



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS  
“USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA EXTRACCIÓN DE CELULOSA A  
PARTIR DE RESIDUOS VEGETALES”

**Que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias de la Ingeniería**

**Presenta  
Ing. Claudia Mónica Silguero López  
G01070956  
N° CVU 933706**

**Director de Tesis  
Dr. Luciano Aguilera Vázquez  
N° CVU 123018**

**Co-Director de Tesis  
Dra. Ana María Mendoza Martínez**

**Cd. Madero, Tamaulipas. Junio de 2022.**

Ciudad Madero, Tamaulipas, **07/marzo/2022**

**OFICIO No.:** U.036/22  
**ASUNTO:** AUTORIZACIÓN DE  
IMPRESIÓN DE TESIS

**C. CLAUDIA MÓNICA SILGUERO LÓPEZ**  
**No. DE CONTROL G01070956**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA EXTRACCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS VEGETALES”**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA. NOHRA VIOLETA GALLARDO RIVAS
SECRETARIA:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ
VOCAL:	DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SUPLENTE:	DR. LUCIANO AGUILERA VÁZQUEZ
DIRECTOR DE TESIS:	DR. LUCIANO AGUILERA VÁZQUEZ
CO-DIRECTOR:	DRA. ANA MARÍA MENDOZA MARTÍNEZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

## **ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*“Por mi patria y por mi bien”®*

**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo  
MACG



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.

Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110, e-mail: [depi\\_cdmadero@tecnm.mx](mailto:depi_cdmadero@tecnm.mx)

[tecnm.mx](http://tecnm.mx) | [cdmadero.tecnm.mx](http://cdmadero.tecnm.mx)



## **DEDICATORIA**

A Dios por darme la vida y por permitirme concluir una meta más.

A mi familia por el apoyo, la paciencia y el amor que me brindaron durante el proceso y desarrollo de este proyecto.

A mis hijos y esposo por su amor incondicional.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al cuerpo docente y de apoyo del Centro de Investigación en Petroquímica del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, en especial a mis asesores Dr. Luciano Aguilera Vázquez, Dra. Ana María Mendoza Martínez y Dra. Nohra Violeta Gallardo Rivas, por su confianza y guía durante el desarrollo de esta investigación.

A los Doctores que me ayudaron durante el desarrollo de la parte teórica, experimental y estructuración de este trabajo.

A mis compañeros y a cada uno de los involucrados en el desarrollo y culminación de este proyecto.

Agradecimientos especiales:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado a través de la beca 2018-000068-02NACF-22738.

Al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por las facilidades para la realización de este proyecto.

# “USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS PARA LA EXTRACCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS VEGETALES”

Ing. Claudia Mónica Silguero López

## Resumen

En las últimas décadas se han observado cambios a nivel mundial, debido a fenómenos que se encuentran relacionados con el medio ambiente, como es el cambio climático, el efecto invernadero, la contaminación ambiental, entre otros. Esto se debe al uso incontrolable de los combustibles fósiles y sus derivados. Por lo cual surge la necesidad de buscar alternativas que den solución a estos problemas que se presentan; así que a los investigadores alrededor del planeta, se les ha encomendado la tarea de desarrollar métodos, para mitigar dichos problemas.

Uno de estos métodos se ha centrado en el aprovechamiento de los residuos orgánicos de origen vegetal, es decir; los materiales lignocelulósicos, que son una fuente abundante y renovable en el mundo. Se encuentran constituidos por tres fracciones principales que son la celulosa, hemicelulosa y lignina; que en teoría son susceptibles a la separación para obtener de ellos nuevos productos.

Este proyecto se enfoca en la extracción de la celulosa mediante un proceso que incluye líquidos iónicos, debido a que éstos cuentan con propiedades que favorecen el medio ambiente.

En este documento se puede encontrar una introducción sobre la formación y composición del material lignocelulósicos, también se muestran los procesos de análisis y su extracción; así mismo, se puede observar el desarrollo de la investigación como la obtención de los materiales para la etapa de la experimentación, el equipo utilizado y los análisis que se realizaron a cada una de las muestras trabajadas en el laboratorio.

También se pueden consultar los resultados y discusiones sobre los datos obtenidos durante la experimentación y, finalmente se tienen las conclusiones, recomendaciones y trabajos que durante la investigación se generaron.

# **“EXTRACTION OF CELLULOSE FROM VEGETABLE RESIDUES USING IONIC LIQUIDS”**

## **Abstract**

Changes have been observed worldwide in recent decades, due to phenomena that are related to the environment, such as climate change, greenhouse effect and environmental pollution, among others. This is due to the uncontrollable use of fossil fuels and their derivatives. Therefore, there is a need to look for other alternatives that provide a solution to these problems. Thus, researchers around the planet are committed with the task of developing methods to mitigate these problems.

One of these methods has focused on the use of organic waste from plants, such as lignocellulosic materials, which are abundant and renewable sources. The three main fractions are cellulose, hemicellulose, and lignin, which in theory are susceptible to separation to obtain new products from them.

During this project the extraction of cellulose using ionic liquids was the main line of research, due to its properties in favor of the environment.

Within the chapters there is an introduction on the formation and composition of lignocellulosic material, also the processes analysis and their extraction. It is possible to observe the development of the research such as obtaining the materials for the experimentation stage as well. The equipment used and the analyzes that were carried out on each of the samples worked with in the laboratory.

The results and discussions of the data obtained during the experimentation are found and, finally, the conclusions, recommendations and the work that were generated during the investigation.

# Índice General

Resumen .....	VI
Abstract.....	VII
Índice Tablas.....	XI
Índice de Figuras .....	XII
Nomenclatura.....	XIV
<b>1 Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.3 Justificación del estudio.....	3
<b>2 Antecedentes/Marco Teórico .....</b>	<b>4</b>
2.1 Usos de la celulosa.....	4
2.2 Líquidos iónicos.....	5
2.3 Fundamento teórico .....	7
2.3.1 Origen de la biomasa vegetal.....	7
2.3.2 Concepto de biomasa.....	9
2.3.3 Clasificación de la biomasa .....	9
2.3.4 Biomasa lignocelulósica.....	11
2.3.5 Estructura de la biomasa lignocelulósica.....	13
2.3.6 Componentes principales de la biomasa vegetal .....	18
2.3.7 Especies vegetales fuentes de material lignocelulósico de la región.....	20
2.3.8 Caracterización del material lignocelulósico.....	25
2.3.9 Pretratamientos más utilizados para la extracción de la celulosa.....	26

2.3.10	Líquidos iónicos para la extracción de celulosa .....	30
2.3.11	Aplicaciones de los líquidos iónicos .....	40
<b>3</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>43</b>
3.1	Materiales y reactivos .....	43
3.1.1	Reactivos químicos.....	43
3.1.2	Selección del material lignocelulósico .....	45
3.2	Síntesis de líquidos iónicos.....	45
3.3	Extracción de celulosa de las muestras seleccionadas .....	46
3.3.1	Caracterización de la celulosa extraída .....	47
3.4	Síntesis de los líquidos iónicos .....	48
3.4.1	Bromuro de metil-3-butimidazol.....	49
3.4.2	Bromuro de metil-3-heximidazol.....	49
3.4.3	Bromuro de metil-3- octimidazol.....	49
3.4.4	Bromuro de metil-3-decidimidazol .....	49
3.5	Extracción de celulosa de las muestras seleccionadas .....	50
3.5.1	Pretratamiento Alcalino.....	51
3.5.2	Extracción de celulosa .....	51
<b>4</b>	<b>Caracterización del material lignocelulósico .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
4.1	Proceso mecánico de extracción de las muestras de material lignocelulósico .....	52
4.2	Microscopia óptica (MO).....	53
4.3	Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).....	54
4.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	55
4.4.1	Eucalipto.....	55



4.4.2	Caoba.....	56
4.4.3	Cedro .....	57
4.4.4	Pino.....	57
4.4.5	Palo de rosa.....	58
4.4.6	Bugambilia .....	59
4.5	Síntesis y caracterización de los líquidos iónicos.....	60
4.5.1	Síntesis de líquidos iónicos para la extracción de celulosa .....	60
4.5.2	Caracterización de los líquidos iónicos .....	61
4.5.3	Extracción de celulosa empleando líquidos iónicos.....	64
4.5.4	Discusión de los resultados de la aplicación del líquido iónico para la extracción de celulosa.....	66
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>76</b>
5.1	Conclusiones.....	76
5.2	Recomendaciones .....	77
5.3	Productos académicos.....	78
	Glosario .....	79
	Bibliografía.....	80
	Anexos.....	86

# Índice Tablas

<b>Tabla 2.1</b> Cationes a base de imidazolio .....	34
<b>Tabla 2.2</b> Aniones más utilizados y estudiados de los líquidos iónicos .....	35
<b>Tabla 3.1</b> Reactivos químicos empleados.....	44
<b>Tabla 3.2</b> Peso inicial y final de las muestras de material lignocelulósico.....	50
<b>Tabla 4.1</b> Señales del RMN correspondiente al LI 1-metil-3-butylimidazol. ....	62
<b>Tabla 4.2</b> Tratamiento de LI de Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol .....	64
<b>Tabla 4.3</b> Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-octylimidazol.....	65
<b>Tabla 4.4</b> Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-hexylimidazol.....	65
<b>Tabla 4.5</b> Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-butylimidazol .....	66
<b>Tabla 4.6</b> Tratamiento LI Bromuro 1-metil-3-octylimidazol .....	67
<b>Tabla 4.7</b> Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-hexylimidazol.....	67
<b>Tabla 4.8</b> Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-butylimidazol .....	68

# Índice de Figuras

<b>Figura 2.1</b> Estructura de la celulosa .....	15
<b>Figura 2.2</b> Cadenas principales de la hemicelulosa (modificado de [24]) .....	16
<b>Figura 2.3</b> Principales componentes de la lignina .....	17
<b>Figura 2.4</b> Algunos cationes presentes en los líquidos iónicos. ....	31
<b>Figura 2.5</b> Algunos aniones presentes en los líquidos iónicos. ....	32
<b>Figura 2.6</b> Estructura y nombre de algunos líquidos iónicos. ....	33
<b>Figura 2.7</b> Cationes para la formación de líquidos iónicos. ....	34
<b>Figura 2.8</b> Estructura electrónica del catión 1,3-dialquilimidazolio. ....	35
<b>Figura 2.9</b> Estructura del AIL $[R_1R_2Im][X]$ .....	36
<b>Figura 2.10</b> Estructura del 2-hidroxietilamonio. ....	37
<b>Figura 2.11</b> Ruta de síntesis general de líquidos iónicos. ....	37
<b>Figura 3.1</b> Bromoalcanos que se usaron para la funcionalización del catión imidazol.....	46
<b>Figura 3.2</b> Diagrama de flujo de las actividades realizadas. ....	48
<b>Figura 3.3</b> Estructura general para la síntesis de líquidos iónicos.....	49
<b>Figura 4.1</b> Muestras del material lignocelulósico después del proceso mecánico. ....	53
<b>Figura 4.2</b> Micrografías de a) Eucalipto, b) Caoba, c) Cedro, d) Pino, e)Palo de Rosa y f) Bugambilia .....	53
<b>Figura 4.3</b> Espectros obtenidos de FTIR de los materiales lignocelulósicos .....	54
<b>Figura 4.4</b> Micrografía de la muestra de Eucalipto: a) x100, b) x500 y c) x3000 .....	55
<b>Figura 4.5</b> Micrografía de la muestra de Caoba: a) x100, b) x500 y c) x3000.....	56
<b>Figura 4.6</b> Micrografía de la muestra de Cedro: a) x100, b) x500 y c) x3000.....	57
<b>Figura 4.7</b> Micrografía de la muestra de Pino: a) x100, b) x500 y c)x3000. ....	58
<b>Figura 4.8</b> Micrografía de la muestra de Palo de rosa: a) x100, b) x500 y c) x3000. ....	59
<b>Figura 4.9</b> Micrografía de la muestra de Bugambilia: a) x100, b) x500 y c)x3000. ....	60
<b>Figura 4.10</b> Espectros obtenidos de FTIR de los líquidos iónicos sintetizados. ....	61
<b>Figura 4.11</b> Micrografía óptica del Eucalipto a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10 .....	71

**Figura 4.12** Micrografía óptica del Caoba a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C1072

**Figura 4.13** Micrografía óptica del Cedro a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C1072

**Figura 4.14** Micrografía óptica del Pino a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C1073

**Figura 4.15** Micrografía óptica del Palo de rosa a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10 ..... 74

**Figura 4.16** Micrografía óptica de la Bugambilia a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10 ..... 75

## Nomenclatura

LI	Líquido iónico
LI's	Líquidos iónicos
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
[C <sub>4</sub> MIM]Cl	Cloruro de butil-metilimidazol
MIM	Metilimidazol
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
BMIM	Butil-metilimidazol
Mg	Magnesio
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Glucosa
MDF	Medium Density Fibreboard (Tableros de fibras de densidad media)
Cl	Cloro
P	Fosforo
F	Fluor
Br	Bromo
PIL	Líquidos iónicos proticos
AIL	Líquidos iónicos aproticos
(BMIM)(PF <sub>6</sub> )	Hexafluorofosfato de buti-metilimidazol

---

## 1 Introducción

El planeta Tierra es el resultado de un proceso formativo bajo un conjunto de condiciones únicas que permitió el desarrollo de la vida. En un principio, antes de la vida como la conocemos, la Tierra estaba constituida por grandes cantidades de polvo cósmico, gases, descargas eléctricas y grandes descargas volcánicas de polvo y lava. En estas condiciones, el primer proceso que permitió la generación de moléculas orgánicas como carbohidratos a partir de luz solar, CO<sub>2</sub>, sales orgánicas y agua se conoce como fotosíntesis.

Los primeros seres vivos debieron ser microalgas verde-azules, células procariotas muy sencillas, similares a las arqueobacterias actuales, que fueron evolucionando hasta formar vegetales superiores como se conocen hoy. Gracias a dicha actividad fotosintética grandes cantidades de oxígeno fueron liberadas a la atmósfera, permitiendo el desarrollo de la vida en sus diferentes formas [1].

Como parte de este proceso de conversión se capturaron grandes cantidades de carbono en biomoléculas como lignina, celulosa y hemicelulosa, las que se constituyen como las más abundantes en el planeta Tierra. Básicamente estas moléculas se forman de C, H y O. Así también, debido a la gran diversidad de procesos biológicos posteriores se incorporaron también elementos como N, P y S, entre otros, a la materia orgánica.

Derivado de varios eventos catastróficos se dio pie a la formación de combustibles fósiles a partir de la materia orgánica formada bajo la acción de presión y calor elevados. Aceites, brea o queroseno, fueron empleados para proporcionar una fuente luminosa y calor en tiempos antiguos. Posteriormente, gracias a la revolución industrial dichos combustibles fueron refinados y sus derivados fueron empleados para mover diversos motores. De la segunda mitad del Siglo XVIII a la fecha se ha llevado a cabo un consumo intensivo de los combustibles fósiles, éste se ha recrudecido en los últimos 50 años, gracias a los avances en la tecnología de combustión interna y de compresión.

Dichos procesos de combustión han liberado grandes cantidades de gases de invernadero con lo cual se ha incrementado paulatinamente la temperatura promedio de la atmósfera, lo cual se conoce como calentamiento global. Dicho fenómeno ha contribuido al cambio climático del planeta, cambiando las condiciones de subsistencia de los ecosistemas como se conocen actualmente [2].

### 1.1 Planteamiento del problema

El uso de combustibles fósiles data del siglo XIX, mostrando que el ser humano ha dependido de este recurso por mucho tiempo. La obtención de energía a partir de ellos ha causado un incremento en su consumo, ya que la mayoría de las cosas que se producen provienen de sus derivados, causando que la demanda se incremente y en consecuencia se generen numerosos problemas de contaminación que afectan al medio ambiente. En las últimas décadas se ha buscado que se satisfaga parcialmente esta demanda y que a su vez no sea dañina a los ecosistemas.

La contaminación es la introducción de sustancias o elementos (residuos sólidos, líquidos o gaseosos) en un medio con lo cual, ya no sea apto para su uso. La contaminación puede ser antropogénica o natural. La primera se considera que es causada por el hombre y sus actividades, mientras que la contaminación natural se genera a partir de fenómenos que ocurren en la naturaleza. Con respecto a esta última, se puede inferir que mucha de ella se genera a partir de residuos orgánicos provenientes de la vegetación que son llamados de forma general biomasa. Debido a la búsqueda de combustibles alternativos para sustituir el

uso de combustibles fósiles, la celulosa es una de estas alternativas viables para generar diferentes tipos de productos y biocombustibles.

La celulosa  $C_6H_{10}O_5$  es un polímero natural que tiene como estructura base los enlaces 1,4- $\beta$ -glucosídico; tiene una estructura semi cristalina que puede variar dependiendo del tipo de fuente de la cual es aislada [3]. Por lo anterior, en años recientes, los polímeros derivados de la celulosa han adquirido un gran interés debido a su potencial degradación.

El proceso de extracción de la celulosa, por los métodos convencionales que actualmente se utilizan; consiste en diversos procesos físicos, químicos y mecánicos, que se encuentran ligados a la generación de grandes cantidades de residuos que contaminan y causan un gran impacto al medio ambiente. Por tal motivo se está incursionando en la obtención de celulosa con el uso de líquidos iónicos (LI), lo cual constituye un método novedoso, ya que poseen propiedades únicas, son fáciles de manipular y reutilizar[4]. Los LI pueden diluir con facilidad la lignina que contiene los materiales lignocelulósicos, así también funcionan como catalizadores para algunas reacciones, baja inflamabilidad y la posibilidad de reducción de residuos durante el proceso [5].

Debido a eso, durante los últimos años los investigadores se han concentrado en estudiar a los líquidos iónicos para la extracción de los derivados celulósicos, ya que es posible encontrar un gran número de líquidos iónicos, esto es porque existen muchas combinaciones debido a los cationes y aniones existentes. Razón que pone de manifiesto que estos líquidos ofrecen una amplia variedad de propiedades físicas adecuadas para diferentes aplicaciones.

## 1.2 Objetivos

### **General**

Usar líquidos iónicos en la extracción de celulosa y sus derivados a partir de residuos orgánicos de origen vegetal.

### **Específicos**



- Sintetizar líquidos iónicos a base de imidazolio para aplicarlos en la extracción de celulosa.
- Comparar distintos líquidos iónicos en la extracción de celulosa, usando como parámetro de comparación el método tradicional.
- Montar un sistema de extracción de celulosa y selección de parámetros adecuados.
- Caracterizar parcialmente la celulosa obtenida.

### 1.3 Justificación del estudio

Los residuos sólidos se obtienen a partir de las actividades comerciales, industriales o agrícolas como subproducto de estos, lo cual ocasiona que se generen contaminantes que impactan al medio ambiente, por lo tanto, es necesario buscar alternativas de uso para este tipo de residuos. Estos residuos están constituidos por fibras lignocelulósicas, es decir de biomasa, que se puede utilizar como materia prima.

La biomasa lignocelulósica es la materia prima renovable más abundante, su producción anual se ha estimado en  $1 \times 10^{10}$  millones de toneladas alrededor del mundo [6] . Se estima que en México se producen cerca de 75.73 millones de toneladas de materia seca proveniente de 20 cultivos, de los cuales 60.13 millones de toneladas corresponden a residuos primarios, obtenidos al momento de la cosecha [7].

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se estudiaron los procesos de extracción de la celulosa y sus componentes a partir del uso de líquidos iónicos, que consisten en sales orgánicas que son líquidas a temperaturas de 60 a 100°C; con la finalidad de aislar la celulosa del resto de los componentes, es decir, que esté libre de lignina y obtener un producto refinado para posteriormente utilizarlo en la elaboración de diferentes productos.

## 2 Marco Teórico

La lignocelulosa es la forma más abundante de biomasa. Su composición es de celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-30%); la cual es un complejo de polímero amorfo, cuyo mayor componente es la unidad monomérica xilosa y lignina (15-40%), la que es un complejo de polímero amorfo tridimensional constituido por unidades de fenilpropanoides metoxiladas. La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundante de la tierra y tiene usos en diferentes campos, desde textiles hasta la producción de algunos fármacos. Sin embargo, como polímero dichas aplicaciones están limitadas por su estructura, formada principalmente por monómeros de glucosa.

### 2.1 Usos de la celulosa

El uso de la celulosa se remonta a 1665 cuando Robert Hooke estudió la posibilidad de fabricar fibras artificiales de ella, aunque esto no fue posible hasta 1845 con el descubrimiento de la nitrocelulosa por Schonbein. En 1889, el conde Hilaire Bernigaud de Chardonnet desarrolló en Francia una máquina capaz de fabricar fibras de celulosa regenerada [8].

Finalmente, todas estas investigaciones culminaron en la fabricación a escala comercial del rayón, la primera fibra de celulosa regenerada. Su fabricación se inició en 1905, por Courtaulds en Coventry, según el proceso descubierto por Cross y Bevan en el año de 1891 en Inglaterra. En dicho proceso, la celulosa procedente de pulpa de celulosa se transforma en xantato soluble, mediante alcalinización y reacción con sulfuro de carbono. Posteriormente, la regeneración de este derivado de celulosa se consigue por precipitación en un baño de coagulación [9].

## 2.2 Líquidos iónicos

La historia de los líquidos iónicos comienza desde los inicios del siglo pasado, cuando Paul Walden reportó el punto de fusión del nitrato de etilamonio entre 13-14°C. En 1934, se conoció la disolución de la celulosa en un LI basado en piridina y en 1948 fue reportado un LI con anión cloroaluminato.

En 1967, se reportó un estudio sobre la sal líquida benzoato de tetrahexilamonio. Posteriormente, en los años 70 se realizaron investigaciones sobre las propiedades espectroscópicas y electroquímicas de los LI. En 1992 se divulgó una nueva generación de compuestos formados por el catión 1-etil-3-metilimidazolio. A partir de ese momento, se han utilizado como solventes en catálisis, síntesis y como electrolitos. El interés de los científicos y la industria por los LI se ha incrementado rápidamente en todo el mundo, demostrado por el acelerado número de publicaciones y patentes sobre estos compuestos. En 2002, se informó que los LI son eficaces solventes para la disolución de la celulosa [10]. Maki-Arabela y col. [11] proponen a los LI como disolventes de los materiales lignocelulósicos los cuales tienen la capacidad de disolver la celulosa, lignina y madera, haciendo uso de cloruros de 1-butil y 1-alil-3-metilimidazolio, así como el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio para la celulosa. Hanbin Liu y col.[12], demostraron que los LI's son disolventes altamente efectivos para la disolución de celulosa y biomasa lignocelulósica, utilizando el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Oliver-Bourbigou y col.[13] realizaron desarrollos recientes y representativos en relación a la aplicación de los LIs en procesos catalíticos para la obtención de celulosa a partir de materiales lignocelulósicos. Del mismo modo, Abraham y col.[14], desarrollaron procesos simples para la obtención de nanofibrillas de celulosa a partir de diferentes materiales mediante técnicas de explosión de vapor junto con un tratamiento químico suave.

Montaño Montoya y col[15], sintetizaron líquidos iónicos basados en imidazol con aniones tanto inorgánicos como orgánicos para aplicarlos como catalizadores, concluyendo que se

pueden obtener rendimientos altos como catalizadores limpios, ya que se pueden recuperar por completo, lo que ofrece una alternativa muy amigable al medio ambiente.

En relación a su síntesis, los líquidos iónicos ofrecen aplicaciones específicas debido a la amplia combinación de sus cationes y aniones[16], Florianne Castillo Borja realizó una revisión de las principales propiedades fisicoquímicas, métodos de síntesis, así como sus aplicaciones como solventes y catalizadores en diferentes campos de estudio, encontrando que constituyen una alternativa de reemplazo para los disolventes convencionales, en particular a los compuestos orgánicos volátiles (COV).

Fort y col. [17] utilizaron Cloruro de 1-metil-4-butil-imidazolio ( $[C_4MIM]Cl$ ) para disolver la madera, siguiendo el mecanismo de disolución por espectrometría de RMN- $^{13}C$ , observando que este líquido iónico era capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina, por lo que utilizaron los líquidos iónicos como disolventes de precipitación para aislar la celulosa de los otros componentes de la biomasa. En el mismo trabajo, se hizo evidente que el butilmetilimidazolio (BMIM), fue capaz de disolver tanto la celulosa como la lignina.

Por otra parte, se estudió específicamente el efecto de varios aniones sobre la solubilidad de la lignina de la pulpa Kraft, encontrando que cerca de un 20% en peso de lignina es soluble en aniones  $[MeSO_4]^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  y  $PF_6^-$  [18]. Investigaciones recientes sobre el uso de LI's para la disolución de lignina se han centrado en los diversos tipos de reacciones utilizadas para el análisis y conversión de lignina en productos químicos útiles.

Según Chávez-Sifontes y Domine [19], la lignina es actualmente una fuente renovable y valiosa de una gran variedad de compuestos aromáticos e hidrocarburos en general que pueden ser aprovechados de diversas maneras en la industria química. Los aniones como acetatos, fosfatos, sulfato, haluros, cloruros y bromuros son buenos disolventes de celulosa [20].

## 2.3 Fundamento teórico

### 2.3.1 Origen de la biomasa vegetal

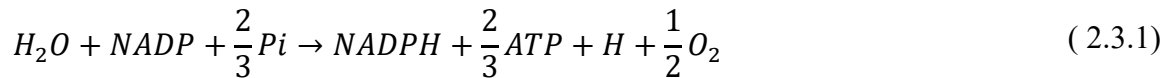
La biomasa vegetal proviene de la fotosíntesis que capta el CO<sub>2</sub> gracias a la luz solar. La energía solar es transformada en energía química, el carbono capturado se almacena en diferentes compuestos orgánicos (polisacáridos, lípidos y otros compuestos orgánicos) a través de la cadena trófica, la cual incluye también al hombre.

La biomasa generada aprovecha para procesos biotecnológicos y químicos para la obtención de bienes de consumo. Gracias a estas tecnologías se producen sustancias utilizables de forma directa, ya sea como alimento, materia prima o subproductos que se usan como medicamentos, cosméticos y precursores de otros compuestos. Así, se abre la posibilidad de generar sustancias de interés en el campo energético y de la transformación.

Las plantas aprovechan la radiación solar a través de la fotosíntesis, el cual es un proceso metabólico que convierte la energía solar en energía química, mediante una serie de reacciones fotoquímicas y bioquímicas que ocurren en organelos intracelulares denominados cloroplastos. Esta energía es la encargada de la formación o ruptura de los enlaces entre los átomos que forman moléculas como carbohidratos, aminoácidos y otras biomoléculas.

Las moléculas orgánicas como la glucosa y otros azúcares, así también como algunos lípidos son sintetizados para llevar un papel importante en el metabolismo vegetal como almacén energético. La fotosíntesis es llevada a cabo por microorganismos como las cianobacterias y microalgas verdes, las moléculas mencionadas se acumulan en el interior. En el caso de vegetales superiores como plantas, arbustos o árboles, la acumulación de este azúcar y otros polímeros se lleva a cabo en diferentes partes de sus tejidos como troncos, ramas, raíces (tubérculos), semillas y frutos. En la subsección 2.3.5 se discute a mayor profundidad la estructura química de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

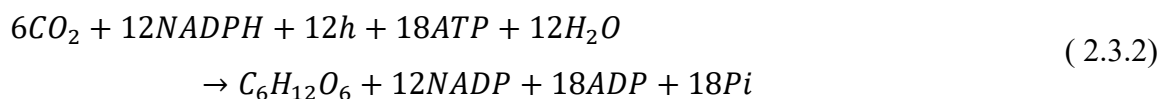
2.3.1.1 **Fotosíntesis:** La fotosíntesis consta de dos fases: una luminosa y otra oscura. Este proceso se realiza en presencia de diferentes pigmentos orgánicos con una estructura pirrólica y un átomo de Mg en su centro. Durante la fase luminosa, la energía de la radiación solar que se emplea durante este proceso pasa a un estado excitado, es decir, de mayor energía los electrones de las moléculas de clorofila. La fase luminosa se resume de la siguiente manera (ver ecuación 2.3.1):



Donde:

- **NADP:** Fosfato de nicotín adenín dinucleótido.
- **ADP:** Difosfato de adenosina
- **NADPH:** Estado reducido del nicotín adenín dinucleótico fosfato
- **Pi:** Fosfato inorgánico
- **ATP:** Trifosfato de adenosina

En la fase oscura se sintetiza la materia orgánica, incorporando dióxido de carbono a la materia vegetal en forma de carbohidratos, y en menor escala junto con otros elementos como el azufre y el nitrógeno integran las proteínas y los nucleótidos esenciales para la formación de biomasa. Se emplean en esta fase las moléculas reductoras y las moléculas energéticas formadas durante la fase luminosa, NADPH y ATP respectivamente. La reacción representativa durante esta fase es la siguiente (ver ecuación 2.3.2):



Esta síntesis consume del orden de 4.4 kWh por kg de glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>). La eficiencia de la fotosíntesis es de un 5%, esto quiere decir que se necesitan 88 kWh de energía solar para fabricar dicho kilogramo de masa. En condiciones reales de crecimiento vegetal, el

rendimiento final de la fotosíntesis es en general de un 0.3%. Algunas plantas son algo más eficientes porque utilizan durante la fase oscura diferentes líneas de síntesis de la glucosa, como la caña de azúcar, el maíz y el sorgo entre otras.

El proceso fotosintético hace crecer la biomasa vegetal, la cual es el inicio de la cadena trófica, ya que constituye el alimento necesario para los animales. De este modo se desarrolla la biomasa animal, que durante su metabolismo y al final de su ciclo de vida produce también residuos aprovechables energéticamente [21].

### 2.3.2 Concepto de biomasa

El concepto de biomasa nos resulta muy familiar, aunque posiblemente no todo el mundo la defina de la misma manera, por lo que en términos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos define a la biomasa como la cantidad de materia viva de origen vegetal o animal presente en un momento dado en un área determinada. Pero la definición de biomasa que se utiliza en las directivas de la Unión Europea es diferente ya que se define como la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de la agricultura (incluyendo sustancias vegetales y animales), silvicultura e industrias relacionadas, así como la fracción biodegradable de los residuos municipales e industriales. Finalmente, otras definiciones inciden en su valor energético y consideran que la biomasa es la materia orgánica que puede ser convertida en combustible y es por lo tanto considerada como una fuente potencial de energía [22].

### 2.3.3 Clasificación de la biomasa

Teniendo en cuenta las definiciones anteriores, la biomasa se puede clasificar, atendiendo a su origen en vegetal, animal y residual. La biomasa vegetal incluye a todos los residuos generados por las plantas, dentro de esta clasificación se ubica la biomasa lignocelulósica y

otros productos de la agricultura que contienen azúcares, almidones y proteínas, como lo son los granos y frutos entre otros.

A continuación, se describe una definición general de los diferentes tipos de biomasa de origen vegetal [23]:

**Biomasa natural.** Es la que se produce en ecosistemas naturales. La explotación intensiva de este recurso no es compatible con la protección del entorno.

**Biomasa residual.** Es todo desecho de materia orgánica proveniente de los seres vivos, ya sea por vía natural o debido a la intervención de las tecnologías del hombre. Incluye los residuos forestales y agrícolas, los sólidos urbanos y los residuos biodegradables (efluentes ganaderos, lodos depuradores y aguas residuales urbanas). Los residuos orgánicos que a menudo se consideran un subproducto, pueden llegar a cobrar un valor muy importante en los procesos productivos.

**Cultivos energéticos.** Son los realizados con el único objeto de su aprovechamiento energético y se caracterizan por una gran producción de materia viva por unidad de tiempo.

**Excedentes agrícolas.** Están constituidos por los productos agrícolas que no son empleados por el hombre y de acuerdo con su origen se pueden agrupar en:

- **Residuos de cultivos leñosos.** Estos residuos presentan una marcada estacionalidad, tanto por el momento de su producción como por la necesidad de retirarlos del campo en el menor tiempo posible para no interferir otras tareas agrícolas, y evitar la propagación de plagas e incendios. De los residuos agrícolas leñosos se destacan los generados en las podas de diferentes plantaciones y bosques.
- **Residuos de cultivos herbáceos.** La mayor parte de los residuos generados por las industrias agrícolas y agroalimentarias pueden ser considerados estrictamente como



tales, ya que en muchas ocasiones son realmente subproductos que se emplean como materia prima en otras industrias.

La biomasa se puede transformar en una amplia variedad de productos tanto líquidos, sólidos o gaseosos importantes desde el punto de vista energético, industrial y agrícola. Los procesos de aprovechamiento y valorización se pueden dividir en fisicoquímicos (alteración de las características fisicoquímicas del material), termoquímicos (descomposición térmica de la biomasa) y bioquímicos (debido al empleo de microorganismos o enzimas que degradan la materia orgánica).

En lo que se refiere a los grandes retos que el reciclado de la biomasa residual plantea, la mayor fracción de la biomasa residual está constituida por materiales lignocelulósicos derivados de los residuos generados por las actividades agrícolas y forestales [22].

### 2.3.4 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es el principal constituyente de la biomasa vegetal. Este tipo de biomasa constituye el material orgánico más abundante en la Tierra. Sus fuentes son muy diversas como bosques, cultivos agrícolas, residuos de cosechas, residuos industriales del sector maderero y aserraderos, de la fabricación del papel de primer uso y reciclado.

Las primeras aplicaciones de la biomasa de origen lignocelulósico fueron la leña, la madera para la construcción y la paja o el forraje como alimento para animales. En la actualidad, sus aplicaciones son muy amplias y constituyen la base de muchas industrias como la de celulosa y papel, es fuente de materia prima para la obtención de productos químicos, materiales compuestos, combustibles líquidos y gaseosos, entre otros.

Los materiales lignocelulósicos tienen la ventaja de ser biodegradables y renovables, su empleo representa una forma sostenible y amigable con el medio ambiente ya que se aprovecha la luz solar [24].

La biomasa lignocelulósica está constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos (mezcla de diferentes compuestos orgánicos) y algunos componentes inorgánicos, que se transforman en cenizas después de la combustión del material. Estos componentes, constituyen también la base de un gran número de aplicaciones y derivados de gran importancia y valor agregado [25].

A continuación, se mencionan las fuentes, categorías y tipos de biomasa lignocelulósica.

**Industrias forestales:** Este tipo de residuos forestales los podemos encontrar en forma de tocones, copas, ramas, follaje y cortezas [24].

**Industria de celulosa, papel y tableros.** Se encuentran como pulpas, tales como pulpas químicas, mecánicas, quimimecánicas y semiquímicas, para disolver y absorber; en forma de tableros como tableros de fibras, de partículas, prensados y de MDF; y también en forma de cartones y moldeados, éstos se presentan en forma de cajas corrugadas, cartulinas, cartones multicapa y moldeados de celulosa. También se presentan en papeles de imprenta, papeles y cartones industriales y en licores residuales del pulpeo y fabricación del papel.

**Sector urbano.** Se presentan como desechos sólidos locales, es decir en forma de cajas, envases de madera, palé, cartones, cajas de cartón y otros envases de papel y cartón, papeles, libros y otros impresos, papel de desechos de oficinas, papel desechable, muebles de madera, envases de alimentos y desechos de instrumento de madera. En forma de escombros como construcciones de madera y árboles.

**Sector agrícola y de alimentos.** Se encuentran como cultivos no maderables y fibras naturales como lo son el algodón, bambú, henequén, kenaf, lino, crotolaria, abacá, esparto, cáñamo, miscantus, caña de azúcar, entre otros; y como residuos agrícolas de cosechas como la paja y el bagazo de caña, pulpa de café, residuos de frutas, pajas y cosechas de cereales y residuos vitivinícolas y aceites, entre otros productos.

### 2.3.5 Estructura de la biomasa lignocelulósica

**Estructura de la pared celular.** La pared celular se forma después de la meiosis a partir de vesículas del complejo de Golgi; al fusionarse su contenido forma la lámina media de las nuevas paredes y las membranas forman la membrana celular.

Posteriormente la nueva célula forma la pared primaria interior a la lámina media, pero por fuera de la membrana celular. Por lo tanto, como la formación ocurre desde el interior de la lámina media es externa a la pared primaria y está más externa que la secundaria.

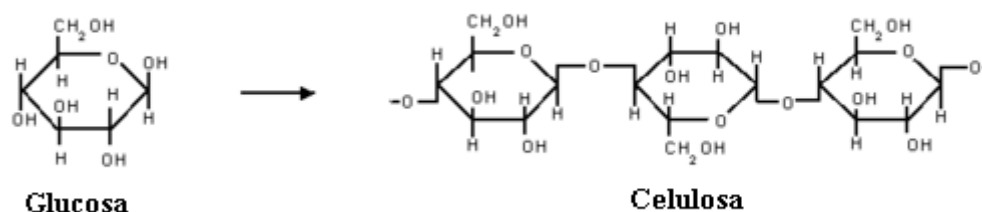
- Lámina media. Es el estrato común entre las células vecinas. Está formada principalmente por pectinas que actúan como elemento de cohesión de las células para formar los tejidos.
- Pared primaria. Está formada por una armadura de microfibrillas de celulosa englobadas en una matriz glucoproteínica de composición variable. El grosor de la pared primaria depende si la célula va a formar la pared secundaria o no, en caso de que no se formen, puede tener un grosor de hasta veinte capas, pero siempre la disposición de las microfibrillas es desordenada. Tanto la lámina media como la pared primaria aparecen en todas las células de los tejidos vegetales, pero la aparición de la pared secundaria depende de la especialización de la célula.
- Pared secundaria. La pared secundaria no la presentan todas las células vegetales y en las que existe, aparece siempre después de la pared celular primaria. Entre sus funciones están la de proporcionar sostén (resistencia a la compresión), rigidez (resistencia a la flexión) y fuerza (resistencia a la presión interna). Forma parte esencial de los tallos y de los tejidos vasculares (sistema de conducción de agua, sales minerales y sustancias nutritivas). En esta pared se deposita principalmente celulosa, formando una estructura ordenada en fibrillas; se deposita en tres subcapas

denominadas S1, S2 y S3, las cuales se diferencian en la orientación (el ángulo de posición) de las microfibrillas de celulosa. La S3 es la más próxima a la membrana plasmática y la última en depositarse, mientras que la S1 está en contacto con la pared celular primaria [26].

**Estructura química de la celulosa.** La glucosa es un azúcar de seis carbonos, sirve de base como un monómero que se polimeriza dando lugar a macromoléculas conocidas como polisacáridos. Tanto el almidón que se encuentra en los vegetales y el glucógeno en los animales, están compuestos de polisacáridos análogos que constituyen las reservas de energía de la vida vegetal y animal. La molécula de almidón está formada por unas 3000 unidades de glucosa mientras que la molécula de glucógeno está constituida de 12 a 18 unidades de glucosa.

Por otra parte, la celulosa, hemicelulosa y la lignina, y otros residuos lignocelulósicos constituido por el extracto de diferentes compuestos orgánicos y algunos componentes inorgánicos, siendo estos últimos los que se transforman en cenizas después de la combustión. La celulosa, hemicelulosa y lignina constituyen en general más del 75% del material vegetal, y están constituidos por polímeros orgánicos de alto peso molecular.

En forma general, la celulosa y hemicelulosa son polisacáridos constituidos por más de 2000 unidades de glucosa. La celulosa  $C_6H_{10}O_5$  es un polímero lineal, formado por la unión de unidades de glucosa anhidra, en cadenas de glucano. Estas unidades están unidas por enlaces  $\beta$ -(1,4)-glucosídicos. Debido a este tipo de unión, se ha establecido a la celobiosa como la unidad repetida en las cadenas de celulosa (Figura 2.1). El grado de polimerización (GP) de la celulosa nativa está en el rango de 7,000 - 15,000 (GP), es decir al dividir la masa molecular de la celulosa entre la masa molecular de la glucosa, el resultado obtenido cae en el rango indicado.



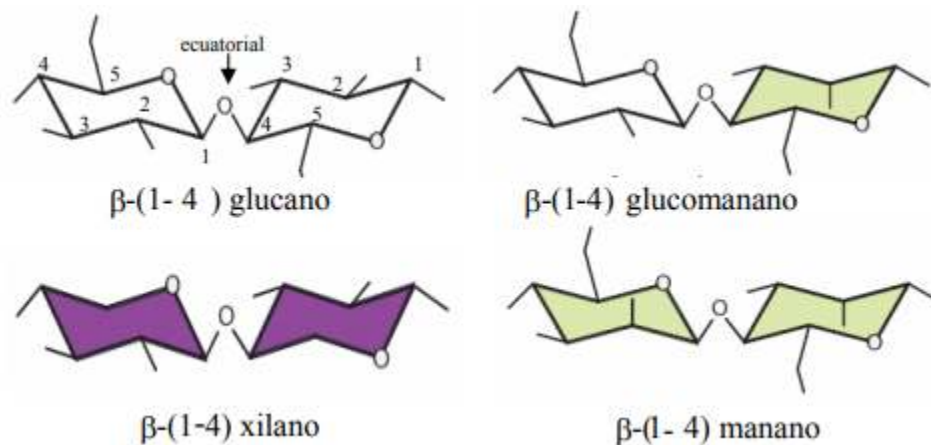
**Figura 2.1** Estructura de la celulosa

Por la formación de enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares y extra moleculares entre los grupos hidroxilo (OH) de una misma cadena y cadenas adyacentes, las cadenas de celulosa tienden a ordenarse en planos paralelos y formar una estructura cristalina supramolecular. De esta forma, los conjuntos de cadenas lineales en la dirección longitudinal, tienden a formar microfibrillas, que se orientan en la estructura de la pared celular [27].

Esta gran red de enlaces de hidrógeno es la razón fundamental de la resistencia de la celulosa. Al asociarse las cadenas de celulosa, de forma paralela le confieren una determinada cristalinidad.

**Estructura química de la hemicelulosa.** A diferencia de la celulosa, en el caso de la hemicelulosa se incorporan algunos grupos de monómeros heterogéneos que se pueden clasificar según su cadena principal en xilanos, xiloglucanos, mananos y glucomananos. Los xiloglucanos y los galactomananos son algunos tipos de hemicelulosas, los cuales tienen una composición heterogénea de varios monómeros de azúcares. La hemicelulosa, la celulosa, la pectina y las glicoproteínas se unen para estructurar la pared celular de las plantas. Dichos polisacáridos son llamados así por tener un comportamiento parecido a la celulosa y se encuentran intercaladas entre microfibrillas de ésta, confiriendo de esta manera elasticidad al tejido formado [28].

La hemicelulosa se puede clasificar según la cadena principal en: xilanos (Xyl), xiloglucanos (XyG), mananos y glucomananos como muestra la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Cadenas principales de la hemicelulosa (modificado de [29])

**Estructura química de la lignina.** La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes de las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa conforman la pared celular de las mismas. La definición estructural de la lignina no es tan clara como la de otros polímeros naturales como la celulosa y las proteínas, esto es debido a su complejidad que afecta su aislamiento, análisis de la composición y la caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que su composición y estructura varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado. La lignina es un copolímero que se deriva principalmente de tres unidades fenilpropanomonoméricas (monolignoles) básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico como se muestra en la Figura 2.3.

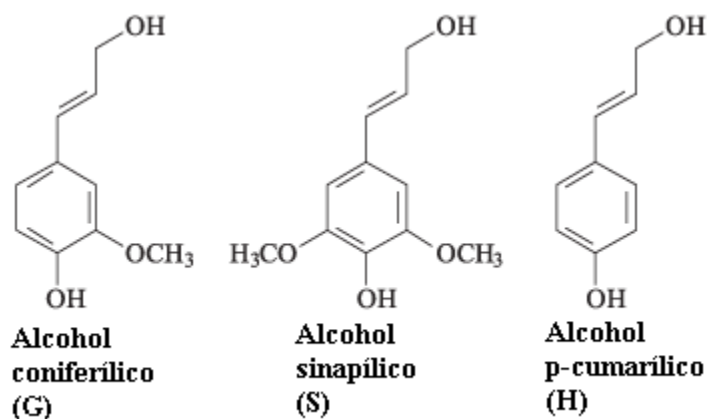


Figura 2.3 Principales componentes de la lignina

Según la definición de la estructura de la lignina dada por Brauns, tiene las características siguientes:

- Son polímeros vegetales constituidos de unidades fenilpropanoides.
- Tiene un mayor contenido de grupos metoxilo.
- Es resistente a la hidrólisis ácida, fácilmente oxidables, solubles en bisulfito y álcalis calientes y,
- al reaccionar con nitrobenceno producen principalmente vainillina, siringaldehído y *p*-hidroxibenzaldehído en función de su origen [19].

Los tres principales monolignoles se forman en el citoplasma a través de la "ruta de Shikimato"[30], que produce fenilalanina como intermedio clave y se generan mediante reacciones de desaminación, hidroxilación, reducción y metilación catalizadas por diversas enzimas.

La pared secundaria no la presentan todas las células vegetales y en las que existe, aparece siempre después de la pared celular primaria. Entre sus funciones están la de proporcionar sostén (resistencia a la compresión), rigidez (resistencia a la flexión) y fuerza (resistencia a la presión interna). Forma parte esencial de los tallos y de los tejidos vasculares (sistema de conducción de agua, sales minerales y sustancias nutritivas).

En esta pared se deposita principalmente celulosa, formando una estructura ordenada en fibrillas; se deposita en tres subcapas denominadas S1, S2 y S3, las cuales se diferencian en la orientación (el ángulo de posición) de las microfibrillas de celulosa. La S3 es la más próxima a la membrana plasmática y la última en depositarse, mientras que la S1 está en contacto con la pared celular primaria [26].

### 2.3.6 Componentes principales de la biomasa vegetal

**Celulosa.** La celulosa es la molécula natural de mayor abundancia, actualmente se producen  $10^{11}$  a  $10^{12}$  toneladas a partir de fuentes de origen vegetal. Este polímero es el principal componente estructural de la pared celular de las plantas. Organismos pertenecientes a diferentes reinos son capaces de sintetizarla. La celulosa es una materia prima de múltiples propósitos: es material de construcción, generación de fibras textiles y fabricación de papel, además, sus derivados (ésteres, acetatos, nitratos) están implicados en diversos procesos industriales [31].

La cristalinidad de la celulosa hace que la misma sea insoluble en agua, a pesar de su alto contenido de grupos OH y tiene implicaciones importantes en los procesos de los materiales lignocelulósicos, ya que esta estructura cristalina, limita el ataque de diferentes reactivos químicos y enzimas. En general, la estructura de la celulosa en los materiales lignocelulósicos, consta de zonas cristalinas y zonas amorfas [25].

Para romper o penetrar esta estructura, se requieren severos tratamientos y condiciones, que permitan incrementar la accesibilidad de la celulosa. La estructura de la celulosa no es el único factor que limita su accesibilidad. Otros componentes que están íntimamente vinculados a la celulosa vegetal, como son la lignina y la hemicelulosa, juegan un importante papel en los procesos utilizados para el aprovechamiento de los materiales lignocelulósicos, como son los procesos fisicoquímicos, por microorganismos y enzimáticos.



Los tratamientos físicos como la molienda aumentan la superficie expuesta del material, así como disminuye el grado de polimerización del material y su cristalinidad, por lo que facilitan los tratamientos posteriores. Los tratamientos químicos con ácidos, álcalis o agentes oxidantes pueden, además, romper la estructura interna y las barreras estéricas de la lignina y hemicelulosa asociadas, favoreciendo los procesos posteriores para el aprovechamiento del material lignocelulósico.

Algunas técnicas analíticas que permiten determinar el grado de cristalinidad de la celulosa son la técnica de difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) [32]. También existen otras técnicas que permiten caracterizar las propiedades fisicoquímicas de la celulosa, entre ellas se encuentra el análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Óptica (MO) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

**Hemicelulosa.** La hemicelulosa es el segundo polisacárido más abundante en la pared celular vegetal, ya que comprende alrededor del 30-35% del peso seco de la pared celular de los vegetales. Las plantas herbáceas suelen tener más hemicelulosa; las pajas de los cereales como el trigo, arroz, centeno, cebada, etc., suelen tener entre 30-40% de hemicelulosa. Los residuos agrícolas tienen entre el 40 y 50% de este mismo compuesto [28].

Su función principal es su interacción con la celulosa y la lignina para proporcionar rigidez a la pared celular. Las cadenas de hemicelulosa se asocian con las microfibrillas de celulosa tras su carácter polar (puentes de hidrógeno). Su comportamiento fisicoquímico, principalmente su capacidad de enlace y su comportamiento visco elástico, es de gran importancia para proporcionar propiedades deseadas como grado de hinchamiento, rehidratación, plasticidad, flexibilidad, rigidez, dureza, etc., durante el proceso de fabricación de papel [33].

**Lignina.** Este componente representa entre el 25 y 33% de la biomasa en la madera de especies de coníferas y entre el 18 y 34% de especies frondosas. Después de la celulosa y la

hemicelulosa, la lignina representa el tercer biopolímero más abundante en el planeta. Este polímero se encuentra en la lámina media de la pared celular y, junto con la hemicelulosa forma una matriz alrededor de las microfibrillas de la celulosa.

La lignina es de vital importancia para el organismo vegetal, ya que desempeña funciones de transporte de agua, nutrientes y metabolitos del sistema vascular. El nivel de entrecruzamiento con los polisacáridos es importante para la permeabilidad de los poros entre las células vegetales, juega un papel importante en la defensa de la planta frente a patógenos y a la despolimerización.

La despolimerización de la lignina se puede generar mediante una variedad de métodos que implican diferentes procesos mecánicos y/o químicos. Este tipo de métodos se pueden agrupar en dos grupos principales. El primer grupo incluye métodos en los que se libera la celulosa y hemicelulosa mediante solubilización dejando la lignina como residuo insoluble; mientras que en el segundo grupo incluye métodos que implica la disolución de la lignina, dejando como residuos insolubles la celulosa y la hemicelulosa, seguido de la recuperación de la lignina a partir de la fase líquida [19].

### 2.3.7 Especies vegetales fuentes de material lignocelulósico de la región

El sector forestal es uno de los sectores más importantes, ya que sin éste sería imposible la captación de agua a través de los árboles, los cuales filtran el agua hacia el interior de la tierra para mandarla a los mantos acuíferos subterráneos. El Estado de Tamaulipas cuenta con dos grandes reservas una llamada Reserva de la Biosfera El Cielo y la Sierra de Tamaulipas, éstas son muy importantes, además de conservar especies endémicas, tanto de plantas como animales, la caracterizan como una de las zonas de conservación de especies.

Tamaulipas cuenta con 3,795,182.46 ha. de superficie forestal; de éstas 574,910 ha son de especies de coníferas, latifoliadas, bosque mesófilo; 3,220,272.91 ha son de selvas altas y medianas, selvas bajas, manglar, otras asociaciones, zonas semiáridas, zonas áridas y otras áreas forestales [34].

El clima que presenta el estado, el 58% es cálido subhúmedo, el 38% es seco y semiseco en el centro, norte y suroeste del estado; el 2% es templado subhúmedo en la región suroeste y el restante 2% es un clima cálido húmedo localizado al sureste del estado.

Debido a que el sur de Tamaulipas presenta un clima que varía de templado húmedo a cálido húmedo, en la Zona Conurbada del Sur de este estado, se puede encontrar una gran diversidad de flora asociada a la vegetación, principalmente selva baja caducifolia, además de la que han sido introducidas por el hombre a propósito o involuntariamente; por lo cual existe una gran biodiversidad en los municipios de Altamira, Ciudad Madero y Tampico [34].

En la Tabla 2.1 se enlistan una gran variedad de árboles, arbustos y hierbas de diferentes tipos.

**Tabla 2.1:** Tipo de vegetación del sur de Tamaulipas

<b>Árboles</b>	<b>Arbustos</b>	<b>Hierbas</b>
<i>Caesalpinia pluviosa</i>	<i>Cardia boissieri</i>	<i>Asclepias</i>
<i>Persea americana</i>	<i>Lantana cámara</i>	<i>Ambrosia cumanensis</i>
<i>Prunus dulcis</i>	<i>Acacia cornígera</i>	<i>Argemone mexicana</i>
<i>Cedrela odorata</i>	<i>Cestrum nocturnum</i>	<i>Luffa cylindrica</i>
<i>Pithecellobium dulce</i>	<i>Hibiscus</i>	<i>Ricinus communis</i>
<i>Quercus</i>	<i>Vechellia farnesiana</i>	<i>Eichhomia crassipes</i>
<i>Ficus luschnathiana</i>	<i>Acanthocereus tetragonus</i>	<i>Nelumbo lutea</i>
<i>Sapindudus saponaria</i>	<i>Murraya paniculata</i>	<i>Bothriochloa pertusa</i>
<i>Laguncularia racemosa</i>	<i>Solanum rostratum</i>	<i>Bromelia pinguin</i>
<i>Rhizophora mangle</i>	<i>Opuntia ficus</i>	<i>Piper auritum</i>
<i>Avisennia germinans</i>	<i>Eysenhardia polystachya</i>	<i>Roseus</i>
<i>Pouteria campechina</i>	<i>Hibiscus rosa-sinensis</i>	<i>Shoenoplectus acutus</i>
<i>Tecoma stans</i>	<i>Tecoma stans</i>	<i>Cynodon dactylon</i>
<i>Castilla elástica</i>	<i>Mimosa pudica</i>	<i>Megathyrsus maximus</i>
<i>Aniba roseadora</i>		
<i>Salix babylonica</i>		
<i>Tamarindus indica</i>		

Como se menciona en párrafos anteriores, hay gran variedad de flora presente en la zona conurbada de las ciudades de Tampico, Madero y Altamira. Para la investigación realizada se seleccionaron seis tipos de material lignocelulósico que a continuación se describen.

***Eucalyptus camaldulensis* (Eucalipto).** Es un árbol siempre verde que puede alcanzar 50 - 60 m de altura, con una copa amplia y el tronco muy grueso, con la corteza lisa, de color blanco con tonos marrones o rojizos y que se desprenden en placas con los años. Sus hojas son alternas, colgantes, pecioladas, de color verde-grisáceo, algo coriáceas. Las juveniles de ovaladas a anchamente lanceoladas y las adultas linear-lanceoladas de 8 - 30 cm de longitud con la punta algo torcida. Inflorescencias en umbelas de 7 - 11 flores en forma de copa con numerosos estambres de color blanquecino-amarillento, florece en abril-julio. El fruto se presenta en una cápsula cupuliforme con opérculo puntiagudo de 5 - 8 mm de longitud.

Es originario de Australia, crece en suelos secos o húmedos desde el nivel del mar hasta los 600 m de altitud. En México, se ha observado en los estados de Michoacán, Morelos, Oaxaca, Jalisco, Puebla, Tamaulipas y la Ciudad de México [35].

***Swietenia mahagoni* (Caoba).** Esta especie tiene por nombre *Swietenia mahagoni*, conocida comúnmente como caoba, caoba dominicana, acajou, “West Indies mahogany” o “small leaf mahogany”. Generalmente se trata de un árbol de tamaño mediano, pero puede vivir por mucho tiempo y alcanzar tamaños muy grandes. La caoba dominicana fue en el pasado la madera más codiciada para la ebanistería en el mundo. La especie crece a una tasa moderada, se siembra como un árbol ornamental y se maneja en plantaciones y rodales naturales en bosques secos y húmedos.

Mide hasta 25 metros de alto y puede alcanzar los 100 cm o más de diámetro, es de crecimiento lento; hojas paripinnadas, foliolos aovados a aovado-lanceolados, brillosos; flores en panículas axilares de pétalos blancos; sus frutos son unas cápsulas ovoideas, leñosas, que abren en 5 valvas, semillas aladas. La madera de albura blancuzca o amarillenta. La textura es fina y la fibra es de recta a veteada, ondulada o rizada. El duramen de color

marrón rojizo, pesado, duro y resistente a los insectos y podredumbre, su peso específico es de 0.7.-0.8 unidades. Considerada como madera preciosa, se puede trabajar fácilmente y tiene buen pulimento, con un aspecto sedoso y dorado [36].

***Cedrela odorata* (Cedro).** Es un árbol caducifolio, de 20 a 35 m y en casos excepcionales hasta 50 m de altura con un diámetro a la altura del pecho de hasta 1.7 m, aproximadamente. La copa es grande, redondeada, robusta y extendida o anchada; sus hojas alternas, paripinnadas o imparipinnadas de 15 a 50 cm, incluyendo el pecíolo, compuestas por 10 a 22 folíolos opuestos o alternos, de 4.5 a 14 cm de largo por 2 a 4.5 cm de ancho, lanceolados u oblongos. El tronco es recto, robusto, formando a veces pequeños contrafuertes poco prominentes (1 m de alto), las ramas ascendentes o arqueadas y gruesas. La corteza externa se encuentra ampliamente fisurada con las costillas escamosas, pardo grisáceo a moreno rojiza, y la corteza interna es rosada cambiando a pardo amarillenta, fibrosa y amarga con un grosor total de 20 mm. Las flores se encuentran en panículas terminales largas y sueltas, de 15 a 30 cm de largo, muchas flores angostas aparentemente de forma tubular con 5 pétalos, suavemente perfumadas, actinomorfas; cáliz en forma de copa y corolo de color crema verdosa. Sus frutos en infrutescencias hasta de 30 cm de largo, péndulas. En cápsulas leñosas dehiscentes (parecidas a nueces), de 2.5 a 5 cm de largo, 4 a 5 valvadas elipsoides a oblongas, de pardo verdosas a morenas, con un fuerte olor a ajo y produciendo un exudado blanquecino y acuoso cuando están inmaduras. El fruto contiene alrededor de 20 a 40 semillas y permanece adherido al árbol por algún tiempo. Las semillas son aladas de 2 a 3 cm de largo incluyendo el ala, morenas, adheridas al eje.

Se encuentra en la vertiente del Golfo, desde el sur de Tamaulipas y sureste de San Luis Potosí, hasta la Península de Yucatán y en la vertiente del Pacífico, desde Sinaloa hasta Guerrero y en la Depresión Central y la costa de Chiapas [37].

***Pinus sp* (Pino):** Es un árbol de 35-40 m de altura, con copa cónica y crecimiento moderado, vive cerca de los 100 años. se caracteriza por sus escamas delgadas, frágiles, largas y angostas, gradualmente atenuadas hacia la base; y por el ala de sus semillas también larga y

estrecha. Sus hojas son perennifolias, florece de marzo a mayo y sus frutos maduran de septiembre a octubre.

Se encuentra en bosque de coníferas y quercus entre los 15 a 20 grados latitud norte y los 92 a 103 grados longitud oeste, su distribución típica del SE de México, aunque se extiende hasta el centro del país. Puede mezclarse con otros pinos y abetos en las montañas de México; hay grupos considerables en las montañas de Chiapas, Oaxaca y Guerrero; además de un pequeño grupo en Puebla y Tlaxcala.

No se adapta al calor y ambientes áridos, crece muy bien en condiciones frías y de mucha humedad, en sitios con días nublados casi la mitad del año y heladas muy frecuentes. Resiste heladas y es tolerante a la sombra en etapas juveniles [38].

***Aniba roseadora* (Palo de Rosa).** Se trata de un árbol caducifolio, que puede alcanzar hasta los 25 m de altura y diámetros del tronco hasta 1 m. Su copa es estratificada, convexa, umbelada o ligeramente redondeada, de ramificación simpódica y follaje disperso. Su tronco es recto y cilíndrico, a veces ligeramente acanalado, con raíces pequeñas en la base. La corteza externa es fisurada de color café grisáceo oscuro a amarillento. La interna es de color claro a crema rosado, fibrosa, con sabor amargo a agrídulce; tiene un grosor de hasta 3 cm. Sus hojas son decusadas, digitadas, opuestas de 10-35 cm de largo. Las flores tienen forma de campana reunidas en grupos, su cáliz blanco verdoso, corola blanca, lóbulos de lila a rosado pálido o púrpura rojiza. El fruto es una cápsula tubular cilíndrica [39].

***Bougainvillea spectabilis* (Bugambilia).** Esta especie corresponde a un arbusto perennifolio, trepador, espinoso de hojas alternas, limbo ovalado, haz laxamente pubescente, envés vilosotomentoso, inflorescencia discasio trifloro rodeado por tres grandes brácteas coloreadas. Flores hermafroditas, actimorfas, hipóginas, perianato simple, tubuloso, pentalobulado, androceo con 7-8 estambres. Gineceo con ovario supero. Fruto aquenio diseminado junto con las brácteas. Originaria de Brasil, ampliamente distribuida como ornamental, con variedades

de flores de color rosado, fucsia, amarillo, anaranjado, morado, etc. La mayoría de las variedades cultivadas tienen un origen híbrido con especies emparentadas [40].

### 2.3.8 Caracterización del material lignocelulósico

La caracterización del material lignocelulósico se realiza frecuentemente a través de diferentes técnicas espectroscópicas que se fundan en diversas propiedades y fenómenos para la determinación de distintas propiedades. Es factible recurrir a técnicas como las que se describen a continuación.

**Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).** Esta técnica se utiliza para determinar las estructuras de las moléculas, con características de absorción de la radiación infrarroja, según su vibración molecular, es decir, se utiliza para identificar los grupos funcionales presentes en la muestra.

**Análisis termogravimétrico (TGA).** Este procedimiento consiste en medir la masa de la muestra mientras se calienta y se enfría en una atmósfera definida. Se usa principalmente para la caracterización de los materiales en lo que respecta a su composición. Permite medir eventos térmicos que no provocan un cambio de masa, como la fusión, la transición vítrea u otro tipo de transiciones de fase sólido-sólido. Permite la caracterización de las propiedades físicas y químicas de los materiales.

**Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Esta es la técnica de medición más popular para detectar transiciones endotérmicas y exotérmicas, como la determinación de temperaturas de transformación y entalpía de sólidos y líquidos en función de la temperatura. Por lo tanto, la muestra y la referencia se mantienen a casi la misma temperatura durante todo el experimento y se mide el flujo de calor; en otras palabras, mide el comportamiento amorfo y cristalino de la muestra.

**Resonancia magnética nuclear (RMN):** Corresponde a una de las técnicas más poderosas para la elucidación de la estructura química. El principio de esta técnica se basa en la separación de los estados de los espines nucleares en presencia de un campo magnético intenso. La muestra en presencia del campo magnético es irradiada con una radiofrecuencia, específica para cada núcleo que se desea estudiar. En el caso de RMN del isótopo de hidrógeno  $1^{\text{H}}$  (protón), la gráfica se interpreta en función del desplazamiento químico, constantes de acoplamiento y el área bajo la curva de cada señal [41].

**Microscopio electrónico de barrido (SEM):** El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25,000 - 50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos  $10^{-14}$  Å hasta unos  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$  Å. Esta disminución de la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de  $10^{-14}$  Å supone una emisión de 1015 e<sup>-</sup>/seg, mientras que en la definitiva de  $10^{-12}$  rÅ, es de 6.106 e<sup>-</sup>/seg [42].

### 2.3.9 Pretratamientos más utilizados para la extracción de la celulosa

Se le denomina pretratamiento al conjunto de acciones para mejorar el rendimiento en la obtención de azúcares fermentables desde la biomasa inicial, en caso de cualquier mejora que se haga a los procesos, se reflejará en un mayor rendimiento y economía en la obtención de celulosa. Los pretratamientos de los materiales lignocelulósicos tienen objetivos fundamentales de los cuales se pueden mencionar; la reducción de la cristalinidad de la celulosa, disociar el complejo lignina-celulosa, aumentar el área superficial de las fibras de celulosa y disminuir la presencia de las sustancias que dificultan el proceso. Para que estos sean eficientes, deben tener bajo consumo energético, bajos costos de inversión y



mantenimiento, utilización de reactivos fácilmente recuperables, además de la posible aplicación a diferentes sustratos.

De la biomasa lignocelulósica se obtiene indirectamente holocelulosa y lignina por separado, material que luego se degrada en un sustrato fermentable. Este tipo de biomasa es un sistema recalcitrante debido a la fuerte unión entre los constituyentes de la pared celular. Los pretratamientos están orientados hacia la modificación de la estructura supramolecular y de esa forma separar a la lignina y la holocelulosa en azúcares fermentables. Conjuntamente, estos pretratamientos pueden limitarse, en forma simple, a generar un incremento de las regiones amorfas o menos cristalinas de la celulosa, lo que conlleva a mejorar la hidrólisis.

A la celulosa extraída de la biomasa, de la cual se han removido la mayoría de los compuestos que la acompañan, se le aplica un pretratamiento para reducir su cristalinidad [43]; con estos procesos, lo que se busca es la liberación y purificación de la celulosa [44]. Dentro de estos se encuentran los métodos clásicos como lo son el de Kraft [45], el método de la sosa al clorito, al hipoclorito y la clorinación [46]. Al usar estos tratamientos lo que se busca es la eliminación de la lignina y la hemicelulosa, para dejar libre a la celulosa y no producir. Esta es la razón por la se están buscando nuevos métodos que si lo permitan.

Por su naturaleza los pretratamientos se clasifican en tres grupos generales: físicos, químicos y biológicos.

- a) En los tratamientos físicos se encuentran los del tipo mecánico que consisten en la molienda con molino de bolas, molino de rodillo, molino de martillo o molino coloidal; y los no mecánicos los cuales consisten en vapor a alta presión, extrusión, expansión, pirolisis y radiación de alta energía.
- b) Para los tratamientos químicos se tienen diferentes tipos que son:
  - b.1) Alcalis, tales como el Hidróxido de sodio, ácido sulfúrico, amoniac y sulfato de amonio.

- b.2) Ácidos como el Ácido Clorhídrico y el fosfórico.
  - b.3) Disolventes de la celulosa tales como el Cadoxen y la CMCS.
  - b.4) Gases, como el Dióxido de cloro, de nitrógeno y de azufre.
  - b.5) Organosolventes, entre los que se encuentran el Butanol-agua, etanol-agua, benceno-etanol y etilenglicol.
  - b.6) Agentes oxidantes como el Peróxido de hidrógeno y el ozono.
- c) Y por último se tienen los biológicos que consisten en hongos, actinomicetos y bacterias modificadas. Los cuales degradan la lignina y la hemicelulosa, requieren de poca energía, es decir una hidrólisis lenta [20].

A continuación, se describen brevemente los tipos de pretratamientos que se aplican actualmente para la obtención de celulosa.

**Pretratamientos con soluciones salinas saturadas.** Consisten en la modificación supramolecular de la celulosa, y que además del agua, las soluciones salinas crean un efecto de hinchamiento sobre la celulosa, lo que modifica a favor su estructura cristalina de la celulosa, por ejemplo, las soluciones saturadas de  $\text{CaCl}_2$ , una sal que provoca poco hinchamiento incrementa el área de anclaje de enzimas celobio-hidrolasas en celulosa microcristalina, aunque no fue efectiva para celulosa de bagazo. No obstante, se demostró un incremento en la conversión de celulosa en glucosa del 43% [47].

**Pretratamiento de celulosa con disolventes.** La solubilización de la celulosa se genera con el rompimiento de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y la interacción restante del agente solubilizante con la celulosa. Un solvente muy conocido para la solubilización es el hidróxido de cupramonio el cual es utilizado para la determinación del peso molecular de la celulosa y no propiamente como pretratamiento. Hamilton y colaboradores (1984), usaron una mezcla de tartrato férrico e hidróxido de sodio para tal fin, mejorando la acción enzimática. Considerando que los disolventes son los que provocan una mayor disrupción estructural de la celulosa y esto se refleja en altos rendimientos de la sacarificación [48].

Para la disolución de la celulosa, también se han usado líquidos iónicos de carácter orgánico en solventes no acuosos, aunque dichos estudios no estaban dirigidos a la sacarificación, es interesante saber que, bajo estos tratamientos, la estructura supramolecular de la celulosa es modificada al igual que lo hacen los tratamientos que usan solventes acuosos.

**Pretratamiento con líquidos orgánicos no iónicos.** Se ha evidenciado el efecto del hinchamiento dependiendo del solvente, aunque el efecto no ha sido mayor que el causado por el agua; en consecuencia, el uso de solventes orgánicos no iónicos no mejora los rendimientos de sacarificación.

**Pretratamiento con ácidos.** Estos implican el uso de soluciones de ácido sulfúrico diluido, usualmente al 5% con rendimiento del 100% a 160°C, o concentrado al 77% a más baja temperatura, con lo que se logra por hidrólisis ácida, la formación de azúcares. Con los pretratamientos ácidos, además de la hidrólisis, ocurren reacciones de condensación y eliminación que llevan a la formación de sustancias tóxicas para la levadura como el hidroximetilfurfural. Existen otros pretratamientos que hacen que la celulosa sea extraída en una forma más pura, tratando de eliminar los residuos de hemicelulosa y lignina.

**Pretratamiento alcalino.** El pretratamiento alcalino, se refiere a la aplicación de soluciones alcalinas para remover la lignina y varias sustituciones de ácidos uránicos que reducen la accesibilidad de la enzima a la celulosa. El tratamiento con NaOH diluido produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a un aumento del área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, una separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos, y una rotura de la estructura de la lignina. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa parece estar basada en la saponificación de los enlaces ésteres que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes como por ejemplo la lignina u otros componentes de la hemicelulosa. La efectividad de este pretratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar [49].

**Pretratamiento enzimático de los materiales lignocelulósicos.** Los materiales lignocelulósicos tienen numerosos pretratamientos, los cuales son eficaces con respecto al incremento del rendimiento de la hidrólisis enzimática [50]. Sin embargo, no todos son aplicables a la industria debido a los altos costos y dificultades técnicas que se pueden presentar, tal es el caso de la hidrólisis ácida y enzimática, ya que ambas hidrólisis presentan ventajas y desventajas, por ejemplo, se destaca la alta corrosividad en el proceso de hidrólisis ácida por el uso de temperaturas altas y bajos pH, rendimiento bajo y la formación de sustancias que inhiben el proceso, al compararlo con el enzimático. Mientras que las desventajas del proceso enzimático son, el alto costo del catalizador, existe inhibición del producto y los tiempos de hidrólisis son sustancialmente más grandes [51].

#### 2.3.10 Líquidos iónicos para la extracción de celulosa

Los líquidos iónicos se definen como sales iónicas con bajo punto de fusión, menor a 100°C, por lo que la mayoría son líquidos a temperatura ambiente. Están compuestos por una parte catiónica y otra aniónica ya sea orgánico o inorgánico, lo que genera una especie química estable debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre dichos iones, lo que les atribuye sus propiedades tan particulares. Dado el gran número de aniones y cationes que potencialmente pueden constituir un LI, puede formularse un extenso número de líquidos iónicos diferentes, con propiedades muy distintas, que pueden ser usados en aplicaciones concretas [15]; y debido a su gran estabilidad térmica y química se pueden emplear en procesos a altas temperaturas de hasta 300°C, ya que se descomponen a mayores temperaturas.

Los LIs son disolventes que tienen mejores propiedades fisicoquímicas en comparación con los disolventes orgánicos convencionales como alcoholes, éteres y cetonas. Debido a su naturaleza iónica y a su composición los LIs son capaces de disolver compuestos polares, no polares, orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos. Algunas de sus ventajas, es que se mantienen líquidos a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, no reaccionan o se alteran en presencia de los reactivos, productos o catalizadores de una reacción. Se forman

principalmente por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Las propiedades como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen principalmente del anión, mientras que la viscosidad, tensión superficial y densidad, dependen de la longitud del grupo alquilo del catión y/o de su forma y simetría [52].

Una gran parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterocíclicos nitrogenados; mientras que los aniones suelen estar constituidos por elementos químicos como lo son el Cl, P, F y Br entre otros. En estos líquidos, los iones son muy asimétricos, siendo el catión el voluminoso, lo cual origina que las fuerzas atractivas catión-anión sean débiles y no se logre un empaquetamiento ordenado como el que ocurre en las sales iónicas convencionales.

Los cationes más estudiados son los cationes de tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio, N-N dialquilimidazolio y N-alquilpiridina (Figura 2.4); mientras que en el caso de los aniones, los que mayormente se usan son los hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bistriflimida y trifluoroacetato (Figura 2.5).

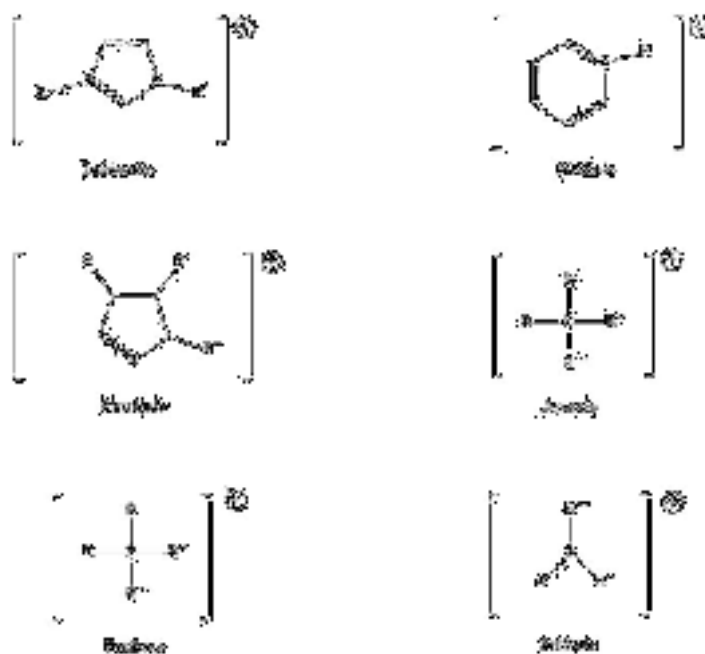


Figura 2.4 Algunos cationes presentes en los líquidos iónicos.

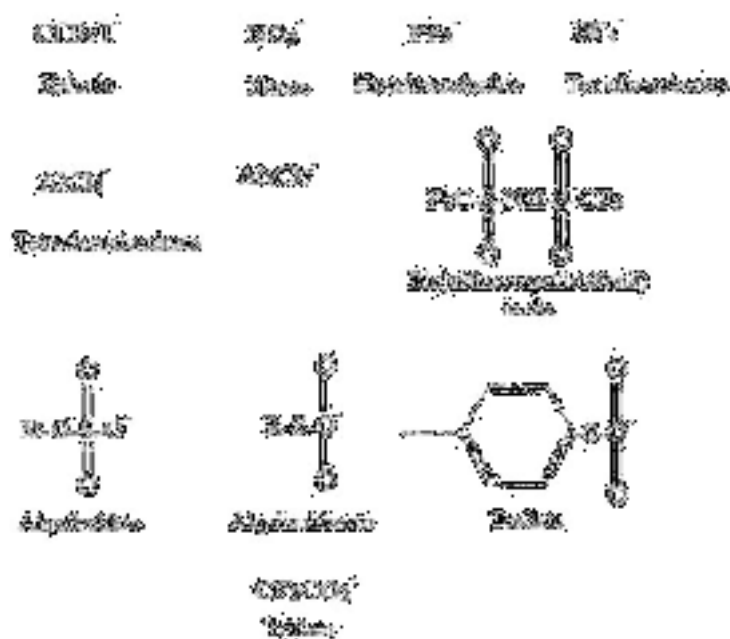


Figura 2.5 Algunos aniones presentes en los líquidos iónicos.

Debido a la gran variedad de líquidos iónicos y a sus propiedades físicas, se les considera disolventes verdes, ya que no generan emisiones contaminantes a la atmósfera [53].

**Composición de los líquidos iónicos.** Como ya se ha mencionado, los LI's están formados por un catión orgánico y un anión que puede ser tanto orgánico como inorgánico. A diferencia de las sales tradicionales, los líquidos iónicos presentan tamaños y simetrías diferentes en cuestión del anión y del catión, lo que ocasiona que las fuerzas de atracción entre estos iones sean más débiles en comparación con los iones de las sales convencionales. En los LI's tienen gran importancia las fuerzas débiles, enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van Der Waals. En la Figura 2.6 se muestran algunos de los líquidos iónicos más utilizados.

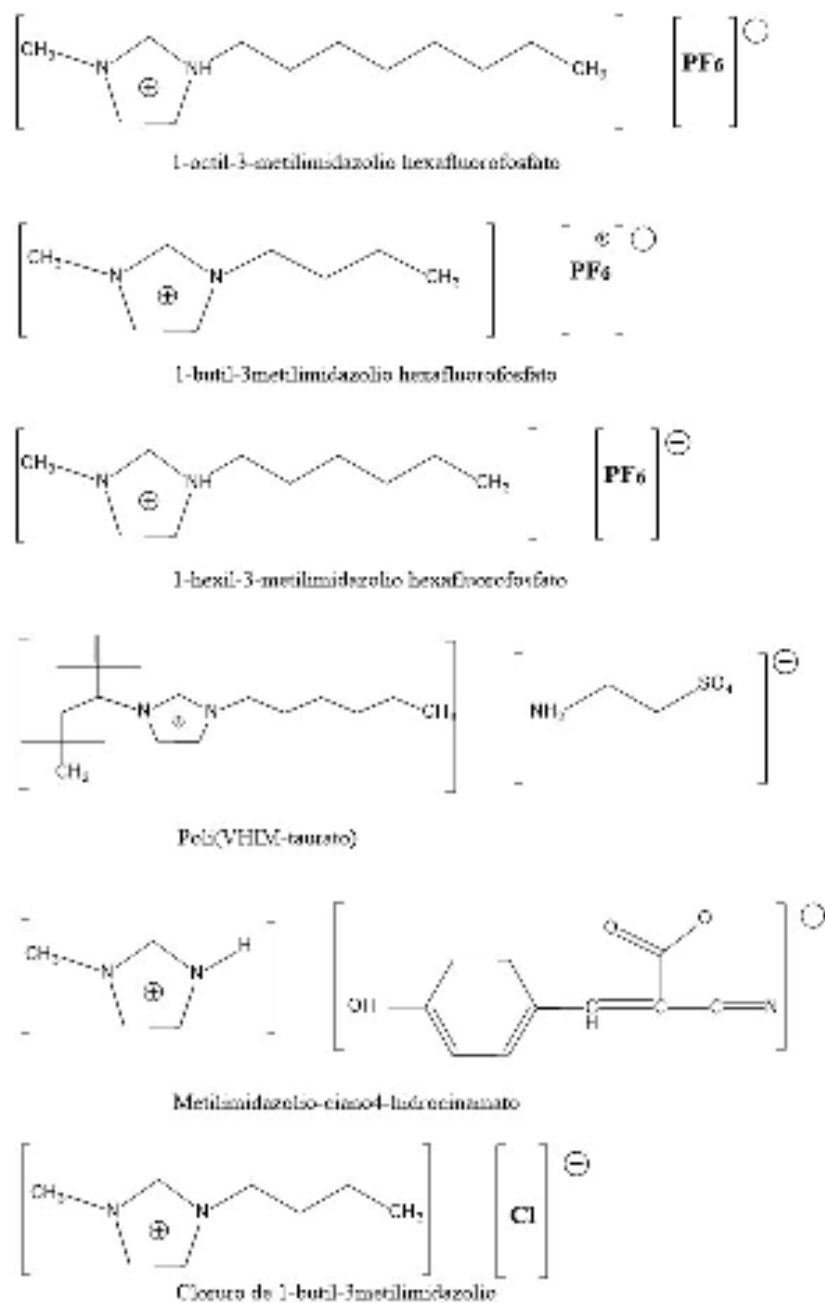


Figura 2.6 Estructura y nombre de algunos líquidos iónicos.

**Cationes.** La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con los átomos de nitrógeno en el anillo. En la Figura 2.7 se muestran algunos de los más comunes.

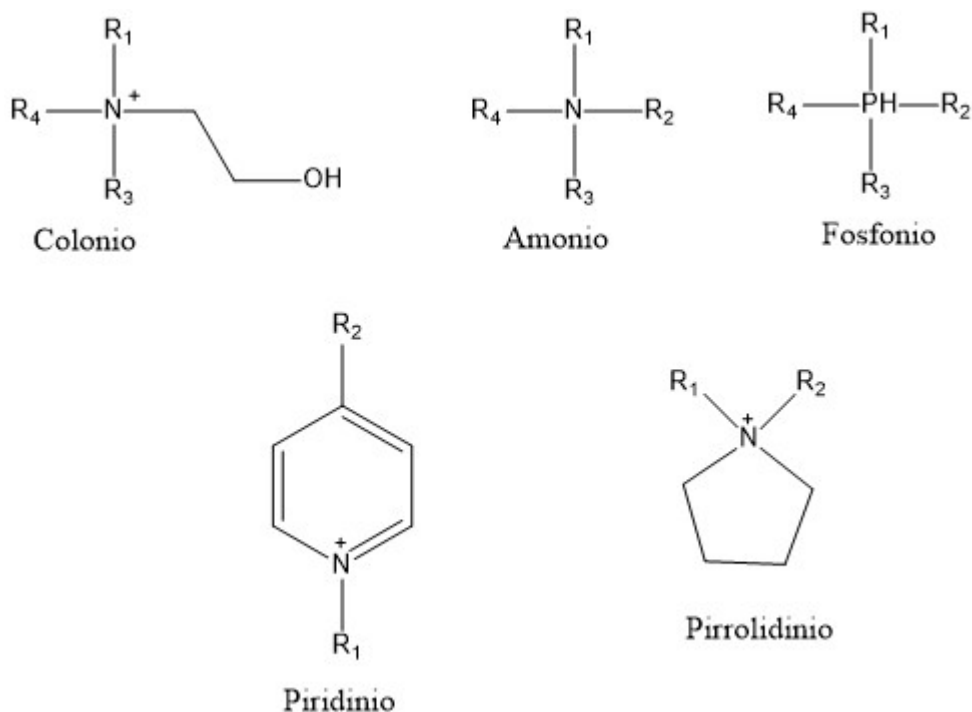


Figura 2.7 Cationes para la formación de líquidos iónicos.

Los LI's más comunes son los derivados de cationes tipo alquilimidazolio, alquilamonio, N alquilpiridinio o N,N-dialquilpirrolidinio. Los cationes de tipo imidazolio (Im) son los que se han estudiado mejor, los que más se destacan se pueden apreciar en la Tabla 2.2:

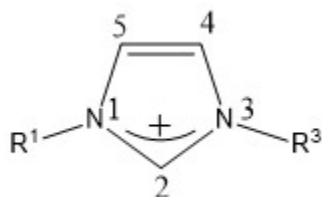
Tabla 2.2 Cationes a base de imidazolio

Nombre	Formula
1-butil-3-metilimidazolio	$[C_4C1m]$
1-hexil-3-metilimidazolio	$[C_6C1m]$
1-octil-3-metilimidazolio	$[C_8C1m]$
1-butil-3-etilimidazolio	$[C_4C_2Im]$

Este tipo de cationes tienen una estructura electrónica con propiedades únicas en su anillo aromático, podría describirse como una configuración de cuatro electrones deslocalizados en



tres centros a lo largo del grupo N1-C2-N3, un doble enlace entre los carbonos 4 y 5, en el lado opuesto del anillo como se muestra en la Figura 2.8.



**Figura 2.8** Estructura electrónica del catión 1,3-dialquilimidazolio.

Los átomos de hidrogeno en las posiciones 2, 4 y 5 soportan casi la misma carga, pero el átomo de carbono en la posición 2 está cargado positivamente debido al déficit electrónico en el enlace C=N. los carbonos 4 y 5 son neutros. Esto provoca que el átomo de hidrógeno en la posición 2 tenga una acidez de Lewis alta (como resultado de la carga positiva deslocalizada), siendo ésta una de las claves para entender las propiedades de este tipo de LIs. Además, la acidez de este átomo favorece la formación de enlaces de hidrógeno [54]. Desde hace un tiempo ha aumentado de una forma considerable el interés en nuevos tipos de cationes derivados de productos naturales y con cadenas funcionalizadas que pueden variar de forma significativa las propiedades de los líquidos iónicos, para así ser utilizados en aplicaciones concretas.

**Aniones.** Durante años, los LI's que más se utilizan y estudian son aquellos basados en los aniones, éstos se encuentran en la Tabla 2.3

**Tabla 2.3** Aniones más utilizados y estudiados de los líquidos iónicos

Nombre	Formula
Hexafluorofosfato	$[PF_6^-]$
Tetrafluoroborato	$[BF_4^-]$
Trifluoroacetato	$[CF_3COO^-]$
Trifluorosulfanato o triflato	$[CF_3 - SO_3^-]$
Hexafluoroantimoniato	$[SbF_6^-]$

Dichos aniones son los más sencillos de preparar y purificar. Sin embargo, el uso de este tipo de aniones puede ser problemático en algunas condiciones, por ejemplo, en presencia de agua pueden hidrolizarse liberando ácidos tóxicos y corrosivos como el ácido clorhídrico (HCl) o el ácido fluorhídrico (HF). Un ejemplo es el hexafluorofosfato de 1-butil-metilimidazolio,  $[C_4CIm][PF_6]$ , que se hidroliza totalmente tras ocho horas cuando se calienta a  $100^\circ C$  en presencia de un excedente de agua, formándose HF y ácido fosfórico[55].

**Clasificación de los líquidos iónicos.** Existen dos tipos de líquidos iónicos; los líquidos iónicos próticos (PIL, por sus siglas en inglés) o sales de Brönsted y los líquidos iónicos apróticos (AIL) o convencionales. La diferencia entre ambas familias es su forma de obtención y la organización química. La mayoría de las investigaciones sobre líquidos iónicos se han orientado hacia los líquidos iónicos apróticos Figura 2.9, principalmente aquellos basados en el catión 1,3-alquilimidazolio y aniones como el  $X^- [PF_6]$ ,  $[(CF_3SO_2)^2N]$ ,  $[BF_4]$  y  $[Tf_2N]$ .

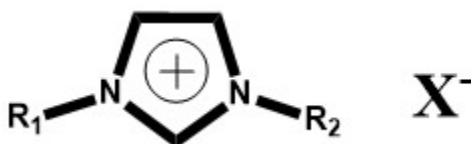


Figura 2.9 Estructura del AIL  $[R_1R_2Im][X]$

Hace algunos años, comenzó un creciente interés en los líquidos iónicos próticos. Los líquidos iónicos próticos tienen un modo de síntesis química más simple, con un menor costo de producción, poco tóxico y biodegradable, en comparación con los líquidos iónicos apróticos. Los principales estudios de los líquidos iónicos próticos se han enfocado principalmente en su caracterización, logrando probar su baja toxicidad, bajos costos de producción y la simpleza de su síntesis. Algunos ejemplos de líquidos iónicos próticos son: acetato de 2-hidroxi-dietilamonio (2-HDEAA), acetato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAA) y formiato de 2-hidroxi-etilamonio (2-HEAF). La Figura 2.10 muestra la estructura del acetato de 2-hidroxi-etilamonio, un ejemplo de PIL [56].

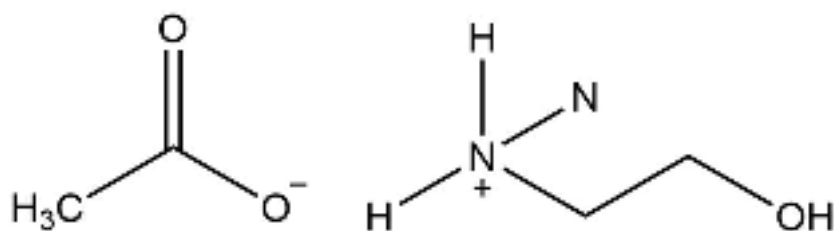


Figura 2.10 Estructura del 2-hidroxietilamonio.

**Síntesis de los líquidos iónicos.** En general, existen dos etapas en la síntesis de líquidos iónicos apróticos; la formación del catión que es la reacción de cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haluro de alquilo o la reacción del protón con un ácido y la reacción de intercambio iónico. Esta reacción de intercambio iónico puede ser por un tratamiento directo de las sales del haluro con ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica. La síntesis de los líquidos iónicos próticos consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brønsted hasta una base del mismo tipo, ocasionando la presencia de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno (Morelos, 2011).

En la Figura 2.11 se muestra la ruta general de reacción, para el caso de las sales de amonio, pero esta técnica puede ser aplicada para otro tipo de reacciones.

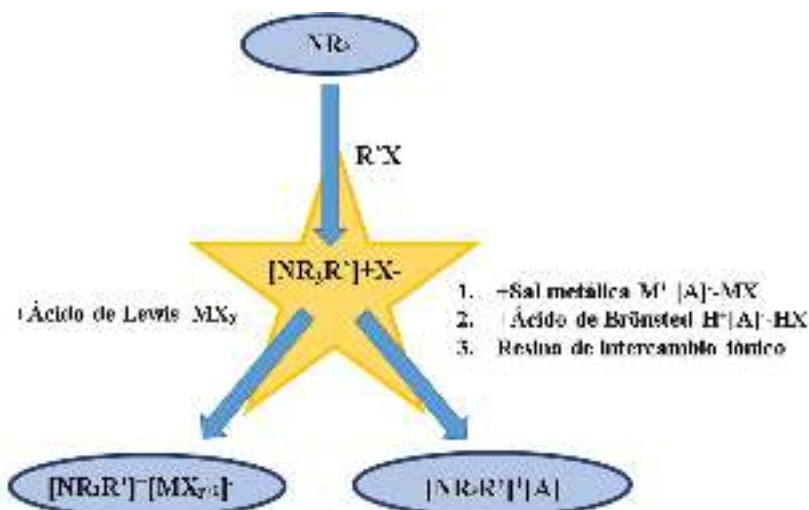


Figura 2.11 Ruta de síntesis general de líquidos iónicos.

**Propiedades de los líquidos iónicos.** Una de las propiedades que hacen atractivos a los LIs es su baja presión de vapor, por lo que se les considera disolventes no volátiles. Pero también poseen otras propiedades que, desde el punto de vista de las aplicaciones, los convierte en compuestos valiosos. Es importante señalar, la posibilidad que tienen los líquidos iónicos de modificar sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de sus cationes y aniones. Algunas de estas propiedades se detallan a continuación.

- a) **Presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, los LI's son sales formadas por iones asimétricos de gran tamaño. Las fuerzas de atracción catión-anión son más débiles que en las sales convencionales, por lo que estas sustancias presentan presión de vapor muy baja o indetectable. Esta característica los hace fácilmente manejables y permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos [57].
- b) **Estabilidad térmica.** Los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior está determinado por la temperatura de descomposición térmica, que se encuentra generalmente entre 350 °C y 400°C en los líquidos iónicos que contienen cationes inorgánicos. La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de TGA [57].
- c) **Estabilidad química.** Son compuestos no inflamables y químicamente inertes [57].
- d) **Bajo punto de fusión.** Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100°C. Depende en gran medida del tamaño de LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de ésta. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría supone un aumento del punto de fusión, ya que permite un mayor empaquetamiento de éstos. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión [57].

- e) **Buenas propiedades electroquímicas.** Entre las que destacan es su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica [57].
- f) **pH variable.** Se pueden LI ácidos, neutros o básicos [57].
- i) **Elevado poder de disolución.** Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas, inorgánicas y organometálicas. La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6 unidades, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el LI [57].
- j) **Densidad.** En general todos tienen mayor densidad que el agua. Por ejemplo, (Bmim)(PF<sub>6</sub>) tiene una densidad de 1.37 g/cm<sup>3</sup> a 20°C. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico. A medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad [5].
- k) **Viscosidad.** La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos. Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que los medios de reacción convencionales. El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius, como en el caso de los disolventes moleculares. Sus valores de viscosidad a temperatura ambiente se encuentran entre 10 y 1000 centipoises. Por ejemplo, la viscosidad dinámica de (Bmim)(PF<sub>6</sub>) es 330

cP a 20°C. También esta propiedad se modifica con el número de carbonos del radical del anillo aromático. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol [58].

- l) Toxicidad.** Las bajas presiones de vapor de los líquidos iónicos hacen que los valores de su toxicidad química en el aire sean irrelevantes. Las mediciones de toxicidad de LD50 son adecuadas para conocer su efecto cuando se ingieren por la boca o por la piel. Estos valores de la toxicidad ponen de manifiesto que hay diferencias entre los distintos líquidos iónicos y que sus valores son similares a los obtenidos con disolventes convencionales [59].
  
- m) Peligros.** Algunos líquidos iónicos son reactivos y corrosivos, por ejemplo, los obtenidos a partir de tricloruro de aluminio, pero la gran mayoría son mucho más seguros que los disolventes orgánicos. Se consideran compuestos no inflamables debido a su baja presión de vapor. Su naturaleza no inflamable hace que disminuya considerablemente el riesgo de fuegos e incendios que presentan los disolventes orgánicos utilizados en la industria [60].
  
- n) Reactividad.** Algunos líquidos iónicos son sensibles a la humedad, sufren modificaciones en su estructura o en su comportamiento al agua, por lo que deben emplearse en ambientes secos, pero otros son hidrofóbicos y pueden emplearse en atmósferas húmedas [58].

### 2.3.11 Aplicaciones de los líquidos iónicos

Además de las aplicaciones antes mencionadas de los líquidos iónicos como solventes de uso industrial y catalizadores de reacciones homogéneas en síntesis orgánica e inorgánica, los líquidos iónicos también han sido objeto de estudio en separación de gases, ya sea como medio de almacenamiento inerte para el transporte de gases como el dióxido de carbono o bien, como medio de tratamiento y purificación de gas natural. Además, se utilizan como

medio de almacenamiento y conducción de energía en celdas solares y celdas de combustible con aplicaciones en la aeronáutica. Otra aplicación de los líquidos iónicos se ha enfocado a su utilización como componente de dispositivos electrónicos que permiten tener mayor vida de funcionamiento a un costo más bajo que las baterías a base de iones litio. También se han usado satisfactoriamente en algunas extracciones en la industria farmacéutica, como es el caso de nitrofurantoína, paracetamol e ibuprofeno [16].

En el caso de procesos bioquímicos, se usan con éxito como medios de reacción debido a su gran capacidad para la estabilización enzimática, alta conversión y enantioselectividad, así como mejor recuperación y reuso de las enzimas, lo cual permite su utilización en operaciones continuas [60].

Recientemente, debido al auge que ha tenido la obtención de biocombustibles como el bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, se ha explorado la alternativa de un pretratamiento de los materiales con líquidos iónicos para facilitar la destrucción de la celulosa y favorecer la digestión enzimática. La presencia de lignina en la estructura de la biomasa ocasiona que se requiera de un pretratamiento que logre removerla para hidrolizar la hemicelulosa a azúcares fermentables y reducir la cristalinidad de la celulosa, a modo de liberar y facilitar la hidrólisis de la glucosa. Hasta ahora, los cationes más eficaces en la disolución de lignocelulosa se basan en metilimidazolio y núcleos metilpiridinio, con alil-, etil-, butil- o cadenas laterales. En cuanto a los aniones, los más prometedores han sido el cloruro, el acetato y el formiato. Se han comenzado a estudiar los líquidos iónicos próticos para disolver la biomasa lignocelulósica; sin embargo, es necesario mejorar la síntesis y los procesos de fabricación de los polímeros con el fin de reducir los problemas medioambientales que se generan durante su manufactura [16].

En la producción de polímeros la principal generación de contaminación está relacionada con la gran cantidad de solventes orgánicos que se usan. Durante los últimos años, los solventes alternativos que más se han estudiado para la producción de polímeros son los líquidos iónicos, el dióxido de carbono supercrítico y el agua. Además, los líquidos iónicos también

sirven como iniciadores, monómeros y catalizadores en los procesos de polimerización. Algunas de las ventajas que se han observado al usar líquidos iónicos en las reacciones de polimerización son: mayores velocidades de propagación y disminución en las velocidades de terminación en las polimerizaciones por radicales libres, condiciones de reacción moderadas, reutilización del sistema catalítico sin disminución de su actividad, mayores rendimientos y polimerizaciones en ausencia de catalizador. Sin embargo, reemplazar a los solventes convencionales por líquidos iónicos no necesariamente logra que los procesos de polimerización sean más sustentables, es necesario considerar todo el ciclo de vida del líquido iónico incluyendo un uso eficiente de la energía para su síntesis y purificación, toxicidad y seguridad en su manejo y la disposición final de los residuos [16].



---

## 3 Metodología

Con la finalidad de lograr cumplir los objetivos propuestos en este trabajo, fue necesario hacer uso de algunas técnicas para los experimentos requeridos, así como utilizar los materiales y reactivos descritos a continuación.

### 3.1 Materiales y reactivos

Para la realización de esta investigación se utilizaron los siguientes reactivos y materiales lignocelulósicos de diferentes fuentes, los cuales se describen a continuación.

#### 3.1.1 Reactivos químicos

La síntesis de los líquidos iónicos empleados en el proceso de extracción se llevó a cabo empleando los reactivos químicos mostrados en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1** Reactivos químicos empleados en el presente proyecto de tesis.

Nombre	Formula Química	Marca y características
1-metilimidazol	$C_4H_6N_2$	De la marca Aldrich, con una pureza de 99% y peso molecular de 82.10g, punto de fusión de $-6^{\circ}C$ y de ebullición de $198^{\circ}C$ , en forma líquida e incoloro
1-Bromobutano	$C_4H_9Br$	De la marca Sigma-Aldrich, con una pureza de 99% y peso molecular de 137.02g, punto de fusión de $-112^{\circ}C$ , en forma líquida y color marrón.
1-Bromohexano	$C_6H_{13}Br$	De la marca Aldrich, con una pureza de 98% y peso molecular de 167.07g, punto de fusión de $-85^{\circ}C$ , en forma líquida y color amarillo claro.
1-Bromooctano	$C_8H_{17}Br$	De la marca Aldrich, con una pureza de 99% y peso molecular de 193.12g, punto de fusión de $-55^{\circ}C$ , en forma líquida e incoloro.
1-Bromodecano	$C_{10}H_{21}Br$	De la marca Aldrich , con una pureza del 98% y peso molecular de 221.18g, punto de ebullición de $238^{\circ}C$ , en forma líquida y color amarillo claro.
Hidróxido de sodio	$NaOH$	De la marca Emsure, en pellets, con un peso molecular de 40g, en forma sólida y color blanco.
Celulosa	$C_6H_{10}O_5$	De la marca Sigma Aldrich, en polvo color blanco.
Lignina	$OCH_3OH$	De la marca Sigma Aldrich, en polvo y de color café claro a café oscuro.

### 3.1.2 Selección del material lignocelulósico

En la Región Sur del Estado de Tamaulipas, abundan especies de árboles diversos, de los cuales se seleccionaron las siguientes especies:

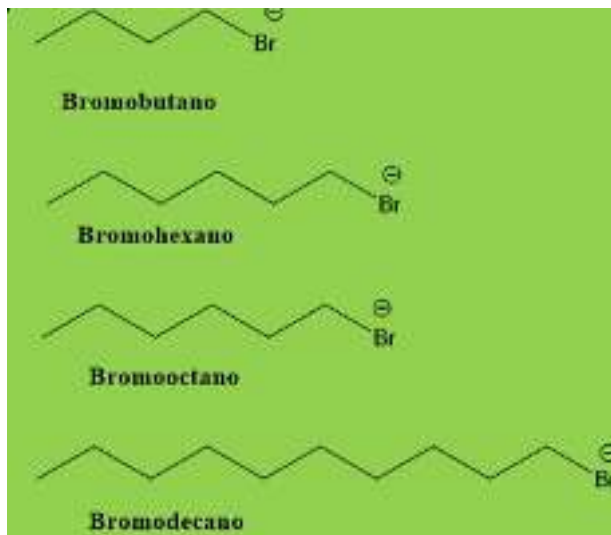
- *Eucalyptus camaldulensis* (Eucalipto)
- *Swetenia mahogoni* (Caoba)
- *Cedrela odorata* (Cedro)
- *Pinus sp* (Pino)
- *Aniba roseadora* (Palo de Rosa)
- *Bougainvillea spectabilis* (Bugambilia)

Las muestras fueron adquiridas en madererías regionales o tomadas directamente de las áreas destinadas para la disposición de residuos de la poda de árboles y jardines del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. De la biomasa recolectada se llevó a cabo la extracción de celulosa empleando líquidos iónicos.

### 3.2 Síntesis de líquidos iónicos

Se analizaron las interacciones de los líquidos iónicos y la celulosa; de la siguiente forma, se sintetizaron los LI's con variación en su cadena alquílica, empleando el catión metilimidazol (MIM) para la síntesis, combinando los aniones bromobutano, bromohexano, bromooctano y bromodecano.

Como se observa en la Figura 3.1, los compuestos mencionados presentan diferente longitud en la cadena alquílica, gracias a lo cual será posible observar el efecto de la longitud de esta, en la extracción de la celulosa, haciendo este paso más eficiente.



**Figura 3.1** Bromoalcanos utilizados para la funcionalización del catión imidazol.

### 3.3 Extracción de celulosa de las muestras seleccionadas

Para obtener la celulosa de los diferentes materiales lignocelulosicos seleccionados, se realizó un pretratamiento alcalino a las muestras; el cual consiste en someterlos a una solución de NaOH al 0.1 M, calentándolos a una temperatura constante de 45°C, con agitación magnética constante durante 3 h; esto con el fin de eliminar ceras, pectinas y resinas que contenga la madera, para después realizar la extracción de celulosa por medio de los líquidos iónicos sintetizados. Al estudiar la metodología permite establecer las ventajas del uso de líquidos iónicos, frente a los disolventes de uso común.

Para la extracción de la celulosa se utilizó como base el método de Vieira [61], usando 0.1g de material lignocelulósico, en una solución de 3.55g de líquido iónico (en peso), se mantuvo en agitación magnética constante a una temperatura de 110°C durante 3 h, para después filtrarla y lavarla con 200 ml de alcohol etílico para eliminar el excedente de líquido iónico y así finalmente secarla a 75°C por 24h.

### 3.3.1 Caracterización de la celulosa extraída

Finalmente, se realizó la caracterización de las muestras de celulosa extraída mediante técnicas analíticas como se describe a continuación:

**Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier.** Esta técnica permite la caracterización de materiales por medio de la absorción de la luz infrarroja dentro de la región del espectro electromagnético de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , obteniendo como resultado un espectro con bandas características del material. Para la caracterización de las muestras del material que se usó en esta investigación, el equipo empleado fue un espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum one, con un rango de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , de 12 barridos y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para la interpretación de los datos obtenidos, se utilizó el software Origin Pro 8.5.

**Microscopia Óptica.** Es una técnica que se utiliza para observar las características físicas de las muestras, como son forma, textura, color; se usó un microscopio óptico BW Microscope de 200x de resolución.

**Microscopia electrónica de barrido (SEM).** Es una técnica versátil para la visualización y el análisis de las características microestructurales de las muestras sólidas. A través de ésta, es posible determinar la forma, el tamaño y la distribución del tamaño del material. Para la caracterización de los seis tipos de materiales lignocelulósicos que se seleccionaron, el equipo empleado fue un espectrómetro SEM de la marca JEol, JSM6390LV.

**Resonancia Magnética Nuclear (RMN):** Para confirmar la estructura química de los líquidos iónicos sintetizados, se empleó un equipo RMN Ascend 400 de Consola Bruker Avance III con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para el experimento de  $^1\text{H}$  y de 100MHz para el experimento de  $^{13}\text{C}$ . El tamaño de la muestra fue de aproximadamente 15 mg de compuesto líquido disuelto en agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) marca Aldrich con 1% en volumen de tetrametilsilano (TMS). Para la interpretación se usó el software MestReNova.

Con lo anterior, es posible observar los cambios fisicoquímicos que la celulosa experimenta durante el proceso de extracción. También, se obtuvieron los porcentajes de conversión de cada tipo de material lignocelulósico analizado, usándose la siguiente ecuación:

$$\%Conversion = \frac{Peso\ inicial - Peso\ final}{Peso\ inicial} * 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

A continuación, se muestra un diagrama de flujo en el cual se describen las etapas que se realizaron (Figura 3.2).

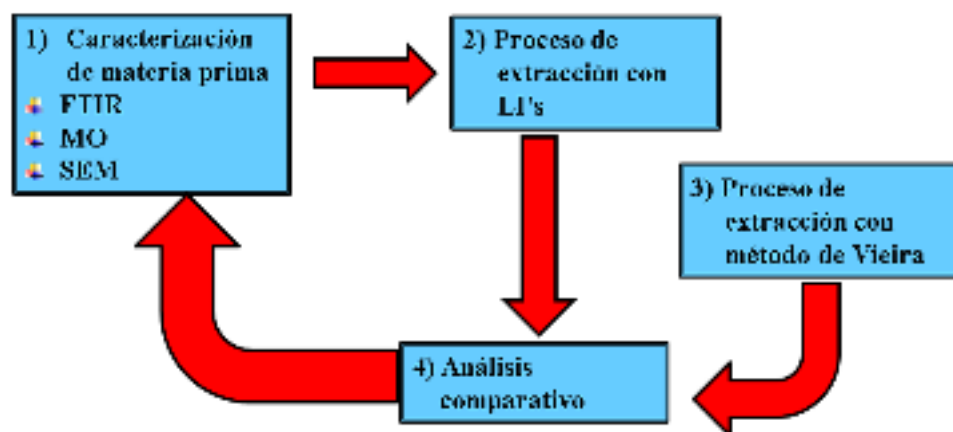
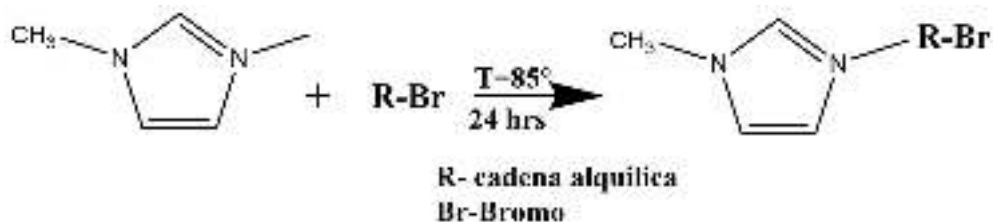


Figura 3.2 Flujo de las actividades realizadas para alcanzar los objetivos de la presente tesis.

#### 3.4 Síntesis de los líquidos iónicos

La síntesis de los líquidos iónicos de manera general se realizó de la siguiente manera, como se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3** Estructura general para la síntesis de líquidos iónicos.

#### 3.4.1 Bromuro de metil-3-butimidazol

Para la síntesis de este líquido se siguió el siguiente procedimiento: en un matraz bola de 250 mL se colocaron 25 mL de metilimidazol de la marca Aldrich con 36 mL de bromobutano de la marca Sigma-Aldrich, dicha reacción se sometió a una temperatura de 85°C en baño maría de solución de etilenglicol, con agitación magnética constante durante 24h.

#### 3.4.2 Bromuro de metil-3-heximidazol

Para la síntesis de este líquido, se colocaron 25 ml de metilimidazol de la marca Aldrich con 47 mL de bromohexano de la marca Aldrich, en un matraz de bola de 250 ml. La reacción se sometió a baño maría en una solución de etilenglicol, con agitación magnética constante a una temperatura de 85°C durante 24h.

#### 3.4.3 Bromuro de metil-3- octimidazol

Para sintetizar el bromuro de metil-3-octimidazol, se colocaron 18mL de metilimidazol de la marca Aldrich con 41 mL de bromooctano dentro de un matraz bola de 250mL, dicha reacción se sometió a baño maría en una solución de etilenglicol, con una agitación magnética constante a una temperatura de 85°C durante 24h.

#### 3.4.4 Bromuro de metil-3-decilimidazol

Para la síntesis de este líquido, en un matraz bola de 250 mL se colocaron 15 mL de metilimidazol de la marca Aldrich con 42 mL de bromodecano de la marca Aldrich, dicha

reacción se colocó a baño maría en una solución de etilenglicol, con una agitación magnética constante a una temperatura de 85°C durante 24h.

### 3.5 Extracción de celulosa de las muestras seleccionadas

Las muestras de material lignocelulósico que se seleccionaron para la realización de esta investigación fueron, Eucalipto, Caoba, Cedro, Pino, Palo de Rosa y Bugambilia. Dicho material fue pesado inicialmente para obtener la muestra para la aplicación de los tratamientos. Después, se secaron a una temperatura de 75°C por un periodo de 24h, esto con la finalidad de eliminar cualquier residuo de humedad de la madera; obteniéndose los resultados siguientes que se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Peso inicial y final de las muestras de material lignocelulósico.

<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial (g)</b>	<b>Peso Final (g)</b>
M1	1.0115	0.9563
M2	1.0174	1.0016
M3	1.0052	0.9654
M4	1.0450	0.9934
M5	1.0123	0.9780
M6	1.0035	0.9774

Donde se utilizó la siguiente nomenclatura para identificar a las muestras.

M1- Eucalipto

M2- Caoba

M3- Cedro

M4- Pino

M5- Palo de Rosa

M6- Bugambilia



### 3.5.1 Pretratamiento Alcalino

Las muestras de material lignocelulósico se sometieron primero a un tratamiento alcalino, utilizando 1L de solución de NaOH 0.1M.

### 3.5.2 Extracción de celulosa

Para la extracción de la celulosa de cada uno de los materiales lignocelulósicos que se seleccionaron, éstos se sometieron a tratamientos químicos utilizando el método de Vieira, en el cual las muestras del material pasan por un proceso con disolvente orgánico, pero en sustitución del disolvente orgánico se utilizaron los líquidos iónicos de imidazol sintetizados.

**Aplicación del método de Vieira con disolvente iónico:** Para este proceso se utilizaron cuatro líquidos iónicos: BMIM-Br, HMIM-Br, OMIM-Br y DMIM-Br.

Cada una de las muestras de material lignocelulósico ya mencionado con anterioridad, se sometieron a una prueba donde se usaron 0.1g del material lignocelulósico en 2.5 mL de cada uno de los LI's anteriormente mencionados, a una temperatura de 110°C durante 3h con agitación magnética constante y un secado posterior por 24h a 75°C.

---

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Obtención de las muestras de material lignocelulósico

Se recolectaron muestras de material lignocelulósico de la zona conurbada que comprende a los municipios de Tampico, Madero y Altamira, obteniéndose las muestras de Pino, Eucalipto, Bugambilia, Palo de Rosa y Caoba. El Cedro se obtuvo de Orizaba, Veracruz. Después de obtenidas las muestras, se procesaron de forma manual, se descortezaron y trituraron, para posteriormente realizar los análisis de microscopía óptica y espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier para su caracterización.

Para quitar la corteza de las muestras se hizo uso de navajas, con las cuales se limpiaron las varas obtenidas de material lignocelulósico, hasta que quedaron libres de la corteza de la madera.

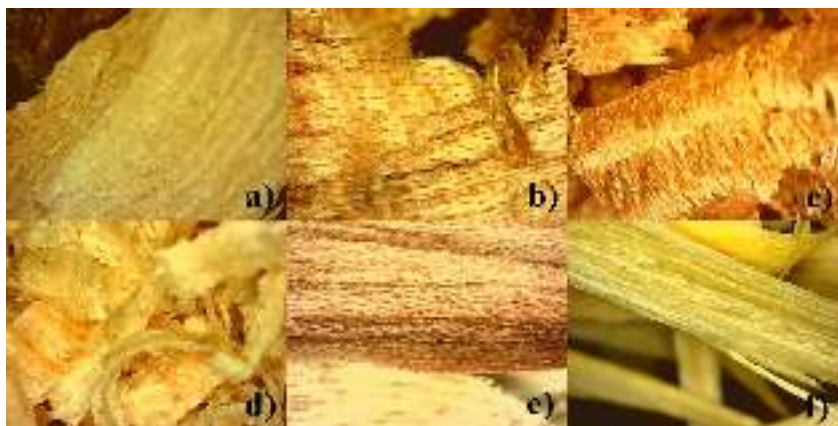
El triturado se hizo por medio de un procesador de alimentos, en el cual se molieron las muestras hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo de aproximadamente 1 a 5 mm. Es importante mencionar que no se realizó tamizado de dichas muestras. Posteriormente se secaron las muestras a 75°C por un periodo de 24h (Figura 4.1).



**Figura 4.1** Muestras del material lignocelulósico después del triturado y secado.

#### 4.2 Microscopia óptica (MO)

Para la caracterización física de las muestras, se realizó un análisis microscópico en el cual se observó que las fibras que componen las muestras presentan una forma axial en el caso del Eucalipto, Pino, Palo de Rosa y Bugambilia, en cuanto a la Caoba y Cedro, la forma que presentan sus fibras es radial, como se puede observar en la Figura 4.2.



**Figura 4.2** Micrografías de a) Eucalipto, b) Caoba, c) Cedro, d) Pino, e) Palo de Rosa y f) Bugambilia

### 4.3 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron los espectros de FTIR de las muestras, encontrándose que presentan un espectro similar las muestras M1, M2, M3, M5 y M6; en el caso de la M4 su espectro se observan los picos aplanados en comparación a las otras muestras, lo que podría indicar que contienen una menor concentración de los grupos funcionales presentes. En la Figura 4.3, se puede apreciar que los espectros tienen en común cinco señales que claramente se pueden observar en los intervalos de  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a estiramientos  $-\text{OH}$ , el de  $2940-2800\text{ cm}^{-1}$  en los cuales se observa la presencia de  $\text{C-H}$ , en  $1750-1500\text{ cm}^{-1}$  se encuentran  $\text{C=O}$  y  $\text{C=C}$ , entre los  $1100-1000\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el  $\text{CO}$  y por último la señal que se encuentra entre los  $600-500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a derivados bencénicos.

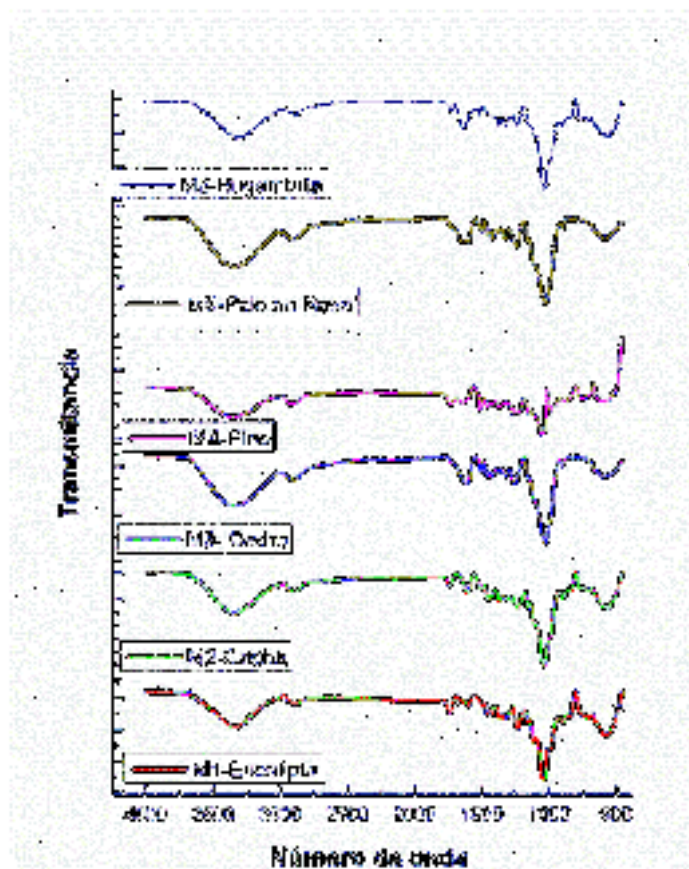


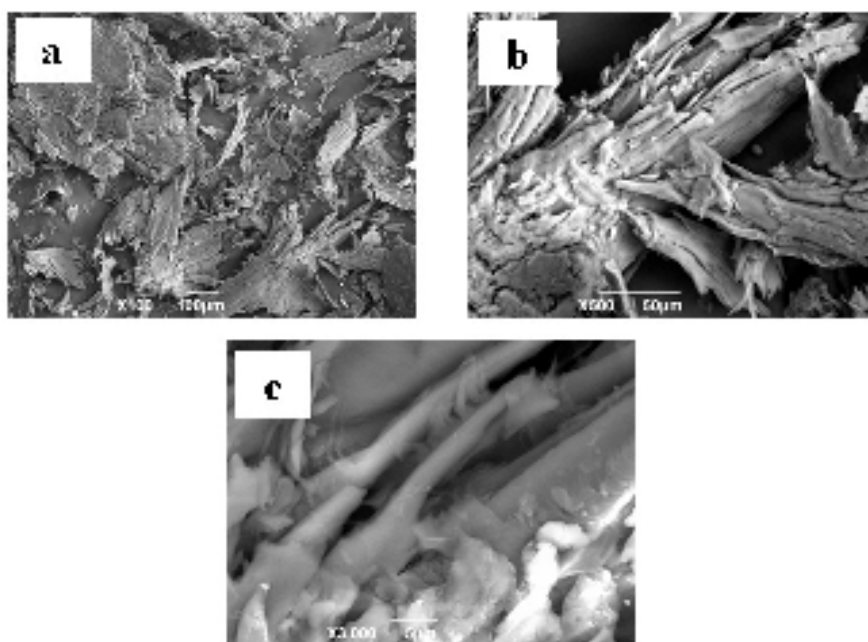
Figura 4.3 Espectros obtenidos de FTIR de los materiales lignocelulósicos

#### 4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización de cada una de las maderas que se utilizaron, se hizo uso del equipo de microscopía electrónica de barrido de la marca Jeol, JSM-6390LV, obteniéndose tres micrografías de cada una de las maderas estudiadas, las cuales fueron tomadas a X100, X500 y X3000 aumentos respectivamente, como se describe en las siguientes secciones.

##### 4.4.1 Eucalipto

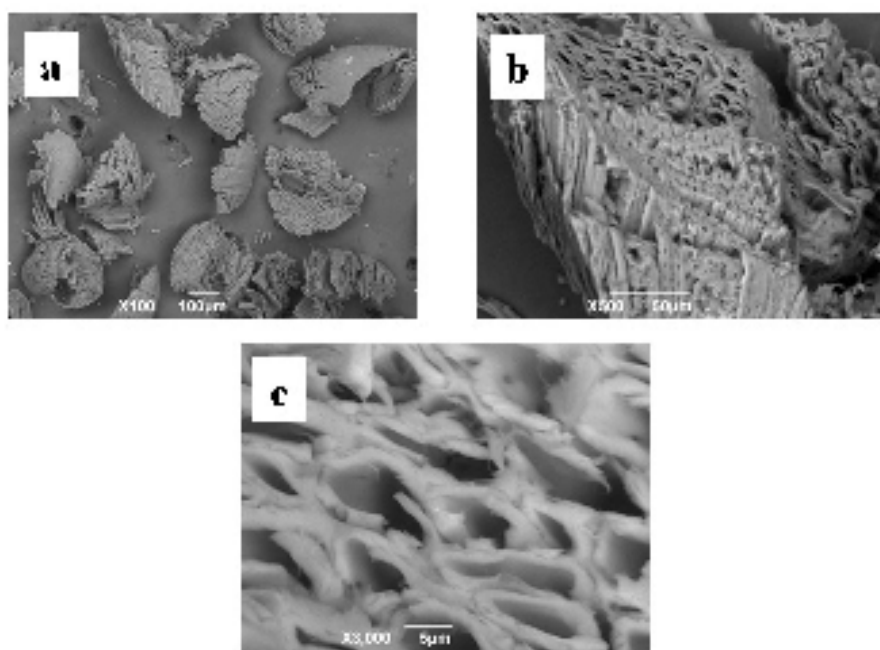
En la micrografía de la muestra de Eucalipto se aprecia lo siguiente en el inciso a) la madera se encuentra dispuesta en forma de láminas superpuestas unas con otras, su veta es recta y su textura no presenta poros, tal como se observó en la microscopía óptica; en el inciso b) a una resolución mayor, se alcanza apreciar que las fibras se encuentran ordenadas en capas superpuestas unas con otras, su ordenamiento es longitudinal y no presentan porosidad, por último en el inciso c) se puede observar que la forma que presentan las fibras es cónica y no se encuentran espacios entre ellas, esto se puede apreciar en la Figura 4.4. En este sentido, si se toma en cuenta la morfología, podría indicar que no hay una buena exposición del material para realizarse la extracción de celulosa. Esto se corroborará con la extracción de celulosa.



**Figura 4.4** Micrografía de la muestra de Eucalipto: a) x100, b) x500 y c) x3000

#### 4.4.2 Caoba

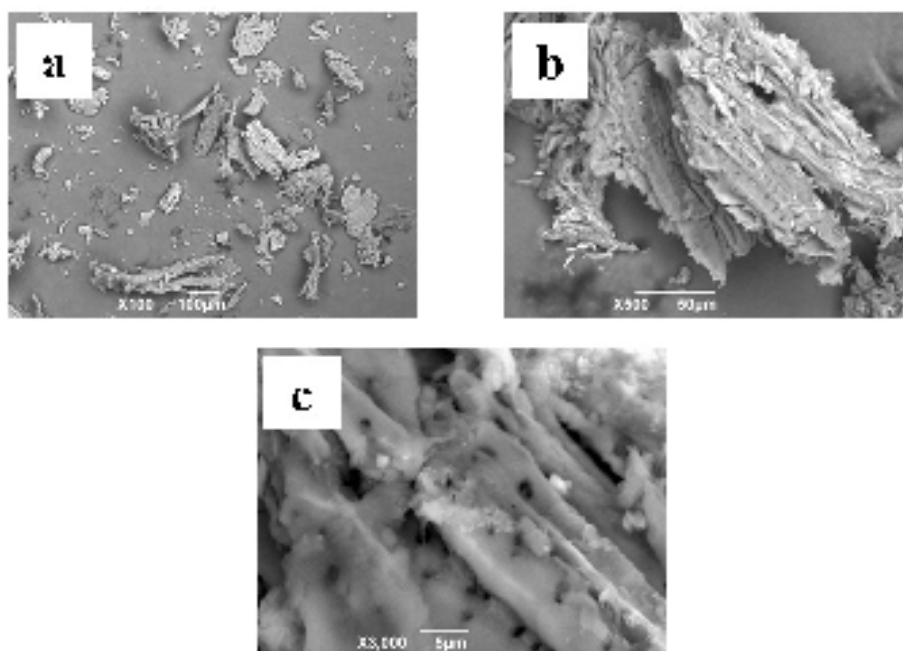
En la figura 4.5 se muestra la estructura que compone la madera de Caoba, como se puede observar en el inciso a) la muestra de la madera se presenta en forma de láminas que se encuentran una encima de la otra, su veta es recta y con anillos porosos, en el inciso, tal como se observó inicialmente a través de microscopía óptica, a una mayor resolución en b) se observa que las fibras son cilíndricas y alargadas, ordenadas longitudinalmente y paralelas entre sí y su textura es porosa; por último en el inciso c) se puede ver que las fibras están huecas y compactas entre si lo que le brinda dureza a la madera, ya que se observa una matriz entrecruzada, lo que proporciona estructura al material, sin embargo, se puede inferir que esta morfología podría incrementar el área disponible para el posterior tratamiento con el líquido iónico y mejorar la extracción de celulosa.



**Figura 4.5** Micrografía de la muestra de Caoba: a) x100, b) x500 y c) x3000.

#### 4.4.3 Cedro

En la micrografía de la Figura 4.6 se puede observar en el inciso a) la muestra de la madera se encuentra en partículas pequeñas de forma laminada, su veta es recta; en el inciso, a 500X en b) se aprecia que la disposición de las fibras se encuentra en forma paralela entre sí, ordenadas en láminas superpuestas con un empaquetamiento homogéneo lo que brinda rigidez a la muestra y por último en el inciso c) las fibras se encuentran compactas y con poros, de igual manera, podría disponerse de una mayor área superficial, derivado de los poros para la extracción de celulosa.

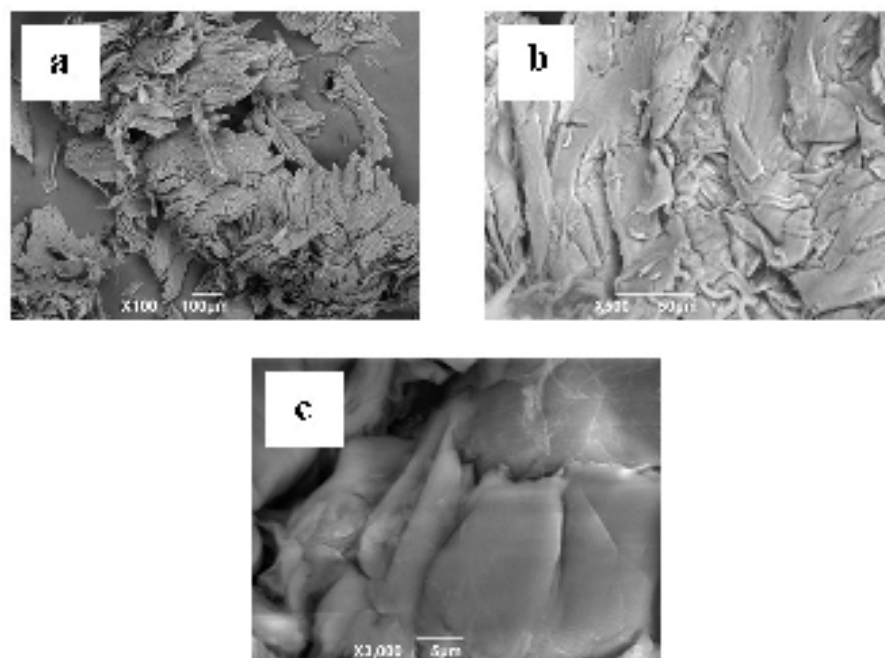


**Figura 4.6** Micrografía de la muestra de Cedro: a) x100, b) x500 y c) x3000.

#### 4.4.4 Pino

Se puede observar en la Figura 4.7 en el inciso a) que la muestra se encuentra en paquetes laminados y ausencia de poros, con una veta recta, en el inciso b), a 500X y c) a 3000X, la disposición de las fibras se encuentra ordenada en láminas compactadas unas con otras, con una

veta irregular y superficie rugosa, distribuidas en forma irregular interconectadas unas con otras, lo que proporciona una mayor dureza a la madera, sin embargo, esto no es favorable para que los líquidos iónicos penetren el material, y faciliten la extracción.

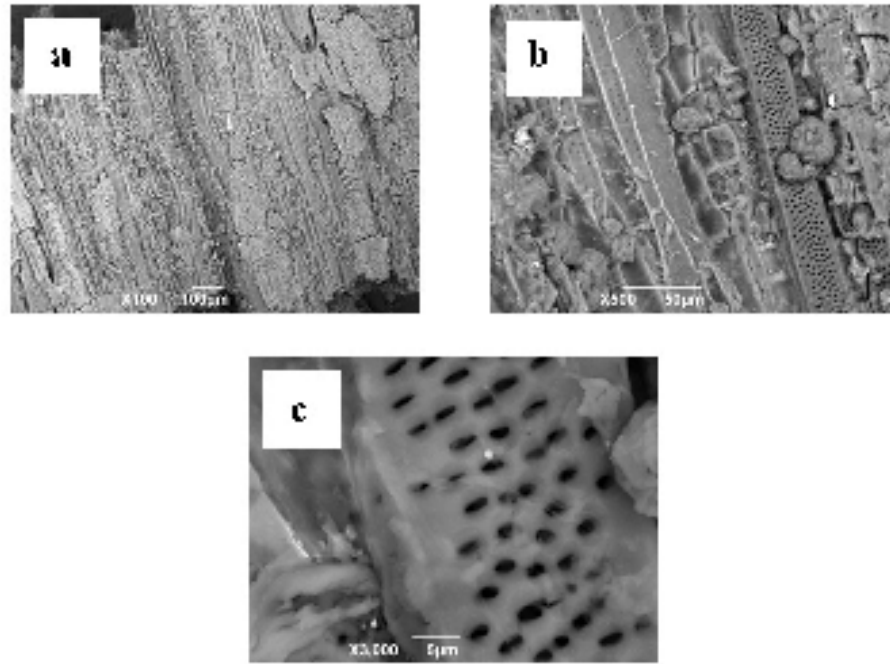


**Figura 4.7** Micrografía de la muestra de Pino: a) x100, b) x500 y c)x3000.

#### 4.4.5 Palo de rosa

En la Figura 4.8 se observa que en el inciso a) la madera se encuentra distribuida en forma de láminas con una veta recta y pequeñas lascas encima de las láminas grandes, en el inciso b) y c) se observa que la orientación de las fibras es paralela, es decir laminar, en más detalle se aprecia que se encuentran en capas porosas, agrietadas, en láminas delgadas, con celdas, con formas indefinidas, en forma de panal, pero compactada, lo que hace inferir que este material sea poco resistente. Sin embargo, es necesario corroborar su comportamiento con el tratamiento de líquido iónico, para observar su desempeño en la extracción de celulosa.

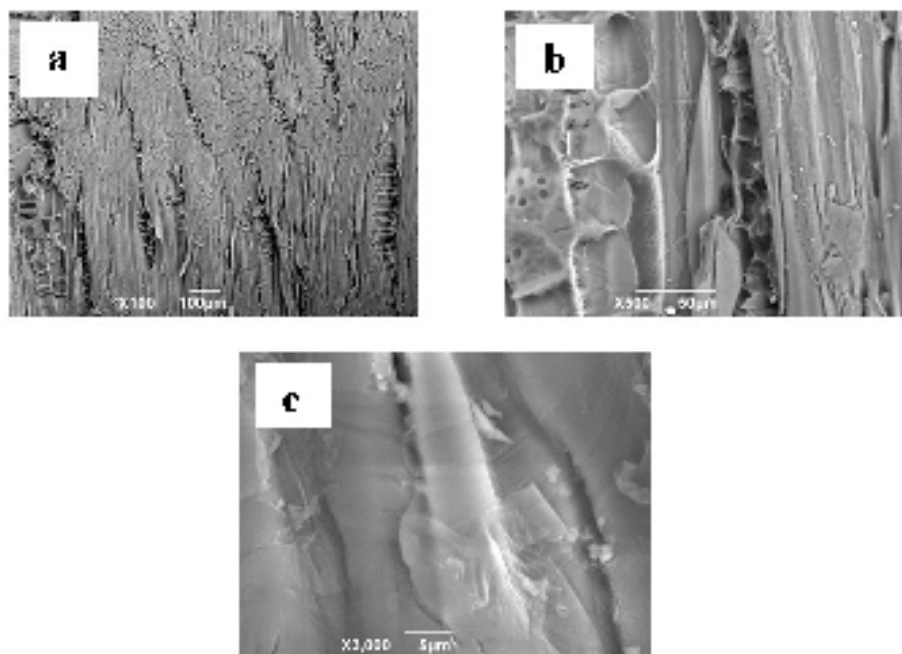




**Figura 4.8** Micrografía de la muestra de Palo de rosa: a) x100, b) x500 y c) x3000.

#### 4.4.6 Bugambilia

En esta micrografía de la figura 4.9 se muestra en el inciso a) que la madera se encuentra en forma laminar con unas vetas onduladas y rectas (100X), en el inciso b) a 500X la estructura de las fibras que componen a la Bugambilia, presentan una orientación paralela entre sí, de forma alargada, con pequeñas celdas en las que se puede inferir que son las del transporte de los nutrientes de la planta, su distribución es homogénea y por último en el inciso c) se observa que las fibras presentan forma cónica compactas, con ausencia de poros y una textura aterciopelada.



**Figura 4.9** Micrografía de la muestra de Bugambilia: a) x100, b) x500 y c)x3000.

Las micrografías del Eucalipto, Caoba, Cedro, Pino, Palo de rosa y Bugambilia en diferentes resoluciones, son de las muestras originales del material lignocelulósico, es decir, sin ningún tratamiento.

#### 4.5 Síntesis y caracterización de los líquidos iónicos.

##### 4.5.1 Síntesis de líquidos iónicos para la extracción de celulosa

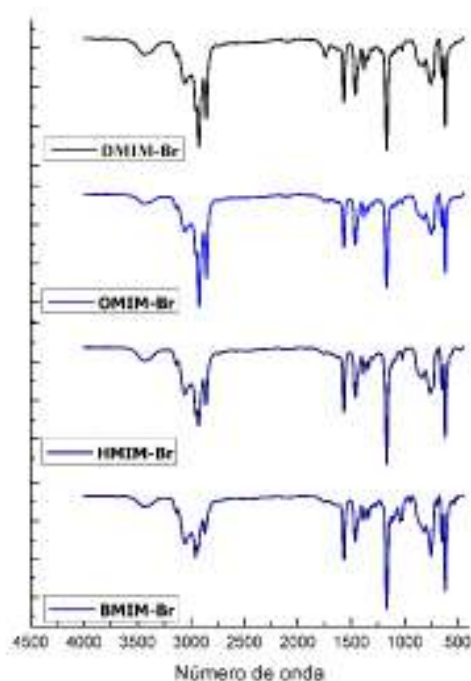
Para la síntesis de los líquidos iónicos, los reactivos se colocaron en un matraz bola en una relación de 1:1 de metil-imidazol y bromobutano; la reacción se colocó a baño maría en una solución de etilenglicol a una temperatura de 85°C durante un periodo de 24h, con agitación magnética constante a temperatura ambiente.

Este procedimiento se repitió para cada uno de los diferentes LI's sintetizados a base de bromo, donde la variación se dio en la cadena alquílica, usándose las de 4, 6, 8 y 10 carbonos.

## 4.5.2 Caracterización de los líquidos iónicos

### 4.5.2.1 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante FTIR, se realizó con la finalidad de identificar los grupos funcionales característicos de los líquidos iónicos sintetizados. En la Figura 4.10 se muestran los espectros de cada uno de los LI's que se obtuvieron.



**Figura 4.10** Espectros obtenidos de FTIR de los líquidos iónicos sintetizados.

Se observaron señales entre los 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$ , la presencia de enlaces N-H, las señales comprendidas entre los 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H, también se tienen señales entre los 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la presencia de enlaces entre C=H y C=C, entre los 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ , y por último en 800-600  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los halógenos, confirmándose la formación de los líquidos iónicos con sus picos característicos.

#### 4.5.2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Para confirmar la estructura química de los líquidos iónicos sintetizados, se empleó un equipo RMN Ascend 400 de Consola Bruker Advance III con una intensidad de campo magnético de 400 MHz para el experimento de  $^1\text{H}$ . El tamaño de la muestra fue de aproximadamente 15mg de compuesto líquido disuelto en agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) marca Aldrich con 1% en volumen de tetrametilsilano (TMS), obteniéndose los siguientes resultados:

Los datos obtenidos de la resonancia magnética nuclear del líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-butimidazol se muestran en la siguiente tabla 4.1 a).

**Tabla 4.1 a)** Señales del RMN correspondiente al Bromuro de 1-metil-3-butimidazol.

$\delta$ (ppm)	Señal	$\text{H}^+$	Descripción
0.7-0.9	Cuadríplete	3	Esta señal corresponde al $\text{CH}_2$ de la cadena del bromuro que se encuentra en la posición 4.
1.1-1.4	Triplete	2	$\text{CH}_2$ localizado en la posición 2 de la cadena del bromuro
1.6-1.9	Triplete	2	$\text{CH}_2$ de la posición 3 de la cadena del bromuro.
3.7-3.9	Singlete	3	Señal del CH del imidazol en la posiciones 2,4 y 5.
4.0-4.2	Triplete	2	$\text{CH}_3$ de la posición 1 del bromuro.
7.3-7.5	Triplete	2	
8.6-8.8	Singlete	1	Señal correspondiente al $\text{CH}_3$ de la posición 1 del imidazol.

Los resultados obtenidos por los diferentes líquidos iónicos en RMN de protón se encuentran en las tablas 4.1 b), c) y d).

<b>4.1 b) Resonancia magnética nuclear del LIBromuro de 1-metil-3-hexilimidazol</b>		
$\delta$	Señal (g)	$H^+$
0.7-0.9	tripleto	3
1.1-1.3	singulete	7
1.7-1.9	tripleto	2
3.8-3.9	singulete	3
4.0-4.3	tripleto	2
7.3-7.5	Singulete	2
8.6-8.8	singulete	1

<b>4.1 c) Resonancia magnética nuclear del LIBromuro de 1-metil-3-octilimidazol</b>		
$\delta$	Señal (g)	$H^+$
0.7-0.8	Singulete	3
1.1-1.3	dobleto	10
1.7-1.9	singulete	2
3.7-3.9	singulete	3
4.0-4.2	singulete	2
7.3-7.5	dobleto	2
8.6-8.8	singulete	1

<b>4.1 d) Resonancia magnética nuclear del LIBromuro de 1-metil-3-decilimidazol</b>		
$\delta$	Señal (g)	$H^+$
0.7-0.9	singulete	3
1.1-1.3	dobleto	14
1.6-1.8	singulete	2
3.7-3.9	singulete	3
4.0-4.2	tripleto	2
7.3-7.5	tripleto	2
8.6-8.8	singulete	1

Las señales obtenidas permitieron corroborar la formación de los enlaces que corresponden a la formación del líquido iónico, estas señales son acordes con los resultados obtenidos en FTIR.

### 4.5.3 Extracción de celulosa empleando líquidos iónicos.

#### 4.5.3.1 Condición inicial de la materia prima para su tratamiento

Para usar el material lignocelulósico, las muestras se sometieron a un pretratamiento alcalino el cual consistió en colocar aproximadamente 1 g de muestra con 150 ml de NaOH al 0.1% M, a una temperatura de 45°C por un periodo de 3h, esto con el fin de eliminar las ceras y resinas que contiene la madera, posteriormente se lavaron con 500 ml de agua destilada y se secaron en el horno a 75°C durante 24h para eliminar el exceso de humedad del material.

#### 4.5.3.2 Preparación del material lignocelulósico para la extracción de celulosa mediante líquido iónico

Para someter cada uno de los materiales, preparados con anterioridad de acuerdo con lo descrito en la sección 4.5.3.1. En el caso del líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol, las muestras del material lignocelulósico se colocaron de la siguiente manera, como se puede observar en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso Muestra (g)</b>	<b>Peso LI (g)</b>	<b>% en peso</b>
Eucalipto	0.1081	3.1571	3.3107
Caoba	0.1050	3.1458	3.2300
Cedro	0.1079	3.1199	3.3428
Pino	0.1060	3.1493	3.2562
Palo de rosa	0.1035	3.1169	3.2139
Bugambilia	0.1018	3.1169	3.1628

Las muestras se colocaron a baño maría a una temperatura de 110°C con agitación magnética constante durante 3h, posteriormente se filtraron las muestras con papel filtro de poro medio y se lavaron con 50 ml de etanol y luego se secaron en el horno a 75°C por un periodo de 24h.

En el caso del LI Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol, las muestras del material lignocelulósico se colocaron de la siguiente manera Tabla 4.3.

**Tabla 4.3** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso Muestra (g)</b>	<b>Peso LI (g)</b>	<b>% en peso</b>
Eucalipto	0.1048	3.2282	3.1443
Caoba	0.1019	3.2250	3.0629
Cedro	0.1062	3.2295	3.1837
Pino	0.1058	3.2261	3.1754
Palo de rosa	0.1037	3.2224	3.1178
Bugambilia	0.1078	3.2252	3.2343

Las muestras se colocaron a baño maría a una temperatura de 110°C con agitación magnética constante durante 3h, posteriormente se filtraron con papel filtro de poro medio con 50mL de etanol y luego se secaron en el horno a 75°C por 24h.

En el caso del líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol, las muestras del material lignocelulósico se colocaron como se muestra en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso Muestra (g)</b>	<b>Peso LI (g)</b>	<b>%Peso</b>
Eucalipto	0.1017	3.3589	2.9388
Caoba	0.1050	3.3558	3.0340
Cedro	0.1086	3.3500	3.1400
Pino	0.1090	3.3517	3.1497
Palo de rosa	0.1084	3.3563	3.1287
Bugambilia	0.1078	3.3584	3.1100

Las muestras se colocaron a baño maría a una temperatura de 110°C con agitación magnética constante durante 3h, posteriormente se filtraron en papel filtro de poro medio y se lavaron con 50 ml de etanol y luego se colocaron en el horno a una temperatura de 75°C por 24h.

En el caso del Bromuro de 1-metil-3-butylimidazol. Las muestras del material se colocaron de la siguiente manera como se muestra en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-butylimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso Muestra (g)</b>	<b>Peso LI (g)</b>	<b>% en peso</b>
Eucalipto	0.1046	3.5588	2.8553
Caoba	0.1063	3.5535	2.9045
Cedro	0.1035	3.5521	2.8313
Pino	0.1030	3.5567	2.8144
Palo de rosa	0.1079	3.5578	2.9435
Bugambilia	0.1019	3.5526	2.7883

Las muestras se colocaron a baño maría a una temperatura de 110°C con agitación magnética constante durante 3h, después se filtraron con papel filtro de tamaño de poro medio y se lavaron con 50 ml de etanol y finalmente se secaron en el horno a una temperatura de 75°C por 24h.

#### 4.5.4 Discusión de los resultados de la aplicación del líquido iónico para la extracción de celulosa.

##### 4.5.4.1 Aplicación de los líquidos iónicos

Con la finalidad de determinar el % de celulosa extraída con el método conocido, utilizando como solventes, líquidos iónicos. Se reportan en las siguientes tablas, el % de conversión obtenido de acuerdo con siguiente ecuación. Asumiendo que la celulosa extraída se encuentra disuelta en la solución de líquido iónico.

$$\% \text{Conversión} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} * 100$$



En el caso del Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol, se observó que para las muestras de eucalipto, caoba, cedro, pino y palo de rosa; se obtuvo una conversión, pero muy pequeña, mientras que para la bugambilia no se logró extraer celulosa. Siendo la conversión de mayor a menor Caoba>Cedro>Pino>Eucalipto>Palo de Rosa (ver Tabla 4.6).

**Tabla 4.6** Tratamiento con Bromuro 1-metil-3-octilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial (g)</b>	<b>Peso final (g)</b>	<b>Diferencia</b>	<b>% conversión</b>
Eucalipto	0.1048	0.1017	0.0031	2.9580
Caoba	0.1019	0.0939	0.008	7.8508
Cedro	0.1062	0.101	0.0052	4.8964
Pino	0.1058	0.1023	0.0035	3.3081
Palo de rosa	0.1037	0.1028	0.0009	0.8679
Bugambilia	0.1078	0.1078	0	0.0000

Para el Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol, el porcentaje de conversión que se obtuvo para cada una de las muestras se exhibe en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial (g)</b>	<b>Peso final (g)</b>	<b>Diferencia</b>	<b>% conversión</b>
Eucalipto	0.1017	0.0733	0.0284	27.9253
Caoba	0.105	0.0556	0.0494	47.0476
Cedro	0.1086	0.0601	0.0485	44.6593
Pino	0.109	0.0603	0.0487	44.6789
Palo de rosa	0.1084	0.0753	0.0331	30.5351
Bugambilia	0.1078	0.085	0.0228	21.1503

El líquido iónico Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol, mostró mejores resultados, debido probablemente a que la cadena del alquilo es más corta, por lo que hay menor impedimento para que el líquido iónico actúe, ya que hay una mejor interacción con la celulosa disponible. En este

caso, el porcentaje de conversión mayor también se obtuvo para la Caoba, observándose que el valor obtenido es seis veces más que el obtenido para el Bromuro-1-metil-3-octilimidazol. Y los materiales en orden de mayor a menor fueron Caoba, Cedro y Pino aproximadamente iguales, Palo de Rosa, Eucalipto y por último Bugambilia.

Para el bromuro de 1-metil-3-butilimidazol, se obtuvieron los siguientes porcentajes de conversión en la extracción de celulosa, como se muestra en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8** Tratamiento de LI Bromuro de 1-metil-3-butilimidazol

<b>Muestra</b>	<b>Peso inicial (g)</b>	<b>Peso final (g)</b>	<b>Diferencia</b>	<b>% Conversión</b>
Eucalipto	0.1046	0.0912	0.0134	12.8107
Caoba	0.1063	0.0625	0.0438	41.2041
Cedro	0.1035	0.0862	0.0173	16.7150
Pino	0.103	0.0802	0.0228	22.1359
Palo de rosa	0.1079	0.0944	0.0135	12.5116
Bugambilia	0.1019	0.0845	0.0174	17.0756

Este líquido iónico funciona para todas las maderas, observándose una mayor conversión para la Caoba y el Pino, para posteriormente el Cedro y la Bugambilia, y después aproximadamente iguales el Eucalipto y el Palo de Rosa

Para el bromuro de 1-metil-3-decilimidazol se obtuvieron los siguientes porcentajes de conversión en la extracción de celulosa, esto se observa en la Tabla 4.9.

Este líquido funciona para las maderas de Eucalipto, Caoba, Cedro, Pino y Palo de rosa, encontrándose una mayor conversión de celulosa en las muestras de Caoba y Pino. Mientras que la bugambilia, al igual que con el Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol no se obtuvo ningún resultado. Lo que indica que el largo de la cadena del alquilo impide una buena interacción del líquido iónico con el material, dado que su morfología no es favorable.

**Tabla 4.9** Tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Diferencia	% conversión
Eucalipto	0.1081	0.0977	0.0104	9.6207
Caoba	0.105	0.0614	0.0436	41.5238
Cedro	0.1079	0.0866	0.0213	19.7405
Pino	0.1061	0.0784	0.0277	26.1074
Palo de rosa	0.1035	0.0991	0.0044	4.2512
Bugambilia	0.1018	0.1018	0	0.0000

Analizando la aplicación de cada uno de los líquidos iónicos para la obtención de celulosa, los cuatro funcionan para todas las maderas en mayor o menor proporción, destacándose que, en todos los casos, la Caoba tiene una mayor conversión (Ver Tabla 4.10). Derivado principalmente de su estructura que permite una mejor interacción con el líquido iónico. Haciéndose la aclaración que no fue posible observar el cambio en los materiales después del tratamiento alcalino. La aplicación del tratamiento alcalino permite que se extraigan impurezas tales como ceras, taninos y algunos otros compuestos que impiden la interacción de la celulosa con el solvente, así como modifican la morfología del material, haciéndolo más accesible al solvente, que en este caso fueron los líquidos iónicos sintetizados. Sin embargo, no fue posible realizar la microscopía electrónica de barrido a las muestras tratadas, por falta del equipo.

**Tabla 4.10** Comparativo de la conversión para todos los líquidos iónicos y todos los materiales seleccionados.

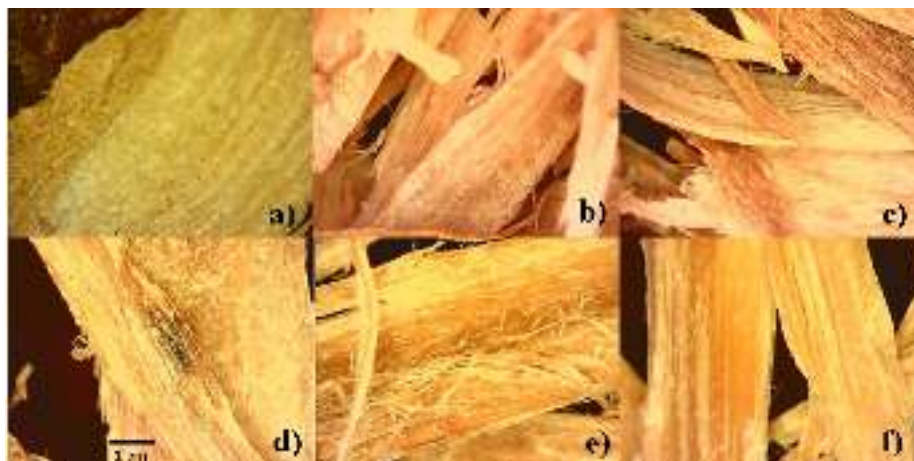
Material	% de conversión con los distintos líquidos iónicos			
	Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol	Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol	Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol	Bromuro de 1-metil-3-butilimidazol
Eucalipto	9.62	2.96	27.93	12.81
Caoba	41.52	7.85	47.05	41.20
Cedro	19.74	4.90	44.66	16.72
Pino	26.11	3.31	44.68	22.14
Palo de rosa	4.25	0.87	30.54	12.51
Bugambilia	0.00	0.00	21.15	17.08

Como puede observarse, en todos los casos, la Caoba tratada con el Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol es la que presenta los mejores resultados con respecto a la conversión. Además, este líquido iónico es el que muestra los mejores resultados de conversión con todos los materiales, incluso con la bugambilia

#### 4.5.4.2 Microscopia óptica

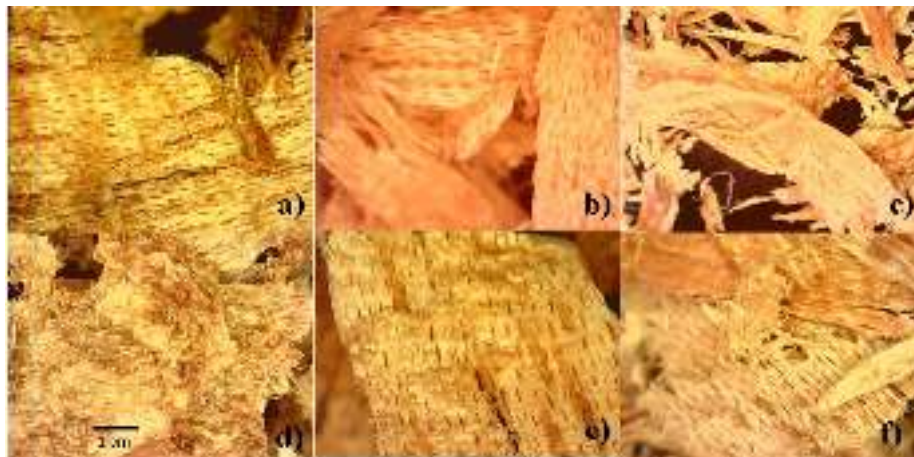
Después de la aplicación de los líquidos iónicos al material lignocelulósico, se procedió a realizar la microscopia óptica a cada una de las muestras y para cada uno de los líquidos observándose lo siguiente:

En la micrografía del eucalipto figura 4.11, se aprecia en a) la madera sin procesar, su color es amarillo y sus fibras se encuentran paralelas; en b) se sometió a un tratamiento alcalino, la madera cambio de color y sus fibras se encuentran un poco separadas, en c) la madera fue sometida al tratamiento con el LI de cadena de cuatro carbonos, se observa que perdió color y algunas de sus fibras se encuentran separadas; en d) a la muestra se le aplicó el LI de seis carbonos, observándose despigmentación y las fibras se encuentran como pelusas; en el e) se aplicó el LI con cadena de 8 carbonos la madera se decoloró y sus fibras se encuentran separadas en forma de hilos y por último en f) se aplicó el LI de 10 carbonos, se puede ver decoloración de la muestra y sus fibras se encuentran compactas.



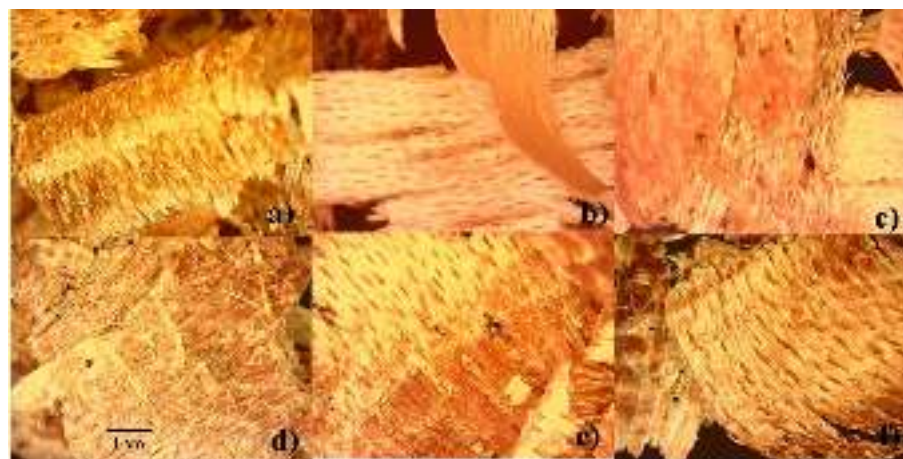
**Figura 4.11** Micrografía óptica del Eucalipto a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

En el caso de la micrografía de la Caoba figura 4.12, se observa en a) la madera sin procesar, su color es amarillo dorado, sus fibras se encuentran dispuestas en forma paralela con pequeñas aberturas entre ellas, como si fuera una malla; en b) la muestra se trató con NaOH, presentando un cambio en su color, las fibras se encuentran separadas y todavía se aprecian pequeños espacios entre sus fibras, en c) se aplicó el LI de cuatro carbonos, la madera perdió color, sus fibras se encuentran fragmentadas y algunas alargadas. En d) se aplicó el LI de seis carbonos, la muestra cambio de color y las fibras se encuentran en forma de pelusilla, no se observan cavidades; en e) se aplicó el LI de ocho carbonos, no solo presenta un poco de pérdida de color y sus fibras se encuentran dispuestas en forma paralela y con pequeños espacios entre ellas; en f) se aplicó el LI de diez carbonos, presenta despigmentación y poco desprendimiento de sus fibras.



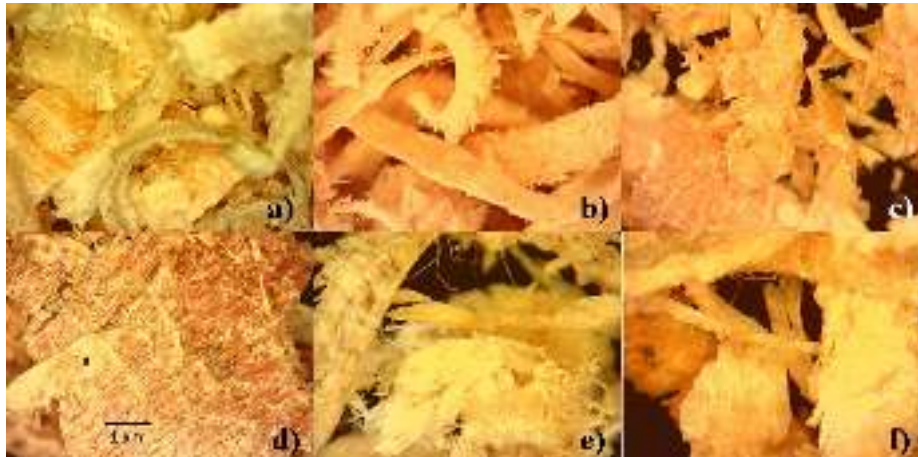
**Figura 4.12** Micrografía óptica del Caoba a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

La micrografía del Cedro figura 4.13, se puede observar que en a) la madera no ha sido sometida a ningún tratamiento, su color es cobrizo y sus fibras están ordenadas paralelamente. En b) la madera se sometió a un tratamiento alcalino, ocasionando una despigmentación y sus fibras se encuentran ordenadas paralelamente si separarse; en c) se aplicó el LI de cuatro carbonos, se puede observar que cambio de color y sus fibras se encuentran separadas en pequeños hilos. En d) se aplicó el LI de seis carbonos, la madera se encuentra sin color y sus fibras están separadas en hilos largos. En e) se aplicó el LI de ocho carbonos, no se ven cambios, ya que el color y las fibras se mantienen como en a). En f) se aplicó el LI de diez carbonos, se puede observar que la muestra no presenta cambios.



**Figura 4.13** Micrografía óptica del Cedro a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

En la micrografía del Pino Figura 4.14, se alcanza a apreciar que en a) la madera no presenta ningún tratamiento, el color de la madera es de color crema y sus fibras tienen forma de pequeños hilos desordenados. En b) se aplicó un tratamiento alcalino, por lo cual la muestra perdió color y sus fibras se observan astilladas; en c) la madera fue sometida al LI de cuatro carbonos, la madera cambió de color y sus fibras se fracturaron formando pequeñas astillas. En d) se aplicó un tratamiento con LI de seis carbonos, la madera presenta despigmentación y sus fibras se desprendieron en forma de hilos delgados. En e) la madera no cambió de color, solo sus fibras parecen estar aglomeradas como si fuera una semiesfera; y en f) las fibras parecen estar dispuestas en pequeños capullos semilaminados y presenta un color amarillo.

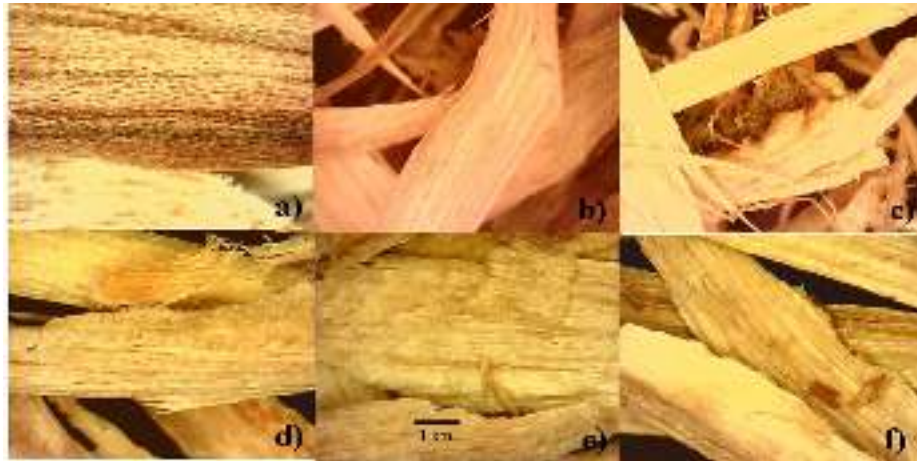


**Figura 4.14** Micrografía óptica del Pino a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

En la micrografía del palo de rosa Figura 4.15, se aprecia en a) la muestra sin tratar, su color es café acremado y sus fibras se encuentran compactas y paralelas con pequeños espacios entre ellas, en b) se sometió a un tratamiento alcalino, se aprecia que perdió color y sus fibras se encuentran compactas en forma paralela, no se observan espacios entre ellas. En c) se aplicó el LI de cuatro carbonos, la madera presenta un color crema claro y sus fibras se encuentran separadas entre ellas presentándose en forma de hilos largos. En d) la madera cambió de color y sus fibras se hincharon y sus fibras se presentan en forma paralela entre sí. paralela. En e) las



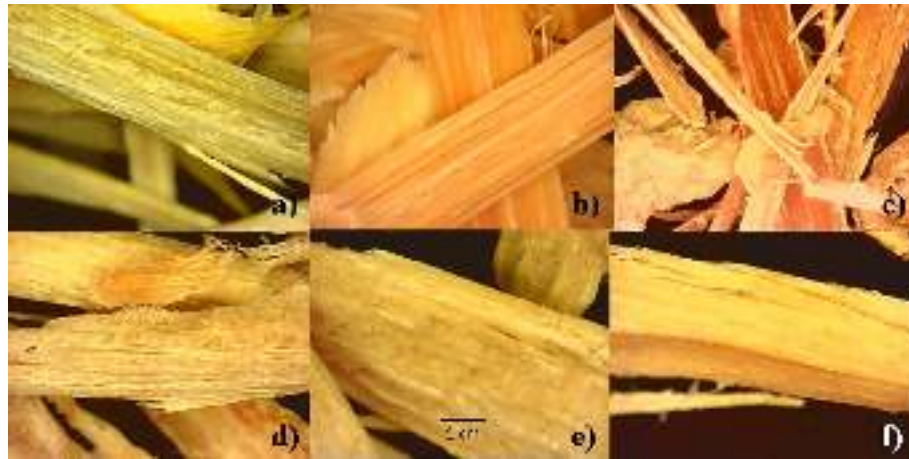
fibras parecen estar ordenadas en láminas y su color cambio. Por ultimo en f) la muestra de madera cambio de color y sus fibras permanecen compactas y ordenadas en forma



**Figura 4.15** Micrografía óptica del Palo de rosa a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

En la micrografía de la Bugambilia Figura 4.16, en a) se encuentra la madera sin tratamiento, presentando un color verde y sus fibras son alargadas y compactas. En b) la madera fue sometida a un tratamiento alcalino, en el cual la madera cambio de color a café claro y sus fibras se mantienen alargadas y compactas. En c) las fibras se separaron y su color es café claro. En d) las fibras se encuentran alargadas y poco compactas y su color el crema. En e) la madera es de color crema y sus fibras están compactas y alargadas; y por último en f) la madera cambio a un color crema claro y sus fibras se encuentran compactas.





**Figura 4.16** Micrografía óptica de la Bugambilia a) sin tratamiento, b) con tratamiento alcalino, c) aplicación del LI-C4, d) aplicación del LI-C6, e) aplicación LI-C8 y f) aplicación LI-C10

---

## 5. Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos de la síntesis y análisis de los líquidos iónicos, se concluye que se obtuvieron y coinciden con su estructura química, corroborándose mediante los análisis del FTIR y RMN de protón.

En relación con el material lignocelulósico, se puede concluir que el manejo de las muestras fue el adecuado; ya que el tratamiento alcalino y su almacenaje fue el adecuado manteniéndose en recipientes cerrados y evitando que se mezclaran unas con otras.

Es necesario ampliar el trabajo, incluyendo la caracterización de la celulosa extraída, así como la caracterización de los materiales tratados con NaOH, y después del tratamiento con los líquidos iónicos por SEM.

Con el uso del FTIR, el SEM y MO, se pudieron analizar los diferentes tipos de maderas utilizadas en la investigación, obteniéndose una caracterización parcial de las muestras, concluyendo que es factible el uso de los líquidos iónicos para la extracción de celulosa, evitando los solventes orgánicos.

Mediante el análisis de FTIR y RMN, se pudo comprobar la presencia de los grupos funcionales que caracterizan las estructuras de cada uno de los líquidos iónicos utilizados en la síntesis de la celulosa.

En la aplicación de los tratamientos con líquidos iónicos se concluye lo siguiente:

En todos los casos el tratamiento con Bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol se obtuvo el mayor porcentaje de conversión, siendo el 47.05 % para Caoba, 44.68% para Pino, 44.66% para Cedro, por lo que se considera una diferencia insignificante. Para Palo de Rosa 30.54% , para Eucalipto 27.93 %, y por último la Bugambilia con un 21.15 %.

De la misma manera, la Caoba fue la madera que produjo la mayor conversión con todos los líquidos iónicos.

El líquido iónico con peores resultados fue el Bromuro de 1-metil-3-octilimidazol, lo que no es congruente con el incremento en el tamaño de la cadena en el caso del Bromuro de 1-metil-3-decilimidazol. Esto requiere revisarse, principalmente porque no fue posible analizar la morfología y su relación con el tamaño de la cadena, o el acomodo en el espacio del radical alquilo. Dado que ninguno de los dos líquidos iónicos con cadenas más largas, lograron extraer celulosa del material (C10 ni C8).

Es necesario caracterizar la celulosa extraída que se encuentra en solución, para compararla con los métodos convencionales de organosolventes. Por otro lado, en el sentido medioambiental, los líquidos iónicos son una solución. Por lo que aquí se puede probar que los líquidos iónicos, en especial el bromuro de 1-metil-3-hexilimidazol es uno de los mejores de los aquí estudiados. Además, que no solamente funciona con la Caoba, sino con todos los materiales. En este sentido, es importante continuar con el trabajo aquí iniciado.

### 5.2 Recomendaciones

Con respecto a la trituración y molienda de las muestras lignocelulósicas, se recomienda utilizar un molino adecuado, con la finalidad de obtener un material en polvo o de menor tamaño.

Realizar un proceso de purificación a los líquidos iónicos, para evitar interacciones con impurezas en el proceso de extracción.

Complementar los análisis de SEM, RMN de C, después del tratamiento con NaOH y después de la extracción con líquidos iónicos a la madero o al remanente de la extracción.

Purificar

### 5.3 Productos académicos

Del presente desarrollo del proyecto de investigación se derivan los siguientes productos académicos:

- Publicación del artículo titulado "Extracción de celulosa por el método de Vieira utilizando un líquido iónico" en la revista Transversalidad Científica y Tecnológica, publicada por la Academia Tamaulipeca de Investigación Científica y Tecnológica A.C., año 3, No. 1, enero junio 2019, pag. 29-38.

## **Glosario**

Este es conveniente cuando en el documento se requieren hacer aclaraciones básicas que

interesen al lector, pero que ubicadas de este evitan ser una distracción durante la lectura.

## Bibliografía

- [1] J. E. Abalde Alonso, A. Cid Blanco, J. P. Fidalgo Paredes, J. E. Torres Vaamonde, and C. Herrero López, *Microalgas: Cultivo y aplicaciones*. 1995.
- [2] J. K. Sueker, “Comment on ‘Elevated tungsten and cobalt in airborne particulates in Fallon, Nevada: Possible implications for the childhood leukemia cluster’ by P.R. Sheppard, G. Ridenour, R.J. Speakman and M.L. Witten,” *Appl. Geochemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 1083–1085, 2006.
- [3] P. Gañán *et al.*, “CELULOSA: UN POLÍMERO DE SIEMPRE CON MUCHO FUTURO,” *Rev. Colomb. Mater.*, vol. Edición Es, pp. 01–04, 2017.
- [4] M. Vicent-luna, “Cristales porosos impregnados con líquidos iónicos para captura y separación de dióxido de carbono,” *Real Soc. Española Química*, vol. 115, no. 3, pp. 200–208, 2019.
- [5] D. Martínez, S. Andrade, L. Hernández, and M. Ávila, “Estudio Comparativo De Las Propiedades Fisicoquímicas De Líquidos Iónicos,” *Jóvenes En La Cienc.*, vol. 3, no. 0, pp. 300–304, 2017.
- [6] E. A. Gómez, L. A. Ríos, and J. D. Peña, “Efecto del Pretratamiento de Biomasa Maderera en el Rendimiento a Etanol,” *Inf. Tecnol.*, vol. 24, no. 5, pp. 113–122, 2013.
- [7] D. S. Saval, *Aprovechamiento de RESiduos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro*, vol. 16, no. 2. 2012.
- [8] F. I. De Prada Pérez de Azpeitia, “Historia de la Química El fuego: química y espectáculo,” *An. Quím.*, vol. 102, no. 2, pp. 54–59, 2006.
- [9] G. G. J., “Progreso y desarrollo de las fibras qupimicas,” in *Cursillos y conferencias*, 1972, pp. 49–62.
- [10] E. B.-L. Daisy Dopico-Ramírez, Yelenys Hernández-Corvo, Vivian León-Fernández, “Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica,” *ICIDCA. Sobre los Deriv. la Caña Azúcar*, vol. 47, pp. 26–37, 2013.

- [11] P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, and J. P. Mikkola, “Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids-A review,” *Industrial Crops and Products*, vol. 32, no. 3. pp. 175–201, 2010.
- [12] H. Liu, K. L. Sale, B. M. Holmes, B. A. Simmons, and S. Singh, “Understanding the interactions of cellulose with ionic liquids: a molecular dynamics study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 12, pp. 4293–4301, 2010.
- [13] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, and D. Morvan, “Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 373, no. 1–2. pp. 1–56, 2010.
- [14] E. Abraham *et al.*, “Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach,” *Carbohydr. Polym.*, 2011.
- [15] D. F. M. Montoya, E. J. Cosio, J. S. Aguirre, and J. E. M. Bocanegra, “Los líquidos iónicos como prometedores catalizadores en síntesis orgánica: Una contribución a la química sostenible,” *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 14, no. 2, pp. 171–179, 2017.
- [16] D. Florianne and C. Borja, “Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones Ionic Liquids: Methods of Synthesis and Applications,” *Concienc. Tecnológica*, no. 49, 2015.
- [17] D. A. Fort, R. P. Swatloski, P. Moyna, R. D. Rogers, and G. Moyna, “Use of ionic liquids in the study of fruit ripening by high-resolution<sup>13</sup>C NMR spectroscopy: ‘Green’ solvents meet green bananas,” *Chem. Commun.*, no. 7, pp. 714–716, 2006.
- [18] Y. Pu, N. Jiang, and A. J. Ragauskas, “Ionic liquid as a green solvent for lignin,” *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 27, no. 1, pp. 23–33, 2007.
- [19] M. Chávez and M. Domine, “Lignina , estructura y aplicaciones : métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial lignin , structure and applications : depolymerization methods,” *Av. en Cienc. e Ing.*, vol. 4, no. 4, pp. 15–46, 2013.
- [20] S. Morales De La Rosa, “HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA Y BIOMASA

LIGNOCELULÓSICA ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS MEMORIA Para aspirar al grado de,” p. 15, 2015.

- [21] C. I. Rimachi F., “Estudio de la energía generada por las plantas mediante el proceso de la fotosíntesis, como alternativa sostenible,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [22] J. L. García and M. J. Martínez, “Biomasa y Biotecnología,” *Cons. Super. Investig. Científicas*, no. 58, pp. 45–47, 2014.
- [23] V. H. Guarnizo A., Martínez P., “Pretratamientos De La Celulosa Y Biomasa Para La Sacarificación,” *Sci. Tech.*, vol. 15, no. 42, pp. 284–289, 2009.
- [24] A. Herguedas, C. Taranco, E. Rodríguez, and Prado Paniagua, “Biomasa, Biocombustibles Y Sostenibilidad,” *Transbioma*, vol. 13, no. 2, pp. 105–109, 2012.
- [25] E. Navarro and A. Abril, *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*, no. October, 2012.
- [26] A.-B. M. T., *Fundamentos de Fisiología Vegetal*. 2000.
- [27] M. Dey and K. E. N. Brinson, “Plant cell-walls,” in *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, vol. 42, pp. 265–382.
- [28] R. Sousa, D., Martinez, G., Monteiro, O., Cristobal, N., Azevedo, “Perspectivas biotecnológicas de hemicelulosas vegetales,” *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila*, vol. 2, no. 4, p. 1, 2010.
- [29] M. L. Ortiz, “Aproximaciones a la comprensión de la degradación de la lignina,” *Orinoquia*, vol. 13, no. 2, pp. 137–144, 2009.
- [30] P. Prinsen, “Composicion química de diversos materiales lignocelulosicos de interes industrial y analisis estructural de sus ligninas,” *The Journal of Nihon University School of Dentistry*. pp. 3–20, 2010.
- [31] J. Chávez, S. Martínez, M. Contreras, and E. Escamilla, “Celulosa Bacteriana en *Gluconacetobacter Xylinum*: Biosíntesis y Aplicaciones,” *Tip Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas*, vol. 7, no. 1, p. 24, 2004.



- [32] J. Vega-Baudrit, M. Sibaja, S. Nikolaeva, and A. Rivera, "Síntesis Y Caracterización De Celulosa Amorfa," *Rev. Soc. Química Perú*, vol. 80, no. 1, pp. 45–50, 2014.
- [33] K.-D. González-Velandia, D. Daza-Rey, P.-A. Caballero-Amado, and C. Martínez-González, "Evaluación de las propiedades físicas y químicas de residuos sólidos orgánicos a emplearse en la elaboración de papel.," *Luna Azul*, vol. 43, no. 43, pp. 499–517, 2016.
- [34] Ninla Elmawati Falabiba, "Catalogo de biodiversidad zona conurbada Altamira-Ciudad Madero-Tampico," *IMEPLAN*, 2019.
- [35] CONABIO, "Eucalyptus camaldulensis Dehnh., 1832," pp. 1–9, 2016.
- [36] S. Jacq and J. K. Francis, "Meliaceae Caoba dominicana Familia de la caoba," pp. 499–505.
- [37] L. Cedrela, "Cedrela odorata," no. 1759, pp. 141–144.
- [38] SIRE, "P i n u s a y a c a h u i t e E h r e n," no. 2. pp. 1–7, 2000.
- [39] E. P. Rosa and H. Potosina, "El Palo Rosa, su Establecimiento en la Huasteca Potosina.," *Tecnología*, vol. 10, pp. 1–6, 2019.
- [40] "Bougainvillea spectabilis." [Online]. Available: [http://www.plantasyhongos.es/herbarium/htm/Bougainvillea\\_spectabilis.htm](http://www.plantasyhongos.es/herbarium/htm/Bougainvillea_spectabilis.htm).
- [41] R. Benjamín, P. Blancas, M. C. R. J. Cárdenas, and R. P. Cerezo, "Enfermedad humana por modelantes . Análisis de sustancias con espectrometría de resonancia magnética," *Cir Plast*, vol. 20, no. 20, pp. 120–123, 2010.
- [42] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," *Cent. Investig. Hosp. "La Fé"*, pp. 73–92, 1965.
- [43] S. Al-Zuhair, "The effect of crystallinity of cellulose on the rate of reducing sugars production by heterogeneous enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 10, pp. 4078–4085, 2008.
- [44] C. F. Liu *et al.*, "Physicochemical characterization of cellulose from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*)," *Carbohydr. Res.*, vol. 341, no. 16, pp. 2677–2687,

2006.

- [45] A. Rodríguez, A. Moral, L. Serrano, J. Labidi, and L. Jiménez, “Rice straw pulp obtained by using various methods,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 8, pp. 2881–2886, 2008.
- [46] L. R. Lynd, R. T. Elander, and C. E. Wyman, “Likely features and costs of mature biomass ethanol technology,” *Appl. Biochem. Biotechnol. - Part A Enzym. Eng. Biotechnol.*, vol. 57–58, pp. 741–761, 1996.
- [47] A. Guarnizo, P. N. Martínez, and H. a. Sánchez, “Biomass and cellulose pretreatments for saccharification,” *Sci. Tech.*, vol. 15, no. 42, pp. 284–289, 2009.
- [48] T. J. Hamilton, B. E. Dale, M. R. Ladisch, and G. T. Tsao, “Effect of ferric tartrate/sodium hydroxide solvent pretreatment on enzyme hydrolysis of cellulose in corn residue,” *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 26, no. 7, pp. 781–787, 1984.
- [49] L. Niño López, A. A. Cárdenas, and R. G. Zambrano, “Evaluación de pretratamientos químicos para la hidrólisis enzimática de residuos lignocelulósicos de yuca (*Manihot esculenta* Crantz),” *Rev. Fac. Ing.*, no. 69, pp. 317–326, 2013.
- [50] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. Van Zyl, and I. S. Pretorius, “Microbial cellulosa utilization: Fundamentals and Biotechnology,” *Bioresour. Technol.*, vol. 66, no. 3, pp. 506–577, 2002.
- [51] A. Castillo *et al.*, “Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos,” *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 13, no. 4, pp. 140–150, 2012.
- [52] D. Han and K. H. Row, “Recent applications of ionic liquids in separation technology,” *Molecules*, vol. 15, no. 4, pp. 2405–2426, 2010.
- [53] T. Welton, *Ionic-Liquids-in-Synthesis.Pdf*, vol. 7. 2002.
- [54] H. Weingärtner, “Understanding ionic liquids at the molecular level: Facts, problems, and controversies,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 4, pp. 654–670, 2008.
- [55] M. J. Earle and K. R. Seddon, “Ionic liquids. Green solvents for the future,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 72, no. 7, pp. 1391–1398, 2000.

- [56] Fecha, “Declaración Jurada De Autoría Del Trabajo Científico, Para La Defensa Del Trabajo Fin De Master,” 2017.
- [57] G. C. Garcia E., Rios A., Hernandez F., Larrosa A., Ginestá A., Sánchez S., Lozano L., “Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química,” *Jornadas Introd. a la investigacion la UPCT*, pp. 66–68, 2011.
- [58] A. R. Salvador, “Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas.,” in *Assembly*, 2008, vol. 102, pp. 79–90.
- [59] L. María and S. Zas, “Editores.”
- [60] M. J. Trujillo-Rodriguez, “TESIS DOCTORAL EMPLEANDO NOVEDOSOS MATERIALES BASADOS EN LÍQUIDOS,” 2017.
- [61] R. A. Cruz, A. M. M. Martínez, M. Y. C. Cinco, J. L. R. Armenta, and M. J. C. Gómez, “Aprovechamiento del bagazo de piña para obtener celulosa y bioetanol,” *Afinidad*, vol. 68, no. 551, pp. 38–43, 2011.

## **Anexos**

## **Anexo A**

### **Nombre del anexo**

## **Anexo B**

### **Nombre del anexo**