BMIM][Cl], aunque cabe señalar que a esta temperatura si se mezclan por su condición líquida del [BMIM][Cl] por llegar a la temperatura de fusión del mismo, pero no se genera la solvatación requerida (Figura 42) y solo se presenta una combinación de biomasa [BMIM][Cl] sin reaccionar; este resultado da un material viscoso más no solvatado, lo cual se concluye debido a que el proceso de reacción a 90°C generó la solvatación, se estima que a medida que se tenga un incremento del tiempo y de la temperatura de reacción generara la solvatación del material lignocelulósico.



Figura 42. Biomasa pasto +[BMIM][Cl] no solvado

Cuando se generó la solvatación a 90°C en 24 horas, el proceso de recuperación de los polímeros estructurales fue realizado por la precipitación con antisolventes. Como se quería comparar el rendimiento de este tipo de extracción mediante líquidos iónicos respecto a la extracción tradicional, se verificó que solo se obtuvo una obtención del 3,07% de celulosa respecto a las verificaciones realizadas por el método tradicional que corresponden a un 35,52%, lo que indica una pérdida de biomasa total solvatada durante la recuperación de polímeros, lo cual no es rentable al ser un método no adecuado para el tratamiento de los residuos de pasto con este tipo de líquido iónico. Aunque cabe destacar que esto también puede ocurrir por procesos de despolimerización durante la reacción con el líquido iónico, la cantidad de celulosa a extraer es de una diferencia de alrededor de 36% menos, lo cual no permite considerarlo como una alternativa rentable para extracción de celulosa.

El porcentaje de solvatación del material lignocelulósico generado con la interacción con el [BMIM][Cl], demuestra a partir de los resultados obtenidos a 80°C y 90°C, que la temperatura tiene un efecto relevante sobre la solvatación de los residuos de pasto común, ya que la extracción de una molécula como la celulosa que tiene un peso molecular elevado, requiere de más temperatura ya que el factor tiempo no fue una diferencia significativa en los niveles evaluados, al igual que la concentración en la biomasa estudiada.

Respecto al porcentaje de recuperación de celulosa obtenido, se pudo apreciar una tendencia en cuanto al aumento de celulosa recuperada cuando las temperaturas y los tiempos de reacción son los más altos. Como se encontró que a una temperatura de 80°C no generó la solvatación completa a ningún tiempo ya sea 24 o 48 horas, y a 90°C la reacción solvato a las 24 horas; por los resultados generados, la solvatación mostró que no era necesaria la duración hasta 48 horas de este proceso y que el material lignocelulósico de pasto no sería significativo si se aumenta el tiempo de reacción.

Para el caso de la lignina insoluble recuperada que es un dato importante para la determinación de la cantidad de celulosa, se presentó un efecto significativo para los factores temperatura y tiempo, más no por la concentración utilizada de biomasa. Es importante destacar que el aumento en el tiempo de la reacción pudo haber permitido una disminución de la cantidad de lignina insoluble recuperada y por ende se disminuyó la cantidad de celulosa obtenida.

6.5 Caracterización por FTIR –ATR de las muestras obtenidas por método tradicional y con líquido iónico

A partir de las obtenciones de celulosa por el método tradicional y con líquido iónico, se identificó si las muestras obtenidas correspondían a la estructura de la celulosa en el residuo de pasto común. Puesto que la celulosa es un polímero natural que se encuentra en grandes proporciones en la naturaleza, adicional a la variedad de usos en la industria, es considerado de gran importancia dentro de los productos forestales; pero aun siendo importante en la industria continúa siendo el análisis de la celulosa un trabajo difícil a partir de su estructura supramolecular. Es por ello que técnicas como la espectroscopia FTIR de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), es un análisis que permite el estudio de este carbohidrato a partir de un análisis directo de la muestra Contreras Q, (2010). La técnica de espectroscopia FTIR es una alternativa adecuada debido a que genera una cantidad importante de información concerniente a la conformación molecular, naturaleza de los puentes de hidrógeno al igual que la estructura cristalina (polimorfismo) de la celulosa que la caracteriza como supramolecular. Aunque es normal que en los espectros de macromoléculas las bandas se traslapen a causa de que se tornan muy anchas y con una resolución muy pobre, generando una limitante en la caracterización de la molécula Contreras Q, (2010), por lo cual, al seleccionar la técnica FTIR-ATR esta situación se mejora a partir del desarrollo de la espectroscopia FTIR de reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*), técnica usada para la determinación de la celulosa en el residuo de pasto común.

La técnica de espectroscopia ATR-FTIR como se ha mencionado anteriormente para estudios de celulosa y derivados, es adecuada por ser una técnica directa, flexible y simple, que permite estudiar muestras *in situ*. Esta metodología tiene como principio “*el paso de un haz de luz de radiación infrarroja (IR) a través de un cristal transparente (...) y con alto índice de refracción, sobre el que está colocada la muestra. En su paso a través del cristal, (...) el haz de radiación IR incidente se refleja varias veces y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características; por lo tanto, un requerimiento de vital importancia es que haya el contacto adecuado entre el cristal y la muestra*”. (Contreras Q, 2010, p.2)

En épocas anteriores, para el uso de las caracterizaciones por FTIR, las muestras de celulosa se debían moler para posteriormente pasarlas a pastillas de KBr (bromuro de potasio), lo cual generaba un daño en la estructura molecular, pero este método en gran parte de la literatura en donde se busca del tema de espectros se menciona la obtención de los datos de esta manera. Al usar la técnica ATR-FTIR, permite un estudio mucho más completo de las propiedades de la celulosa en la parte estructural y supramolecular del polímero, ya que en la preparación de la muestra el no tener que realizar un proceso de molienda permite evitar la modificación o destrucción de la estructura cristalina de la celulosa. Esto contribuye a que la técnica ATR-FTIR sea muy competente respecto a los análisis químicos de fibras de celulosa que pueden ser modificadas superficialmente, ya que adicional a lo anterior, de poder realizar análisis a la superficie, puede llegar a realizar un análisis más profundo de unas cuantas micras lo que permite no tener en cuenta el grueso del material que no se ha alterado Contreras Q, (2010).

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Para la verificación de los espectros obtenidos de las muestras se tomó como base el espectro de celulosa tomado de Sandeep S. Laxmeshwar (2012), para su comparación (Figura 43).

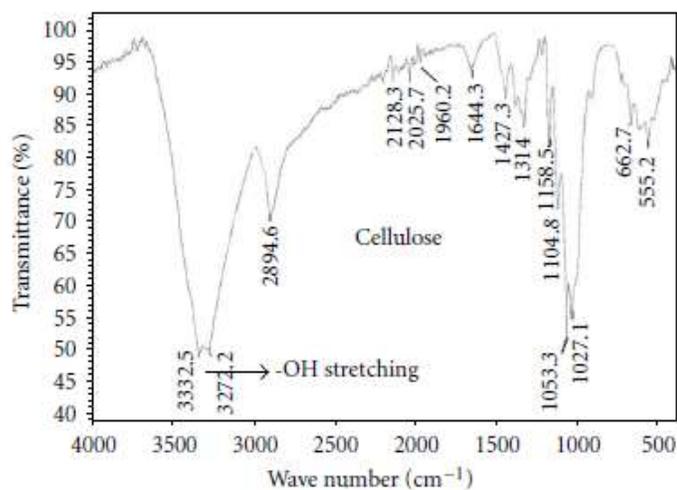


Figura 43. Espectro IR de celulosa tomado de Sandeep S. Laxmeshwar, (2012)

Las dos muestras se analizaron, fueron:

- Muestra 1 de celulosa: extracción método tradicional, material de tipo fibroso color verde.
- Muestra 2 de celulosa: extracción líquido iónico, material de tipo fibroso color verde.

Los espectros fueron tomados con un espectrofotómetro Shimadzu IR prestige-21 con módulo de ATR, realizando 40 scans y con una resolución de 4 cm⁻¹.

6.5.1 Interpretación de resultados FTIR –ATR de las muestras obtenidas por método tradicional

Las asignaciones de la muestra 1 de celulosa, extracción método tradicional se encuentran en la Tabla 11. La información encontrada por el análisis de espectroscopia infrarroja (FT-IR ATR) según espectro de la Figura 44, indica que la muestra analizada presenta señales que sugiere de manera general que la muestra está constituida por un compuesto con enlaces propios de éteres (señal sobre 1020 cm^{-1}) de naturaleza alifática (señal sobre $2921\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$) y presencia de hidroxilos (señal sobre 3332 cm^{-1}). Por lo cual, a partir de la revisión realizada en bases de datos espectroscópicas evidencia que el espectro de la muestra 1 presenta mayor similitud en posición e intensidad de las señales con el espectro reportado para la celulosa según Figura 43.

Tabla 11. Asignaciones para la muestra 1

Señal (cm^{-1})	Asignación
3332	Estiramiento O-H
2921 - 2850	Tensión enlace C-H alquílico
1730 -1622	Probable estiramiento C=C
1417-1316	Flexión asimétrica H-C-H
1020	Estiramiento C-O

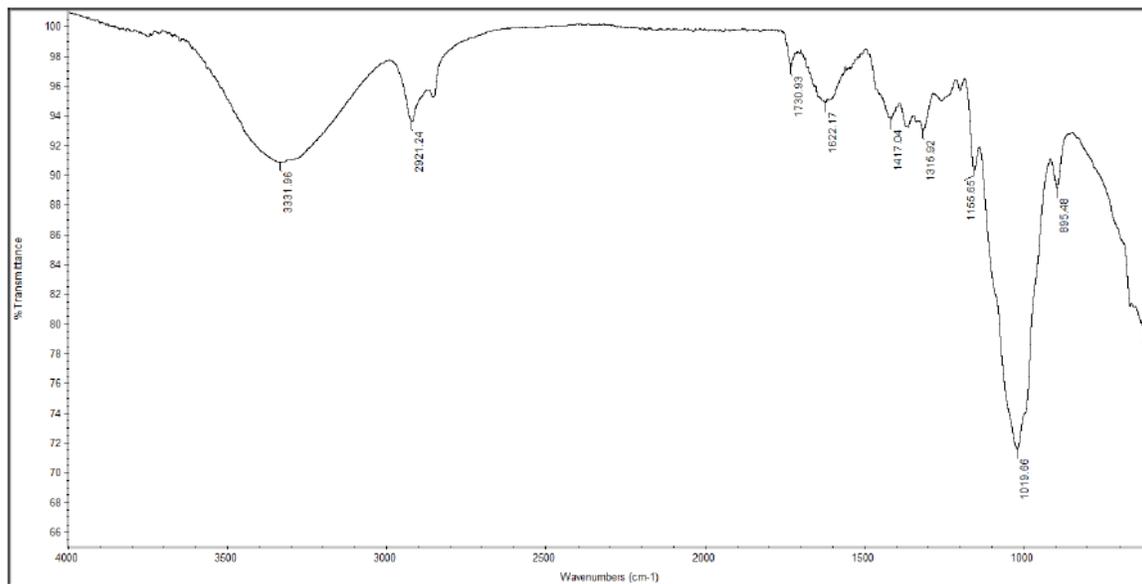


Figura 44. Espectro IR (ATR) de la muestra 1, extracción método tradicional. Universidad Nacional de Colombia

6.5.2 Interpretación de resultados FTIR –ATR de las muestras obtenidas por líquido iónico

Las asignaciones de la muestra 2 de celulosa, extracción con líquido iónico, material de tipo fibroso color verde oscuro se encuentran en la Tabla 12. La información encontrada por el análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR ATR) según espectro de la Figura 45, indica que la muestra analizada presenta señales que sugiere de manera general que la muestra está constituida por un compuesto con enlaces propios de éteres (señal sobre 1110 cm^{-1}) de naturaleza alifática (señal sobre $2919 - 2849\text{ cm}^{-1}$) y presencia de hidroxilos (señal sobre 3415 cm^{-1}). Por lo cual, a partir de la revisión realizada en bases de datos espectroscópicas evidencia que el espectro de la muestra 2 presenta mayor similitud en posición e intensidad de las señales con el espectro reportado para la celulosa según Figura 43.

Tabla 12. Asignaciones para la muestra 2

Señal (cm ⁻¹)	Asignación
3415	Estiramiento O-H
2919 - 2849	Tensión enlace C-H alquílico
1638 - 1618	Probable estiramiento C=C
1383-1162	Flexión asimétrica H-C-H
1110	Estiramiento C-O

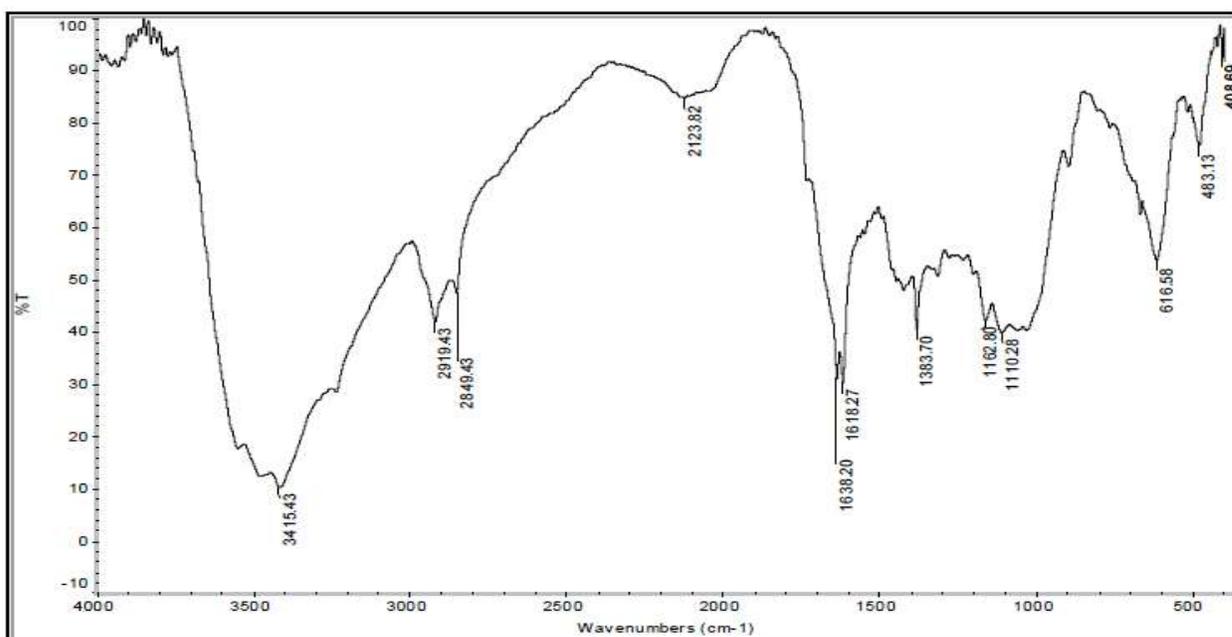


Figura 45. Espectro IR (ATR) de la muestra 2, extracción con líquido iónico. Universidad Nacional de Colombia

Es importante resaltar que los datos de la muestra 1 y 2 son similares las señales de las mismas, en donde se puede observar la anchura e intensidad de la absorción de los enlaces O-H

que son muy sensibles a la estructura del compuesto. Las absorciones de los enlaces hidrogeno dominan la región de número de ondas elevado en el espectro de infrarrojo, según el orden O-H, N-H, C-H (del más alto al más bajo); debido a esto, es importante resaltarlo ya que los espectros tienen asignaciones similares en las señales del espectrograma que son equivalentes en los datos obtenidos. Es importante resaltar que todos los compuestos orgánicos tienen enlaces C-H que cuando se somete a los análisis de infrarrojo, los datos de las absorciones no son de mucha utilidad para su interpretación, cuando se requiere analizar una estructura de un compuesto desconocido, por lo cual, al ser usado para la determinación de celulosa si es una manera adecuada para su identificación de similitudes respecto al espectro base de estudio que se representa en la Figura 43.

6.6 Interpretación y comparación de resultados de extracción método tradicional respecto a líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio

A partir de las extracciones realizadas por el método tradicional y con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio se pudo determinar la comparación de los resultados obtenidos por los dos métodos en la Figura 46, encontrando que la reacción por ataque alcalino es más eficiente que la reacción directa del residuo de pasto común con el líquido iónico, evidenciando la no eficiencia del método alternativo para este tipo de biomasa lignocelulósica. Al relacionar los porcentajes de lignina y la celulosa obtenidos para cada método y su comportamiento de manera individual, se puede observar que aunque la relación continúa siendo directa de la presencia de lignina en la biomasa para así obtener la α -celulosa, se evidencia que es mucho menor a la obtenida por métodos alcalinos, lo que cabe mencionar que los residuos de pasto común pueden

ser una alternativa importante de extracción de α -celulosa como materia prima, pero al someterlo a métodos extractivos alternativos como el líquido iónico, utilizando el método de solvatación no permitió una extracción viable, la cual puede ser evidenciada por el rendimiento porcentual de la reacción las cuales fueron analizadas usando la Ecuación 6, al generar un porcentaje de 88,8% de rendimiento en método tradicional, con respecto al 7,7% de rendimiento en el método alternativo con líquido iónico, encontrando así que no permitió la solvatación utilizada para una extracción eficiente del polímero.

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100$$

Ecuación 6. Porcentaje de rendimiento porcentual

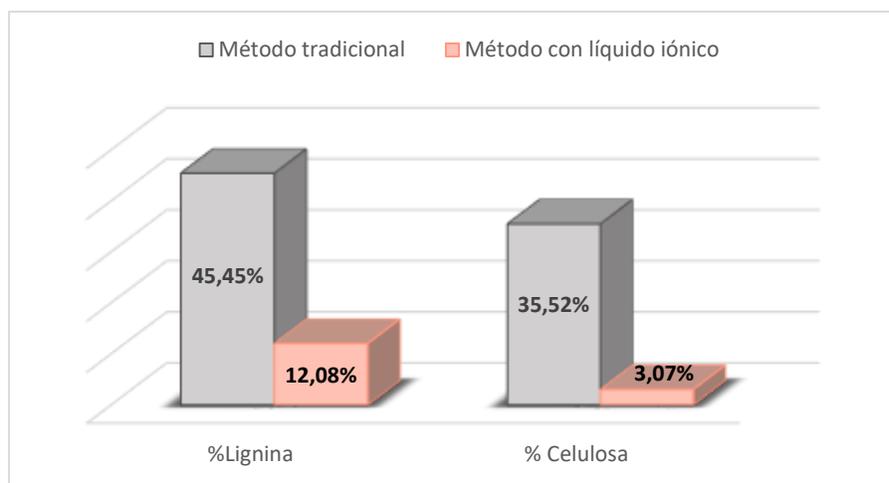


Figura 46. Comparación de valores experimentales en porcentaje obtenidos de lignina y celulosa por método tradicional vs método líquido iónico

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

Para los residuos de pasto común se determinó que su composición química por los métodos tradicionales de extracción presenta un 23,01% de extraíbles, 45,45% de lignina insoluble, 35,52% de contenido de α -celulosa; respecto a la cantidad de 12,08% de lignina insoluble, 3,07% de contenido de α -celulosa obtenida con la extracción por medio del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio[BMIM][Cl], indica que la utilización del líquido iónico no es un proceso eficiente para la extracción de α -celulosa para este tipo de material lignocelulósico como lo es el residuo de pasto común.

A partir del resultado obtenido por métodos tradicionales de alto contenido de α -celulosa, en los residuos de la poda de pasto, se puede concluir que en comparación con otras fuentes de materiales lignocelulósicos, que son fuentes de obtención apropiadas para la fabricación de papeles especiales y para la obtención de derivados de celulosa, situación que permite aprovechar este tipo de residuos como una alternativa para mitigar los impactos a los recursos como la madera.

Para este trabajo se obtuvo que las mejores condiciones de proceso para recuperar la mayor cantidad de polímeros estructurales fueron 90 °C, 24 horas y 15% p/p correspondientes a un 3,07% pero el proceso no fue eficiente.

Se determinó que los residuos de pasto común molido, tratado con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], no logra un porcentaje máximo promedio de solvatación igual o superior al establecido por los métodos tradicionales.

Respecto a los líquidos iónicos aunque respecto a procesos tradicionales son más limpios y menos perjudiciales para el medio ambiente, es importante continuar buscando métodos de extracción eficientes según la biomasa a estudiar realizando introducción las mejoras para su funcionamiento eficiente a partir de equipos controlados que generen una reacción eficiente para la investigación, ya que este producto es menos contaminante y produce menos sustancia de desecho pero para que sea viable para generación de altos rendimientos es necesario variables controladas para poder obtener beneficios del cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl].

7.2. Recomendaciones

A partir de la revisión y resultados obtenidos, es importante continuar con los estudios de este tipo de extracciones ya sea mediante la evaluación de distintos tiempos y temperaturas más cercanos a los 100 °C con el líquido iónico [BMIM][Cl], con el fin de obtener mejores resultados del comportamiento a una temperatura superior a 90°C con el fin de conocer la posibilidad de una mayor extracción en menores tiempos de reacción.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

En cuanto a los residuos de pasto común es necesario revisar la posibilidad de someter las muestras de esta biomasa usando otros tipos de líquidos iónicos que han mostrado potencial en esta área, tal como Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][OAc] o cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio [AMIM][Cl] si son más eficientes que el líquido usado en el presente proyecto.

Investigar e incentivar el estudio de caracterización química del pasto como residuo, y además de diferentes especies forestales con diversos tipos de métodos, con el fin de tener comparaciones de los componentes químicos presentes por medio de estudios de biomasa de regiones diferentes y así analizar recursos, tiempos y rendimientos de futuras investigaciones.

Realizar estudios económicos sobre las alternativas de uso del residuo de pasto común, que analicen la factibilidad con otros métodos extractivos como los líquidos eutécticos en la determinación de componentes químicos, con el fin de obtener extracciones con metodologías de química verde.

Promover la investigación en la recuperación del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], revisando las condiciones para así poder determinar si el reuso tiene el mismo porcentaje de rendimiento y verificación de su pureza.

Generar análisis de extracción con el líquido iónico [BMIM][Cl] con métodos de extracción de química verde como son técnicas como ultrasonido y microondas para analizar los porcentajes de extracción con estas metodologías.

Finalmente, se recomienda seguir realizando estudios moleculares diferente al ATR-FTIR, no solo con el fin de entender el comportamiento de las reacciones de solvatación, sino también para lograr representar las reacciones en diferentes escenarios de proceso tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X (DRX), en este tipo de biomasa en donde se podría obtener información adicional de caracterización a partir de resultados cuantitativos en relación a la composición elemental, morfológica de la superficie de la α -celulosa, complementando así la caracterización química obtenida en el presente trabajo a partir de grupos funcionales.

BIBLIOGRAFÍA

- Acosta Zamora , E. A. (2013). *Biblioteca Digital Universidad Nacional de Colombia*.
Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/36951/1/1017124732.2014.pdf>
- Berlijin, J., & Bernardon, A. (1982). Manuales para la educación agropecuaria pastizales naturales. En J. Berlijin, & A. Bernardon, *Manuales para la educación agropecuaria pastizales naturales* (pág. 9). Mexico D.F: Editorial Trillas.
- Bolio Lopez, G., Valadez Gonzalez, A., L, V., & Andreeva, A. (20 de Mayo de 2011). whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. *Revista Mexicana de ingeniería Química, 10*. Merida, Yucatan, Mexico. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v10n2/v10n2a13.pdf>
- Carreño, S., & Murcia, L. D. (24 de Junio de 2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Bucaramanga, Santander, Colombia. Recuperado de http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/40987188/tesis._derivados_de_celulosa.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAJ56TQJRTWSMTNPEA&Expires=1481389284&Signature=QXQuwuMOwOaghjGWmzL7KBdsjW0%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DTesis._derivados_d
- Celma, I. R. (01 de 10 de 2017). Líquidos iónicos, propiedades, síntesis y aplicaciones. España.
- Chang, M. M., Chou, T. Y., & Tsao, G. T. (1981). Structure, pretreatment and hydrolysis of cellulose. En M. M. Chang, T. Y. Chou, & G. T. Tsao, *Bioenergy* (1 ed., Vol. 20, págs. 15 - 42). Indiana, Estados Unidos : Springer. doi:10.1007/3-540-11018-6_2
- Chávez-Sifontes, M. &. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. (4. (-

-
4. Avances en Ciencias e Ingeniería, Ed.) Recuperado de
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323629266003>
- Contreras Q., H. J. (10 de 12 de 2010). Espectroscopia ATR-FTIR de celulosa: aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros. Guadalajara, Mexico. Obtenido de
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=73013006008>
- Cortinez Villalobos , V. A. (Enero de 2010). Comparación de pre tratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis acida y líquidos iónicos. Santiago de Chile , Chile. Recuperado de
http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2010/cf-cortinez_vv/pdfAmont/cf-cortinez_vv.pdf
- Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol. Chamilpa, Cuernavaca, Mexico. Recuperado de Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol:
http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2009_3/Lignocelulosa.pdf
- Dopico-Ramírez, D., Hernández-Corvo, Y., León-Fernández, V., & Bordallo-López, E. (Enero - Abril de 2013). Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar [en línea] (Enero-Abril). 47. Quivicán, Mayabeque, Cuba. Recuperado el 01 de Mayo de 2017, de
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223126409004>
- Duran Ramirez, F. (2009). Cultivo de pastos y forrajes: silvopastoriles, forraje verde hidropónico. En F. Duran Ramirez, & G. L. Editores (Ed.), *Cultivo de pastos y forrajes: silvopastoriles, forraje verde hidropónico* (Primera ed., págs. 56 - 61). Bogota, Cundinamarca, Colombia: Grupo Latino Editores.

Earle, M. J., Esperanca, J. M., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J., Rebelo, L., Magee, J., . . .

Widegren, J. (16 de Febrero de 2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *The distillation and volatility of ionic liquids*. Lisboa, Portugal. doi:doi:10.1038/nature04451

Energia, U. d.-E. (Octubre de 2001). Sistemas de Informacion de eficiencia energetica y energias alternativas. Recuperado de SI3EA:

http://www.si3ea.gov.co/si3ea/documentos/documentacion/ure/estudios/EstudiosEficiencia_PapelPulpa.pdf

Farahani, N., Gharagheizi, F., Mirkhani, S. A., & Tumba, K. (17 de Septiembre de 2012). Ionic liquids: Prediction of melting point by molecular-based model. *Ionic liquids: Prediction of melting point by molecular-based model*, 549. doi:10.1016/j.tca.2012.09.011

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

Fröba, A. P., Kremer, H., & Leipertz, A. (04 de Septiembre de 2008). Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. Alemania. doi:10.1021/jp804319a

Gao, M., & Liu, C.-Z. (28 de Abril de 2005). Comparison of Techniques for the Extraction of Flavonoids from Cultured Cells of *Saussurea medusa* Maxim. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 21. (W. J. Biotechnology, Ed.) doi:10.1007/s11274-005-6809-1

-
- García-García, L., & Bordallo-López, E., & Dopico-Ramírez, D., & Cordero-Fernández, D. (2013). Obtención de celulosa microcristalina a partir del bagazo de la caña de azúcar. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 47 (1), 57-63.
- Hayes, D. (2004). An Examination of Irish Feedstocks for Biorefineries. Limerick, Munster, Irlanda. doi:10.1016/j.cattod.2008.04.017
- Isik, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2014). Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials. 7. (I. J. Sciences, Ed.) España. doi:10.3390/ijms150711922
- Jandura, P., Riedl, B., & Kokta, B. (13 de Noviembre de 2000). Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. *Polymer Degradation and Stability*, 70. Quebec, Canada. doi:10.1016/S0141-3910(00)00132-4
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry: Fundamentals and Analytical Methods, Volume 1*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co - Wiley Online Library. doi:10.1002/3527601929
- Kong, M. J. (2009). Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs): Propiedades, aplicaciones y perspectivas futuras. Lima, Lima, Perú. Obtenido de <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/viewFile/3454/3310>
- Maldonado, M. R. (2006). determinación de la composición química de la madera de pino candelillo (*Pinus maximinoi* H. E. Moore) procedente de la finca río frío, tactic, alta verapaz. Guatemala, Guatemala. Obtenido de http://biblioteca.usac.edu.gt/tesis/08/08_0992_Q.pdf

- Martino, W., Fernandez de la Mora, J., Yoshida, Y., Saito, G., & Wilkes, J. (25 de Enero de 2006). Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids. *Green Chemistry*. doi:10.1039/B515404A
- Mateus, F. L. (2011). Evaluacion de los pretratamientos con ácido sulfúrico diluido y AFEZX en la biomasa lignocelulosica del tipo pasto gigante "Pennisetun Sp". Bogota, Cundinamarca, Colombia. Recuperado de <http://www.bdigital.unal.edu.co/4237/1/LadyMateusFontecha.2011.pdf>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83. doi:10.1016/S0960-8524(01)00118-3
- México, U. N. (2017). *Portal academico* . Recuperado de <https://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica2/unidad2/carbohidratos/polisacarios>
- Mussatto, S. I., Fernandes, M., Milagres, A. M., & Roberto, I. C. (2008). Effect of hemicellulose and lignin on enzymatic hydrolysis of cellulose from brewer's spent grain. *Enzyme and Microbial Technology*, 43. (E. a. Technology, Ed.) doi:10.1016/j.enzmtec.2007.11.006
- Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (Octubre de 2009). Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*. Solaize, Lyon, Francia. doi:10.1016/j.apcata.2009.10.008
- Pasteur, i. (2005). Revista Velp Scientifica. Buenos Aires, Argentina. Recuperado de <http://www.instrumentalpasteur.com.ar/micrositios/velp/velp.pdf>
- Pulido, M. I. (13 de Noviembre de 2003). Hidrólisis acida y enzimatica del residuo de poda de olivo. Fermentacion de hidrolizados con *Pachysolen Tannophilus*. *Hidrólisis acida y*

-
- enzimatica del residuo de poda de olivo. Fermentacion de hidrolizados con Pachysolen Tannophilus.* (U. d. Jaen, Ed.) Jaen , España . Obtenido de <http://ruja.ujaen.es/bitstream/10953/431/1/8484392880.pdf>
- Rincon Castillo, A., Ligarreto Moreno, G. A., & Garay, E. (05 de Mayo de 2008). Produccion de forraje en los pastos *Brachiaria decumbens* cv. amargo y *Brachiaria brizantha* cv. Toledo, sometidos a tres frecuencias y a dos intensidades de defoliacion en condiciones del piedemonte llanero colombiano. Medellin, Antioquia, Colombia . Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rfnam/v61n1/a10v61n1.pdf>
- Rosa, S. M. (2015). Hidrólisis Acida de celulosa y biomasa lignocelulosica asistida con liquidos ionicos. *Universidad Autonoma de Madrid*. Madrid, España. Recuperado el 01 de Mayo de 2017, de Consejo superior de investigaciones cientificas: http://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales_de_la_rosa_silvia.pdf
- Sandeep S. Laxmeshwar, D. J. (05 de 01 de 2012). Preparation and Properties of Biodegradable Film Composites Using Modified Cellulose Fibre-Reinforced with PVA. Karnataka, India.
- Swatloski, R., Spear, S., Holbrey, J., & Rogers, R. (2002). Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification. (J. A. Soc, Ed.) doi: 10.1021/ja025790m
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour. Bioresource Technology*, 83. doi:10.1016/S0960-8524(01)00212-7

- Tariq, M., Forte, P., Gomes, M. C., Lopes, J. C., & Rebelo, L. (2009). Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41. doi:10.1016/j.jct.2009.01.012
- Thuy Pham, T. P., Cho, C.-W., & Yun, Y.-S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, 44. doi:10.1016/j.watres.2009.09.030
- Vanoye, L., Fanselow, M., D, H. J., Atkins, M. P., & Seddon, K. R. (21 de Enero de 2009). Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chemistry* . doi:10.1039/B817882H
- Wasserscheid, P. (15 de Febrero de 2006). Chemistry: Volatile times for ionic liquids. *Nature* . Erlangen, Baviera, Alemania. doi:10.1038/439797a

ANEXOS

Anexo 1. Algunas variedades de pasto en clima frío Duran Ramírez, (2009)

Variedad de Pasto	Descripción
KIKUYO (Pennisetum clandestinum H.)	Especie perenne tropical, que presenta un rápido crecimiento y agresividad, por lo que es catalogado en algunas regiones como malezas.
RAIGRAS ANUAL (Lolium multiflorum)	Es una planta que crece muy bien en diversos tipos de suelo, siendo mayor su producción en los suelos fértiles, bien drenados, preferentemente pesados ricos en nitrógeno.
PASTO POA (Poa pratensis)	Especie que forma parte de los componentes de potreros y prados de jardín; crece mejor en los suelos húmedos bien drenados.
BRASILERO (Phalaris ssp)	Es una planta de crecimiento erecto, de tallos muy delgados y huecos, con una macolla formada por abundantes tallos en la base.
TIMOTHY (Phleum pratense l)	Especie de vida corta. Crece en matojos sueltos o compactados, alcanza alturas de 40 a 1.50 cm, cañas erectas o ascendentes desde una base inclinada, nudos basales muy cortos y bulbosos.

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Anexo 2. Líquidos iónicos tipo imidazol utilizados sobre diversos sustratos lignocelulósicos tomado de Acosta

Zamora, (2013)

Líquido iónico	Condiciones de reacción	Sustrato	Solubilidad	Referencia
[AMIM][Cl]	90°C, 12h	alfa-celulosa	Soluble	Zavrel et al. 2009
[AMIM][Cl]	90°C, 12h	Abeto	Soluble	Zavrel et al. 2009
[AMIM][Cl]	90°C, 12h	Haya común	Soluble	Zavrel et al. 2009
[AMIM][Cl]	90°C, 12h	Castaño	Soluble	Zavrel et al. 2009
[AMIM][Cl]	80°C, 8h	Pino del sur	8%	Kilpeläinen et al. 2007
[AMIM][Cl]	110°C, 8h	Abeto rojo	8%	Kilpeläinen et al. 2007
[AMIM][Cl]	80°C, 24h	Abeto rojo	5%	Kilpeläinen et al. 2007
[AMIM][Cl]	110°C, 8h	Pino del sur	2%	Kilpeläinen et al. 2007
[AMIM][Cl]	90°C, 24h	Lignina Kraft	30%	S. H. Lee et al. 2009
[BMIM][Cl]	90°C, 12h	alfa-celulosa	Soluble	Zavrel et al. 2009)
[BMIM][Cl]	90°C, 12h	Abeto	Parcialmente soluble	Zavrel et al. 2009)
[BMIM][Cl]	90°C, 12h	Haya común	Parcialmente soluble	Zavrel et al. 2009)
[BMIM][Cl]	90°C, 12h	Castaño	Parcialmente soluble	Zavrel et al. 2009)
[BMIM][Cl]	110°C, 8h	Abeto rojo	8%	Kilpeläinen et al. 2007
[BMIM][Cl]	130°C, 8h	Pino del sur	5%	Kilpeläinen et al. 2007
[BMIM][Cl]	110°C, 16h	Pino del sur Amarillo	52,60%	Vanoye et al. 2009
[BMIM][Cl]	130°C, 15h	Aserrín	Parcialmente soluble	Kilpeläinen et al. 2007
[BMIM][Cl]	90°C, 24h	Lignina Kraft	10%	S. H. Lee et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	alfa-celulosa	Soluble	Kilpeläinen et al. 2007
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Abeto	Parcialmente soluble	Kilpeläinen et al. 2007
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Haya común	Parcialmente soluble	Zavrel et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Castaño	Parcialmente soluble	Zavrel et al. 2009

[EMIM][Cl]	90°C, 12h	alfa-celulosa	Soluble	Zavrel et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Abeto	Soluble	Zavrel et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Haya común	Soluble	Zavrel et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 12h	Castaño	Soluble	Zavrel et al. 2009
[EMIM][Cl]	90°C, 24h	Lignina Kraft	30%	S. H. Lee et al. 2009
[EMIM][Cl]	110°C, 16h	Pino del sur amarillo	5%	Q. Li et al. 2009
[EMIM][Cl]	110°C, 16h	Roble rojo	5%	Sun et al. 2009

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Anexo 3. Tabla de datos determinación de humedad

Peso de Crisol	Peso de Muestra	Peso Final	%Humedad
21,695	2,006	22,119	78,86
22,829	2,005	23,286	77,21
21,517	2,004	21,982	76,80
22,078	2,001	22,545	76,66
22,937	2,002	23,408	76,47
21,451	2,002	21,922	76,47
21,694	2,004	22,122	78,64
22,828	2,007	23,301	76,43
21,516	1,999	22,005	75,54
22,082	2,000	22,566	75,80
22,938	2,006	23,406	76,67
21,452	2,003	21,926	76,34
21,516	2,000	21,978	76,90
22,079	2,000	22,541	76,90
22,937	2,000	23,406	76,55
21,693	2,004	22,164	76,50
PROMEDIO			76,80

Anexo 4.Tabla de datos determinación de cenizas

Peso de Crisol	Peso de Muestra	Peso de Crisol + muestra	Peso Final	%Ceniza
24,7280	1,0036	25,7316	24,8348	10,6417
23,9790	1,0014	24,9804	24,0887	10,9547
23,9815	1,0007	24,9822	24,0850	10,3428
25,8745	1,0008	26,8753	25,9769	10,2318
24,7252	1,0005	25,7257	24,8253	10,0050
24,4250	0,9999	25,4249	24,5250	10,0010
22,9616	1,0008	23,9624	23,0651	10,3417
24,3276	1,0003	25,3279	24,4306	10,2969
24,2162	1,0008	25,2170	24,3237	10,7414
23,9782	1,0004	24,9786	24,086	10,7757
25,8745	1,0008	26,8753	25,9789	10,4317
24,4254	1,0007	25,4261	24,5293	10,3827
23,7234	1,0001	24,7235	23,8281	10,4690
22,9612	1,0012	23,9624	23,0658	10,4475
24,7263	1,0007	25,727	24,8294	10,3028
24,3275	1,0002	25,3277	24,4357	10,8178
PROMEDIO				10,45

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Anexo 5. Tabla de datos determinación de extraíble método tradicional

Peso Muestra	Peso libre de extraíbles	%Extraíbles
7,5091	5,9696	20,4053
7,5077	5,9395	20,8067
7,5081	6,0712	19,0507
7,5096	6,1533	17,9560
7,5073	6,0701	19,0653
7,5020	6,0840	18,8800
7,5014	5,4046	27,9387
7,5070	5,3167	29,1107
7,5040	5,2831	29,5587
7,5073	5,3389	28,8147
7,5050	5,4979	26,6947
7,5036	5,4441	27,4120
7,5049	5,8348	22,2027
7,5038	5,9839	20,2147
7,5010	5,7903	22,7960
7,5040	6,2053	17,2627
	PROMEDIO	23,01

Anexo 6. Tablas de datos determinación de lignina insoluble método tradicional

Peso Final Muestra	Peso de muestra 1g	Peso Tara (filtro)	% Lignina
1,3838	1,0000	1,0542	32,9600
1,3930	1,0039	0,7971	59,5900
1,2595	1,0009	0,8182	44,1300
1,2128	1,0011	0,7877	42,5100
1,2686	1,0013	0,8180	45,0600
1,2821	1,0009	0,7967	48,5400
1,3879	1,0005	0,8196	56,8300
1,3202	1,0003	0,8153	50,4900
1,1551	1,0015	0,7770	37,8100
1,1848	1,0012	0,8017	38,3100
1,2662	1,0008	0,8618	40,4400
1,2885	1,0013	0,8507	43,7800
1,2587	1,0013	0,8018	45,6900
1,3395	1,0012	0,8268	51,2700
1,2421	1,0012	0,7911	45,1000
1,2528	1,0008	0,8066	44,6200
PROMEDIO			45,45%

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Anexo 7. Tabla de datos determinación de celulosa método tradicional

Peso bruto muestra	Peso tara del papel filtro	Peso Muestra 1g de pasto libre extraíble	Peso de lignina en 1g de pasto	Peso pasto libre extraíbles (base 7,5 g)	Peso pasto antes extracción, 7,5 g	100	% Celulosa
1,0845	0,7934	1,0000	0,3296	5,9696	7,5091	100	26,4937
1,1205	0,7714	1,0005	0,5959	5,9395	7,5077	100	47,4920
1,1563	0,8022	1,0052	0,4413	6,0712	7,5081	100	36,0385
1,6743	0,7714	1,0007	0,4251	6,1533	7,5096	100	35,7352
1,3202	0,7800	1,0028	0,4506	6,0701	7,5073	100	36,9739
1,2175	0,7968	1,0022	0,4854	6,0840	7,5020	100	39,7859
1,1529	0,8274	1,0008	0,5683	5,4046	7,5014	100	41,2703
1,5829	0,7993	1,0018	0,5049	5,3167	7,5070	100	36,5422
1,9087	0,8002	1,0014	0,3781	5,2831	7,5040	100	27,7282
1,3006	0,7732	1,0018	0,3831	5,3389	7,5073	100	27,7720
1,3364	0,8090	1,0020	0,4044	5,4979	7,5050	100	30,1523
1,1260	0,7942	1,0024	0,4378	5,4441	7,5036	100	32,0956
1,1258	0,7946	1,0001	0,4569	5,8348	7,5049	100	35,8536
1,2620	0,7729	1,0043	0,5127	5,9839	7,5038	100	41,3743
1,3520	0,8298	1,0036	0,451	5,7903	7,5010	100	35,3366
1,6023	0,8665	1,0009	0,4462	6,2053	7,5040	100	37,6335
PROMEDIO							35,52%

Anexo 8. Tabla de datos determinación de lignina insoluble con liquido iónico [BMIM][Cl]

Peso Final Muestra	Peso de muestra 1g	Peso Tara (filtro)	% Lignina
0,8754	0,9001	0,7682	10,7200
0,8547	0,8915	0,7215	13,3200
0,8632	0,9008	0,7402	12,3000
0,8720	0,8988	0,7524	11,9600
PROMEDIO			12,08%

Obtención de celulosa a partir de residuos de la poda de pasto común por medio de líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio)

Anexo 9. Tabla de datos determinación de celulosa con líquido iónico [BMIM][Cl]

Peso bruto de la muestra.	Peso tara del papel filtro	Peso Muestra 1g de pasto libre extraíble	Peso de lignina en 1g de pasto (procedimiento anterior)	Peso de pasto libre de extraíbles (base de 7,5 g).	Peso de pasto antes de la extracción, 7,5 g	100	% Celulosa
0,8648	0,8366	0,9001	0,1072	5,9696	23,0110	100	2,8092
0,8720	0,8421	0,8915	0,1332	5,4441	23,0110	100	3,1812
0,8601	0,8350	0,9008	0,123	5,8348	23,0110	100	3,1440
0,8698	0,8489	0,8988	0,1196	5,9839	23,0110	100	3,1310
PROMEDIO							3,07%