

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA EXTRACCIÓN
DE CELULOSA A PARTIR DE BIOMASA DE RESIDUOS DE
TRIGO CON LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE
COLINA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

SARAH ELISSA GONZÁLEZ GARCÍA

DIRIGIDA POR

DR. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2024

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA EXTRACCIÓN
DE CELULOSA A PARTIR DE BIOMASA DE RESIDUOS DE
TRIGO CON LÍQUIDOS IÓNICOS DERIVADOS DE
COLINA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

SARAH ELISSA GONZÁLEZ GARCÍA

DIRIGIDA POR

DR. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA

SINODALES

DR. RAFAEL MANUEL RÍOS VERA

DIRECTOR

DRA. SANDRA OLIMPIA MENDOZA DÍAZ

SINODAL

M. en C. ALEJANDRO NÚÑEZ VILCHIS

SINODAL

DRA. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	
i	
ÍNDICE DE CUADROS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN	x
I. ANTECEDENTES	2
I.1 Celulosa	2
I.2 Usos más comunes de la celulosa	9
I.3 Fuentes más comunes de celulosa	10
I.5 Extracción de celulosa con líquidos iónicos (LIs)	12
I.6 Líquidos iónicos	14
I.7 Clasificación de los líquidos iónicos	15
I.8 Líquidos iónicos utilizados en extracción	18
I.9 Antecedentes del uso de líquidos iónicos derivados de colina	22
I.10 Generalidades de los líquidos iónicos derivados de colina	24
II. HIPÓTESIS	27
III. OBJETIVOS	28
III.1 General	28
III.2 Específicos	28
IV. METODOLOGÍA	29
IV.1 Materiales y equipo	29
IV.2 Diseño experimental	30
IV.3 Reactivos	32
IV.4 Metodología	33
IV.4.1 Síntesis de los líquidos iónicos	33
IV.4.2 Purificación y caracterización del líquido iónico	35
IV.4.3 Pruebas de solubilidad de celulosa	36
IV.4.4 Pruebas de solubilidad de celulosa en LIs seleccionados	36
IV.4.5 Pretratamiento de la biomasa	37

IV.4.6 Pruebas de disolución de la celulosa en mezclas de LIs con soluciones de ácido clorhídrico en dos concentraciones diferentes.	37
IV.4.7 Caracterización estructural de la celulosa por medio de espectroscopia de infrarrojo medio con transformada de Fourier (FT-IR) y Atenuación Total Reflejada (ATR).	38
V. RESULTADOS	39
V.1 Síntesis de los LIs derivados de colina y ácidos carboxílicos; ácido propanoico, ácido valérico y ácido p-toluensulfónico.	39
V.2 Pruebas de solubilidad de celulosa.	45
V.3 Pretratamiento de biomasa	49
V.4 Pruebas de extracción de celulosa	51
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
VI.1 Síntesis General de los Líquidos iónicos utilizados	54
VI.2 Influencia del grupo funcional en el factor β de extracción en los Líquidos Iónicos	55
VI.3 Extracciones con los líquidos iónicos sintetizados	57
VI.3.1 Pruebas de solubilidad de la celulosa	57
VI.3.2 Análisis espectroscópico de las mezclas de líquido iónico y las fuentes de celulosa	58
VII. CONCLUSIONES	67
VIII. PERSPECTIVAS	68
IX. REFERENCIAS	69
ANEXO	74

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Algunos cationes y aniones de LI's. Información obtenida de B.L. Gadilohar, G.S. Shankarling / Journal of Molecular Liquids 227 (2017)	17
2	Resultados del pretratamiento de paja de trigo con los LI [bmim] [SCN], [bmim] [N (CN) ₂], y [bmim] [HSO ₄]: Fraccionamiento del material sólido regenerado (Minnick, Flores, DeStefano y Scurto, 2016).	19
3	Solubilidad de la celulosa con algunos LIs propuestos y diferentes métodos (Fang, Z., Smith, 2013)	23
4	Parámetros Kamlet-Taft Abboud a 25 ° C α : acidez del puente de hidrógeno, β : basicidad del puente de hidrógeno y π^* : di polaridad para los LI; Propionato de colina ([Ch][propionato]), tiglato de colina ([Ch][tiglato]), maleato de colina ([Ch][H-maleato]), cloruro de <i>N-n</i> butil- <i>N'</i> -metilimidazolio ([C ₄ mima][Cl]), <i>N-n</i> -butil- <i>N'</i> -metilimidazolio de <i>Bis</i> (trifluorometano-sulfonil) amida trusfano ([C ₄ mim][Tf ₂ Nb]) y <i>N-n</i> -butil- <i>N'</i> -metilimidazolio fluorobórico (Yukinobu et al., 2007).	25
5	Resumen de condiciones LIs del diseño experimental, temperatura y tiempo de reacción del LI con la biomasa.	26
6	Combinaciones para la síntesis del LI y sus respectivos productos.	32
7	Resumen de las principales señales encontradas en los espectros IR	43

8	Cambios de energía en los espectros obtenidos de la celulosa en contacto con el valerato de colina	63
9	Cambios de energía en los espectros obtenidos de la celulosa en contacto con el <i>p</i> -toluensulfonato de colina	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Enlace β -(1-4)- <i>D</i> -glicosídico.	2
2	Estructura de la cadena de la celulosa.	5
3	Estructura de la biomasa lignocelulósica.	6
4	Estructura esquemática de la pared celular de las plantas con la localización de los principales componentes polisacáridos.	7
5	Monómeros que se pueden encontrar en cadena principal y cadena lateral de hemicelulosa.	7
6	Estructuras químicas de los aniones y cationes empleados [bmim], [N(CN) ₂], [SCN] y [HSO ₄].	19
7	Anión y catión del LI 1-etil-3-metilimidazolio dietil fosfato [EMIm][DEP]	20
8	Estructuras de los LI próticos para la evaluación de la solubilidad de la celulosa.	21
9	Solubilidad del porcentaje en peso de la celulosa en los LI [C ₂ mim] y [C ₄ mim] en función de los valores β de Kamlet-Taft.	24
10	Estructura química de los iones usados para la formación de LI.	26
11	Evaporador rotativo utilizado para la purificación de los LIs	29
12	Espectrofotómetro FT-IR empleado para determinar la estructura	30
13	Esquema de experimentos realizados con biomasa	33
14	Esquema de experimentos realizados con celulosa microcristalina.	37
15	Arreglo realizado para la síntesis de los LIs mediante goteo controlado y agitación constante	38

16	Comparación cualitativa del volumen obtenido de la síntesis de los tres LIs en medios de reacción de etanol y agua después de haber sido purificados: I) LI ₁ propanoato de colina en etanol, II) LI ₁ propanoato de colina en agua, III) LI ₂ valerato de colina en etanol, IV) LI ₂ valerato de colina en agua, V) LI ₃ p-toluensulfonato de colina en agua, VI) LI ₃ p-toluensulfonato de colina en etanol	41
17	Solidificación del LI ₃ p-toluensulfonato de colina con sulfato de magnesio anhidro después de dejarlos en contacto durante toda la noche.	41
18	Espectros de IR medio de los reactivos usados como precursores para la síntesis de LI ₁ : I) Ácido valérico, II) cloruro de colina y III) LI: Valerato de colina en etanol	42
19	Espectros de IR medio de los reactivos usados como precursores para la síntesis de LI ₂ : I) Ácido p-toluensulfónico, II) cloruro de colina y el III) LI: p-toluensulfonato de colina en agua	43
20	Pruebas de solubilidad de celulosa en ácido nítrico, ácido acético y ácido clorhídrico	46
21	Prueba de solubilidad de la celulosa microcristalina en medio de H ₂ SO ₄ al 37% al principio de la agitación	46
22	Prueba de solubilidad de la celulosa microcristalina en medio de H ₂ SO ₄ al 37% después de 24 horas de agitación	47
23	Prueba de solubilidad de celulosa microcristalina en medio de hidróxido de amonio	47
24	Prueba de solubilidad de celulosa microcristalina en acetona	48
25	Prueba de solubilidad de celulosa en metanol	48
26	Espectros FT-IR medio de la I) Biomasa sin tratamiento y II) Biomasa con tratamiento de lavado	50
27	Espectros FT-IR medio de la biomasa sin tratamiento y biomasa con tratamiento de lavado sobrepuesto.	50

28	Espectro FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI ₁ Valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI ₁ y HCl 0.1 M, y IV) Biomasa tratada con LI ₁ y HCl 0.1 M	51
29	Espectros FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI ₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI ₂ y HCl 0.1 M y IV) Biomasa tratada y con LI ₂ y HCl 0.1M	52
30	Espectros FT-IR de I) LI ₁ Valerato de colina en etanol, II) celulosa con LI ₁ y HCl 1 M	52
31	Espectros FT-IR de I) LI ₂ : p-toluensulfonato de colina, II) celulosa con LI ₂ y HCl 1 M	53
32	Espectros FT-IR medio de la I) Biomasa sin tratamiento y II) Biomasa con tratamiento de lavado	58
33	Espectros FT-IR medio de la biomasa sin tratamiento y biomasa con tratamiento de lavado sobrepuesto	58
34	Espectro FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI ₁ Valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI ₁ y HCl 0.1 M, y IV) Biomasa tratada con LI ₁ y HCl 0.1 M	59
35	Espectros FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI ₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI ₂ y HCl 0.1 M y IV) Biomasa tratada y con LI ₂ y HCl 0.1 M	60
36	Espectros FT-IR de I) LI ₁ Valerato de colina en etanol, II) LI ₁ Valerato de colina en etanol con HCl 0.1 M III) Celulosa con LI ₁ y HCl 0.1 M	61
37	Espectros FT-IR de I) LI ₂ : p-toluensulfonato de colina, II) LI ₂ : p-toluensulfonato de colina y HCl 0.1 M III) Celulosa con LI ₂ y HCl 0.1 M	62

RESUMEN

La celulosa es el polímero más abundante de la tierra, sus características estructurales permiten su conversión a biocombustible, además de tener aplicaciones en áreas biomédicas, la industria cosmética, farmacéutica, y de alimentos. Actualmente, se buscan alternativas para disolver la celulosa y mejorar los procesos de extracción. En este trabajo, se desarrolló la síntesis de dos Líquidos Iónicos (LI), pentanoato de colina y p-toluensulfonato de colina, se caracterizaron mediante análisis de sus espectros de IR. La solubilidad de la celulosa microcristalina se evaluó en ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido acético, hidróxido de amonio, acetona, metanol y Cyanex 272, un LI comercial. La celulosa microcristalina se disolvió totalmente en HCl. El análisis de espectroscopia FTIR de los componentes individuales y de la mezcla de LI con celulosa microcristalina permitió identificar interacciones entre los grupos hidroxilo de celulosa con los LI sintetizados: pentanoato de colina y p-toluensulfonato de colina. Actualmente este proceso de extracción compromete los componentes secundarios, por lo que se vuelve complicado el estudio y utilización de éstos, y una extracción llevada a cabo sin dañar los componentes secundarios de la biomasa permitiría tener un mayor aprovechamiento del proceso, además de permitir el estudio los componentes secundarios de la biomasa para un aprovechamiento energético.

I. ANTECEDENTES

I.1 Celulosa

Se considera que los organismos fotosintéticos (como plantas, bacterias, algas, entre otros), son aquellos capaces de capturar la energía solar y usarla para la producción de compuestos orgánicos. De dichos compuestos orgánicos, que constituyen la llamada biomasa, se tiene la presencia de por lo menos 50% de celulosa, dado que es el componente principal de la pared celular de la mayoría de las plantas.

Por definición, la celulosa es un polímero de unidades de D-anhidroglucopiranosas unidas por enlaces 1,4- β glucosídicos de un elevado grado de polimerización. Este último se define como el número a repetir de unidades de anhidra glucosa (β -Dglucopiranososa) unidas entre sí mediante un enlace glucosídico entre el carbono 1 y el 4 en la cadena polimérica (Morales de la Rosa, 2015) tal como se puede observar en la Figura 1.

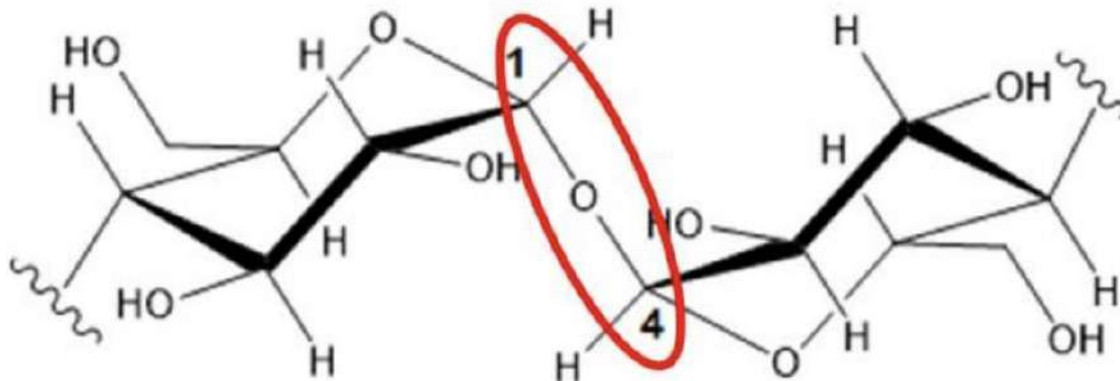


Figura 1. Enlace β -(1-4)-D-glucosídico (Morales de la Rosa, 2015).

Los enlaces glucosídicos son enlaces covalentes que unen dos monosacáridos y permiten la formación de moléculas con elevado peso molecular.

Éstos se definen por ser un enlace que se establece cuando un grupo OH de una molécula de glucosa reacciona con un carbono anomérico (entendiendo como anómero un isómero de un monosacárido de más de 5 carbonos) dando lugar a un enlace tipo acetal. En este proceso de formación del enlace se elimina una molécula de agua, y la ruptura de estos enlaces se puede dar mediante hidrólisis o fosforólisis, además presenta la característica de ser sensible a soluciones ácidas.

Por otra parte, las propiedades físicas y químicas de la celulosa y sus funciones en la naturaleza vienen determinadas por la agregación de sus moléculas en estructuras de tipo fibrilar y naturaleza cristalina (Martín y Manzanares, 1994). Por lo tanto, la estructura y morfología en estado sólido en la que se extraiga la celulosa será de suma importancia para su procesamiento futuro y último fin.

El grado de cristalinidad en celulosa es una de las características más importantes que contribuye a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, como la resistencia y la rigidez, de los productos celulósicos naturales y artificiales (Ahvenainen et al.; Ju et al., 2016).

A su vez, la cristalinidad en la celulosa es resultado de cadenas intersticiales de puentes de hidrógeno (interchain hydrogen bonds). Por lo tanto, los cambios en la cristalinidad serán reflejados en la disminución o aumento en el número de estos enlaces. Dicha configuración es comúnmente medida mediante el parámetro conocido como índice de cristalinidad (CrI), para determinar el tamaño de cristal y la celulosa amorfa o policristalina. Se han reportado estudios donde se determina que el grado de cristalización de la celulosa afecta mayormente la hidrólisis enzimática del sustrato, donde el decrecimiento de la cristalinidad de la celulosa influenciará la tasa inicial de hidrólisis de la celulosa por la celulasa. A mayor grado de cristalinidad, la

celulosa presentará menor disposición a una hidrólisis enzimática, será menos reactiva y accesible (Refaat, A., 2012).

Al hablar de la accesibilidad, un menor grado de cristalización se puede obtener mediante decristalización lo que permitirá un incremento en la accesibilidad química para completar una disolución que permita la formación de fibras de celulosa regeneradas, como por ejemplo el rayón. Los reactantes que se emplean para la decristalización son hidróxido de sodio, aminas, metalorgánicos complejos de cobre, hierro y cadmio; bases cuaternarias de amonio, ácidos minerales concentrados (sulfúrico, clorhídrico o fosfórico); soluciones concentradas de sales (berilio, calcio, litio o zinc) y mezclas de solventes orgánicos (Refaat, A., 2012).

De acuerdo con Morales de la Rosa (2015), las características de la celulosa se dividen en tres niveles estructurales:

Molecular: Constitución química, conformación estérica, peso molecular, distribución del peso molecular, interacciones intermoleculares y presencia de grupos funcionales.

Supramolecular: Agregación de cadenas de moléculas en cristales elementales y fibrillas, grado de orientación dentro y fuera de las fibrillas y perfección de la orientación con respecto al eje fibrilar.

Nivel morfológico: Disposición espacial de las unidades cristalinas en la sección transversal de la fibra, existencia de capas en la pared celular y presencia de intersticios interfibrilares o vacíos (Martín y Manzanares, 1994).

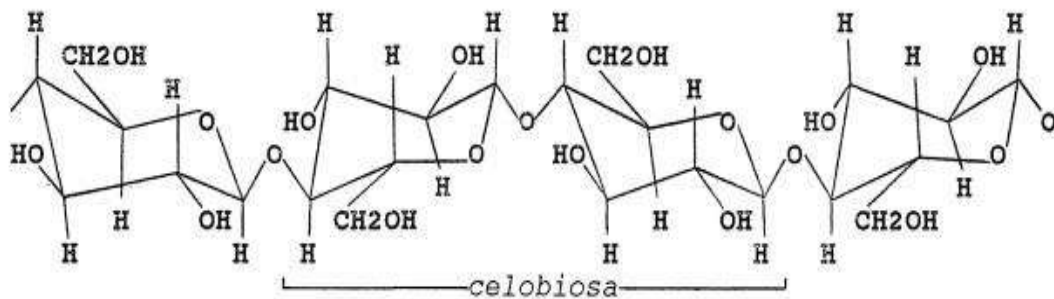


Figura 2. Estructura de la cadena de la celulosa (Morales de la Rosa, 2015)

Debido a que la celulosa posee una estructura altamente ordenada (Figura 2) y una fuerte red de enlaces de hidrógeno no es soluble en solventes convencionales (Yuan y Cheng, 2015; Zhang et al., 2017).

La molécula de la celulosa al estar completamente extendida, semeja una forma de cinta plana, cuya superficie está compuesta de átomos de hidrógeno unidos directamente a carbono y como consecuencia de este arreglo molecular, es que posee su característica hidrofóbica.

Más aún los grupos hidroxilo tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, esta información permite comprender y determinar en gran medida la naturaleza de sus propiedades tanto estructurales como fisicoquímicas de la celulosa (Martín y Manzanares, 1994).

En cuanto a los componentes principales de la biomasa residual vegetal se encuentran: celulosa, lignina y hemicelulosa, los cuales se observan ejemplificados en las Figuras 3 y 4. Por su parte, la hemicelulosa está compuesta por polímeros de diferentes azúcares, mostrados en la Figura 5 de los cuales, los más importantes son glucosa, manosa y galactosa. El estudio de dichos componentes para su conversión a un biocombustible prometen ser

una alternativa a la producción de energía, pudiendo generar bioetanol y biogás partiendo de las principales transformaciones:

- 1) La combustión que permite generar el combustible, bio-oil.
- 2) La gasificación que genera dióxido de carbono y amoníaco.
- 3) Pirolisis que genera un gas combustible y procesos biológicos (fermentación y digestión) (Zhen Fang et al., 2014)

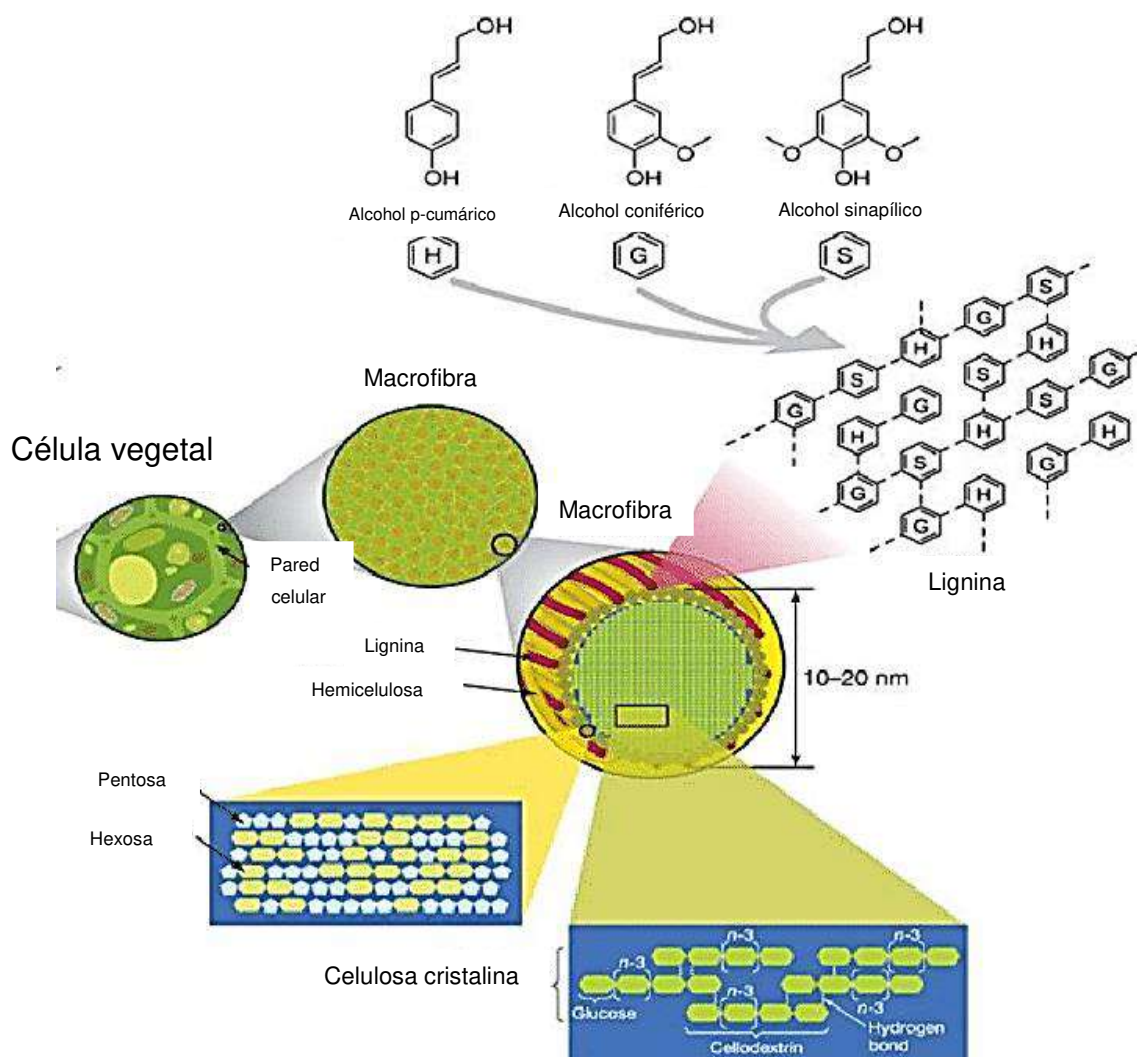


Figura 3. Estructura de la biomasa lignocelulósica (Morales de la Rosa, 2015).

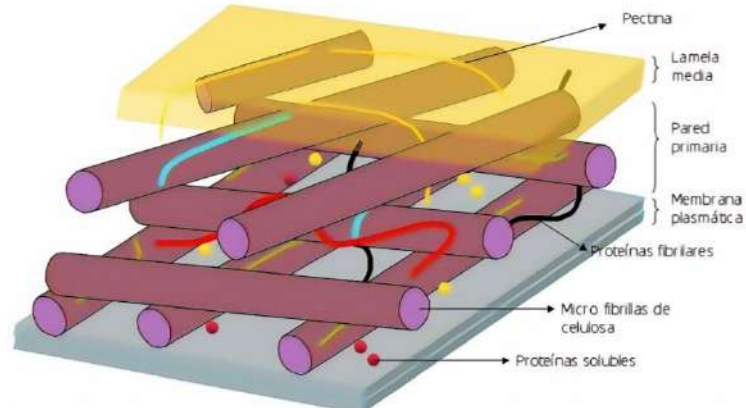


Figura 4. Estructura esquemática de la pared celular de las plantas con la localización de los principales componentes polisacáridos (Morales de la Rosa, 2015).

Dado que las cadenas de los diferentes azúcares son cortas y ramificadas, su estructura se presenta amorfa y fácil de hidrolizar en azúcares constituyentes.

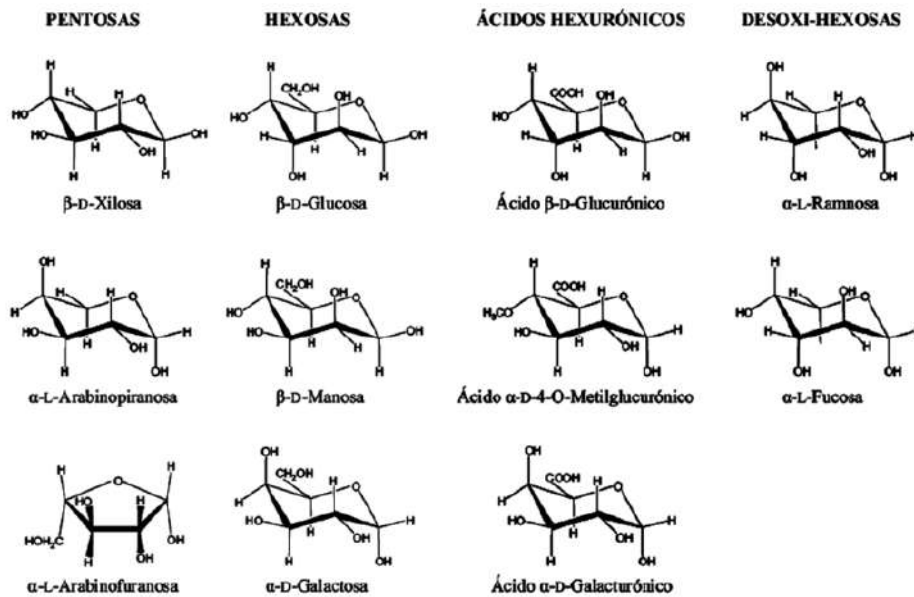


Figura 5. Monómeros presentes en la cadena principal y la cadena lateral de la hemicelulosa (Morales de la Rosa, 2015).

La lignina, que después de la celulosa y hemicelulosa es el biopolímero más abundante, se encuentra en un porcentaje de 10 a 30% dependiendo de la fuente específica de la misma (Morales de la Rosa, 2015). Al igual que la

hemicelulosa, la lignina presenta una estructura ramificada y amorfa, y se conforma por las unidades: cumaril (unidad H), guaicil (unidad G) y siringil (unidad S), que se diferencian en la sustitución de un grupo metoxilo (-OMe) en las posiciones 3 y 5 de la unidad aromática (Morales de la Rosa, 2015).

Las propiedades mecánicas de la lignina en la pared celular son especialmente importantes porque determinan las propiedades mecánicas de las fibras de la pulpa.

La separación de los componentes de la biomasa permitiría el uso de los componentes secundarios, debido a su importancia energética, ya que estos componentes pueden ser utilizados, como en el caso de la lignina para realizar una conversión a un biocombustible. La técnica que se implementará en este proyecto permitirá una extracción de los compuestos secundarios que con otras técnicas no es posible como en la técnica Kraft. Debido a esto, aún se desconocen los posibles usos de componentes como la lignina, que hasta el momento se sabe que es la molécula que propicia el engrosamiento de los tallos de las plantas.

Por otro lado, se tiene el componente de la hemicelulosa, del cual recientes estudios del xilano muestran interés para el uso en productos biomédicos, así como en empaquetado con películas elásticas y recubrimientos en el sector alimenticio.

Además de los componentes de lignina y hemicelulosas, se tiene presente en la biomasa aceites vegetales, proteínas, ácidos nucleicos y otros polisacáridos que debido a su complejidad deben ser removidos durante el pretratamiento de la biomasa.

I.2 Usos más comunes de la celulosa

La celulosa se utiliza para fabricar papel principalmente (Yuan y Cheng, 2015). Sin embargo, también se utiliza para fabricar películas, geles, telas como rayón y lino, revestimiento, medicinas y materiales poliméricos, envases ecológicos, etiquetas imprimibles, materiales biomédicos y productos ópticos (Dahman; Zhang et al., 2017; Yang et al., 2018). Más aún, actualmente, la celulosa también se está utilizando como materia de partida para biocombustibles (Yang et al., 2018) tales como bioetanol, biodiesel y biogás.

El proceso de producción del biodiesel se da a partir de aceites vegetales y animales vía transesterificación, mientras que los bio-alcoholes son normalmente producidos a partir de reacciones de fermentación de azúcares producidos a partir de carbohidratos (Yang et al., 2018).

En cuanto a la producción de biocombustibles a partir de la conversión de la celulosa a sus monómeros, según la bibliografía consultada, en el caso particular del biodiesel producido para efectos comerciales, en su mayoría se obtiene a partir de sistemas catalíticos usando como reactivos NaOH o KOH (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017). Sin embargo, estos sistemas poseen la desventaja de no ser reutilizables y que deben ser neutralizados para su posterior disposición de residuos, más aún, existe la formación de emulsiones que provocan una mayor dificultad para la separación de los monómeros y el glicerol producido a partir de estos procesos tiende a tener un bajo porcentaje de pureza (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017). Se estima que estos biocombustibles son los combustibles alternativos más estudiados.

En 2010, la producción mundial de biocombustibles alcanzó 100 mil millones de litros, lo que equivale alrededor del 2% del combustible de transporte global. En 2009 se estimó que para 2030 el consumo de biocombustibles alcanzará los 93 millones de toneladas y que estos representaran aproximadamente el 5% del combustible total para el transporte por carretera;

esto quiere decir que la tasa de crecimiento será de alrededor del 7% (Gupta y Gaur, 2019), por lo que dirigir el uso de la celulosa a este tipo de aplicación mediante un proceso viable es un tema de interés.

El uso de un líquido iónico (LI) para la conversión de biomasa a biocombustibles es motivo de estudio debido a que las propiedades del LI se pueden diseñar y modificar para adaptarlas a las necesidades del medio iónico que requiera la reacción, ya sea en caso de transesterificación fungir como un catalizador o cambiando la estructura del anión, catión, acidez o basicidad de los componentes para fungir como solvente, siendo principalmente usados para la producción de biodiesel a partir de lípidos.

1.3 Fuentes más comunes de celulosa

Las principales fuentes de celulosa son la madera de los árboles, los desechos agrícolas como la paja de trigo, arroz y cebada, rastrojo de maíz, tallos de sorgo, cáscaras de coco, bagazo de caña de azúcar y hojas de piña y plátano (Limayem y Ricke, 2012; Panthapulakkal y Sain, 2015).

La paja de trigo tiene un contenido de celulosa de entre el 33 y 52%, siendo uno de los agro residuos con mayor contenido de esta (Panthapulakkal y Sain, 2015) por lo que su uso como fuente de celulosa representa una buena alternativa al uso de madera (la cual tiene entre un 40 y 45 % de celulosa) (Waliszewska et al., 2019), debido a que por ser un desecho trae beneficios socioeconómicos y ambientales al generar materiales rentables de alto rendimiento, ingresos adicionales a los agricultores, y reducir la quema de la paja en el campo (Panthapulakkal y Sain, 2015; Xu y et al., 2019).

1.4 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es uno de los métodos más utilizados en química orgánica para purificar o aislar componentes en específico. Se basa en el

principio de solubilidad, definido como la transferencia de una sustancia líquida X de una fase A una fase B, considerando que ambas fases que se formen en el soluto deben ser inmiscibles para que se logre efectuar una separación exitosa.

Para conocer la eficiencia de la extracción se utiliza el coeficiente de reparto, el cual nos indica la concentración de las sustancias en cada uno de los líquidos y únicamente puede ser empleada en sustancias no ionizadas, no puede ser utilizada para determinar surfactantes o sustancias tenso activas por su carácter anfifílico, es decir su doble afinidad polar-no polar, ya que esta técnica está basada en extraer los componentes de acuerdo a características que presenten, basándose principalmente en la afinidad de las sustancias, tomando en cuenta polaridad, densidad, tamaño de molécula, entre otros.

El coeficiente de reparto viene determinado por la concentración de la sustancia que se busca extraer disuelta en cada una de las fases, conocida como la ecuación de Nernst

$$K_D = \frac{C_B(X)}{C_A(X)}$$

Donde X es la sustancia que se desea extraer, A y B son las fases y K_D es el coeficiente de reparto, que a su vez es dependiente de la temperatura.

En resumen, el coeficiente de reparto nos indicará el comportamiento de transferencia de una sustancia X. En su mayoría estas extracciones son conformadas por una capa orgánica y un soluto acuoso, sin embargo, el factor clave para las extracciones líquido-líquido será tener dos sustancias inmiscibles entre sí para formar dos o más fases.

I.5 Extracción de celulosa con líquidos iónicos (LIs)

La extracción de la celulosa es un proceso complejo debido a su nula solubilidad con solventes convencionales, tales como el agua o solventes orgánicos como cloroformo, DMSO, metanol, etanol, entre otros. Por lo tanto, en este trabajo se propone una extracción llevada a cabo con LI con la ventaja de poder diseñar un medio que facilite la disolución de la celulosa, a su vez su extracción y la separación de sus componentes, de forma que se pueda obtener un rendimiento y aprovechamiento para un estudio posterior de estos.

Se ha propuesto el proceso de separación y recuperación de la celulosa a partir de la biomasa mediante diversos tratamientos tales como el ácido, alcalino y el uso de solventes orgánicos (Silveira et al., 2015; Yang et al., 2018). Los procesos convencionales para la extracción de la celulosa son los siguientes:

✦ Pretratamiento ácido

El efecto principal del pretratamiento ácido en la estructura y la composición química de los materiales lignocelulósicos es la hidrólisis y eliminación de hemicelulosas, lo que, a su vez, hace que la celulosa sea más accesible a las enzimas hidrolíticas.

Debido a que la hidrólisis ácida diluida produce sustratos con un alto contenido de lignina, también puede usarse una etapa posterior de deslignificación alcalina para aumentar la accesibilidad y procesabilidad de los sustratos pretratados.

✦ Pretratamiento alcalino

El uso de soluciones alcalinas en el pretratamiento de materiales lignocelulósicos proporciona una mayor digestión de la celulosa debido a la eliminación de la lignina o la ruptura de los enlaces de lignina-celulosa. Este

método se lleva a cabo en condiciones menos drásticas que las utilizadas para la hidrólisis ácida, produce menos pérdidas de carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) y su efectividad depende del contenido de lignina de la biomasa.

✦ Solventes orgánicos

Es un proceso de pretratamiento de deslignificación. Hasta ahora se ha estudiado una amplia gama de disolventes orgánicos en ausencia y presencia de agua, como metanol, etanol, acetona, y etilenglicol. El proceso de solventes orgánicos también se ha probado en presencia de un catalizador, tal como ácidos y álcalis orgánicos o inorgánicos. Los disolventes orgánicos acuosos se utilizan a un rango de temperatura de 100 a 250 °C, sin embargo, en presencia de ácidos orgánicos, el pretratamiento incluso se puede realizar a temperatura ambiente (Silveira et al., 2015).

Los tratamientos previamente mencionados tienen ciertos inconvenientes y limitaciones, como inestabilidad, generación de inhibidores tóxicos, baja capacidad de disolución, dificultad en la recuperación de solventes, condiciones de procesamiento severas, o pérdida de componentes como lignina o hemicelulosas (Limayem y Ricke 2012; Zhang, y et al., 2017).

El uso excesivo de solventes y reactivos para la extracción de celulosa ya sea para su hidrólisis ácida, deslignificación alcalina o uso de diversos solventes orgánicos y presencia de catalizadores se traduce en consecuencias tanto económicas como ambientales; económicas debido al tema de un solo uso de esos solventes y reactivos y ambientales por el hecho de no poder reutilizarse y tener que neutralizar los componentes para su posterior disposición de residuos. Por lo tanto, el uso de los LI es una buena alternativa a los otros métodos de separación de la biomasa lignocelulósica dado que podrían separar los componentes de biomasa con una alta eficiencia y con menor gasto energético (Yang, et al., 2018).

Por otra parte, la extracción de celulosa por medio de LIs ha llamado la atención debido a la recuperación de los componentes presentes en la celulosa los cuales han sido en más de una ocasión objetos de estudio debido a su alta capacidad de conversión a biocombustibles, sin mencionar los amplios estudios realizados para la conversión directa de la biomasa en bioetanol, biodiesel, biogás, entre otros, debido al incremento del consumo energético cuyo comportamiento viene dado por la demanda de productos y servicios, generalmente dividido en tres sectores: transporte, industria y construcción; de los cuáles, el sector de transporte ocupa mayor energía a partir del petróleo, la gasolina y en menor medida energía eléctrica. Se estima que para el año 2040 en México habrá un incremento del uso de energía, en la industria del 31%, el transporte del 38%, de construcción 21% y otros sectores del 10%. Es por ello que es importante y conveniente el incremento de la divulgación e investigación en el tema de los biocombustibles que permitan sostener el crecimiento exponencial que se ha proyectado para el futuro (Zhen Fang et al., 2014).

I.6 Líquidos iónicos

La definición de líquido iónico ha estado sujeta a discusión a lo largo de los años, en función de las nuevas familias de especies que se han ido desarrollando. Una de las acepciones más utilizada y la más práctica propuesta es aquella que establece que se trata de “un líquido compuesto enteramente por iones” (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

Para complementar la definición anterior, se ha propuesto como “compuestos completamente formados de iones con un punto de fusión inferior a 100 °C” (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

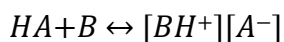
Desde el inicio, se ha establecido el potencial número de aplicaciones potenciales de los LI, debido a la respuesta que se ha tenido en experimentos de purificación de aire o agua, además de que también se han sintetizado LI

para la remoción de CO₂ y H₂S del gas natural, incluso debido a que los LI no se ven afectados por la radiación ionizante, representan una oportunidad de ser usados para tratar los desperdicios nucleares de alto nivel (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

Sin embargo, aún se deben investigar más formas de síntesis de los LI para poder sustituir a los disolventes orgánicos tradicionales, los cuales suelen ser fuentes de emisión de un gran número de componentes orgánicos volátiles (COV), ya que la propia síntesis o incluso el manejo de residuos de los LI en su mayoría sigue siendo a partir de sustancias orgánicas de ese tipo. Esto a pesar de que ya se ha logrado la síntesis asistida por microondas y la remoción de LI usando CO₂ supercrítico (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

1.7 Clasificación de los líquidos iónicos

Debido al elevado número de posibles combinaciones de aniones y cationes que compongan diferentes LI, se ha optado por agruparlos en varias familias, mediante una amplia variedad de clasificaciones dependiendo de las propiedades que presenten, una de las cuales ha sido la división entre próticos y apróticos (Douglas, Kar y Pringle, 2017). En caso de no contener un ion con protones transferibles o intercambiables pertenecerán al grupo de los apróticos. Por el contrario, al ser formados debido a una transferencia de protón a partir de un ácido de Brønsted a una base de Brønsted, entonces reciben el nombre de líquidos iónicos próticos (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).



1)

El cambio en la energía libre generada a partir de esta reacción, así como su valor de ΔpK_a tienen una influencia directa en propiedades como la presión de vapor y la ionicidad. Esto es debido a que el cambio de energía libre generada determina el potencial de transferencia del protón y a su vez la cantidad libre de ácido y base presente en el LI. La presencia de compuestos neutrales

afecta propiedades como el punto de ebullición y en ocasiones estos compuestos son vistos como impurezas del LI (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

El valor de pK_a del LI es un parámetro muy importante para tener en consideración debido a que la diferencia de pK_a en los reactivos para formar el LI debe ser significativa para que presenten alta ionicidad (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017). De hecho, la presencia de reactivos sin reaccionar en el producto, así como de trazas de agua puede influir en el valor de pK_a e incluso cambiar las propiedades del LI.

Sin embargo, a pesar de que requieren consideraciones especiales para su fabricación, los LI próticos pueden presentar más de una ventaja sobre los LIs apróticos (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017). En comparación con los LIs apróticos, los LI próticos en su mayoría son más sencillos de sintetizar por el hecho de estar involucrados ácidos y bases, el manejo de los reactivos a utilizar no es complejo y en varias ocasiones presentan biodegradabilidad (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

Más aún, los iones más comunes para la síntesis de LI apróticos a menudo les confieren características de nula o poca biodegradabilidad, alta reactividad y su proceso de fabricación puede llegar a ser muy complejo o en su mayoría representar un alto costo. De hecho, por la reactividad de sus componentes, la manipulación de los reactivos a emplear puede llegar a ser altamente riesgosa y contaminante (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017). Para evitar la manipulación de reactivos altamente riesgosos y contaminantes se planteará el diseño de un LI prótico a partir de colina y ácidos carboxílicos, los cuales diversos estudios confirman ser reactivos de bajo riesgo y sus productos como LI presentan la propiedad de ser altamente reciclables (Minnick, Flores, DeStefano y Scurto, 2016).

Otra de las clasificaciones para de los LIs está dada por la acidez y basicidad de sus respectivos iones; ácidos y básicos. Algunos de los iones ácidos que conforman los LIs son sales de alquilimidazolio o sulfonilalquilimidazolio. Para el caso de los iones básicos, el lactato, acetato y carboxilatos, los cuales han demostrado tener excelentes propiedades fisicoquímicas como alta estabilidad térmica y baja temperatura de descomposición (Balu L. Gadilohar et al, 2016).

Por otro lado, otra clasificación, con la misma idea de partir de la estructura molecular de los iones presentes en el LI, que se ha realizado, es de acuerdo a los iones que los conforman, por ejemplo; para los cationes viene dividida por 5 principales clases de iones, derivados de sales de: amonio, piridinio, imidazolio, fosfonio y sulfonio (Cuadro 1).

Cuadro 1. Algunos cationes y aniones de LI's. Información obtenida de B.L. Gadilohar, G.S. Shankarling / Journal of Molecular Liquids 227 (2017)

Cationes		Aniones	
Amonio		Haluros	F ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻
		Persulfato	
Piridonio		Bis(trifluorometilsulfoni) amida [NTf ₂] ⁻	
		Tetrafluorborato [BF ₄] ⁻	
Imidazolio		Dicianoamida [N(CN) ₂] ⁻	
		Trifluorometanosulfonato/ Triflato	
Fosfonio		Perborato	
		Iodato	
Sulfonio		Hexafluorofosfato	

I.8 Líquidos iónicos utilizados en extracción

Una de las aplicaciones de los LI que ha sido de gran interés, es su capacidad para llevar a cabo la separación de componentes en biomasa lignocelulósica, como celulosa, lignina, hemicelulosa, entre otros, debido a la complejidad que representa por los componentes de matriz que presentan una gran similitud en sus propiedades, por ejemplo, la nula solubilidad en agua y solventes convencionales (MacFarlane, Kar y Pringle, 2017).

Se ha reportado una serie de tres LI formados por los iones que se muestran en la Figura 6, que fueron estudiados para realizar el pretratamiento y fraccionamiento de biomasa de paja de trigo, dejando los LIs con la biomasa de paja de trigo actuar por 6 h a 120 °C. Posteriormente se emplearon soluciones de ácidos como HCl y bases como NaOH, etanol y agua destilada para regenerar el material rico en carbohidrato (celulosa con hemicelulosa), recuperando el sólido precipitado y llevándolo a calentamiento en una mufla a 60 °C. El filtrado 1 remanente fue utilizado para disolver la hemicelulosa residual, agregando etanol 96 % (v/v), el sólido resultante fue filtrado y el etanol del filtrado 2 fue evaporado, así consecutivamente se realizaron 5 filtrados variando las soluciones empleadas para recuperar lignina, hemicelulosa y celulosa. De estos tres LI estudiados, se resumieron los resultados obtenidos en la Cuadro 2 (Da Costa Lopes, 2013).

Asimismo se han reportado estudios de la solubilidad de la celulosa en diferentes mezclas de dos diferentes LI con cosolventes apróticos y antisolventes próticos respectivamente, seleccionando los LI 1-etil-3-metilimidazolio dietil fosfato ([EMIm][DEP]) (conformado por los iones de la Figura 6) y cloruro de 1-Butil-3metilimidazolio [BMIm][Cl] con relación al efecto de la temperatura y efectos de cosolventes como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y solventes próticos como etanol, metanol y agua (Minnick, Flores, DeStefano y Scurto, 2016).

Cuadro 2. Resultados del pretratamiento de paja de trigo con los LI [bmim] [SCN], [bmim] [N (CN)₂], y [bmim] [HSO₄]: Fraccionamiento del material sólido regenerado (Minnick, Flores, DeStefano y Scurto, 2016).

LI	Fracciones en peso material regenerado		
	Celulosa % (w/w)	Hemicelulosa % (w/w)	Lignina (residual) % (w/w)
[bmim][SCN]	83.4	11.7	2.8
[bmim][N(CN) ₂]	75.8	5.5	7.6
[bmim][HSO ₄]	58.9	1.2	24.5

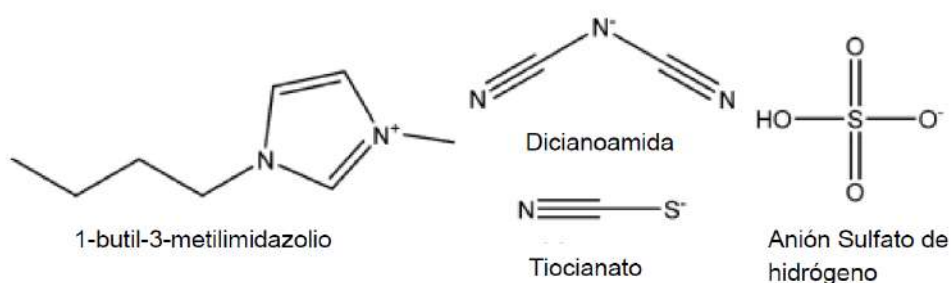


Figura 6. Estructuras químicas de los aniones y cationes empleados [bmim], [N (CN)₂], [SCN] y [HSO₄] (Da Costa Lopes, 2013).

Se reportó un cambio en las propiedades termodinámicas de la celulosa, mencionando que el grado de polimerización, cristalinidad y fuente de la celulosa determina la solubilidad termodinámica cuantitativa de la celulosa en el LI, pudiendo disolver significativas cantidades de biomasa celulósica, con solventes apróticos polares como dimetilsulfóxido DMSO, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona DMI y dimetilformamida DMF (Figura 7). Más aún existen estudios que establecen que mezclas entre LI y celulosa forman geles y otras transiciones sólidas, con una mayor cantidad de celulosa disuelta (Minnick, Flores, DeStefano, y Scurto, 2016).

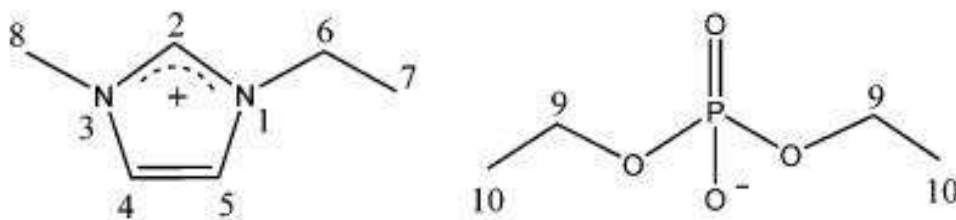


Figura 7. Anión y catión del LI 1-etil-3-metilimidazolio dietil fosfato [EMIm] [DEP] (Minnick, Flores, DeStefano, y Scurto, 2016).

Hideki Hanabusa et al., han reportado en su estudio que para asegurar una transferencia de protón completa en la síntesis de un LI prótico, la diferencia de valores de pK_a entre el ácido y la base deben ser mayores a 10^{10} , o 10^{11} . Mencionando que el valor de la diferencia de pK_a es un indicador que muestra un comportamiento proporcional al de la solubilidad de la celulosa, es decir entre mayor sea el valor de pK_a , mayor solubilidad de la celulosa y a su vez mayor catálisis de la acetilación de la celulosa (Hanabusa et al., 2018).

Por otro lado, las características de los LIs también influirán en las condiciones finales del producto de celulosa, como la pureza, el contenido de agua y en particular la viscosidad, la cual determinará la formación de geles u otras transiciones sólidas. Se ha estudiado el efecto de la temperatura en los cambios de la fase sólida de la celulosa indicando transiciones polimórficas a una alta temperatura de fase, encontrando también que los cambios de cristalinidad no ocurren hasta llegar a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el artículo consultado se observó este comportamiento para los LIs cloruro de 3-metil-imidazolio [BMIm] [Cl] y acetato de 3-metil-imidazolio [EMIm] [Ac]. También se ha reportado que el efecto de solventes orgánicos puede aumentar las fibras de celulosa sólida, sin embargo, el estudio no hace ninguna diferencia entre el crecimiento macroscópico de las fibras de celulosa o si es debido a la infiltración del solvente dentro de la estructura del cristal a nivel molecular. Si los solventes se infiltran en la estructura cristalina, darían resultado a una solución en fase sólida y es altamente probable presentar diferencias en las propiedades

termodinámicas y en su comportamiento con el cambio de temperatura (Minnick, Flores, DeStefano, y Scurto, 2016).

En el estudio previamente mencionado, se reportaron resultados que confirman un 5% en peso de solubilidad de la celulosa en LIs próticos a base de acetato de bajo costo como catalizadores para reacciones directas de transesterificación a una temperatura de 80 °C. Partiendo de las propiedades térmicas como la temperatura de descomposición, estabilidad térmica y valores de pK_a de los LIs próticos. Mencionando que los aniones carboxilatos son los responsables de esta solubilidad, algunos LIs próticos utilizados en este estudio se pueden observar en la Figura 8 (Hanabusa et al., 2018).

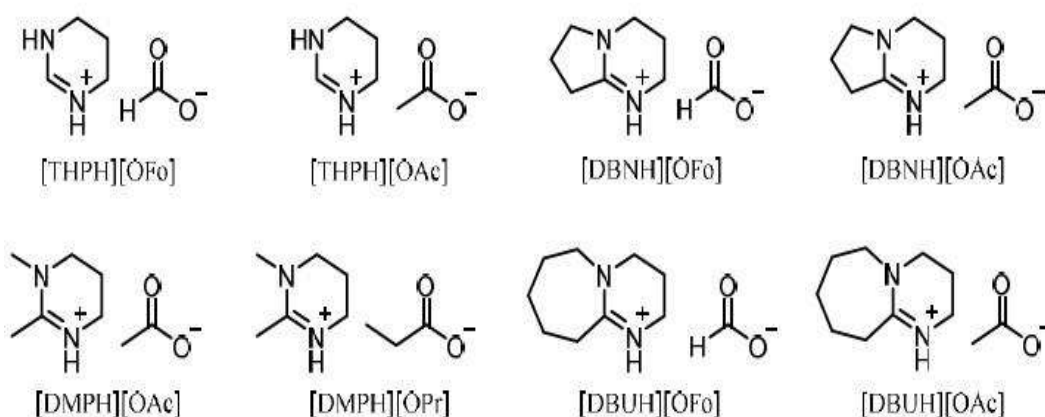


Figura 8. Estructuras de los LIs próticos para la evaluación de la solubilidad de la celulosa (Hanabusa et al., 2018).

Este mismo año se reportaron estudios de separación de celulosa por medio de LIs próticos poli hídricos con un pretratamiento de la biomasa, disolviendo los componentes de lignina y hemicelulosa en los LIs, de los cuáles se observó una extracción efectiva de hasta 90.41 % a 140 °C en 24 h.

El pretratamiento de la biomasa previo a la separación de celulosa por medio del LI consistió en secar la biomasa, moler hasta un tamaño de partícula de 0.125 mm y lavar la biomasa con un solvente detergente neutro, en este caso fue empleado el lauril sulfato de sodio. Para la separación de celulosa por

medio del LI se utilizó el material de biomasa con relación de 5% de peso del LI fue agregado a un tubo con una barra magnética para la agitación y reducción de la influencia de la humedad del aire. La muestra fue calentada y agitada a diferentes temperaturas y tiempos. Se utilizó agua para que al final del calentamiento se diluyera la mezcla y se separaran los componentes sin disolver para posteriormente separarlos mediante centrifugación. Este trabajo buscó evaluar la pureza de la celulosa al ser extraída, utilizando un LI prótico polihídrico (Yang et al., 2018).

I.9 Antecedentes del uso de líquidos iónicos derivados de colina

La colina es una sal orgánica clasificada como amina cuaternaria, con propiedades de biodegradabilidad, de bajo costo y con solubilidad en agua y se encuentra en la lista de vitaminas publicada por la Academia Nacional de Ciencias (NAS) como vitamina B.

Los LIs sintetizados a partir de colina han demostrado tener diversas aplicaciones, algunos ejemplos de ellos son la colina salicilato con aplicaciones en la industria farmacéutica como aditivo para la producción de fármacos o aditivo para la polimerización de polioxometileno.

Otro de los LIs más estudiados ha sido el hidróxido de colina, utilizado como base catalizador de reacciones, síntesis de dimetil carbonatos, reacciones para romper óxido ciclohexano, reacciones Aldol, entre otras.

Para reacciones enfocadas al pretratamiento de biomasa se han estudiado LIs como 1-metioninato de colina, 1-histiodinato de colina, 1-fenil alaninato de colina, 1-leucinato de colina, 1-aspartato de colina, valina de colina, tiglato de colina, H-succinato de colina.

Algunos LIs derivados de colina han sido utilizados como catalizadores en transformaciones orgánicas como esterificación, así como también para la conversión de biomasa en monómeros de azúcares.

Cuadro 3. Solubilidad de la celulosa con algunos LIs (Fang, et al., 2014)

Capacidad de disolución de celulosa de líquidos iónicos y sus valores Kammler-Abboud-Taft (KAT)						
Líquido Iónico		Solubilidad de celulosa	Viscosidad (η /cP)	Valor KAT		
Catión	Anión			π^*	β	α
C ₄ mim	Cl	Buena (10 % en peso a 85°C)	^a	1.14	0.84	0.44
Allylmim	Cl	Buena (10 % en peso a 100°C)	2,090	1.17	0.83	0.46
Allylmim	HCO ₂	Buena (10 % en peso a 60°C)	66	1.08	0.99	0.48
C ₄ mim	HCO ₂	Buena (10 % en peso a 35°C)	^a	1.03	1.01	0.56
C ₄ mim	CH ₃ CO ₂	Buena ^b	^a	0.99	1.09	0.55
C ₄ mim	C ₃ H ₇ CO ₂	Buena ^b	^a	0.94	1.1	0.56
C ₄ mim	t-C ₄ H ₉ CO ₂	Buena ^b	^a	0.91	1.19	0.54
C ₂ mim	(MeO)HPO ₂	Buena (4% en peso a 30°C)	107	1.06	1	0.52
C ₂ mim	(MeO)MePO ₂	Buena (4% en peso a 40°C)	510	1.04	1.07	0.5

^a No reportado por los autores

^b No se reportaron las condiciones de temperatura

π^* Dipolaridad

β Acidez del puente de hidrógeno

α Basicidad en el puente de hidrógeno

La polaridad de los LIs se estima mediante los parámetros Kammler Taft siendo α la acidez de los puentes de hidrógeno, β la basicidad de los puentes de hidrógeno y π^* la di polaridad. En el Cuadro 3 se muestran algunos de parámetros de LIs derivados de colina e imidazoles que fueron utilizados como referencia de acuerdo con las fuentes consultadas. En ellos se menciona como los LIs derivados de la colina tienen la tendencia de presentar en sus parámetros alfa (α) valores más elevados a los que presentan LIs previamente reportados y empleados en múltiples investigaciones como el cloruro de N-n-

butil-N-metilimidazolio, el cual es conocido por ser un LI altamente polar (Cuadro 4). Algunos de estos LIs fueron probados para la solubilización de celulosa, como se muestra en el Cuadro 2.

I.10 Generalidades de los líquidos iónicos derivados de colina

En la experimentación con la disolución de la celulosa, se usó una sal formada por una mezcla de una amina y piridinio para disolver la celulosa. Sin embargo, los resultados de solubilidad eran aún muy bajos como se puede observar en el Cuadro 2. Como se observa en la Figura 9, el incremento en la solubilidad de la celulosa es proporcional al valor β de Kamlet-Taft Abboud, mostrando a su vez un incremento en los parámetros de Kamlet-Taft Abboud, entre mayor sea el tamaño de la cadena alifática.

Así, un LI que presente propiedades de alta basicidad propiciará una mayor solubilidad de la celulosa. Se toma como referencia el valor β del LI formado a partir de colina y el ion propanoato, siendo este el más alto de los valores de basicidad en los puentes de hidrógeno (Cuadro 4) (Yukinobu et al., 2007)

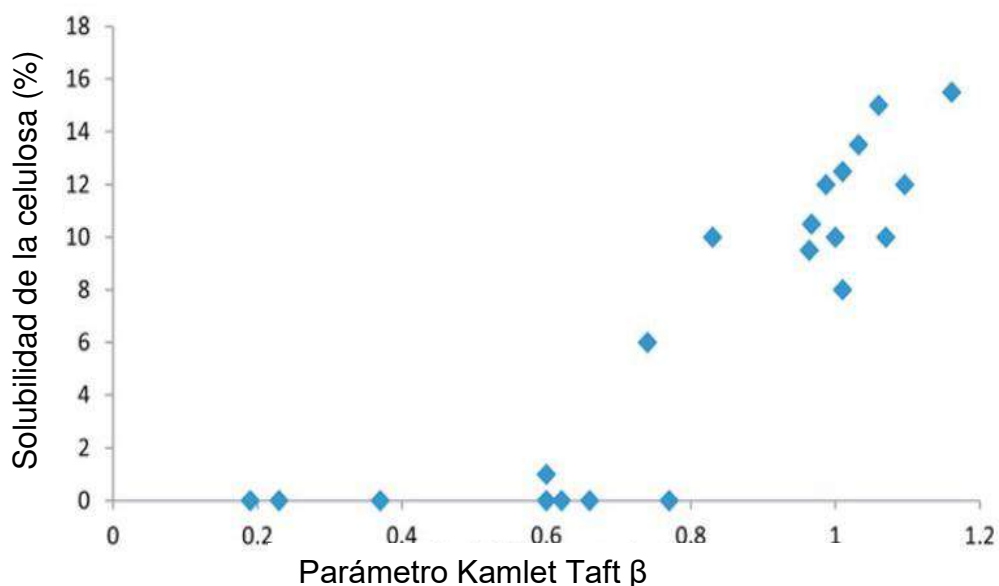


Figura 9. Solubilidad del porcentaje en peso de la celulosa en los LIs [C2mim] y [C4mim] en función de los valores β de Kamlet-Taft (Fang, et al., 2014)

Seleccionar ácidos carboxílicos tiene como objetivo incrementar el valor β de Kammler Taft en el LI, lo que a su vez promueve una mayor extracción de celulosa, por esta razón se han seleccionado como iones la colina y el ácido hexanoico llevando a cabo la síntesis como se muestra en la Figura 10.

Cuadro 4. Solubilidad de la celulosa con algunos LIs propuestos y diferentes métodos (Fang, et al., 2014)

Líquido iónico	Método	Solubilidad (peso %)
[C4mim]Cl	Calor (100°C)	10
	Calor (70°C)	3
	Calor (80°C) + sonicación	5
	Irradiación con microondas	25
[C4mim]Br	Irradiación con microondas	5 a 7
[C4mim]SCN	Irradiación con microondas	5 a 7
[C4mim][BF ₄]	Irradiación con microondas	Insoluble
[C4mim][PF ₆]	Irradiación con microondas	Insoluble
[C6mim]Cl	Calor (100°C)	5
[C8mim]Cl	Calor (100°C)	Ligeramente soluble

Cuadro 5. Parámetros Kamlet-Taft Abboud a 25 °C

LIs			
[Ch][propionato]	α	β	π^*
[Ch][tiglato]	0.52	0.98	1.05
[Ch][H-maleato]	0.59	0.95	1.04
[C ₄ mim ^a][Cl]	0.75	0.58	1.08
[C ₄ mim][Tf ₂ N ^b]	0.46	0.85	1.10
[C ₄ mim][BF ₄]	0.62	0.24	0.97

α : acidez del puente de hidrógeno, β : basicidad del puente de hidrógeno y π^* : di polaridad para los LI; Propionato de colina ([Ch][propionato]), tiglato de colina ([Ch][tiglato]), maleato de colina ([Ch][H-maleato]), cloruro de N-n-butil-N'-metilimidazolio ([C₄mim^a][Cl]), Nn-butil-N'-metilimidazolio de Bis(trifluorometano-sulfonil)amida trusfano ([C₄mim][Tf₂N^b]) y N-n-butil-N'-metilimidazolio fluorobórico, ^a Cation N-n-butil-N'-metilimidazolio. ^b Anión Bis (trifluorometano-sunfonil) amida (Yukinobu et al., 2007).

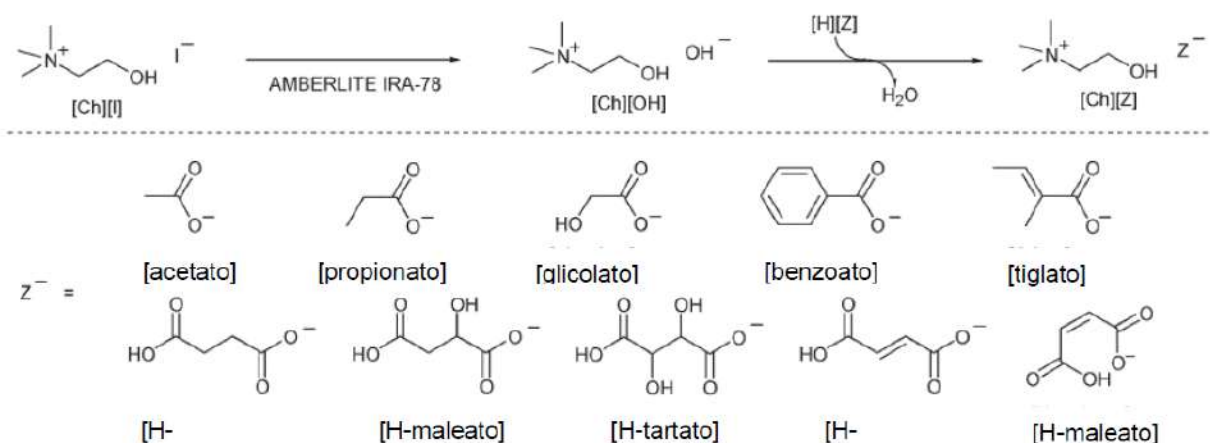


Figura 10. Estructura química de los iones usados para la formación de LI (Yukinobu, Fukaya, 2007).

II. HIPÓTESIS

Debido a la distribución electrónica del valerato de colina que presenta un mayor momento dipolar que el p-toluensulfonato de colina y en función de la basicidad del puente de hidrógeno según parámetros de Kamlet-Taft Abboud se espera que la solubilidad de celulosa sea mayor en el valerato de colina.

III. OBJETIVOS

III.1 General

Sintetizar líquidos iónicos derivados de colina y evaluar su capacidad para disolver celulosa del subproducto del cultivo de trigo.

III.2 Específicos

- Desarrollar la síntesis y caracterización espectroscópica de tres líquidos iónicos derivados de colina: propionato de colina, pentanoato de colina y p-toluensulfonato de colina.
- Realizar el análisis por espectroscopia de IR de los cambios estructurales en las señales de los LIs y la celulosa en las diferentes condiciones de extracción.
- Evaluar la influencia del medio ácido sobre la extracción de celulosa de rastrojo de trigo con LIs derivados de colina mediante un diseño de cuadrado latino.

IV. METODOLOGÍA

IV.1 Materiales y equipo

Se utilizó la balanza analítica para pesar los reactivos, plato caliente con agitador de la marca CIMAREC o IKA C-MAG HS 7, tanto para el proceso de síntesis como para la agitación de las fases sólida y de líquido iónico en los eventos de extracción.

Para realizar la evaporación de los disolventes utilizados durante la síntesis de los LIs se utilizó un Rota vapor marca BUCHI ubicado en el parque Biotecnológico (Figura 11)



Figura 11 Evaporador rotativo utilizado para la purificación de los LIs

El material de vidrio utilizado tal como buretas, pipetas, vasos de precipitados o matraces Erlenmeyer, así como soportes universales y pinzas para bureta fueron de grado laboratorio.

Todo el material y equipo antes señalado, se encuentra ubicado en el laboratorio de cerámicos del edificio 8 de la Facultad de Química.

Una vez que se realizó la síntesis y purificación de los LI, se realizó la caracterización estructural de los LI sintetizados. De igual manera, se estudiaron las interacciones resultantes de las extracciones y de las pruebas de solubilidad entre los LIs seleccionados y celulosa microcristalina. Todas las mediciones mencionadas se realizaron con un equipo de IR medio, FT-IR Perkin Elmer Spectrum 100, ubicado en el Laboratorio de Servicios Analíticos Especiales de la Facultad de Química en el parque Biotecnológico.



Figura 12 Espectrofotómetro FT-IR empleado para determinar la estructura

IV.2 Diseño experimental

El modelo de experimento que se utilizó para llevar a cabo la extracción de celulosa fue uno en bloques de cuadro latino. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, con agitación a velocidad constante. Al final se obtuvieron 12 pruebas como se muestran en las Figuras 13 y 14.

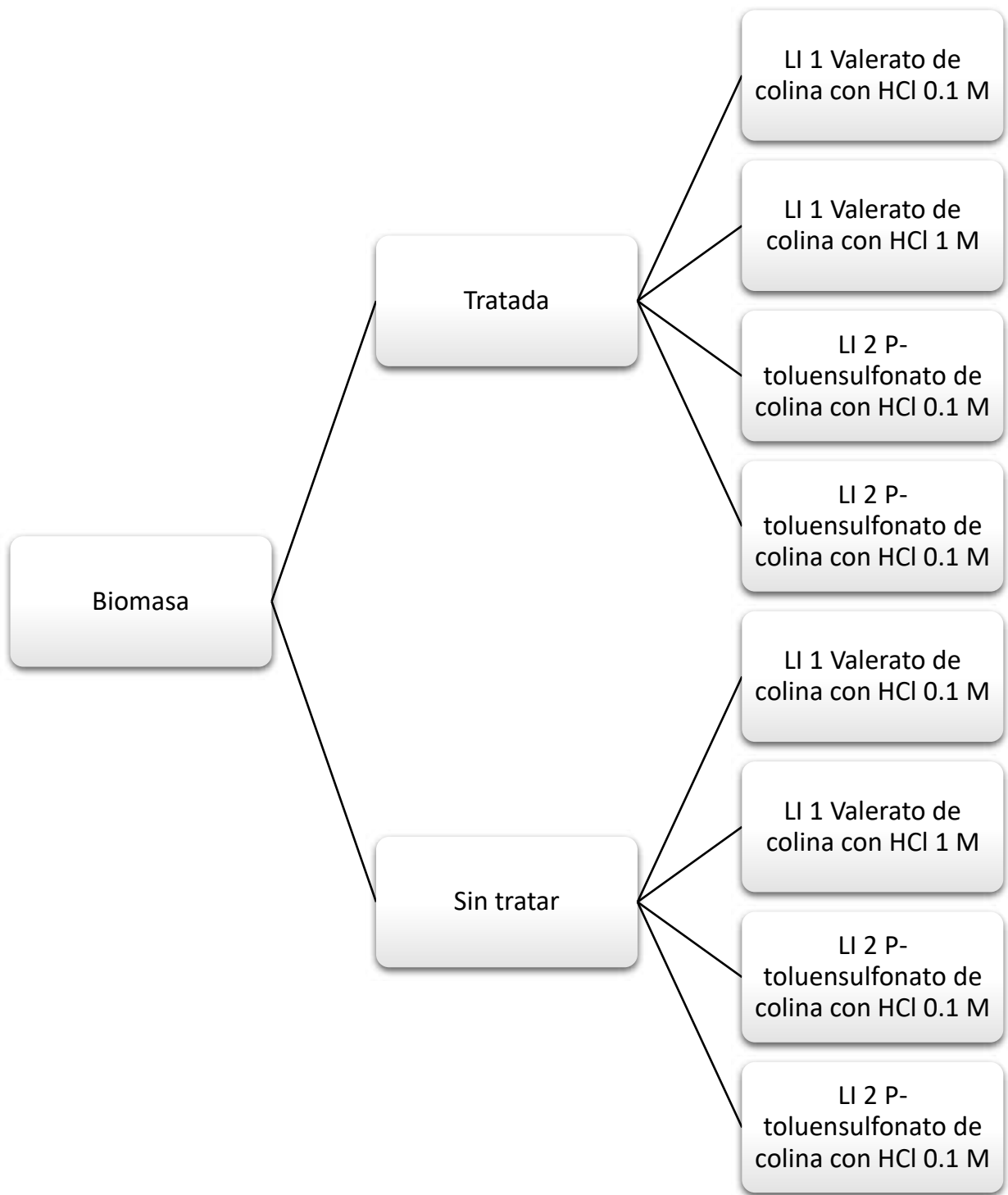


Figura 13 Esquema de experimentos realizados con biomasa

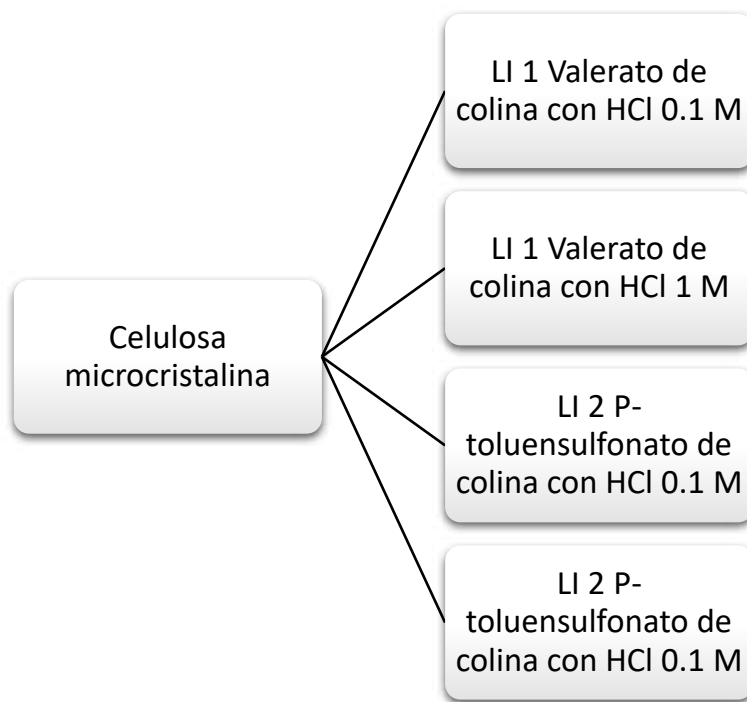


Figura 14 Esquema de experimentos realizados con celulosa microcristalina.

IV.3 Reactivos

Se usaron los reactivos del proveedor de AccesoLab, cloruro de colina (Sigma-Aldrich) con pureza mayor o igual a 98%, celulosa microcristalina (Sigma-Aldrich), ácido propanoico (Sigma-Aldrich) con pureza mayor o igual a 99.5%, ácido valérico (Sigma-Aldrich) con pureza mayor o igual a 99% y ácido p-toluensulfónico monohidratado (Sigma-Aldrich) con pureza mayor o igual a 98.5%, como precursores para realizar la síntesis de los LIs.

Por otro lado, al realizar las pruebas de solubilidad fueron utilizados diferentes tipos de ácidos, solventes y bases de la marca J.T BAKER tales como; ácido clorhídrico con concentración entre 36.5 y 38%, ácido sulfúrico al 98%, ácido nítrico al 65%, ácido acético, hidróxido de amonio, acetona y etanol al 70%.

Para realizar el lavado de la biomasa posterior a su molienda se usó sal de lauril sulfato de sodio (J.T. BAKER) proporcionado por el almacén de reactivos de la facultad de química.

IV.4 Metodología

IV.4.1 Síntesis de los líquidos iónicos

Se realizó un ensayo de síntesis de los líquidos iónicos de interés con el fin de establecer la factibilidad de la reacción, así como las condiciones de trabajo necesarios para la posterior obtención de un volumen mayor de dichos extractantes. De tal manera, para realizar la obtención de los líquidos iónicos derivados de colina se usó cloruro de colina 0.1 M en disolución acuosa y su correspondiente ácido carboxílico al 0.12 M, como se muestra en el cuadro 6

Cuadro 6. Combinaciones utilizadas para la síntesis del LI y sus respectivos productos.

Ácido carboxílico		Producto
Ácido propanoico	+ Cloruro de colina (ChCl)	= Ch [propanoato]
Ácido valérico		= Ch [pentanoato]
Ácido p-toluensulfónico		= Ch [hexanoato]

Se sintetizaron los LIs por medio de una reacción de neutralización de la base con el ácido. Se añadió el ácido carboxílico 0.12 M gota a gota en una disolución de cloruro de colina 0.1 M y la mezcla se agitó por 12 h a temperatura ambiente.

Se colocaron tres matraces con 10 mL de cloruro de colina 0.1 M en un plato de agitación magnética, cada uno con su respectiva barra magnética para llevar una agitación constante. Sobre el plato de agitación se colocaron tres buretas con 10 mL de cada ácido carboxílico a una concentración de 0.12 M, de manera que cada bureta conectaba con un matraz con 10 mL de cloruro de colina.

Las buretas permitieron llevar una velocidad de goteo constante para llevar a cabo la reacción ácido base en proporción 1:1 durante 12 horas.

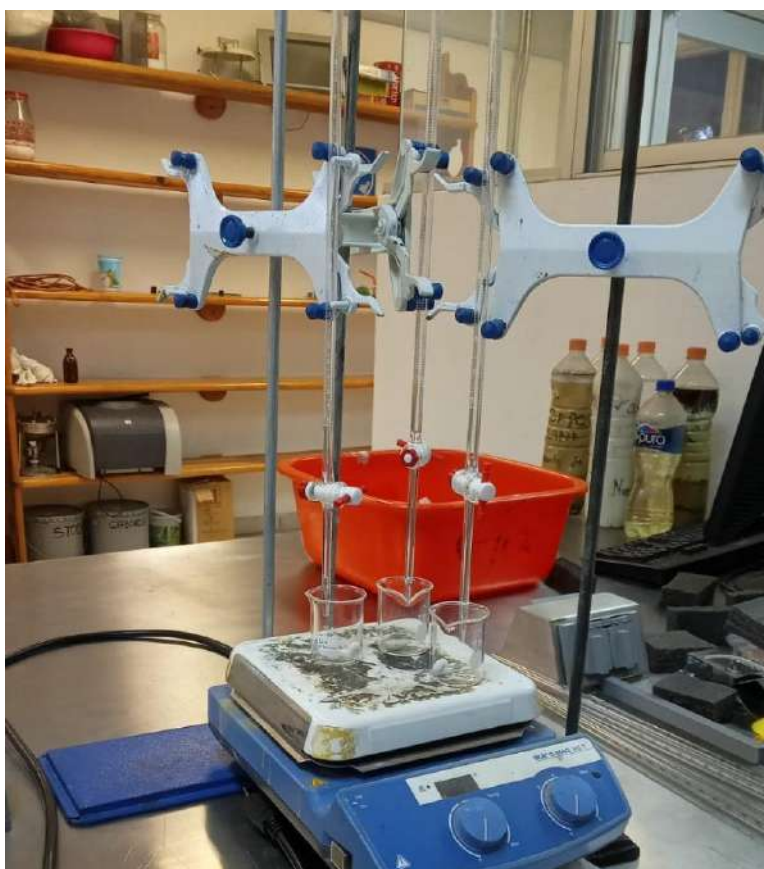


Figura 15 Arreglo realizado para la síntesis de los LIs mediante goteo controlado y agitación constante

Con el objetivo de dar abasto a la cantidad de extracciones planeadas, la síntesis de cada líquido iónico se repitió utilizando las mismas condiciones de

operación, pero aumentando las concentraciones a 0.8 M de cada uno de los precursores.

Adicionalmente, se realizó una prueba de síntesis cambiando el medio de reacción y agregando un paso en la síntesis original. Para tal punto, se ocupó etanol al 96% como disolvente para preparación de todas las disoluciones mientras que, para el caso de las disoluciones de ácidos carboxílicos, se agregó hidróxido de potasio previamente puesto en disolución en etanol. De esta manera, se prepararon dos disoluciones; una que sería la disolución final de ácido que posteriormente estaría siendo adicionada por goteo a la disolución de cloruro de colina.

Finalmente, se prepararon tres disoluciones de hidróxido de potasio concentración 0.1 M, las cuales se agregaron a su respectiva disolución de los ácidos carboxílicos.

IV.4.2 Purificación y caracterización del líquido iónico

Inicialmente, se buscó realizar un secado mediante un agente químico con el fin de quitar las impurezas de agua que la reacción entre el ácido carboxílico y la colina, que es una amina cuaternaria saturada y al reaccionar con el ácido carboxílico genera el LI respectivo y agua. Esta purificación tuvo como objetivo tener una idea cualitativa del rendimiento de la reacción y del porcentaje de agua que se genera. En este caso, el desecante empleado fue sulfato de magnesio (Sigma-Aldrich) con pureza mayor o igual a 99.5% sin embargo, este método fue descartado debido a que, al agregar el desecante al LI, en primera instancia, teniendo una agitación constante del LI con el sulfato de magnesio, no se observa un cambio, sin embargo, transcurridas 24 sin tener agitación constante, el sulfato de magnesio absorbe tanto el LI como el agua obteniendo una cristalización completa de los compuestos como se muestra en la figura 17.

Para realizar la evaporación del producto de cada una de las síntesis realizadas, las mismas fueron sometidas a secado por medio del evaporador rotativo a 70 °C dejándolo el tiempo necesario hasta identificar que no ebuliera más el solvente, entonces ya no tendríamos presencia de agua. Adicionalmente, cada LI fue secado al vacío durante 24 h, para eliminar la presencia de humedad y cualquier rastro de disolventes.

El producto así purificado fue caracterizado estructuralmente con IR, con el fin de verificar la presencia de los grupos funcionales que debían ser observados de haber obtenido el compuesto de interés en la síntesis. Así también, se realizó la asignación de señales características del disolvente que ya han sido reportadas con anterioridad y de las que también se analizaron mediante espectroscopia FT-IR con el fin de poder sustraer su presencia de los espectros compuestos de extracción que se realizaron de forma posterior.

IV.4.3 Pruebas de solubilidad de celulosa

Se realizaron diversos ensayos para identificar un medio de reacción que promoviera la solubilidad de la celulosa en presencia del LI colocando. A tal fin, se colocó una porción de celulosa en contacto con ácidos tales como acético, clorhídrico, nítrico y sulfúrico. De igual forma, se utilizaron disolventes como la acetona, metanol, tolueno, mezclas de metanol con agua, y bases como el hidróxido de amonio.

IV.4.4 Pruebas de solubilidad de celulosa en LIs seleccionados

Una vez que se hubo determinado que el ácido clorhídrico fue el disolvente que presentó el mejor comportamiento en cuanto se refiere a la disolución de la celulosa, se prepararon dos disoluciones de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones: 0.1 M y 1 M con lo que se realizaron mezclas en proporción 1:1 de los dos LIs empleados y las disoluciones de los ácidos correspondientes.

IV.4.5 Pretratamiento de la biomasa

Se inició la primera parte de la experimentación con el objetivo de identificar las condiciones más eficientes para la recuperación de la celulosa con los líquidos iónicos utilizados. Se realizó la extracción comenzando con el estándar de celulosa microcristalina, con una extracción de 0.01 g de celulosa microcristalina con 1 g de LI. Así se realizaron para determinar las condiciones de partida necesarias para el tratamiento de la biomasa.

La biomasa a utilizar, que consistió en residuos de trigo recibió un pretratamiento que consistió en un secado al aire y un proceso de conminución hasta obtener un tamaño de partícula de 0.177 mm, realizando la clasificación con el uso de una malla número 80. Se preparó una disolución de la sal lauril sulfato de sodio en concentración de 1 mol L^{-1} , para lavar y remover la mayoría del contenido interferente de la celulosa en la biomasa incluyendo grasa, azúcar, almidón y proteínas de (Yang et al. 2018).

La biomasa lavada con lauril se enjuagó con agua destilada para eliminar residuos de la disolución y los contaminantes presentes en ella. Por último, la biomasa lavada se secó con ayuda de la estufa a $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar el exceso de agua.

IV.4.6 Pruebas de disolución de la celulosa en mezclas de LIs con soluciones de ácido clorhídrico en dos concentraciones diferentes.

Se comenzaron las pruebas añadiendo 0.01 g de biomasa seca, tanto en su condición tratada como aquella sin tratar, en 1 g de cada una de las mezclas realizadas con los líquidos iónicos y las concentraciones de ácido clorhídrico en las diferentes condiciones de concentración y tipo probadas y descritas en el punto 4.4.2 (1 g de LI con ácido clorhídrico 0.1 M o 1 M) en un vaso de precipitado de 10 mL con barra de agitación y a temperatura ambiente,

teniendo un total de 8 pruebas como se muestra en la Figura 14. Se repitió el mismo diseño experimental para estudiar la interacción de la celulosa con las mezclas de LIs con las dos concentraciones de ácido clorhídrico, teniendo un total de 4 pruebas como se muestra en la Figura 15.

IV.4.7 Caracterización estructural de la celulosa por medio de espectroscopia de infrarrojo medio con transformada de Fourier (FT-IR) y Atenuación Total Reflejada (ATR).

Se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo FT-IR para analizar los materiales de celulosa antes y después del proceso de extracción. Los espectros obtenidos en cada condición experimental fueron comparados con el análisis de celulosa microcristalina pura como material de partida.

En este paso se hizo uso de la calculadora espectral para analizar sustracciones de la biomasa tratada, en presencia de la mezcla de los LIs con soluciones de HCl en concentraciones 0.1 M y 1 M para realizar la comparación con el espectro de la celulosa en presencia de las mismas mezclas. De esta forma se buscó analizar de manera cualitativa si se obtuvieron extracciones efectivas mediante la presencia de señales correspondientes a los grupos funcionales de la celulosa dentro de los medios de extracción de líquidos iónicos probados en cada caso.

V. RESULTADOS

El presente estudio se enfoca en el desarrollo de una metodología de extracción con LIs, debido a las propiedades únicas que se han observado en previos estudios de estos innovadores solventes, como su estabilidad química y térmica, bajo punto de fusión y su inmensurable presión de vaporización. Es por esto que cada vez se busca investigar cómo y en qué metodologías puede impactar el reemplazo de solventes orgánicos o inorgánicos con los LIs.

La ruta de síntesis se estableció mediante un paso, de acuerdo con la bibliografía consultada, las especies químicas que se emplean para dicha síntesis están divididas en dos grupos; por compuestos nucleofílicos con halogenuros de alquilo o ésteres, o por medio de aminas terciarias neutralizadas con ácido.

De esos dos grupos se decidió utilizar cloruro de colina como reactivo para neutralizar los ácidos carboxílicos. La elección de la ruta de síntesis mediante un paso se escogió por la reducción de pasos que representaba, lo que se vería reflejado tanto en tiempo como en la materia prima utilizada.

V.1 Síntesis de los LIs derivados de colina y ácidos carboxílicos; ácido propanoico, ácido valérico y ácido *p*-toluensulfónico.

Se sintetizaron los tres LIs; propanoato de colina, valerato de colina y *p*-toluensulfonato de colina mediante velocidad de goteo controlado para evaluar la factibilidad en la reacción de síntesis entre los tres ácidos carboxílicos mencionados en la sección experimental y la base de cloruro de colina.

De acuerdo con la comparación cualitativa realizada posterior a la purificación de cada uno de los LIs, se llegó a la conclusión de que los LIs sintetizados a partir de ácido valérico y ácido *p*-toluensulfónico obtuvieron un mayor rendimiento, mientras que el LI sintetizado a partir del ácido propanoico tuvo un rendimiento tan bajo que

se optó por descartarlo en las pruebas sucesivas de la parte experimental para llevar a cabo la extracción de celulosa.

De acuerdo con la bibliografía consultada, los rendimientos de disolución de celulosa utilizando LIs han tenido un máximo de 25% de celulosa en peso utilizando irradiación microondas.

Para evaluar la eficiencia de la síntesis de reacción de los líquidos iónicos seleccionados, inicialmente se realizaron colocando una solución de ácido carboxílico a una concentración de 0.1 M con una velocidad de goteo constante con cloruro de colina 0.1 M con agitación tipo vórtex de velocidad constante. Una vez obtenido el producto de la reacción, se llevó a cabo la purificación mediante un evaporador rotativo donde se observó la formación de un volumen equivalente de los primeros LIs de valerato de colina y p-toluensulfonato de colina, mientras que el LI propanoato de colina resultó en la obtención de un volumen significativamente menor el que, al realizar su purificación, disminuyó hasta casi desaparecer. En consecuencia, se estableció que la ruta de síntesis propuesta para este líquido iónico no tiene un rendimiento suficiente para ser considerado en la experimentación subsecuente y se descartó el continuar con su uso. Más aún, si se considera que la formación de los otros dos líquidos iónicos probados resulta en un volumen producido considerablemente mayor sin tener que recurrir a condiciones de temperatura o el uso de catalizadores que aumenten el costo final de la generación de los mismos.

Para realizar la purificación de los LIs obtenidos inicialmente, se optó por utilizar un agente desecante, para lo cual se pensó utilizar el sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$) para realizar esta prueba. Una vez obtenidos los productos de cada una de las síntesis de los LIs propuestos se agregó sulfato de magnesio hasta observando la absorción del agua mediante el hinchamiento del compuesto sólido que se agregó. No obstante, al día siguiente se observó una solidificación completa del LI en forma cristalina, como se muestra en la Figura 17

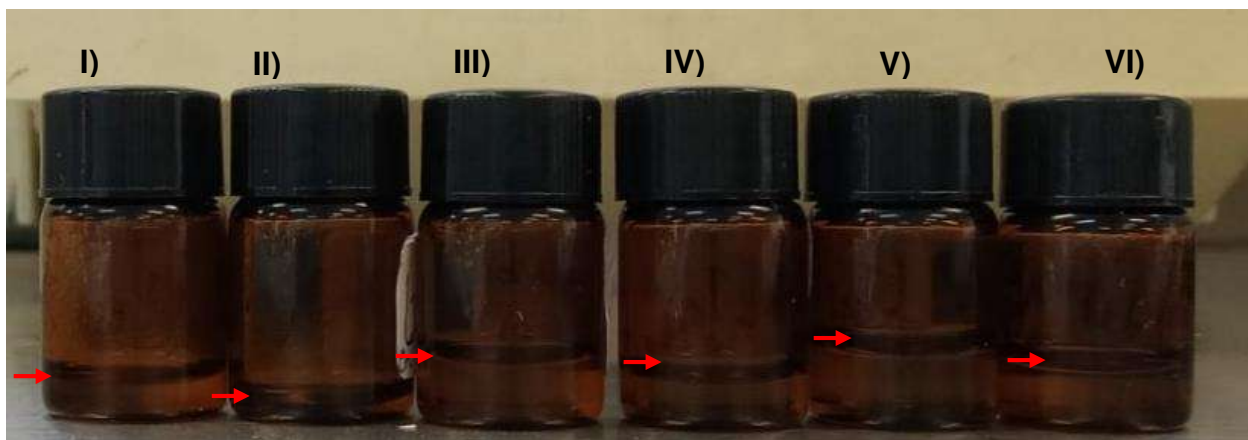


Figura 16 Comparación cualitativa del volumen obtenido de la síntesis de los tres LIs en medios de reacción de etanol y agua después de haber sido purificados: I) LI₁ propanoato de colina en etanol, II) LI₁ propanoato de colina en agua, III) LI₂ valerato de colina en etanol, IV) LI₂ valerato de colina en agua, V) LI₃ p-toluensulfonato de colina en agua, VI) LI₃ p-toluensulfonato de colina en etanol



Figura 17. Solidificación del LI₃ p-toluensulfonato de colina con sulfato de magnesio anhidro después de dejarlos en contacto durante toda la noche.

Se realizó el análisis estructural mediante espectroscopia de IR de los dos reactivos utilizados como precursores para la síntesis de los LIs de Valerato de colina y p-toluensulfonato de colina que fueron los ácidos carboxílicos valérico y p-

toluensulfónico así como el cloruro de colina y se compararon con los espectros de los respectivos LIs sintetizados en cada experimento.

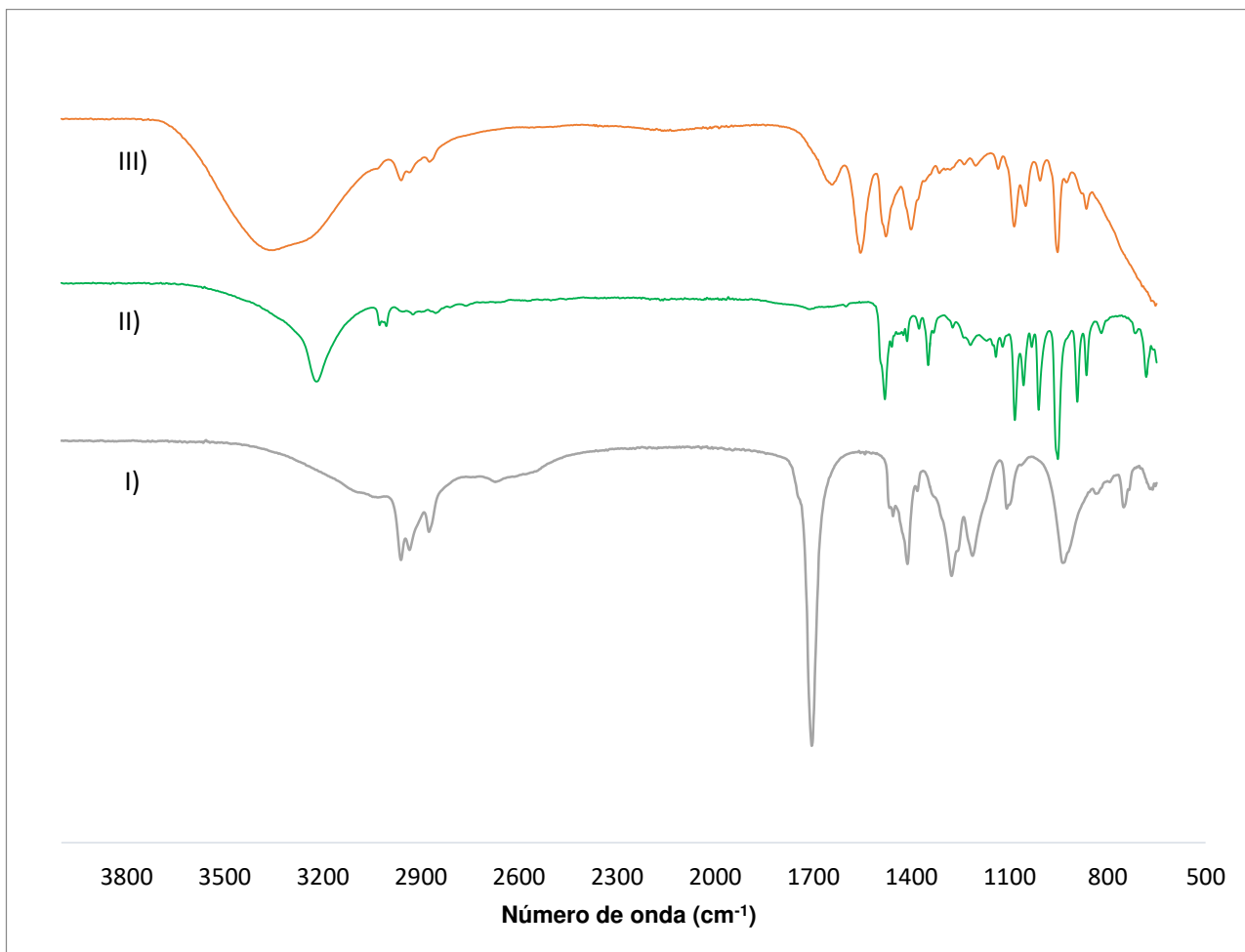


Figura 18. Espectros de IR medio de los reactivos usados como precursores para la síntesis de LI₁: I) Ácido valérico, II) cloruro de colina y III) LI: Valerato de colina en etanol

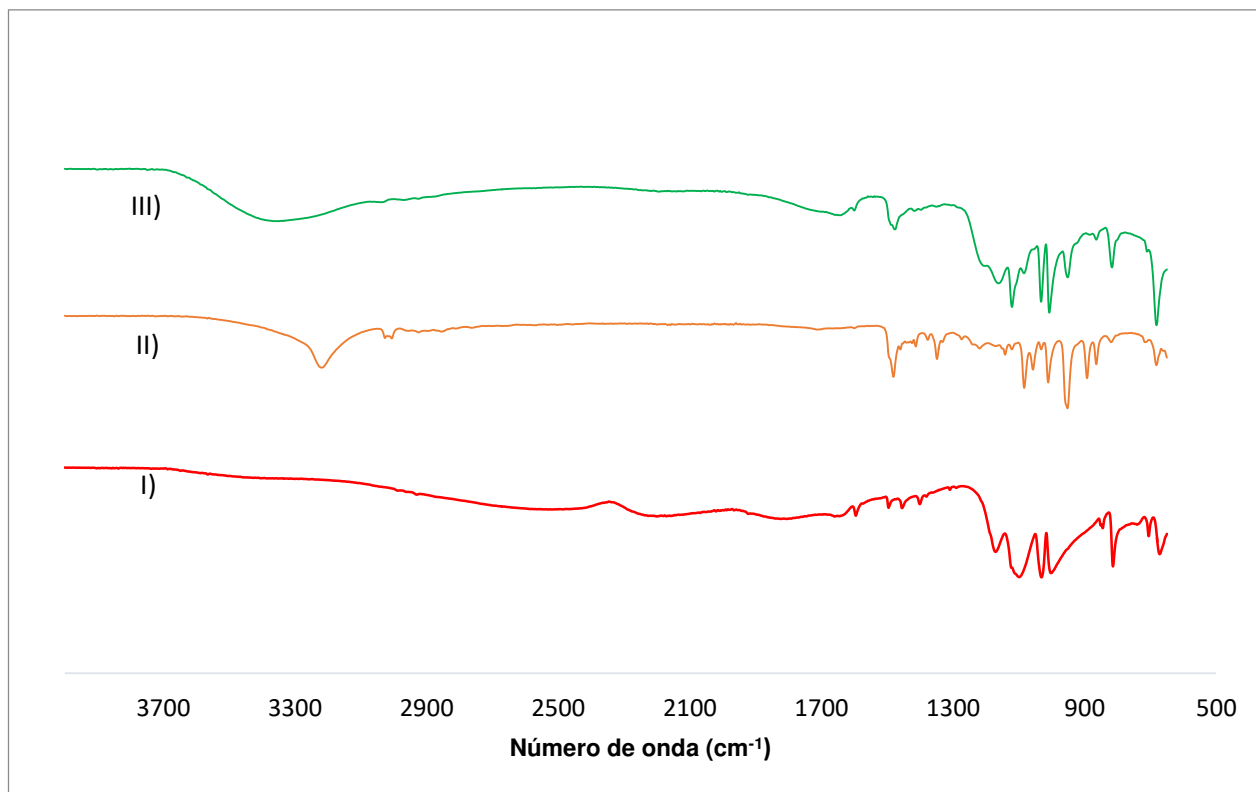


Figura 19. Espectros de IR medio de los reactivos usados como precursores para la síntesis de LI₂: I) Ácido p-toluensulfónico, II) cloruro de colina y el III) LI: p-toluensulfonato de colina en agua

Cuadro 7. Resumen de las principales señales encontradas en los espectros IR

Espectro IR	Banda (cm ⁻¹)	Rango (cm ⁻¹)	Intensidad	Grupos funcionales	Enlace
LI ₁ valerato de colina	3351	3300 - 2500	Media	Ácidos carboxílicos	O- H tensión
	2937				
	2874				
	1706	1710-1680	Bajo	Dímero	C=O tensión
	1556	1650-1566	Fuerte	Alqueno cíclico	C=C tensión
1474	1465	Fuerte	Alcano	C-H flexión	

	1400	1440-1395	Fuerte	Ácidos carboxílicos	O-H flexión
	1280	1275-1200	Bajo	Alquil aril éter	C-O tensión
	1088	1124-1087	Media	Alcohol secundario	C-O tensión
	1053	1250-1020	Media	Amina	C-N tensión
LI ₁ con HCl 0.1M y celulosa	3660	3700-3584	Baja	Alcohol	Libre
	3349	3300 - 2500	Media	Ácidos carboxílicos	O- H tensión
	2974				
	2902				
	1556	1650-1566	Fuerte	Alqueno cíclico	C=C tensión
	1474	1465	Fuerte	Alcano	C-H flexión
	1400	1440-1395	Fuerte	Ácidos carboxílicos	O-H flexión
1088	1124-1087	Media	Alcohol secundario	C-O tensión	
	1053	1250-1020	Media	Amina	C-N tensión
LI ₁ con HCl 0.1 M con biomasa tratada	3349	3300 - 2500	Media	Ácidos carboxílicos	O- H tensión
	3247				
	2956				
	2875				
	1647	1650-1566	Fuerte	Alqueno cíclico	C=C tensión
	1555	1465	Fuerte	Alcano	C-H flexión
	1480	1440-1395	Fuerte	Ácidos carboxílicos	O-H flexión
1400	1124-1087	Media	Alcohol secundario	C-O tensión	
1100	1250-1020	Media	Amina	C-N tensión	
1086					
1054					
LI ₂ p-toluensulfonato de colina	3351	3300 - 2500	Bajo	Ácidos carboxílicos	O-H tensión
	2373	2349	Bajo	Dióxido de carbono	O=C=O tensión
	1481	1465	Media	Alcano	C-H flexión
	1157	1205-1124	Fuerte	Alcohol terciario	C-O tensión
	1121				

	1032	1085-1050	Media	Alcohol primario	C-O tensión
LI ₂ con HCl 0.1 M y celulosa	3681	3700-3584	Baja	Alcohol	Libre
	3386	3300 – 2500	Bajo	Ácidos carboxílicos	O-H tensión
	2992				
	2900				
	1649	1648-1638	Media	Alqueno	C=C tensión
	1480	1465	Fuerte	Alcano	C-H flexión
	1396	1390-1380	Media	Aldehído	C-H flexión
	1165	1205-1124	Fuerte	Alcohol terciario	C-O tensión
	1122				
	1083				
1035	1085-1050	Media	Alcohol primario	C-O tensión	
LI ₂ con biomasa tratada	3349	3300 – 2500	Bajo	Ácidos carboxílicos	O-H tensión
	3000				
	1664	1675-1665	Media	Alqueno	C=C tensión
	1597	1650-1566	Fuerte	Alqueno cíclico	C=C tensión
	1472	1465	Fuerte	Alcano	C-H flexión
	1190	1205-1124	Fuerte	Alcohol terciario	C-O tensión
	1164				
	1119				
	1079	1085-1050	Media	Alcohol primario	C-O tensión
1031	1070-1030	Media	Sulfóxido	S=O	

V.2 Pruebas de solubilidad de celulosa.

Se realizaron pruebas de solubilidad del reactivo de celulosa microcristalina en medios de diferentes disolventes los cuales fueron: ácido acético, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, acetona, metanol, hidróxido de amonio y un líquido iónico producido de manera comercial Cyanex 272.

Las pruebas realizadas con ácidos nítrico y acético mostraron que, después de 10 minutos de agitación constante, se forma una disolución lechosa con visibles sólidos suspendidos. Esta misma disolución, pasando 20 minutos, termina por precipitarse. Por otra parte, la prueba en ácido clorhídrico concentrado mostró un notable cambio en la coloración de la mezcla hacia un tono amarillo claro como se muestra en la Figura 20.

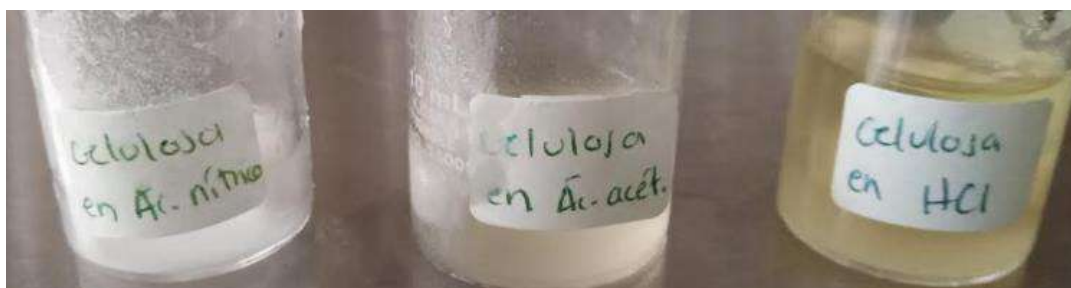


Figura 20. Pruebas de solubilidad de celulosa en ácido nítrico, ácido acético y ácido clorhídrico

En lo que toca a la prueba realizada con ácido sulfúrico al 37%, al momento en que esté entró en contacto con la celulosa, se tornó amarillo fuerte como en la Figura 21 y después de 24 horas tomó una coloración negro fuerte como se muestra en la Figura 20. Esta prueba sirvió como punto de referencia visual de la reacción de descomposición de la celulosa con un ácido oxidante fuerte. Es decir, se construyó una escala comparativa de los diferentes estadios de la solubilización.



Figura 21. Prueba de solubilidad de la celulosa microcristalina en medio de H_2SO_4 al 37% al principio de la agitación

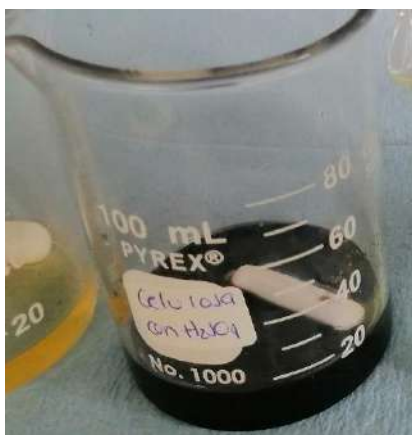


Figura 22. Prueba de solubilidad de la celulosa microcristalina en medio de H_2SO_4 al 37% después de 24 horas de agitación

Por otro lado, la prueba de solubilidad de la celulosa en hidróxido de amonio se dejó en agitación durante 20 min encontrándose la permanencia de sólidos suspendidos mismos que se precipitaron al momento en que se detuvo la agitación.

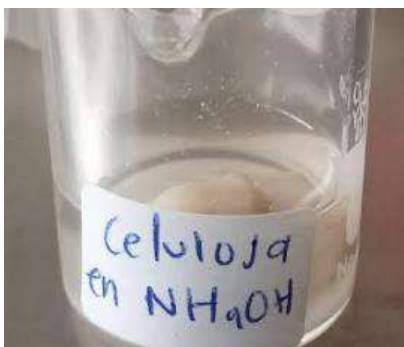


Figura 23. Prueba de solubilidad de celulosa microcristalina en medio de hidróxido de amonio

En cuanto a la prueba de celulosa en acetona, se obtuvo una solución que, al momento en que el reactivo y el disolvente entraron en contacto, tenía una tonalidad de un blanco opaco que, pasando 24 horas, la cantidad de celulosa utilizada para la prueba tuvo un aparente incremento en volumen. Es decir, se observó que el

reactivo, que en un principio era un polvo fino, se convirtió en un polvo con un tamaño de partícula aparentemente mayor como se muestra en la Figura 24.

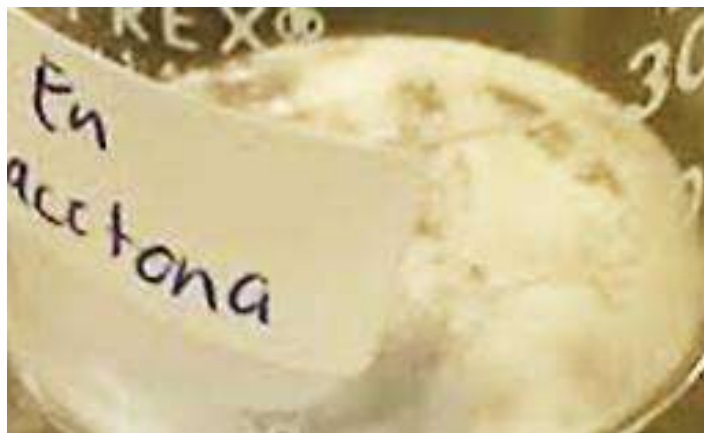


Figura 24. Prueba de solubilidad de celulosa microcristalina en acetona

Para el metanol, se obtuvo una mezcla parcialmente soluble de la celulosa microcristalina en este disolvente, después de 20 minutos de agitación constante. No obstante, una vez que transcurrieron 24 horas se observó la evaporación del metanol lo que dejó como precipitado de nuevo a la celulosa que se había utilizado originalmente (Figura 25).

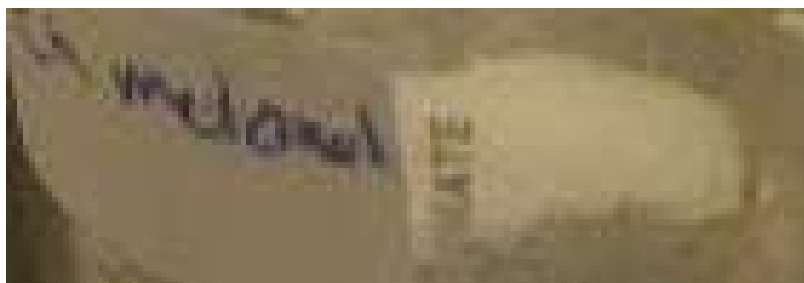


Figura 25 Prueba de solubilidad de celulosa en metanol

De acuerdo con los resultados mostrados para las pruebas de solubilidad realizadas se pudo establecer que la celulosa presentó un mayor grado de solubilización en el ácido clorhídrico, sin comprometer la integridad estructural de la celulosa por efecto de las reacciones de degradación que los ácidos oxidantes mostraron con claridad.

En consecuencia, se decidió realizar la mezcla de los dos LI seleccionados para la extracción con soluciones de este ácido en concentraciones de 0.5 y 1 M.

V.3 Pretratamiento de biomasa

Se realizó también el pretratamiento de biomasa con el fin de realizar la recuperación por extracción sólido – líquido de la celulosa a partir de la muestra. La materia prima recolectada de residuos agrícolas del Estado de México, los cuales fueron triturados colocando la materia prima en un molino para granos de café y posteriormente se utilizó una malla de cribado de número 80, la cual equivale a un tamaño de partícula de 0.177 mm o 177 micrómetros, con el fin de separar las partículas que cumplieran con dicho tamaño. El objetivo de este paso fue generar una mayor área superficial de contacto con cada uno de los LIs sintetizados.

Una vez terminada la molienda y el tamizado de la biomasa, la misma fue sometida a un proceso de lavado con lauril sulfato de sodio con el fin de realizar la eliminación de carbohidratos, proteínas y otras impurezas que se hallaran presentes en la muestra y que pudieran obstaculizar o se extraídas simultáneamente por los líquidos iónicos.

De igual forma que con los líquidos iónicos, se realizó la caracterización estructural de la biomasa con tratamiento y sin tratamiento mediante espectroscopia de IR medio para establecer el efecto de dicho lavado. Los espectros que en cada caso se obtuvieron se muestran a continuación en la Figura 27.

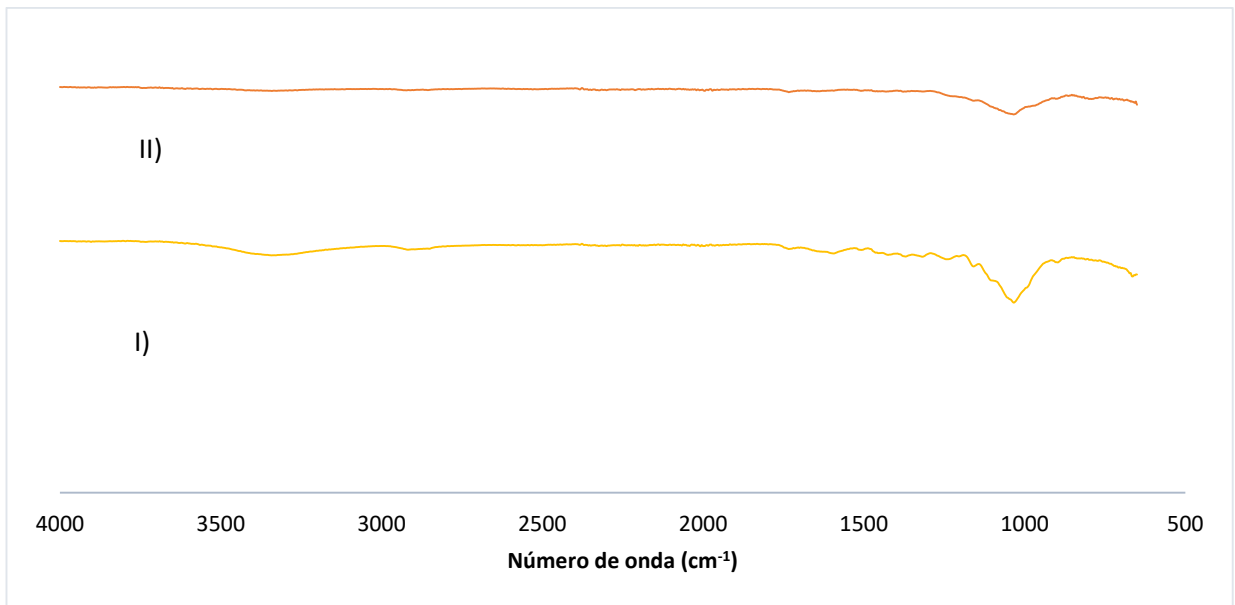


Figura 26 Espectros FT-IR medio de la I) Biomasa sin tratamiento y II) Biomasa con tratamiento de lavado.

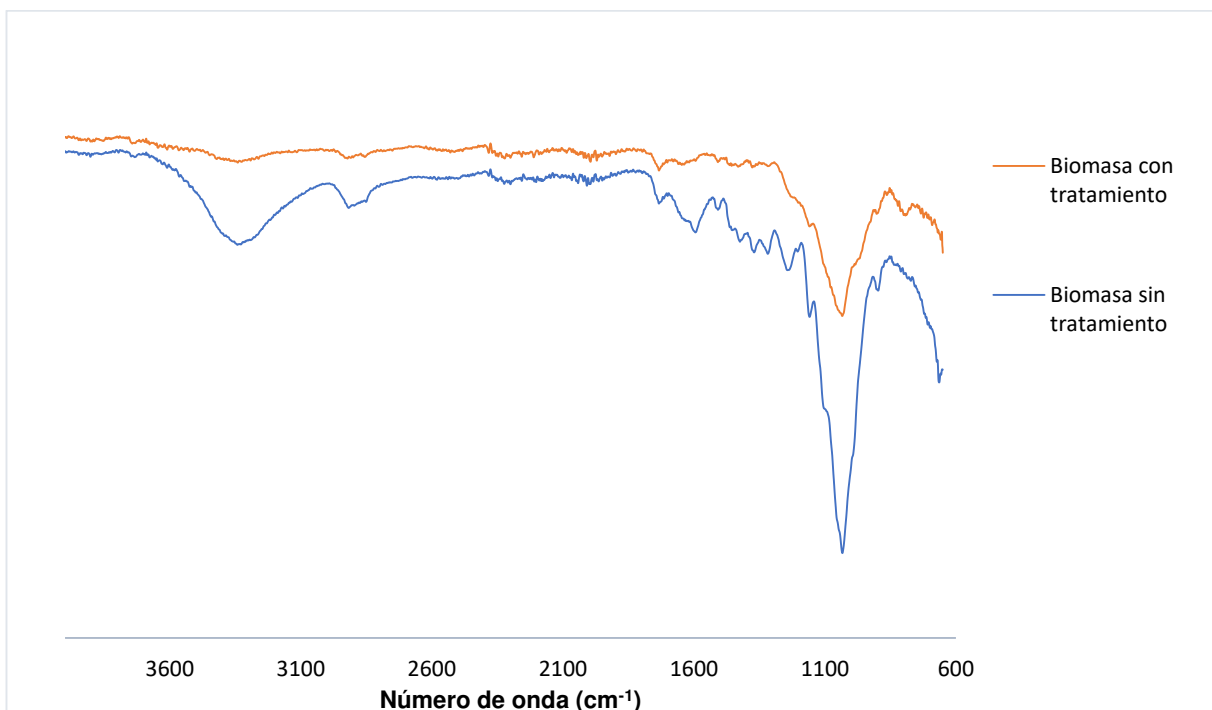


Figura 27 Espectros FT-IR medio de la biomasa sin tratamiento y biomasa con tratamiento de lavado sobrepuesto.

Las señales predominantes en estos espectros IR, para ambos son en 3334 cm^{-1} , la zona donde se tienen interacciones de grupos hidroxilo ($-\text{OH}$) así como también una tenue y ancha señal en 2890 y un pico prolongado en 1032 cm^{-1}

V.4 Pruebas de extracción de celulosa

Las pruebas de extracción de celulosa se llevaron a cabo con valerato de colina y p-toluensulfonato de colina, colocando 0.01g de celulosa.

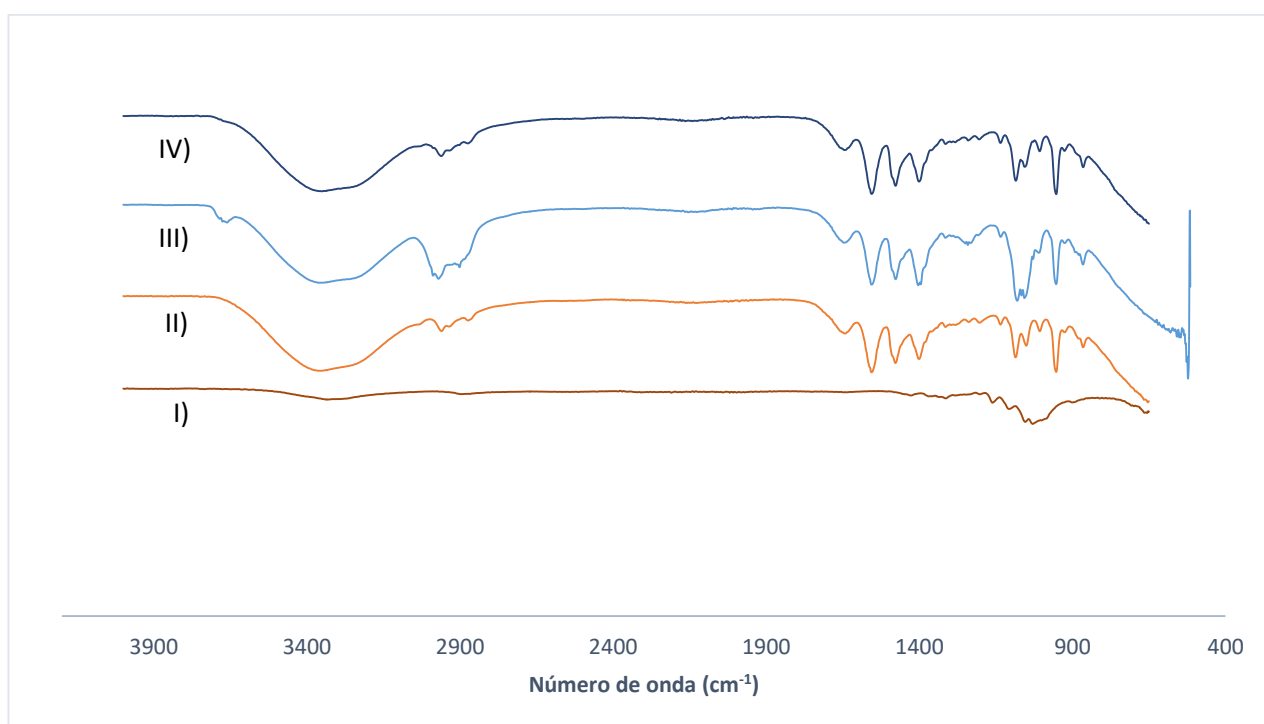


Figura 28. Espectro FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI₁ Valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI₁ y HCl 0.1 M, y IV) Biomasa tratada con LI₁ y HCl 0.1 M

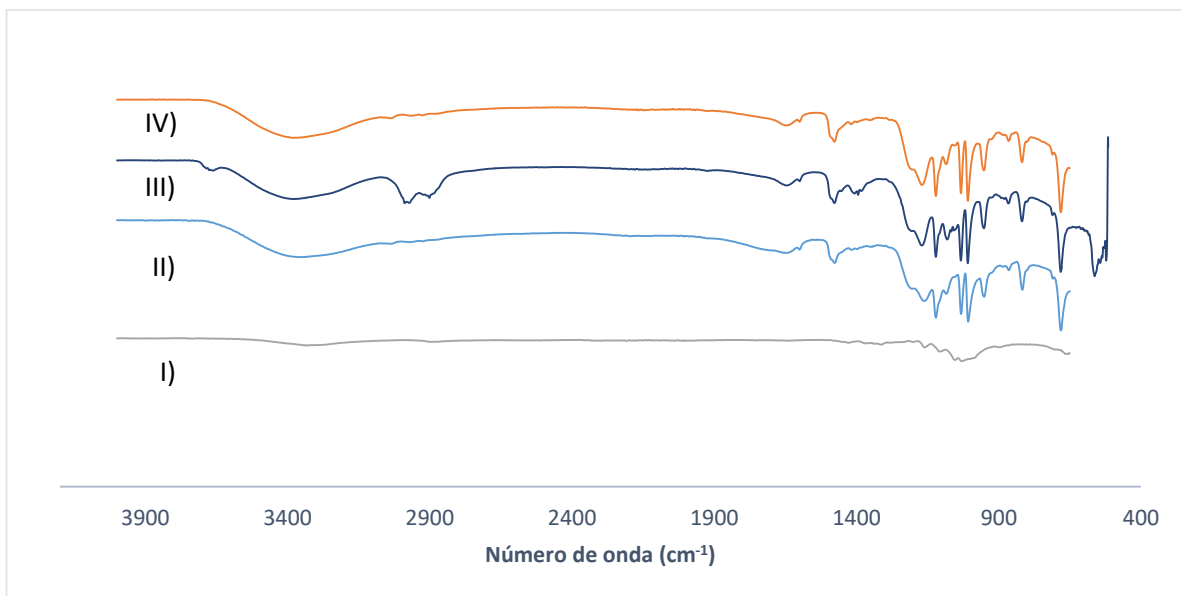


Figura 29 Espectros FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) L₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M, III) Celulosa con L₂ y HCl 0.1 M y IV) Biomasa tratada y con L₂ y HCl 0.1M

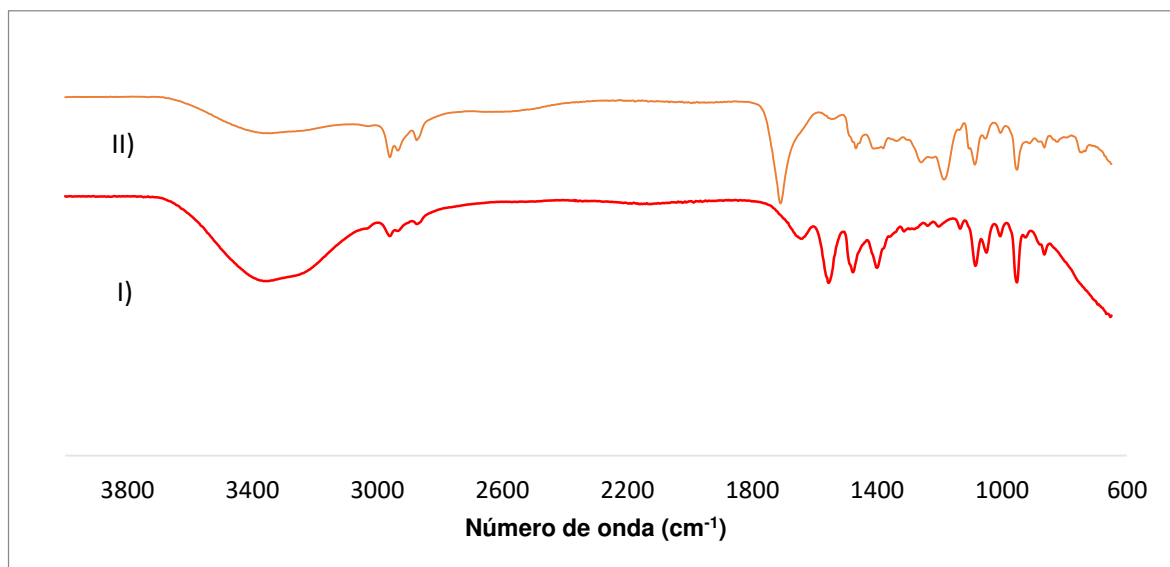


Figura 30 Espectros FT-IR de I) LI₁ Valerato de colina en etanol, II) celulosa con LI₁ y HCl 1 M.

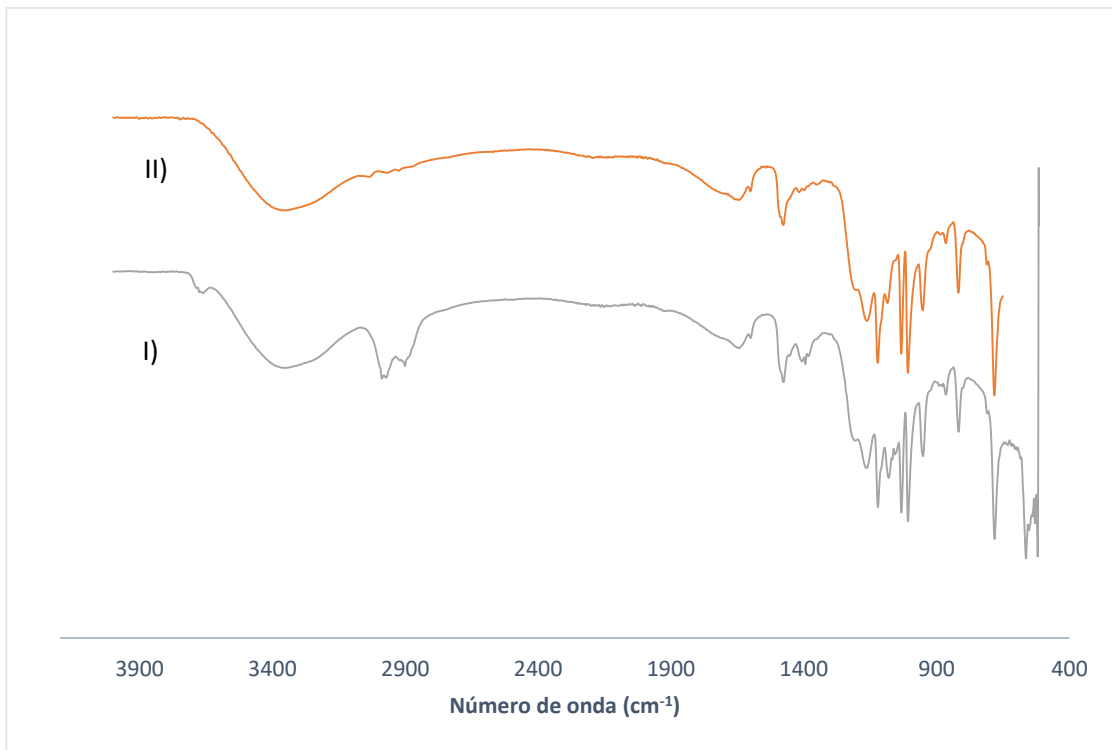


Figura 31 Espectros FT-IR de I) L12: p-toluensulfonato de colina, II) celulosa con L12 y HCl 1 M

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 Síntesis General de los Líquidos iónicos utilizados

Esta investigación comenzó por el planteamiento del diseño de los LIs con los que se buscaría trabajar la extracción de celulosa, tomando en cuenta factores analizados en estudios previamente reportados que determinan una extracción parcialmente efectiva y con un impacto en su proceso actual, ya que muchos LIs han demostrado ser solventes de fácil recuperación y reutilización. Por otro lado, el diseño de los LIs escogidos para el presente estudio están categorizados como LIs próticos o sales de Brønsted, los cuales han presentado mejor biodegradabilidad, mayor reciclabilidad y menor toxicidad en previos estudios. En tal sentido, al observar el efecto similar al de tener gotas de aceite en el medio acuoso en los restos de la prueba de solubilidad de celulosa realizada entre el LI de valerato de colina indica que es posible una recuperación del mismo posterior al procedimiento de extracción.

Un factor importante que se consideró para el diseño de los LIs fue la geometría molecular, hablando en términos de la formación de ambos aniones, para el LI₁ se generó a partir de ácidos carboxílicos, cuya geometría molecular es mayormente plana, y en cuanto mayor sea la longitud de la cadena alquílica mayor será su estabilidad en su estado iónico. En el caso de los ácidos propanoico y valérico, sus cadenas alifáticas están conformadas entre 3 y 5 carbonos respectivamente, unidos a un grupo carboxilo. Para el caso del LI₂ el ácido p-toluensulfónico o ácido tosílico, se encuentra conformado por un anillo aromático unido a un grupo carboxilo en posición para- unido a un grupo metilo por lo tanto, la geometría de este grupo en su forma iónica tiende a ser de carácter más estable estructuralmente que los grupos de los ácidos propanoico y valérico.

Por otro lado, el catión para ambos LIs es el cloruro de colina, una amina cuaternaria, presenta una geometría tetraédrica y tanto la geometría como el tamaño de iones son elementos muy importantes a tomar en consideración para la conformación de

los LIs. Estos últimos deben ser estructuras voluminosas que, aunque presentan cargas iónicas puntuales, su atracción y coalescencia debe ser impedida estéricamente por las dimensiones de los cationes y aniones. Así, estos pares de Lewis frustrados no forman sales en el sentido tradicional, sino un compuesto de atracción iónica donde ambas estructuras pueden interactuar con moléculas o iones externos.

De acuerdo con la información revisada, la geometría molecular y el tamaño de los iones determinan si la interacción entre las moléculas de los LIs y las de la biomasa o celulosa serán efectivas. Por su parte, los ácidos carboxílicos perderán un hidrógeno, que se encuentra enlazado al oxígeno mientras que el cloruro de colina, al ser un compuesto halogenado, tendrá una mayor facilidad de que su cloro salga de la molécula y se estabilice con un hidrógeno formando como subproducto ácido clorhídrico. La estabilidad de los iones da como resultado la formación del LI.

VI.2 Influencia del grupo funcional en el factor β de extracción en los Líquidos Iónicos

En diversos estudios reportaron que el factor β presenta una correlación no definida con el porcentaje de celulosa que se ha conseguido extraer en diferentes trabajos de investigación, como se puede observar en el Cuadro 3, cuanto mayor sea la acidez del puente de hidrógeno el porcentaje de solubilidad de celulosa tiende a aumentar, por lo que se podría pensar que teniendo componentes que propicien una mayor acidez en el puente de hidrógeno, como lo son en este caso los ácidos carboxílicos, tendremos una mayor solubilidad de la celulosa en presencia de los LIs.

Se utilizaron LIs derivados de colina debido a las propiedades de ambos precursores. De acuerdo con el artículo publicado por Yukinobu Fukaya (2007), los LIs sintetizados con ácidos carboxílicos presentan un factor β mayor en comparación con los imidazoles reportados en este estudio, siendo el mismo grupo de LIs con el que se reporta una extracción previa de la celulosa, teniendo como

resultado una extracción por debajo del 25% de celulosa obtenida, como proyección del presente estudio se pensó realizar una caracterización que permitiera profundizar en las interacciones moleculares y la realización de una des-extracción para definir el porcentaje solubilizado de celulosa en los LIs empleados.

De los tres LIs propuestos inicialmente, se descartó el primer LI por una eficiencia de reacción limitada entre ácido base de los precursores planteados. En este caso, el ácido propanoico es el ácido con menor cantidad de carbonos presentes en su cadena alifática por lo que en primera instancia su estabilidad como pares de Lewis frustrados fue menor que en los otros dos ácidos utilizados lo que genera la formación de sales y no de un líquido iónico como se esperaba. Así, realizando una comparación cualitativa del volumen de acuerdo con el medio de síntesis (en este caso utilizando agua y etanol como se muestra en la figura 16), las síntesis con mayor rendimiento fueron el valerato de colina en etanol y el p-toluensulfonato de colina en agua.

De los espectros IR de la figura 18, se puede observar que el ácido valérico presenta sus principales señales con baja intensidad en el número de onda 2694 cm^{-1} seguido de 2935 cm^{-1} y 2875 cm^{-1} y con un pico de alta intensidad y un ancho de banda estrecho en 1704 cm^{-1} que indica la presencia del grupo carbonilo del ácido $\text{C}=\text{O}$. Para el cloruro de colina, observamos las señales principales en 3219 cm^{-1} , otra en 3000 cm^{-1} y otro pico estrecho de alta intensidad en 952 cm^{-1} , mismas que es posible observar en el espectro del valerato de colina donde se encuentran algunas de estas señales desplazadas e intensificadas. Tal es el caso de la señal de 3219 cm^{-1} , con un mayor ancho de banda y desplazada hacia la izquierda y las señales de 3000 cm^{-1} se encuentra sobrepuesta con las tres primeras señales del ácido valérico: 2694 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} y 2875 cm^{-1} , mismas que se encuentran desplazadas hacia la derecha en el espectro del valerato de colina, mientras que el pico de 952 cm^{-1} se encuentra presente con una menor intensidad y las señales 1412 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} y 1212 cm^{-1} pertenecientes al ácido valérico se observan en el espectro del valerato

de colina con un desplazamiento a la izquierda, asimismo resalta que el pico correspondiente al grupo carbonilo desapareció.

En la Figura 19 se observa también un desplazamiento de bandas, para el ácido hay una señal amplia y de baja intensidad en 2484 cm^{-1} sobrepuesto junto con la señal de 3219 cm^{-1} , la señal en 1031 cm^{-1} de mediana intensidad y corta amplitud se observa en el p-toluensulfonato de colina desplazada a la izquierda.

Los picos definidos para el cloruro de colina 3219 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} y el pico estrecho de alta intensidad en 952 cm^{-1} se observan en el p-toluensulfonato de colina, el pico 3219 cm^{-1} desplazado a la izquierda y con una mayor amplitud, en el caso de la señal de 3000 cm^{-1} se observa una significativa disminución en la intensidad, casi desapareciendo y de la misma forma pero en menor medida se puede observar una disminución en la intensidad de la señal de 952 cm^{-1} junto con un desplazamiento hacia la izquierda.

Con la información obtenida de la página de Sigma Aldrich (Cuadro 8), se realizó un resumen de las señales más notorias en los espectros IR (Cuadro 7) asociadas a sus respectivos grupos funcionales.

VI.3 Extracciones con los líquidos iónicos sintetizados

VI.3.1 Pruebas de solubilidad de la celulosa

Los LIs presentan una interesante diferencia en la estabilidad de sus componentes iónicos y esto se ve reflejado en la interacción que tienen cada uno con la celulosa y la biomasa. De acuerdo con esta premisa, el LI sintetizado a partir de ácido valérico y cloruro de colina tendería a ser más reactivo hacia diferentes moléculas, mientras que el LI sintetizado a partir de ácido p-toluensulfónico tendería a ser más específico, aunque menos eficiente en términos de rendimiento de extracción. Es decir que, mientras que el LI₁ (valerato de colina) reaccionaría de manera

generalizada con la biomasa y colina, en el LI₂ (p-toluensulfonato de colina) reaccionaría de manera focalizada con un grupo específico.

Posteriormente a la síntesis de los LIs se realizaron pruebas de solubilidad de la celulosa microcristalina en ácido acético, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, acetona, metanol, hidróxido de amonio y un líquido iónico comercial Cyanex 27 de los cuales, salvo en el ácido sulfúrico, se presenta una disolución parcial de la celulosa. Solo en aquel, se observó una descomposición total de la molécula presentándose una condición mineralizada. Esto se debe a la condición oxidante fuerte de este ácido, que degrada la materia orgánica rompiendo los puentes de hidrógeno presentes en la cadena de la celulosa.

Por otro lado, para el caso del hidróxido de amonio, al ser una base débil tuvo un efecto de disolución muy bajo, casi nulo, en el que únicamente se ve una disolución blanca al momento de la agitación constante, mientras que, en disolución con acetona y metanol, aunque en un principio pueda presentarse alguna solvatación, los disolventes se evaporaron generando la precipitación de la celulosa.

VI.3.2 Análisis espectroscópico de las mezclas de líquido iónico y las fuentes de celulosa

Las señales más importantes presentes en los espectros se encuentran resaltadas con círculos verdes.

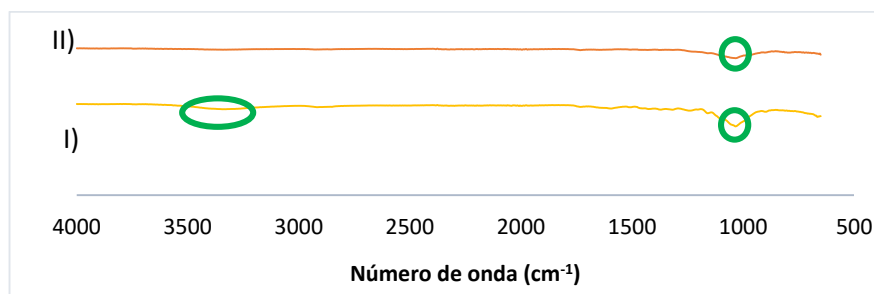


Figura 32. Espectros FT-IR medio de la I) Biomasa sin tratamiento y II) Biomasa con tratamiento de lavado.

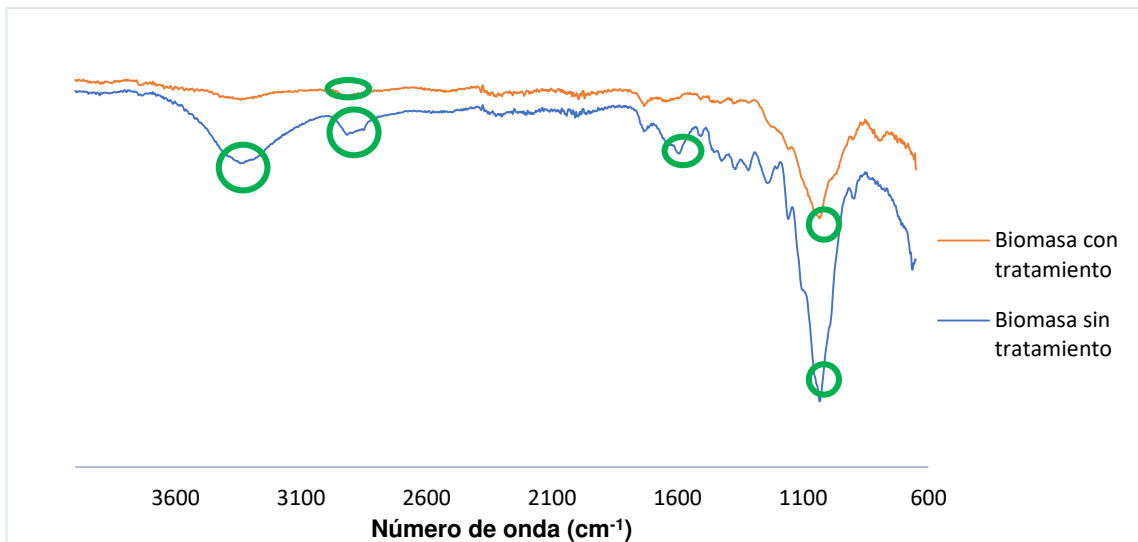


Figura 33 Espectros FT-IR medio de la biomasa sin tratamiento y biomasa con tratamiento de lavado sobrepuesto.

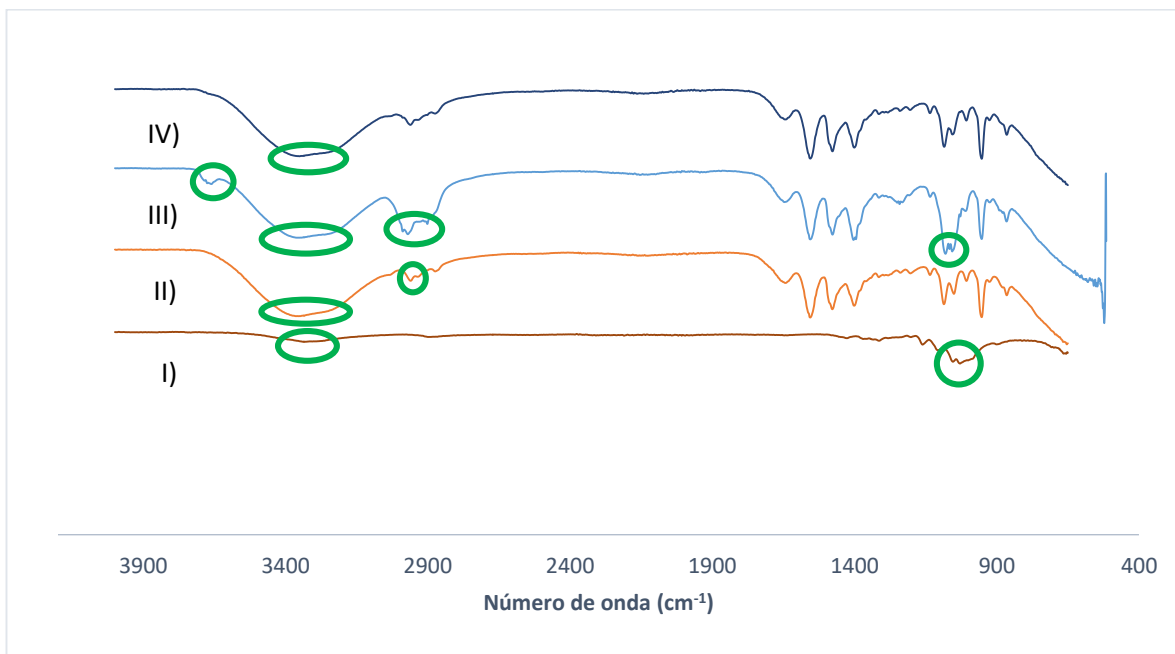


Figura 34. Espectro FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI₁ Valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI₁ y HCl 0.1 M, y IV) Biomasa tratada con LI₁ y HCl 0.1 M

El correspondiente análisis de los espectros IR de las muestras de celulosa cristalina disueltas con LIs y HCl 0.1 M, permitió observar cambios importantes en los espectros. El espectro de celulosa disuelta con la solución del LI₁ y el HCl a 0.1 M presenta un cambio de intensidad en las señales a 2960 cm⁻¹ y 2868 cm⁻¹ y un desplazamiento hacia 2970 cm⁻¹ y 2900 cm⁻¹ y una nueva señal de 3626 cm⁻¹, en cuanto el cambio de señales en el caso del LI₂ tenemos la aparición de una nueva banda con una intensidad media en 2973 cm⁻¹ y 2883 cm⁻¹ y la aparición de la señal de 3660 cm⁻¹.

El espectro correspondiente a la biomasa de trigo con cada uno de los LIs, no presenta cambio significativo en comparación con el espectro de cada uno de los LIs en solución con el HCl 0.1 M y el del espectro de la biomasa. Por lo tanto, no hay evidencia de la existencia de interacciones moleculares entre los componentes. Se requiere otro tipo de estudios para determinar si existen interacciones intermoleculares entre los LIs sintetizados y la biomasa.

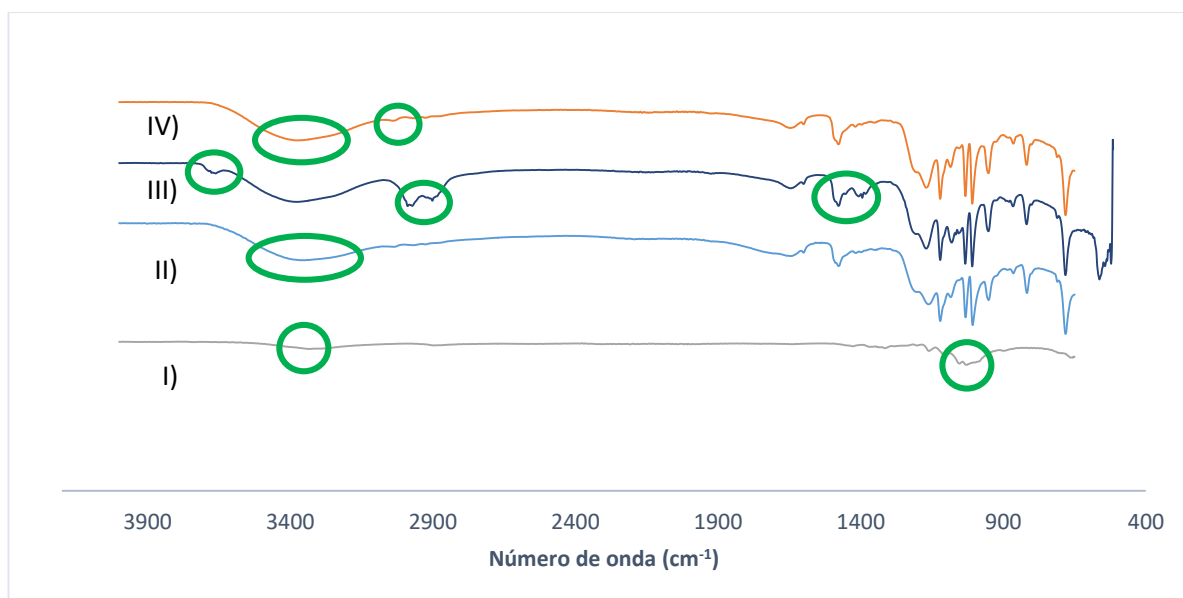


Figura 35 Espectros FT-IR de I) Celulosa microcristalina, II) LI₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M, III) Celulosa con LI₂ y HCl 0.1 M y IV) Biomasa tratada y con LI₂ y HCl 0.1 M

Al realizar el correspondiente análisis de los espectros IR de los LIs en solución con el HCl a 0.1 M, se puede observar un comportamiento muy similar en el que ambas pruebas con su respectivo LI; presentan un cambio en las señales principales estar en contacto con la celulosa. La celulosa al entrar en contacto con la solución del LI₁ y el HCl a 0.1 M presenta un cambio de intensidad en las señales inicialmente marcadas en el LI₁ las bandas 2960 cm⁻¹ y 2868 cm⁻¹ con una intensidad media y al momento de ponerlo en contacto con la celulosa se encuentra una mayor intensidad en la banda y un desplazamiento hacia 2970 cm⁻¹ y 2900 cm⁻¹ y una nueva señal de 3626 cm⁻¹, en cuanto el cambio de señales en el caso del LI₂ tenemos la aparición de una nueva banda con una intensidad media en 2973 cm⁻¹ y 2883 cm⁻¹ y la aparición de la señal de 3660 cm⁻¹.

La biomasa de trigo, por su parte, al ponerse en contacto con cada uno de los LIs, no se observa un cambio significativo entre el espectro de cada uno de los LIs en solución con el HCl a 0.1 M y el del espectro en interacción con la biomasa de trigo que pueda definir que existe una interacción entre los LIs y la biomasa, se requería un análisis más exhaustivo para definir si hay una relación entre los LIs planteados y la biomasa.

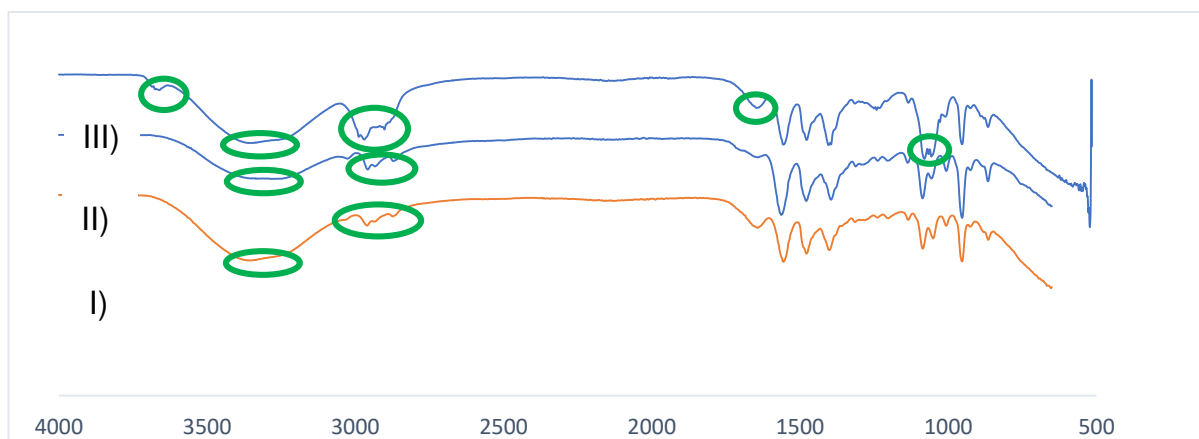


Figura 36 Espectros FT-IR de I) LI₁ Valerato de colina en etanol, II) LI₁ Valerato de colina en etanol con HCl 0.1 M III) Celulosa con LI₁ y HCl 0.1 M

En la figura 36 tenemos un cambio de señales al poner en interacción la celulosa con la solución del LI₁ y HCl 0.1 M se observa que la señal amplia e intensa en del valerato 3331 cm⁻¹ incrementa levemente al momento de entrar en contacto con la celulosa, mientras que los picos de 2963 cm⁻¹, 2932 cm⁻¹ y la señal 2886 cm⁻¹ todas son desplazadas ligeramente a la izquierda y con una mayor intensidad, marcas como se mencionó anteriormente en 2970 cm⁻¹ y 2900 cm⁻¹ mientras que se encuentra una amplificación de intensidad de la señal 1648 cm⁻¹ y un desplazamiento de las señales 1089 cm⁻¹ y 1057 cm⁻¹ cambiando a 1066 cm⁻¹ y 1050 cm⁻¹; se encuentran desplazadas a la izquierda, con un cambio significativo en su intensidad siendo ésta mayor a la que presenta en el LI₁.

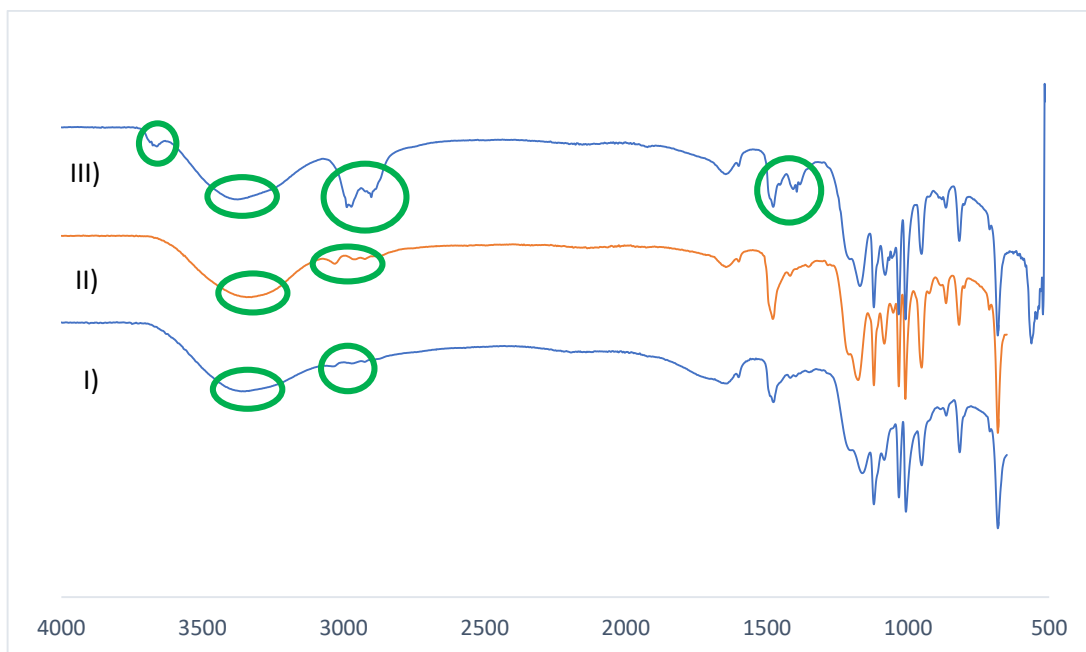


Figura 37 Espectros FT-IR de I) LI₂: p-toluensulfonato de colina, II) LI₂: p-toluensulfonato de colina y HCl 0.1 M III) Celulosa con LI₂ y HCl 0.1 M

En la figura 37 se observan la aparición de las bandas 3662 cm⁻¹, 2989 cm⁻¹, 2902 cm⁻¹ y 1394 cm⁻¹ presentes en el espectro del LI₂ al estar en contacto con la celulosa mientras que la señal 3354 cm⁻¹ se mantiene, aumentando levemente su intensidad del mismo modo que con la señal 1477 cm⁻¹.

La fórmula para obtener la energía en Hertz a partir del número de onda cm^{-1} y poder tener una comparación energética de los cambios en los espectros IR discutidos anteriormente, es la siguiente:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu(\text{Hz})}{c(\frac{\text{cm}}{\text{s}})}$$

$E = hf$ Donde h es la constante de planck y f es la frecuencia en Hz

Con ella se construyó la tabla X, con los cambios de la señales de los espectros IR de los LIs en solución con el HCl 0.1 M y la celulosa.

Cuadro 8 Cambios de energía en los espectros obtenidos de la celulosa en contacto con el valerato de colina

Bandas principales del LI (cm^{-1})	Equivalente energético (KJ/mol)	Cambios de las bandas al entrar en contacto con la celulosa	Equivalente energético (KJ/mol)	Comentarios
Sin banda	0	3626	43.43	Incrementa la energía presente en el sistema, esta señal es representativa en aminas o tensión de grupos O-H libres
3331	39.89	3331	39.89	Esta señal puede referirse a los grupos O-H libres
2960	35.45	2970	35.57	Aquí hay un cambio de 10 unidades en su desplazamiento, si bien, no es tan notorio como en el siguiente cambio, el desplazamiento de la banda puede sugerir nuevos grupos funcionales en la molécula, es decir una interacción de la celulosa

2868	34.35	2900	34.73	Aquí hay un cambio de más de 10 unidades en su desplazamiento, por lo que podríamos sugerir que existe una interacción que modifica su estructura y acomodo a nivel estructural
Sin banda	0	1631	19.53	Esta aparición de señal puede referirse a la flexión provenientes de los grupos O-H de los ácidos carboxílicos

Cuadro 9 Cambios de energía en los espectros obtenidos de la celulosa en contacto con el p-toluensulfonato de colina

Bandas principales del LI (cm ⁻¹)	Equivalente energético (KJ/mol)	Cambios de las bandas al entrar en contacto con la celulosa	Equivalente energético (KJ/mol)	Comentarios
Sin bandas	0	3662	43.86	Incrementa la energía presente en el sistema, al igual que en el caso del LI1, esta señal es representativa en aminas o tensión de grupos O-H libres
Sin bandas	0	2989	35.8	Incrementa energía al sistema, esta banda es representativa para tensión O-H de alcoholes con enlace intramolecular
Sin bandas	0	2902	34.75	Incrementa energía al sistema, esta señal al ser más fuerte y relativamente amplia podría referirse a la tensión N-H de una sal de amina

3354	40.17	3354	40.17	Aumenta la intensidad, por lo que podría expresarse en términos de cantidad
1477	17.69	1477	17.69	Se mantiene igual
Sin bandas	0	1394	16.69	Incrementa la energía presente en el sistema, puede referirse a la flexión de O-H de grupos carboxílicos

La magnitud de aumento en el número de onda de las señales muestra un incremento en la frecuencia de vibración de los enlaces estudiados y, en consecuencia, de la energía necesaria para producir su vibración. Se sugiere entonces que, esto puede tener relación con el cambio en la densidad electrónica alrededor de los cationes y aniones del líquido iónico utilizado. Esto queda aún más de manifiesto por el ensanchamiento de las señales de los grupos metilos y metilenos (por debajo de los 3000 cm^{-1}) lo que implica que los mismos ya no son equivalentes como en la sustancia original, lo que habla del movimiento alrededor de los mismos de las moléculas de celulosa, único cambio entre las dos condiciones. Así, se tiene base para proponer que la interacción entre ambas especies, a saber el líquido y la celulosa, sugiere un posible proceso de solubilización del segundo en el primero. No obstante, la sensibilidad propia de la técnica de FT-IR en la zona media del mismo, no permite por el momento establecer con claridad la magnitud de la misma. Será pues necesario utilizar una técnica analítica de mayor sensibilidad para establecer tal afirmación de manera concluyente.

VII. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron exitosamente los LIs valerato de colina, p-toluensulfonato de colina y propanoato de colina.
- En la escala comparativa de los diferentes grados de solubilización de la celulosa de mayor a menor disolución, sin comprometer la integridad estructural de la celulosa, se encontró el siguiente orden: ácido clorhídrico > ácido nítrico > Cyanex 272 (un LI comercial) > ácido acético > hidróxido de amonio > acetona, metanol.
- Los desplazamientos y el incremento en la intensidad de las bandas de IR de las muestras de celulosa microcristalina disueltas en los LI con el HCl 0.1 M y 1 M en comparación con sus precursores sugieren la existencia de interacciones intermoleculares, lo cual promueve la solubilización de la celulosa. Más aún, teniendo los mismos cambios a nivel espectroscopia, podemos observar que ambos LIs, a pesar de ser diferentes, tienen una interacción muy similar con la celulosa, dado que aparecen las mismas bandas representativas, por lo que se puede sugerir que la interacción con la celulosa es proveniente del anión de los LIs, es decir la colina y el catión formado por el ácido, podría ser el medio que ayude a que la interacción entre moléculas se lleve a cabo.

VIII. PERSPECTIVAS

Posterior a la caracterización realizada en el estudio se puede continuar con una caracterización más exhaustiva de las interacciones entre los LIs y particularmente la celulosa, posterior a ello, una extracción para estudiar el porcentaje de celulosa solubilizada de una forma más cuantitativa.

Además de que se podrían realizar pruebas para comprobar si es posible reciclar los LIs posterior al proceso de extracción.

Aunado a estas pruebas la investigación puede adentrarse en la conversión de la celulosa obtenida en un biocombustible o bien, también se pueden realizar pruebas para determinar su viabilidad para realizar nanopelículas.

IX. REFERENCIAS

Ahvenainen, P., Kontro, I. y Svedström, K (2016) Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose / materials. *Cellulose* 23, 1073–1086. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0881-6>

Cazón, P., Velazquez, G., y Vázquez, M (2019). Characterization of mechanical and barrier properties of bacterial cellulose, glycerol and polyvinyl alcohol (PVOH) composite films with ecofriendly UV-protective properties. *Food Hydrocolloids*, 105323. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.105323

Chen, H., y Wang, L (2017). *Sugar Strategies for Biomass Biochemical Conversion*. *Technologies for Biochemical Conversion of Biomass*, 137–164. doi:10.1016/b978-012-802417-1.00006-5.

Dahman, Y., Kamil, A. and Baena, D (2017). Smart Nanomaterials. In: Y., Daman (Eds.) *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (pp. 47-66). Amsterdam: Elseiver.

Fang, Z., Qi, X., & Smith, R. L. (2014). *Production of biofuels and chemicals with Ionic liquids*. Springer.

Fukaya, Y., Iizuka, Y., Sekikawa, K., y Ohno, H (2007). Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials. *Green Chemistry*, 9(11), 1155. doi:10.1039/b706571j

Haerens, K., Matthijs, E., Chmielarz, A., & Van der Bruggen, B. (2009). The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative? *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3245–3252. doi:10.1016/j.jenvman.2009.04.013

Goldstein, I.S. (2004). Encyclopedia of Forest Sciences WOOD FORMATION AND PROPERTIES. Chemical Properties of Wood, 1835-1839. Doi: 10.106/b0-12145160-7/00042-9

Gruzdev, M. S., Shmukler, L. E., Kudryakova, N. O., Kolker, A. M., Sergeeva, Y. A., y Safonova, L. P (2017). Triethanolamine-based protic ionic liquids with various sulfonic acids: Synthesis and properties. Journal of Molecular Liquids, 242, 838–844. doi:10.1016/j.molliq.2017.07.078 IPP: 4.33

Gupta, D., y Gaur, S. K (2019). Carbon and biofuel footprinting of global production of biofuels. Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy, 449 481. doi:10.1016/b978-0-08-102426-3.00019-9

Hanabusa, H., Izgorodina, E. I., Suzuki, S., Takeoka, Y., Rikukawa, M., y Yoshizawa-Fujita, M (2018). Cellulose-dissolving protic ionic liquids as low cost catalysts for direct transesterification reactions of cellulose. Green Chemistry, 20(6), 1412–1422. doi:10.1039/c7gc03603e

Hospodarova, V., Singovszka, E. y Stevulova, N (2018). Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. American Journal of Analytical Chemistry. 09. 303-310. 10.4236/ajac.2018.96023.

Ju, X., Bowden, M., Brown, E. E., y Zhang, X (2015). An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. Carbohydrate Polymers, 123, 476– 481. doi:10.1016/j.carbpol.2014.12.071

Lei, Z., Chen, B., Koo, Y.-M. y MacFarlane, D. R (2017). Introducción: líquidos iónicos. Chemical Reviews, 117 (10), 6633–6635. doi: 10.1021 / acs.chemrev.7b00246

Limayem, A., y Ricke, S. C (2012). Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues, and future prospects.

Progress in Energy and Combustion Science, 38(4), 449–467.
doi:10.1016/j.pecs.2012.03.002

Liszka, M. J., Kang, A., Konda, N. V. S. N. M., Tran, K., Gladden, J. M., Singh, S., ... Sale, K. L (2016). Switchable ionic liquids based on di-carboxylic acids for onepot conversion of biomass to an advanced biofuel. Green Chemistry, 18(14), 4012– 4021. doi:10.1039/c6gc00657d

Lopes, A. M. D. C., João, K. G., Bogel-Łukasik, E., Roseiro, L. B., y BogelŁukasik, R (2013). Pretreatment and Fractionation of Wheat Straw Using Various Ionic Liquids. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 61(33), 7874–7882. doi: 10.1021/jf401980p

MacFarlane, D. R., Kar, M., y Pringle, J. M (2017). Fundamentals of Ionic Liquids From Chemistry to Applications. Weinheim: Wiley.

Makarem, M., Lee, C. M., Kafle, K., Huang, S., Chae, I., Yang, H., Kubicki, J., Kim, S. H (2019). Probing cellulose structures with vibrational spectroscopy. Cellulose. doi:10.1007/s10570-018-2199-z

Martín, C. y Manzanares, P (1994). Biomasa Lignocelulosica. Polimeros Constitutivos. Proceso biológicos de degradación de la lignina. Centro de investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas: Madrid.

Meng, Y., Pang, Z. y Dong, C (2017). Mejora de la disolución de celulosa en líquido iónico por adición de ácido sólido. Polímeros de carbohidratos, 163, 317–323. doi: 10.1016 / j.carbpol.2017.01.085

Minnick, D. L., Flores, R. A., DeStefano, M. R., y Scurto, A. M (2016). Cellulose Solubility in Ionic Liquid Mixtures: Temperature, Cosolvent, and Antisolvent Effects. The Journal of Physical Chemistry B, 120(32), 7906–7919. doi:10.1021/acs.jpccb.6b04309

Morales-De la Rosa, S. M (2015). Hidrolisis acida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos (Tesis doctoral). Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid.

Muhammad, N., Hossain, M. I., Man, Z., El-Harbawi, M., Bustam, M. A., Noaman, Yin, C.-Y (2012). Synthesis and Physical Properties of Choline Carboxylate Ionic Liquids. *Journal of Chemical y Engineering Data*, 57(8), 2191–2196. doi:10.1021/je300086w

Panthapulakkal, S., y Sain, M (2015). The use of wheat straw fibres as reinforcements in composites. *Biofiber Reinforcements in Composite Materials*, 423– 453. doi:10.1533/9781

Paschoal, V. H., Faria, L. F. O., y Ribeiro, M. C. C (2017). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 117(10), 7053–7112. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00461

Patiño Martínez, P. E (2014). Biomasa residual vegetal: tecnologías de transformación y estado actual. *Revista Innovaciencia*, 2(1), 45-52. <https://doi.org/10.15649/2346075X.255>

Pernak, J., Syguda, A., Mirska, I., Pernak, A., Nawrot, J., Rogers, R. D. (2007). Choline-Derivative-Based Ionic Liquids. *Chemistry - A European Journal*, 13(24), 6817–6827. doi:10.1002/chem.200700285
10.1016/j.jenvman.2009.04.013

Poletto, M., Ornaghi, H. y Zattera, A (2014). Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials (Basel, Switzerland)*, 7(9), 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105782421276.4.423>

Silveira, M. H. L., Morais, A. R. C., da Costa Lopes, A. M., Oleksyszyn, D. N., Bogel-Lukasik, R., Andraus, J., y Pereira Ramos, L (2015). Current Pretreatment Technologies for the Development of Cellulosic Ethanol and Biorefineries. *ChemSusChem*, 8(20), 3366–3390. doi:10.1002/cssc.201500282

Tan, S. S. Y., MacFarlane, D. R., Upfal, J., Edye, L. A., Doherty, W. O. S., Patti, A. F. Scott, J. L (2009). Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzenesulfonate ionic liquid. *Green Chemistry*, 11(3), 339. doi:10.1039/b815310h

Xu, Y., Sun, X. S., y Wang, D (2019). Wheat. Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products, 3–20. doi:10.1016/b978-0-12-814138-0.00001-0

Yang, S., Lu, X., Zhang, Y., Xu, J., Xin, J., y Zhang, S (2018). Separation and characterization of cellulose I material from corn straw by low-cost polyhydric protic ionic liquids. *Cellulose*, 25(6), 3241–3254. doi:10.1007/s10570-018-1785-4

Yuan, X., y Cheng, G (2015). From cellulose fibrils to single chains: understanding cellulose dissolution in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(47), 31592–31607. doi:10.1039/c5cp05744b

Waliszewska, B., Mleczek, M., Zborowska, M. et al. (2019). Changes in the chemical composition and the structure of cellulose and lignin in elm wood exposed to various forms of arsenic. *Cellulose*, 26, 6303–6315 doi:org/10.1007/s10570-01902511-z

Zhang, J., Wu, J., Yu, J., Zhang, X., He, J., y Zhang, J (2017). Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(7), 1273–1290. doi:10.1039/c6qm00348f

ANEXO

Espectroscopia FT-IR de cada compuesto

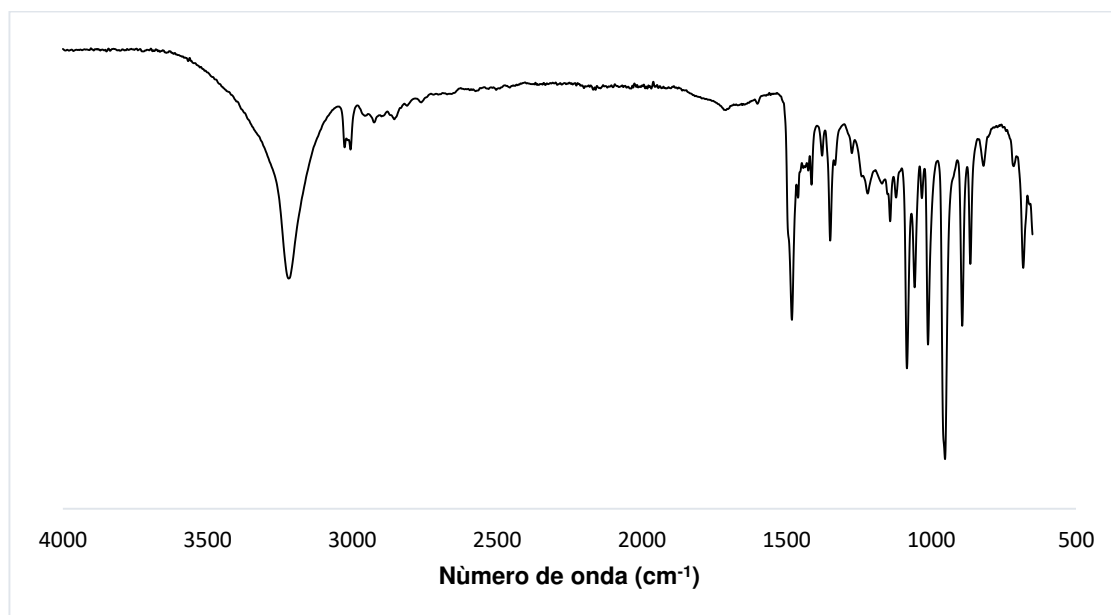


Figura 37 Espectro FT-IR del cloruro de colina

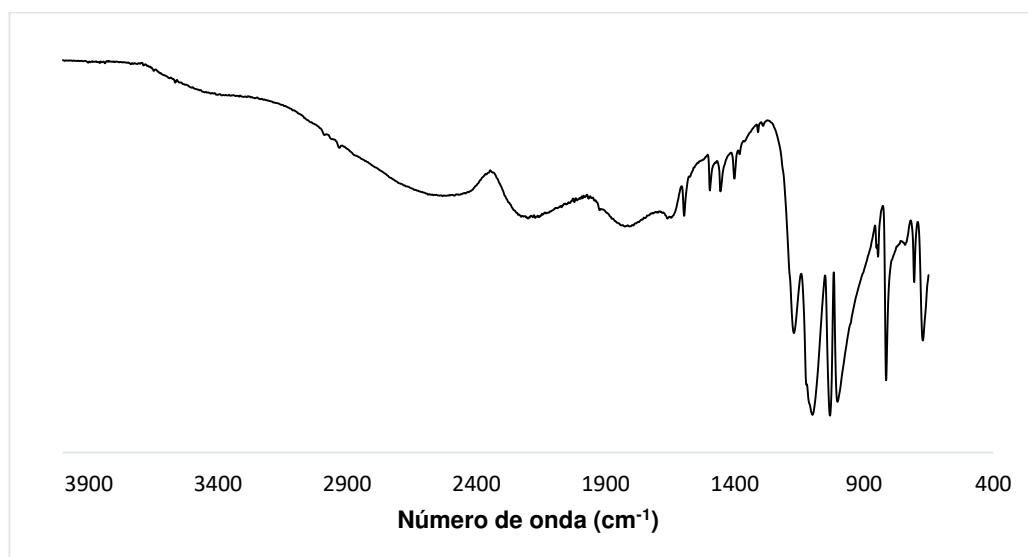


Figura 38 Espectro FT-IR del ácido p-toluensulfónico

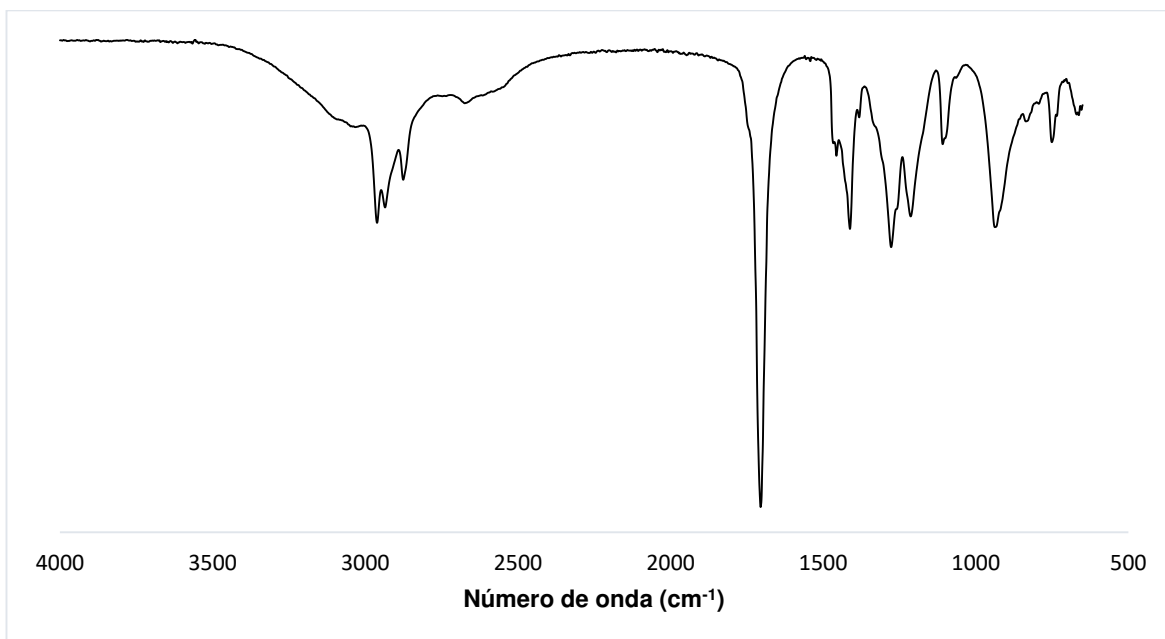


Figura 39 Espectro FT-IR del ácido valérico

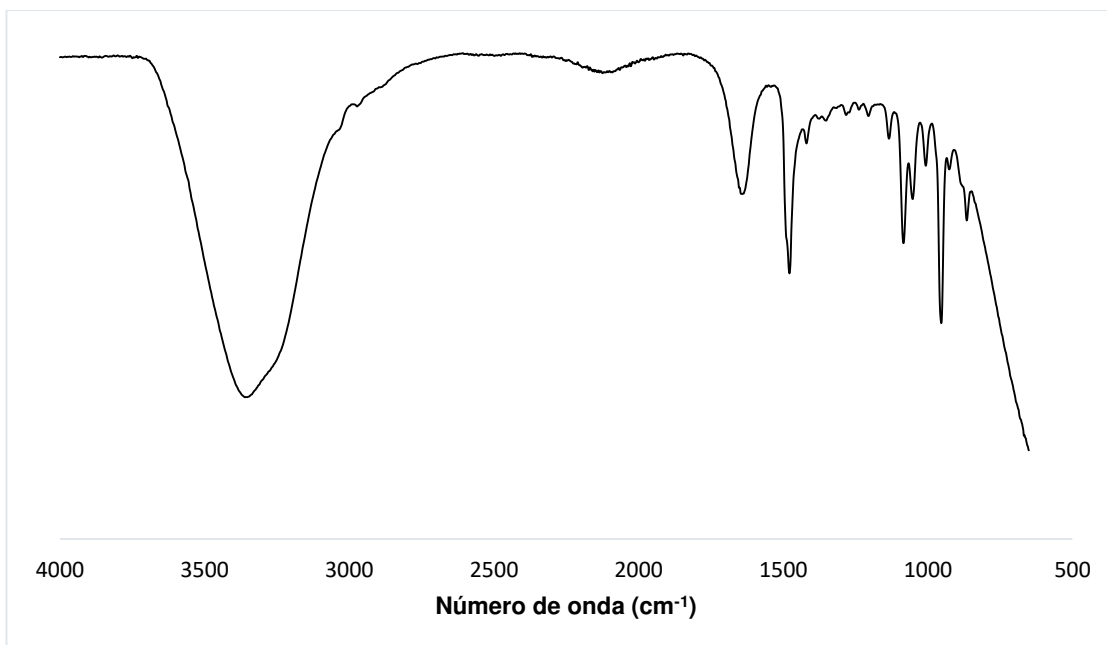


Figura 39 Espectro FT-IR del Li₁ valerato de colina en agua

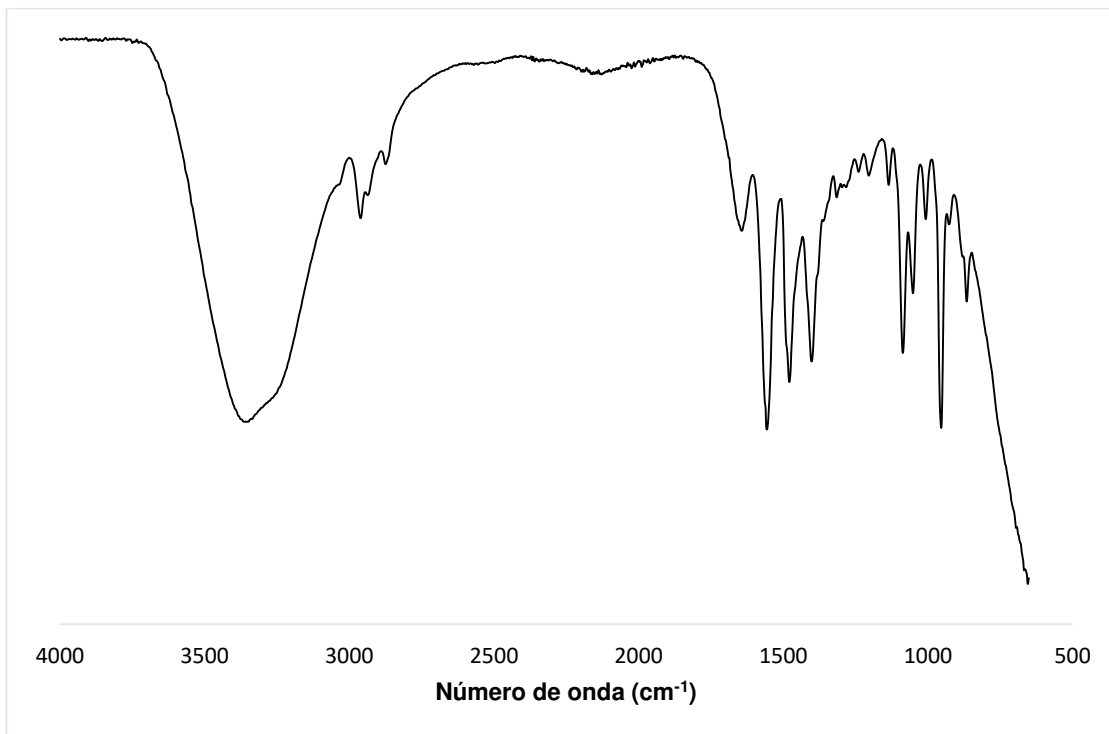


Figura 40 Espectro FT-IR LI₁ valerato de colina en etanol

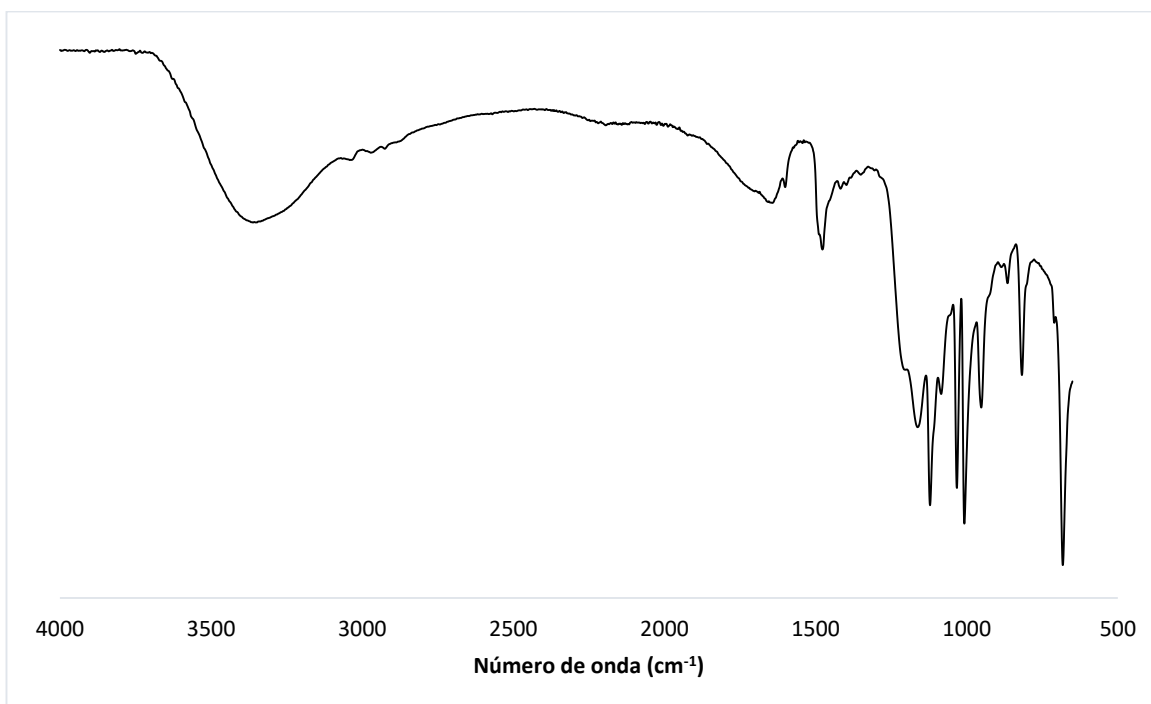


Figura 41 Espectro FT-IR del Li₂ p-toluensulfonato de colina en agua

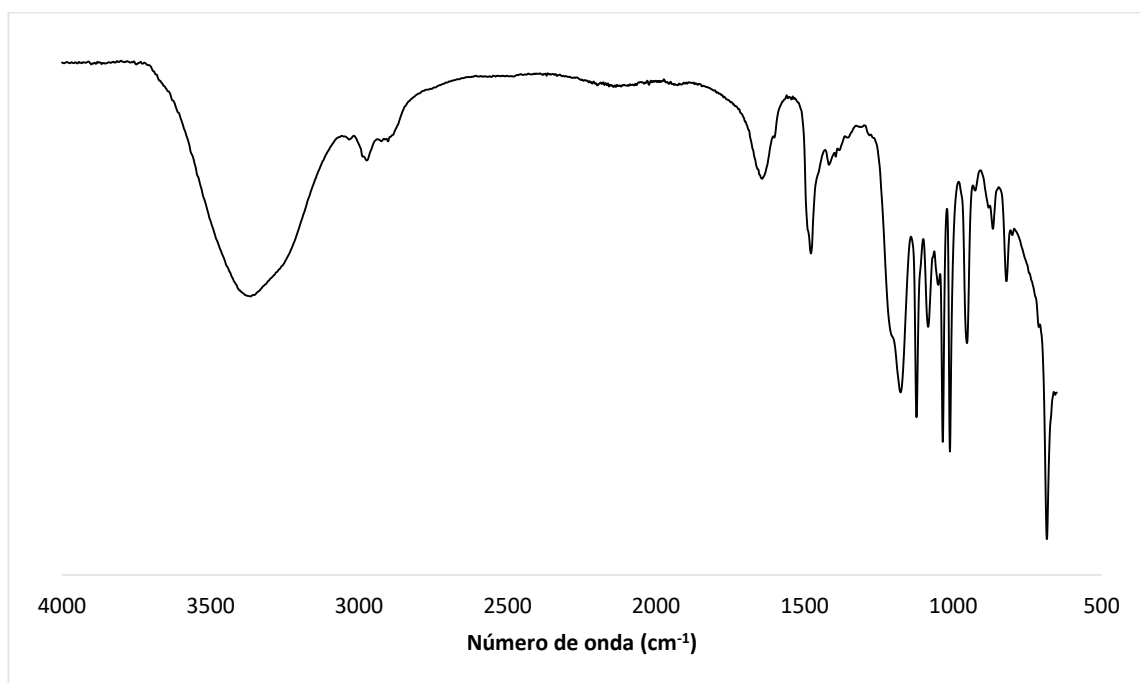


Figura 42 Espectro FT-IR de Li₂ p-toluensulfonato de colina en etanol

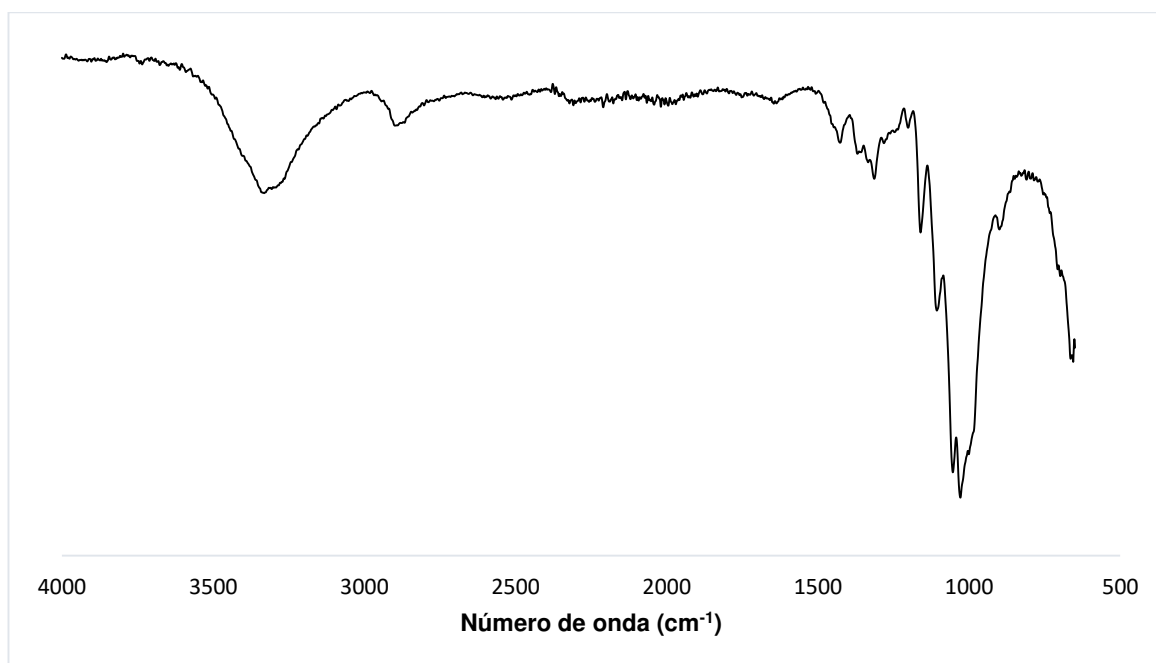


Figura 43 Espectro FT-IR de Celulosa microcristalina

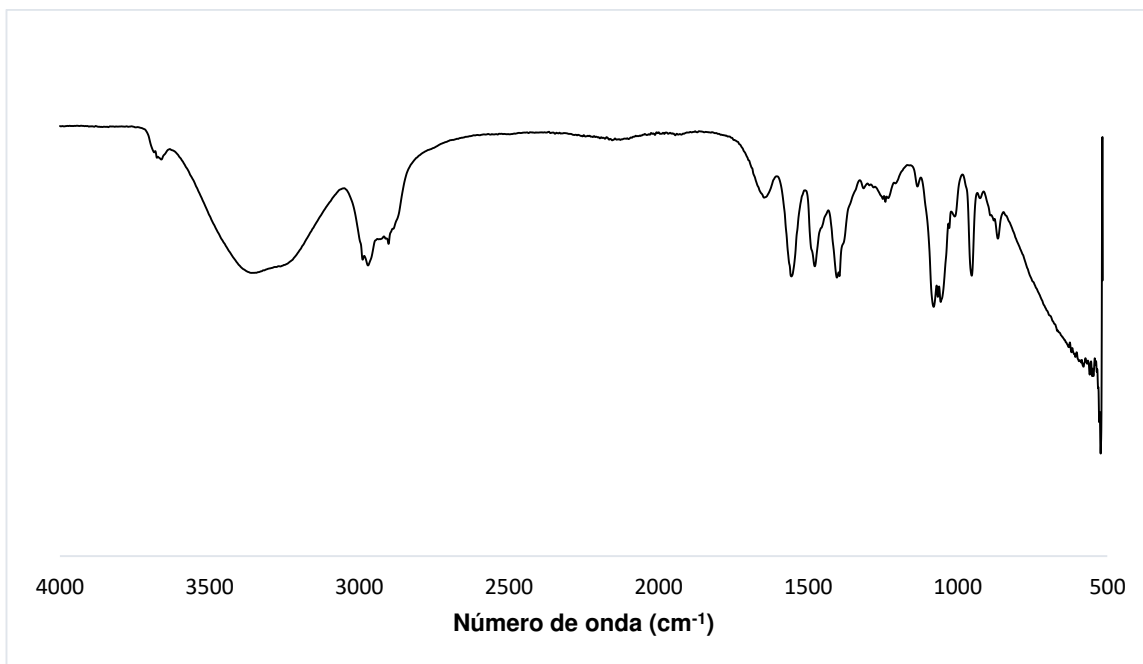


Figura 44 Espectro FT-IR de la celulosa con LI₁ valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M

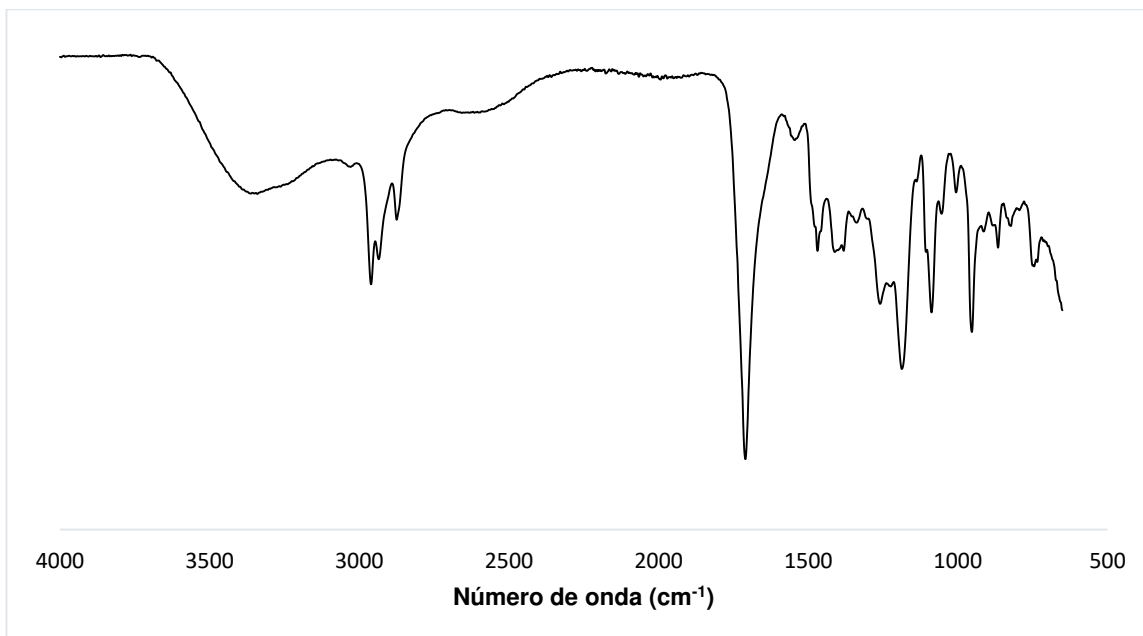


Figura 45 Espectro FT-IR de celulosa con LI₁ valerato de colina en etanol y HCl 1 M

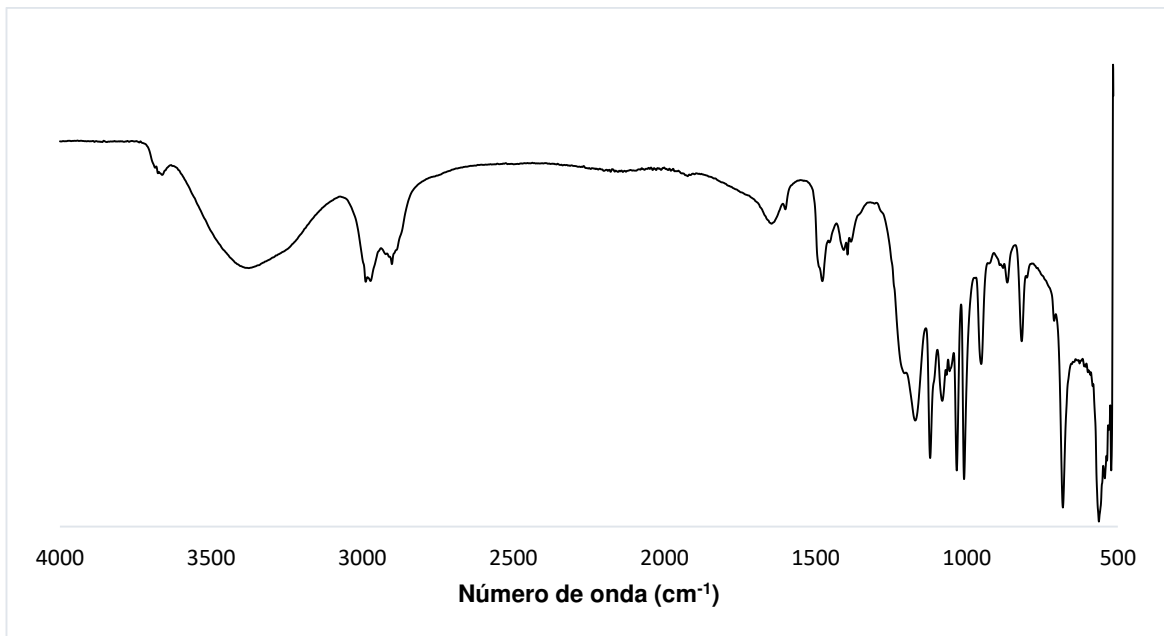


Figura 46 Espectro FT-IR de celulosa con Li₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M

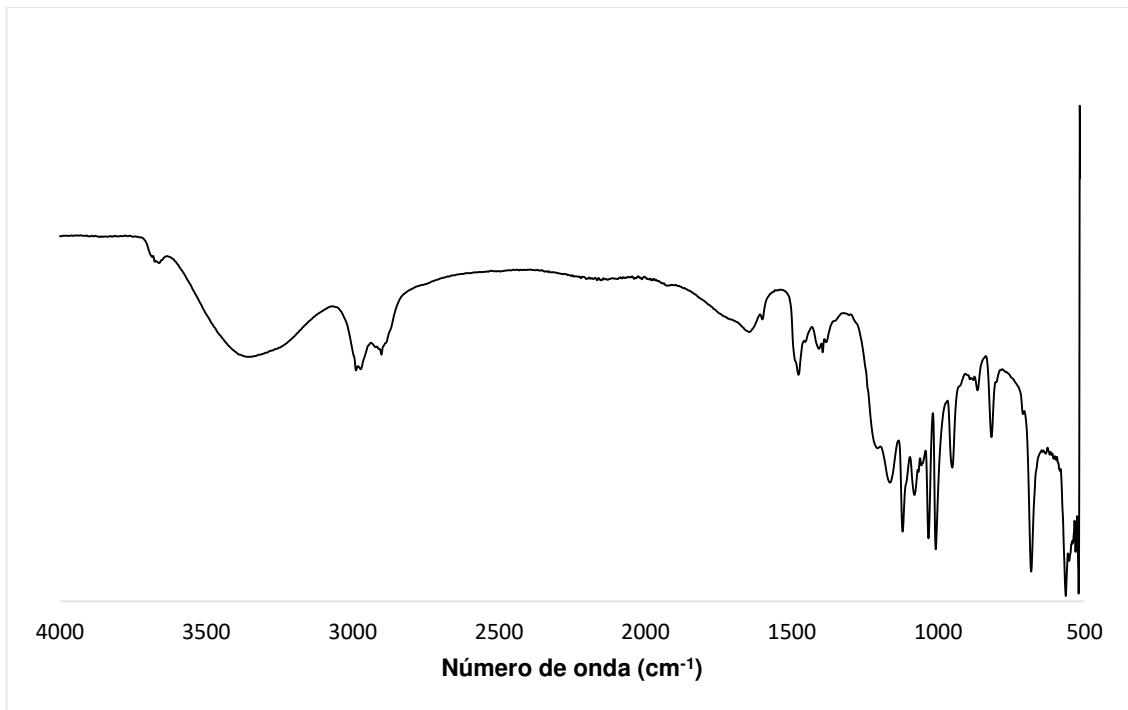


Figura 47 Espectro FT-IR de celulosa con Li₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 1 M

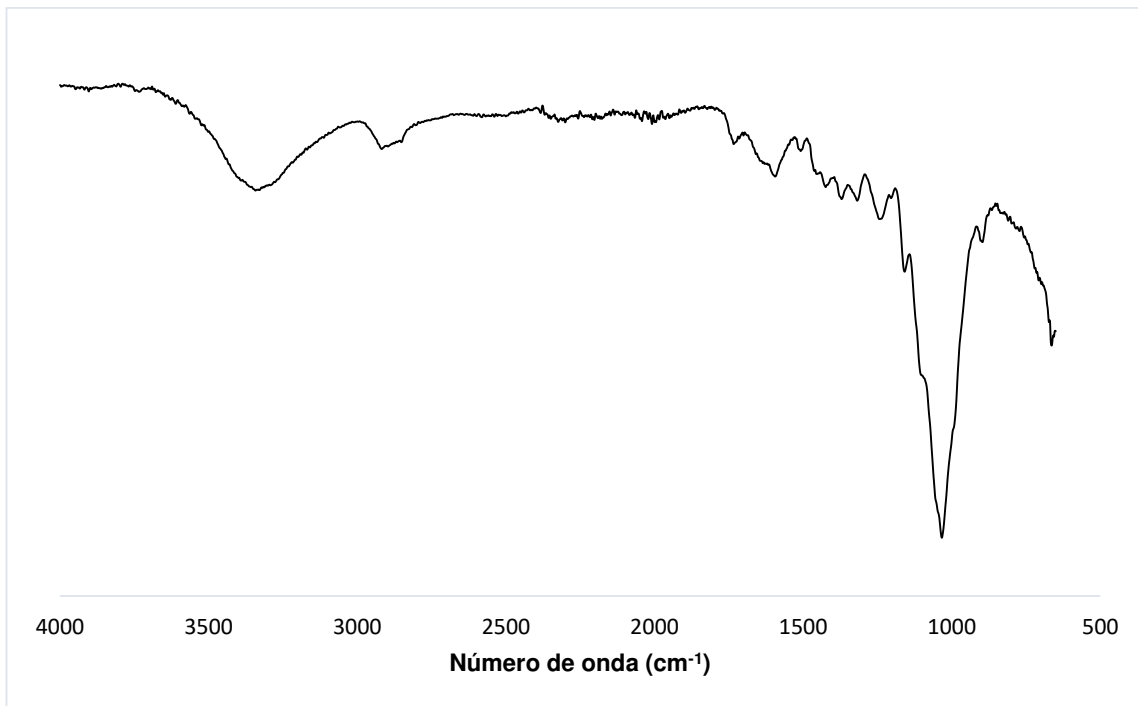


Figura 48 Espectro FT-IR de biomasa sin tratamiento

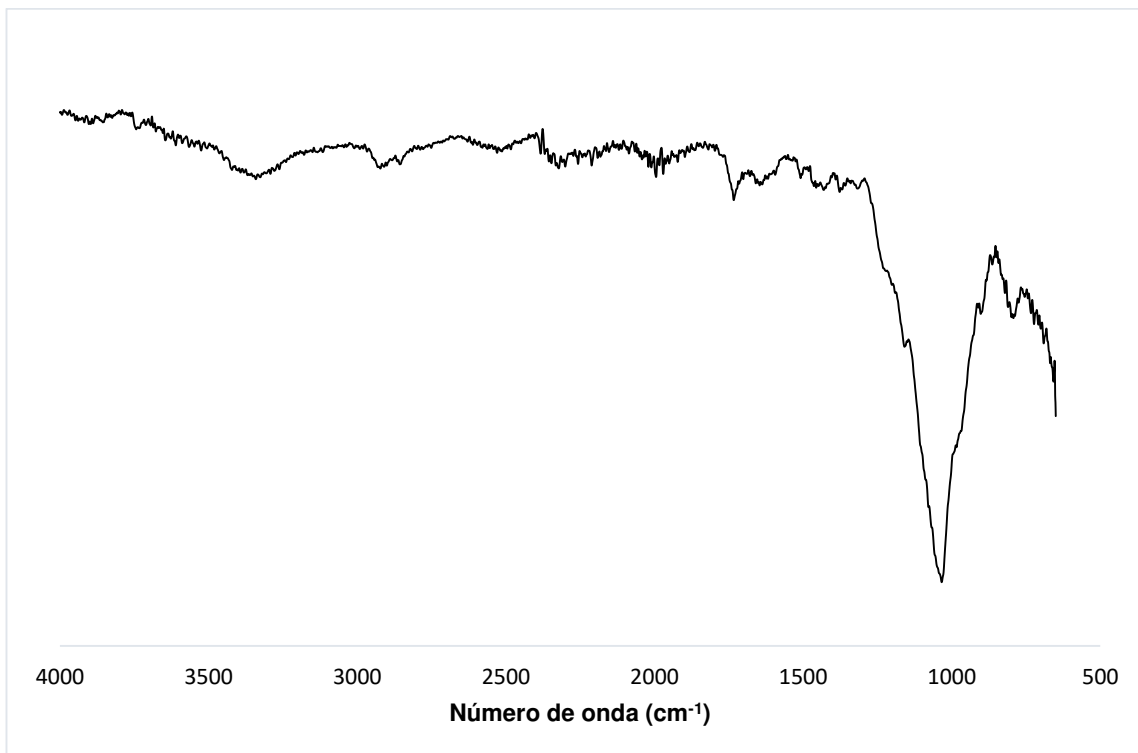


Figura 49 Espectro FT-IR de biomasa con tratamiento

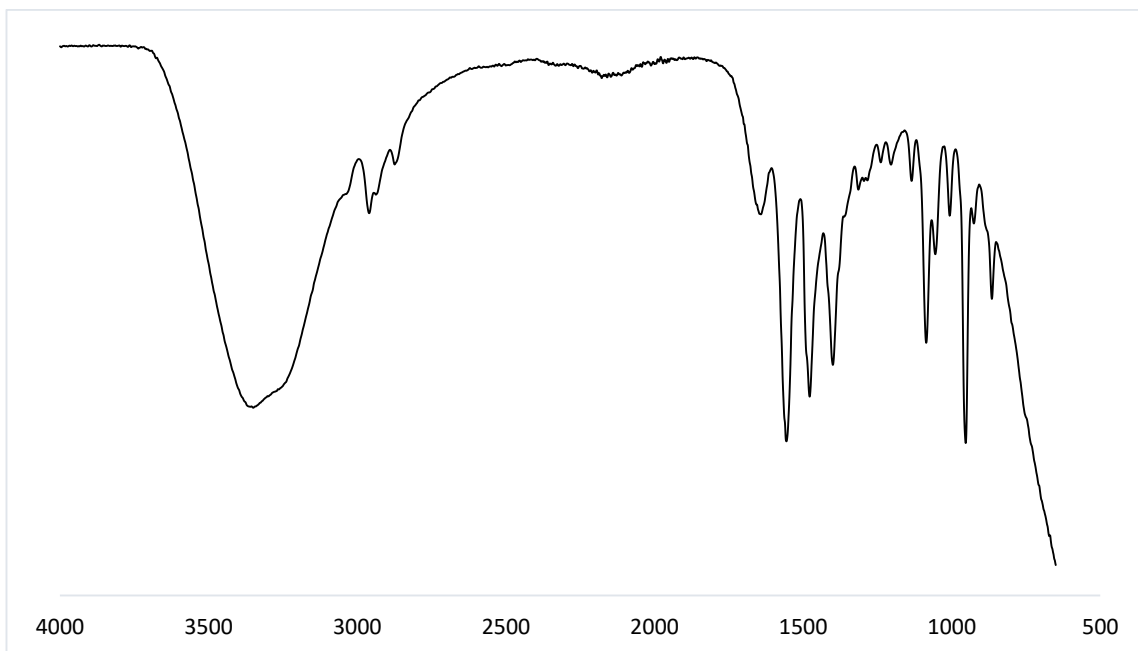


Figura 50 Espectro FT-IR de Biomasa sin tratamiento con LI₁ valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M

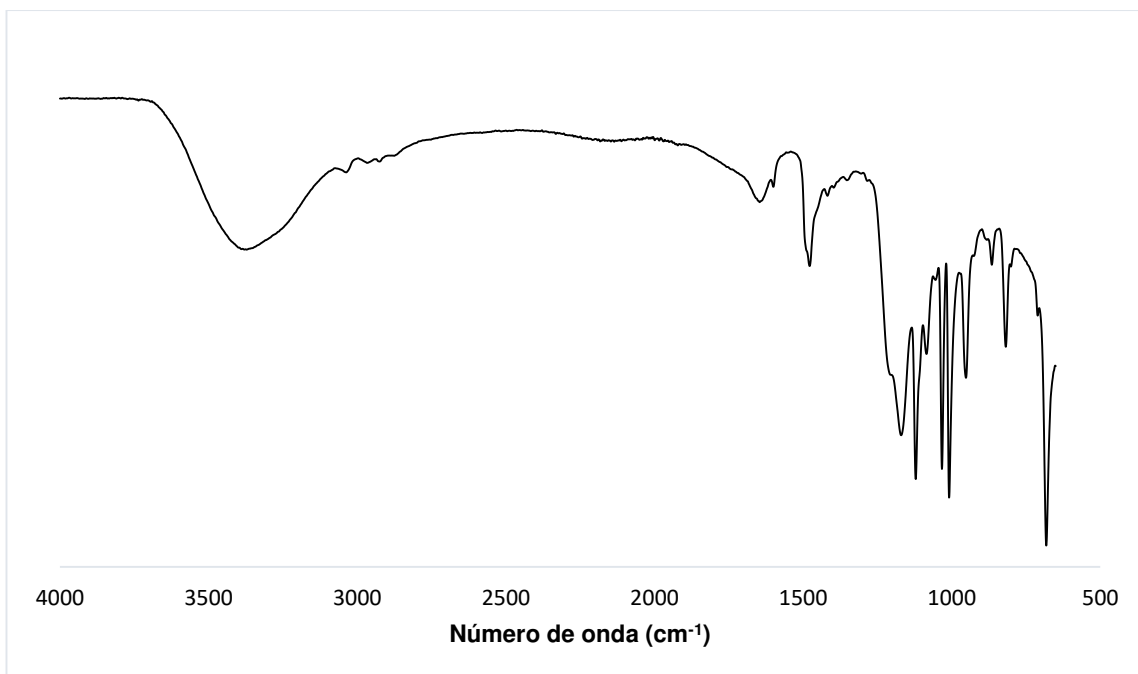


Figura 51 Espectro FT-IR de Biomasa sin tratamiento con LI₂ p-toluenesulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M

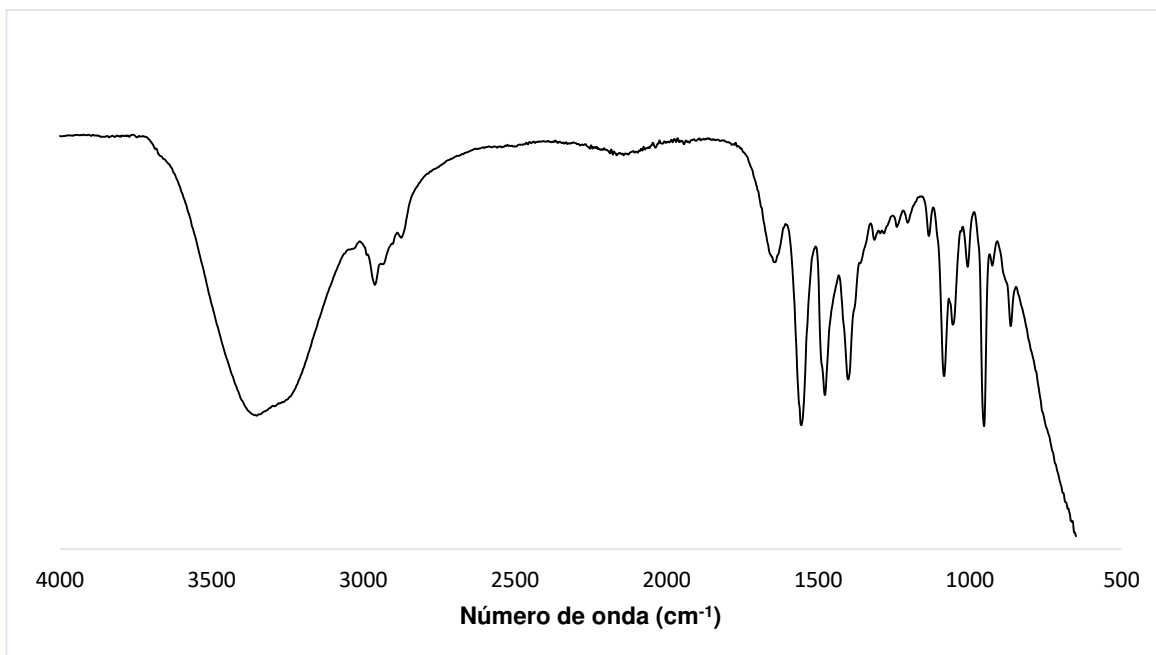


Figura 52 Espectro FT-IR de Biomasa tratada con LI₁ valerato de colina en etanol y HCl 0.1 M

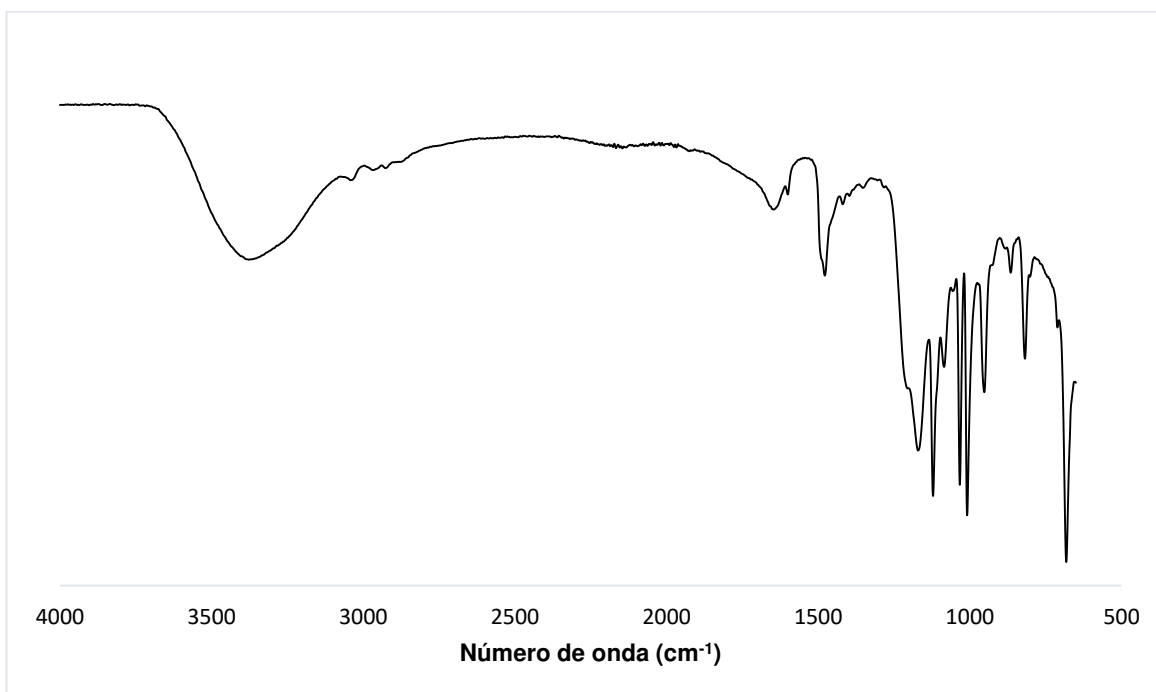


Figura 53 Espectro FT-IR de Biomasa tratada con LI₂ p-toluensulfonato de colina en agua y HCl 0.1 M

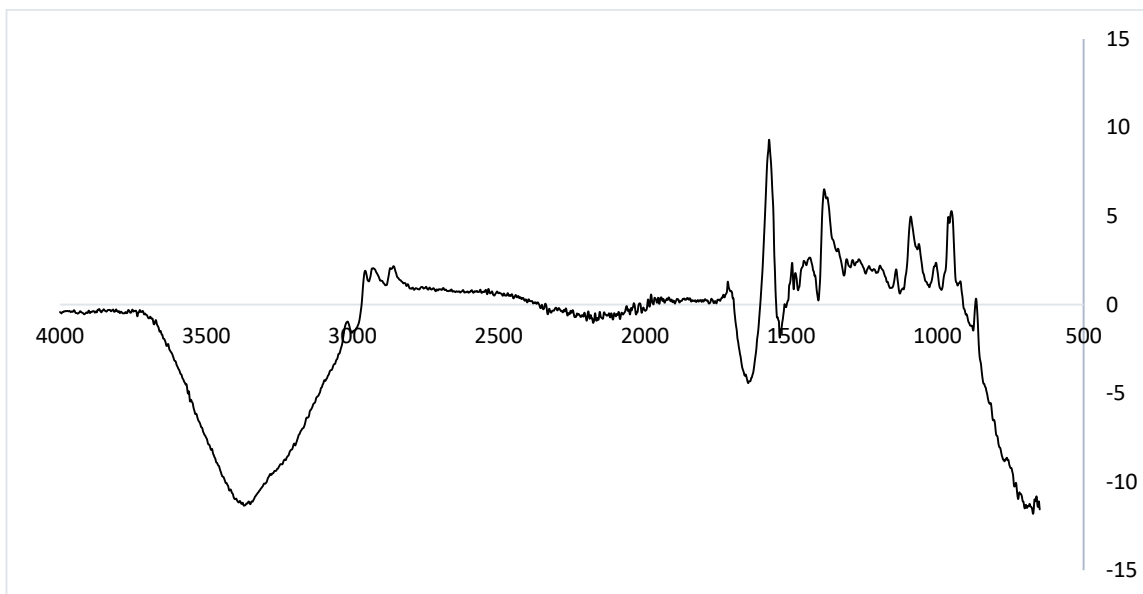


Figura 54 Espectro FT-IR de Sustracción mediante calculadora espectral, de biomasa sin tratamiento menos LI₁ valerato de colina en etanol

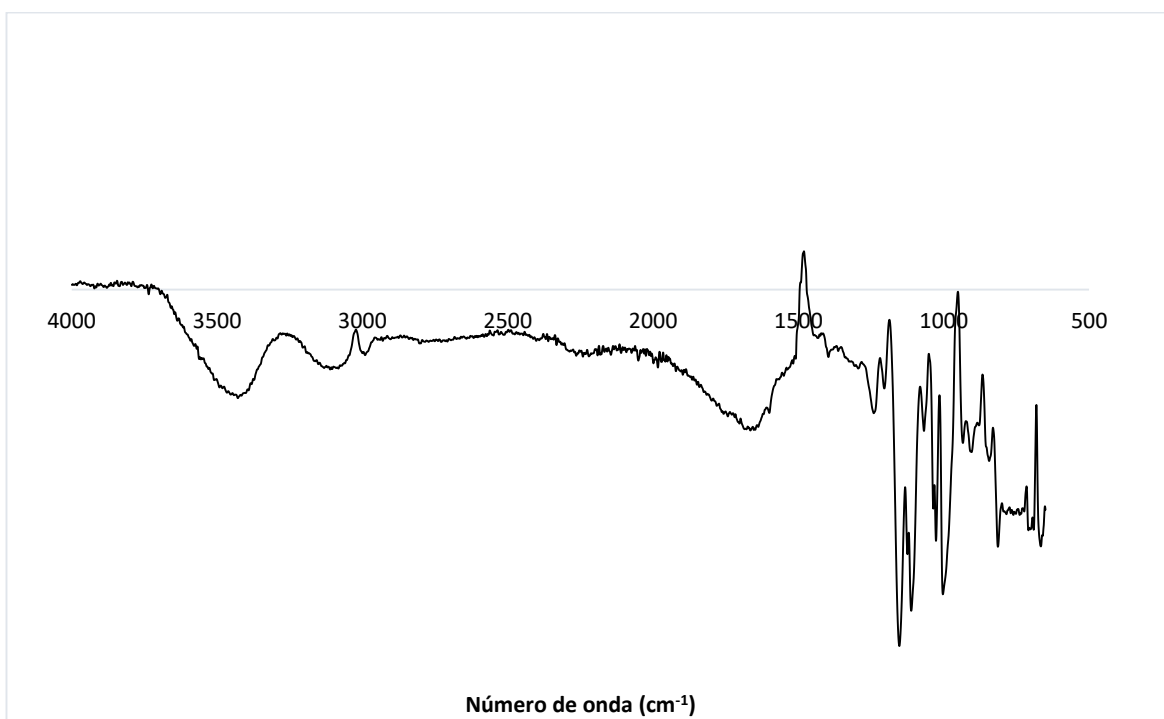


Figura 55 Espectro FT-IR de Sustracción mediante calculadora espectral, de biomasa sin tratamiento menos LI₂ p-toluensulfonato de colina en agua

Cuadro 8 Principales señales y sus grupos funcionales					
Intervalo de frecuencia	Absorción (cm-1)	Apariencia	Grupo	Clase de compuesto	Comentarios
4000-3000 cm-1	3700-3584	media, aguda	O-H tensión	alcohol	libre
	3550-3200	fuerte, amplia	O-H tensión	alcohol	con enlace intermolecular
	3500	media	N-H tensión	amina primaria	
	3400				
	3400-3300	media	N-H tensión	amina alifática primaria	
	3330-3250				
	3350-3310	media	N-H tensión	amina secundaria	
	3300-2500	fuerte, amplia	O-H tensión	ácido carboxílico	normalmente centrado en 3000 cm-1
	3200-2700	débil, amplia	O-H tensión	alcohol	con enlace intramolecular
	3000-2800	fuerte, amplia	N-H tensión	sal de amina	
3000-2500 cm-1					
3000-2500 cm-1	3333-3267	fuerte, aguda	C-H tensión	alquino	
	3100-3000	media	C-H tensión	alqueno	
	3000-2840	media	C-H tensión	alcano	
	2830-2695	media	C-H tensión	aldehído	doblete
	2600-2550	débil	S-H tensión	tiol	
2400-2000 cm-1					
2400-2000 cm-1	2349	fuerte	O=C=O tensión	dióxido de carbono	
	2275-2250	fuerte, amplia	N=C=O tensión	isocianato	
	2260-2222	débil	C≡N tensión	nitrilo	
	2260-2190	débil	C≡C tensión	alquino	di sustituido

	2175-2140	fuerte	S-C≡N tensión	tiocianato	
	2160-2120	fuerte	N=N=N tensión	azida	
	2150		C=C=O tensión	ceteno	
	2145-2120	fuerte	N=N=N tensión	carbodiimida	
	2140-2100	débil	C≡C tensión	alquino	monosustituido
	2140-1990	fuerte	N=C=S tensión	isotiocianato	
	2000-1900	media	C=C=C tensión	aleno	
	2000		C=C=N tensión	cetenimina	
2000-1650 cm-1					
2000-1650 cm-1	2000-1650	débil	C-H flexión	compuestos aromáticos	sobretono
	1870-1540				
	1818	fuerte	C=O tensión	anhídrido	
	1750				
	1815-1785	fuerte	C=O tensión	haluro de ácido	
	1800-1770	fuerte	C=O tensión	haluro de ácido conjugado	
	1775	fuerte	C=O tensión	anhídrido conjugado	
	1720				
	1770-1780	fuerte	C=O tensión	éster de vinilo/fenilo	
	1760	fuerte	C=O tensión	ácido carboxílico	monómero
	1750-1735	fuerte	C=O tensión	ésteres	lactona de 6 miembros
	1750-1735	fuerte	C=O tensión	δ-lactona	γ: 1770
	1745	fuerte	C=O tensión	ciclopentanona	
	1740-1720	fuerte	C=O tensión	aldehído	
	1730-1715	fuerte	C=O tensión	éster α,β- insaturado	o formiatos

	1725-1705	fuerte	C=O tensión	cetona alifática	o ciclohexanona o ciclopentenona
	1720-1706	fuerte	C=O tensión	ácido carboxílico	dímero
	1710-1680	fuerte	C=O tensión	ácido conjugado	dímero
	1710-1685	fuerte	C=O tensión	aldehído conjugado	
	1690	fuerte	C=O tensión	amida primaria	libre (asociada: 1650)
	1690-1640	media	C=N tensión	imina / oxima	
	1685-1666	fuerte	C=O tensión	cetona conjugada	
	1680	fuerte	C=O tensión	amida secundaria	libre (asociada: 1640)
	1680	fuerte	C=O tensión	amida terciaria	libre (asociada: 1630)
	1650	fuerte	C=O tensión	δ-lactama	γ: 1750-1700 β: 1760-1730
1670-1600 cm-1					
1670-1600 cm-1	1678-1668	débil	C=C tensión	alqueno	di sustituido (trans)
	1675-1665	débil	C=C tensión	alqueno	trisustituido
	1675-1665	débil	C=C tensión	alqueno	tetrasustituido
	1662-1626	media	C=C tensión	alqueno	di sustituido (cis)
	1658-1648	media	C=C tensión	alqueno	vinilideno
	1650-1600	media	C=C tensión	alqueno conjugado	
	1650-1580	media	N-H flexión	amina	
	1650-1566	media	C=C tensión	alqueno cíclico	
	1648-1638	fuerte	C=C tensión	alqueno	monosustituido
	1620-1610	fuerte	C=C tensión	cetona α,β- insaturada	

1600-1300 cm-1					
1600-1300 cm-1	1550-1500	fuerte	N-O tensión	nitrocompuesto	
	1372-1290				
	1465	media	C-H flexión	alcano	grupo metileno
	1450	media	C-H flexión	alcano	grupo metílico
	1375				
	1390-1380	media	C-H flexión	aldehído	
	1385-1380	media	C-H flexión	alcano	gem dimetilo
1370-1365					
1400-1000 cm-1					
1400-1000 cm-1	1440-1395	media	O-H flexión	ácido carboxílico	
	1420-1330	media	O-H flexión	alcohol	
	1415-1380	fuerte	S=O tensión	sulfatos	
	1200-1185				
	1410-1380	fuerte	S=O tensión	cloruro de sulfonilo	
	1204-1177				
	1400-1000	fuerte	C-F tensión	compuesto de flúor	
	1390-1310	media	O-H flexión	fenol	
	1372-1335	fuerte	S=O tensión	sulfonato	
	1195-1168				
	1370-1335	fuerte	S=O tensión	sulfonamida	
	1170-1155				
	1350-1342	fuerte	S=O tensión	ácido sulfónico	anhidro
	1165-1150				hidrato: 1230-1120
1350-1300	fuerte	S=O tensión	sulfona		
1160-1120					

	1342-1266	fuerte	C-N tensión	amina aromática	
	1310-1250	fuerte	C-O tensión	éster aromático	
	1275-1200	fuerte	C-O tensión	alquil aril éter	
	1075-1020				
	1250-1020	media	C-N tensión	amina	
	1225-1200	fuerte	C-O tensión	éter vinílico	
	1075-1020				
	1210-1163	fuerte	C-O tensión	éster	
	1205-1124	fuerte	C-O tensión	alcohol terciario	
	1150-1085	fuerte	C-O tensión	éter alifático	
	1124-1087	fuerte	C-O tensión	alcohol secundario	
	1085-1050	fuerte	C-O tensión	alcohol primario	
	1070-1030	fuerte	S=O tensión	sulfóxido	
	1050-1040	fuerte, amplia	CO-O- CO tensión	anhídrido	
1000-650 cm-1					
1000-650 cm-1	995-985	fuerte	C=C flexión	alqueno	monosustituído
	915-905				
	980-960	fuerte	C=C flexión	alqueno	di sustituido (trans)
	895-885	fuerte	C=C flexión	alqueno	vinilideno
	850-550	fuerte	C=Cl tensión	compuesto halo	
	840-790	media	C=C flexión	alqueno	trisustituido
	730-665	fuerte	C=C flexión	alqueno	di sustituido (cis)
	690-515	fuerte	C-Br tensión	compuesto halo	
	600-500	fuerte	C-I tensión	compuesto halo	
900-700 cm-1					

900-700 cm ⁻¹	880 ± 20	fuerte	C-H flexión	1,2,4- trisustituido	
	810 ± 20				
	880 ± 20	fuerte	C-H flexión	1,3-disustituido	
	780 ± 20				
	(700 ± 20)				
	810 ± 20	fuerte	C-H flexión	1,4-disustituido o	
				1,2,3,4- tetrasustituido	
	780 ± 20	fuerte	C-H flexión	1,2,3- trisustituido	
	(700 ± 20)				
	755 ± 20	fuerte	C-H flexión	1,2-disustituido	
	750 ± 20	fuerte	C-H flexión	monosustituido	
	700 ± 20			derivado del benceno	

