

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA

**ESTERIFICACIÓN DE BIOPOLÍMEROS MODELO, EVALUADA
EXPERIMENTALMENTE POR TÉCNICAS DE RESONANCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR, UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS.**

POR:

Q. LUIS ALFREDO VILLANUEVA SOLÍS

**TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA**

CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO

MARZO DEL 2021



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
CHIHUAHUA

Chihuahua, Chih., a 11 de marzo de 2021.

Oficio: 40/CA/SIP/21

Dr. Ildebrando Pérez Reyes
Secretario de Investigación y Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Chihuahua
P r e s e n t e:

Los integrantes del comité, informamos a Usted que efectuamos la revisión de la tesis intitulada: **"ESTERIFICACIÓN DE BIOPOLÍMEROS MODELO, EVALUADA EXPERIMENTALMENTE POR TÉCNICAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS"**, presentada por el estudiante **Q. Luis Alfredo Villanueva Solís** alumno del programa de Maestría en Ciencias en Química.

Después de la revisión, indicamos al tesista las correcciones que eran necesarias efectuar y habiéndolas realizado, manifestamos que la tesis, de la cual adjuntamos un ejemplar, ha cumplido con los objetivos señalados por el Comité de Tesis, por lo que puede ser considerada como adecuada para que se proceda con los trámites para la presentación de su Examen de Grado.

A t e n t a m e n t e
"Por la Ciencia para Bien del Hombre"

Dr. Alejandro Alberto Camacho Dávila
Asesor de tesis

Dr. José Carlos Espinoza Hicks
Asesor de tesis



Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias
Directora de tesis

Dr. Ildebrando Pérez Reyes
Secretario de Investigación y Posgrado

***El que suscribe certifica que las firmas que aparecen en esta acta, son auténticas, y las mismas que utilizan los C. Profesores mencionados.

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Circuito Universitario
Campus Universitario #2 C.P. 31125
Tel. +52 (614) 236 6000
Chihuahua, Chihuahua, México
<http://www.fcq.uach.mx>

CHIHUAHUA, CHIHUAHUA A 11 de Marzo de 2021

Dr. Jaime Adame Gallegos
Coordinador Académico, Secretaría de Investigación y Posgrado FCQ-UACH
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Chihuahua

Estimado Dr. Jaime Adame,

Por medio de este conducto nos permitimos saludarle e informarle que tesis presentada por:

LUIS ALFREDO VILLANUEVA SOLÍS

Para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Química, y titulada:

ESTERIFICACIÓN DE BIOPOLÍMEROS MODELO, EVALUADA EXPERIMENTALMENTE POR TÉCNICAS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS.

Ha sido revisada por una servidora, en el carácter de director de tesis y por tanto liberado para su presentación y revisión por el Comité de tesis.

Sin más por el momento quedo de Usted,

Por la Ciencia para bien del Hombre



DRA. MA. DE LOURDES BALLINAS CASARRUBIAS
PTC DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIRECTORA DE TESIS



AGRADECIMIENTOS

- Agradecido con Dios por poner los medios para que el día de hoy pueda concluir esta etapa tan importante de mi vida. Sin su bendición no podría haber conocido a las personas e instituciones que formaron parte de este proyecto en el día a día.
- A la persona que siempre estuvo presente en cada paso que di, quedaré eternamente agradecido por cada uno de los momentos. Contigo he experimentado cada cosa que me hace ser mejor persona, gracias por escucharme siempre y ser ese motor. Cada día que he estado a tu lado, me doy cuenta de que soy muy afortunado por tener a una persona tan maravillosa como tú M.C. Gabriela Mesta Vicuña. No me alcanzarán las palabras para decirte lo que habita dentro de mí, gracias por robarme el corazón con cada detalle. Me haces una mejor persona cada día, pero lo mejor de todo es que con tus detalles me haces verdaderamente feliz. Te amo infinito.
- A mis padres que, aunque estemos lejos siempre los siento cerca. Gracias porque sin ustedes no sería quien soy el día de hoy. Gracias por todos los desvelos, los consejos que me dieron, la educación y sabiduría que siempre me brindaron. Sé que mi padre el †Sr. Policarpio Alfredo Villanueva Rueda puede sentir lo agradecido que estoy y que mi madre, la Sra. Martha Hilda Solís Armendáriz lo sabe. Los amo.
- A mi directora de tesis, que sin ella nada de esto sería posible. Gracias Dr. María de Lourdes Ballinas Casarrubias por adoptarme como uno de sus hijos al igual que su esposo el Dr. Guillermo González Sánchez. Siempre recordaré sus consejos. Es usted una persona que admiro y respeto. Espero siempre estar en contacto con usted y su familia. Mejor mentora no pude tener.
- A mi hermana Laura Valeria Villanueva Solís, su hija Ana Sofía Treviño Villanueva y su esposo Sergio Treviño. Gracias por formar parte de mi vida, contigo aprendí a ser valiente y no tenerle miedo a nada. Eres una mujer muy fuerte y admirable. Gracias por darle la vida a mi sobrina tan hermosa a la cual amo como si fuera mi hija. Gracias Sergio por formar parte de mi familia, respetar y amar a mi hermana, Dios bendiga su familia.
- A mis compañeros de laboratorio, sin ustedes y sus pláticas, convivencia y consejos el proyecto de tesis no hubiese sido el mismo. Gracias por hacer más amenos los días en que la química se empeña en hacer la vida de los estudiantes difícil.
- A mis amigos y familiares, gracias por siempre estar presentes y ser parte de mi vida. Sin ustedes la vida no tendría sentido puesto que con ustedes paso la mayor parte de mis pasatiempos.



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

- A la Universidad Autónoma de Chihuahua, Especialmente la Facultad de Ciencias Químicas dónde he pasado una década educándome y formándome como persona.
- A CONACYT por la Beca otorgada. Estudiar un posgrado es más fácil gracias a ustedes.
- A los docentes por transmitir siempre su sabiduría de una manera amigable y con plena disponibilidad.

DEDICATORIAS

- Dedico este proyecto a mi padre el †Sr. Policarpio Alfredo Villanueva Rueda quien en todo momento está presente en mi mente. Recuerdo cada uno de tus consejos de viva voz. No hay motivación más grande que sentir que te enorgullece ser mi padre. Por eso todo lo que hago es pensando en ti. Tu partida es algo que no he podido superar y que tal vez nunca pueda, pero me reconforta que algún día estaremos juntos en presencia de Dios. Mientras tanto, toma todo de mí que te enorgullezca. Tu pasión por el basquetbol se convirtió un ejemplo de entrega y dedicación en todo lo que hago. Es por eso que este proyecto va con dedicación especial hasta el cielo.
- A mi novia, primero Dios futura esposa, M.C. Gabriela Mesta Vicuña. Este proyecto va dedicado para ti, puesto que tú eres la motivación que hoy en día tengo para seguir superándome. Sé que aún falta para lograr lo que soñamos juntos, pero te aseguro que no está lejos. Lo más importante para mí es seguir el camino a tu lado siempre.
- A mi Mamá, la Sra. Martha Hilda Solís Armendáriz, mi Hermana; Laura Valeria Villanueva Solís y mi Sobrina; Ana Sofía Treviño Villanueva. Porque sin ustedes y su apoyo no habría logrado nada de esto. Toda mi vida he estado junto a ustedes y espero que así sea por mucho tiempo más. Dios las bendiga siempre.
- A mi directora de tesis, la Dra. María de Lourdes Ballinas Casarrubias. Especialmente por creer en mí en todo momento, por esa disponibilidad diaria, por esa paciencia, por la sabiduría compartida, por las oportunidades de superación, por la oportunidad laboral y por darme la oportunidad de asistir a congresos internacionales. En general por ser una persona llena de vida, amor y paciencia.



Índice

1. Resumen	1
2. Abstract	2
3. Introducción	3
4. Antecedentes.....	5
4.1 Compuestos lignocelulósicos.	5
4.2 Líquidos Iónicos.	8
4.2.1 Síntesis de Líquidos Iónicos.....	9
4.2.2 Purificación de Líquidos Iónicos	12
4.3 Líquidos Iónicos como solventes y medios de reacción.	16
4.4 Reacción de acetilación.....	22
4.4.1 Reacción de acetilación estudiada experimentalmente.	24
5. Hipótesis.	28
6. Objetivo General.....	28
7. Objetivos Particulares.....	28
8. Metodología.....	28
8.1 Síntesis de [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].....	28
8.2 Síntesis de [Bmim][Ac].	29
8.3 Acetilación de celulosa.....	29
8.3.1 Acetilación en Lls.....	29
8.3.2 Acetilación por el método Fischer.....	30
8.4 Estudio por Resonancia Magnética Nuclear.	30
9. Resultados y Discusión.....	31
9.1 Síntesis de Lls.	31
9.2 Disolución y acetilación de biopolímeros.....	37
9.2.1 Grados de sustitución del material acetilado.....	37
9.2.2 Conformación en el espacio de acetatos estudiada por 2D-RMN.....	43
10. Conclusiones.....	46
11. Bibliografía	47
ANEXO I	56
ANEXO II	74

Índice de Tablas

Tabla 1. Grado de sustitución de los acetatos obtenidos.....	40
---	----

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la β -D-celulosa [Mäki-Arvelaa, et al., 2010].....	6
Figura 2. Estructura de la lignina [Mäki-Arvelaa, et al., 2010].....	7
Figura 3. Transformación de material lignocelulósico en productos con Líquidos Iónicos.....	8
Figura 4. Síntesis de líquidos iónicos: Etapa I cuaternización del 1-metilimidazol con un cloruro de alquilo (1). Etapa II A; intercambio de anión por medio de un ácido de Lewis. Etapa II B intercambio de anión por medio de una reacción de metátesis. Etapa II C; intercambio de anión por medio de una reacción de protonación con un ácido [Díaz, et al. 2012].....	11
Figura 5. Micro reactores reportados previamente. (a) Vista superior de un micro-mezclador tipo vortex y (b) la vista lateral del principio de trabajo. (c) Foto de un reactor micro estructurado y (d) el esquema de una sola placa de mezcla [Renken, et al., 2007; Waterkamp, et al., 2007; Lu, et al., 2015].....	13
Figura 6. (a) Columna utilizada para la decoloración de LIs. (b) Composición de la columna. (c) Producto de la decoloración [Earle, et al., 2007].....	15
Figura 7. (A) Composición básica de biopolímeros. (B) Tratamiento de biopolímeros con LIs. (C) Fraccionamiento de los biopolímeros [Brandt, et al., 2013].....	17
Figura 8. Fraccionamiento de biopolímeros con LIs.....	20
Figura 9. Estructura de las posibles unidades anhidroglucosídicas acetiladas [Goodlett, et al., 1971].....	26
Figura 10. [Amim][Cl].- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 9.73 (s 1H, , N-CH-N), 7.93-7.91 (d, J=8.2 Hz, 2H, N-CH=CH-N), 6.03 (ddt, J=16.6 10.6, 6.0 Hz, 1H, CH ₂ =CH-CH ₂), 5.27(m, 2H, CH ₂ -CH), 4.96(d, 2H, J=6. Hz, CH ₂ N), 3.92 (s, 3H, NCH ₃).....	32
Figura 11. [Amim][Cl] – Espectro de ^{13}C -RMN (100.57 MHz, DMSO- d_6), δ : 137.37 (N-CH=N), 132.40 (CH=CH ₂), 124.21, 122.77 (NCH=CHN), 120.56 (CH ₂ =CH), 51.09 (NCH ₂), 36.27 (CH ₃ N).....	32
Figura 12. [Bmim][Cl].- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 9.73 (s, 1H, NCHN), 7.98 (t, J=1.7 Hz , 1H, N-CH=CH-N), 7.89 (t, J=1.7 Hz , 1H, N-CH=CH-N), 4.22 (t, J=7.2 Hz, 2H, N-CH ₂ -CH ₂), 3.90 (s, 3H, N-CH ₃), 1.75 (dd, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 1.23 (tq, J=7.5, 7.6 Hz, 2H,CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 0.85 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃ -CH ₂).....	33
Figura 13. [Bmim][Cl] – Espectro de ^{13}C -RMN (100.57 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.73(CH ₃), 19.20(CH ₂ -CH ₃), 31.88(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 36.13(CH ₃ -N), 48.77(CH ₂ -N), 122.75 y 124.00(CH=CH), 137.28(N-CH=N).....	34
Figura 14. [Bmim][Ac].- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 9.68(s, 1H, NCHN), 7.93(t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 7.85 (t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 4.21(t, J= 7.2 Hz, 2H, N-CH ₂ -CH ₂), 3.89 (s, 3H, N-CH ₃), 1.76 (dd, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 1.69 (s, 3H, CH ₃ -COO), 1.24 (tq, J=7.5, 7.6 Hz, 2H,CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 0.87 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃ -CH ₂).....	35



Figura 15. [Bmim][Ac] – Espectro de ^{13}C -RMN (100.57 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.78(C=O), 137.33(N-CH=N), 124.01-122.74 (CH=CH), 48.80(CH ₂ -N), 36.12(CH ₃ -N), 31.87(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 24.60 (CH ₃ -COO ⁻), 19.21 (CH ₂ -CH ₃), 13.73(CH ₃).	35
Figura 16. [Bmim][Ac].- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 10,09 (s, 1H, NCHN), 7.91(t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 7.84 (t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 4.21(t, J= 7.2 Hz, 2H, N-CH ₂ -CH ₂), 3.90 (s, 3H, N-CH ₃), 1.77 (dd, J=7.3 Hz, 2H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 1.59 (s, 3H, CH ₃ -COO ⁻), 1.25 (tq, J=7.5, 7.6 Hz, 2H,CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 0.88 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH ₃ -CH ₂).	36
Figura 17. [Bmim][Ac] – Espectro de ^{13}C -RMN (100.57 MHz, DMSO- d_6) δ : 173.71 (C=O), 138.25 (N-CH=N), 124.01-122.72 (CH=CH), 48.78 (CH ₂ -N), 35.97 (CH ₃ -N), 31.90 (CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 26.47 (CH ₃ -COO ⁻), 19.22 (CH ₂ -CH ₃), 13.66 (CH ₃).	37
Figura 18. Estructura de la celobiosa [Zhang, et al., 2010].	39
Figura 19. Espectros ^{13}C -RMN de celobiosa comercial y acetilada por el método Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].	40
Figura 20. Espectros ^1H -RMN de celobiosa comercial y acetilada por el método Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].	41
Figura 21. Ampliación de espectro de ^{13}C -RMN para la región de los carbonos carbonílicos de celobiosa acetilada por Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].	43
Figura 24. Espectro ^1H -RMN de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	56
Figura 25. Espectro ^{13}C -RMN de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	56
Figura 26. Espectro DEPT de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	57
Figura 27. Espectro HSQC de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	57
Figura 28. Espectro COSY de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	58
Figura 29. Espectro HMBC de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).	58
Figura 30. Espectro ^1H -RMN de la acetilación tipo Fischer.	59
Figura 31. Espectro ^{13}C -RMN de la acetilación tipo Fischer.	59
Figura 32. Espectro DEPT de la acetilación tipo Fischer.	60
Figura 33. Espectro HSQC de la acetilación tipo Fischer.	60
Figura 34. Espectro HMBC de la acetilación tipo Fischer.	61
Figura 35. Espectro ^1H -RMN de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	61
Figura 36. Espectro ^{13}C -RMN de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	62
Figura 37. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	62
Figura 38. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	63
Figura 39. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	63
Figura 40. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.	64
Figura 41. Espectro ^1H -RMN de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	64
Figura 42. Espectro ^{13}C -RMN de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	65
Figura 43. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	65
Figura 44. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	66
Figura 45. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	66
Figura 46. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.	67
Figura 47. Espectro ^1H -RMN de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.	67
Figura 48. Espectro ^{13}C -RMN de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.	68
Figura 49. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.	68



Figura 50. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.....	69
Figura 51. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.....	69
Figura 52. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.	70
Figura 53. Espectro ¹ H-RMN de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.	70
Figura 54. Espectro ¹³ C-RMN de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.	71
Figura 55. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.....	71
Figura 56. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.....	72
Figura 57. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.....	72
Figura 58. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.	73

Lista de Abreviaturas

LI	Líquido Iónico.
LIs.....	Líquidos Iónicos.
[Amim][Cl].....	Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio.
[Bmim][Cl].....	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio.
[Bmim][Ac].....	Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio.
[Bmim][PF ₆].....	Hexafluoro fosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.
[Emim][Cl].....	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio.
[Emim][Ac].....	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio.
[Emim][Br].....	Bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio.
[Emim][EtSO ₄].....	Etilsulfato e 1-etil-3-metilimidazolio.
GS.....	Grado de sustitución.
GSI.....	Grado de sustitución individual.
¹ H-RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear deprotón, o NMR por sus siglas en inglés correspondientes a Nuclear Magnetic Resonance.
¹³ C-RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear de carbono.
2D-RMN.....	Resonancia Magnética Nuclear de dos dimensiones.
DEPT.....	Mejora sin distorsiones mediante transferencia de polarización, correspondiente por sus siglas en inglés a Distortionless Enhancement by Polarization Transfer.
COSY.....	Espectroscopía de correlación que corresponde por sus siglas en inglés a Correlation Spectroscopy.
HSQC.....	Correlación cuántica simple heteronuclear, que corresponde por sus siglas en inglés a Heteronuclear Single Quantum Correlation.
HMBC.....	Correlación de múltiples enlaces heteronucleares, correspondiente por sus siglas en inglés a Heteronuclear Multiple Bond Correlation.



1. Resumen

El estudio sistemático de la reacción de esterificación de celobiosa y lignina con los tres líquidos iónicos (LIs), cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio [Amim][Cl], cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][Cl] y acetato de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][Ac], fue realizado en este trabajo. Los LIs fueron sintetizados y purificados *in situ* y posteriormente caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La acetilación de los biopolímeros se llevó a cabo en solución homogénea contrastando con el método tradicional heterogéneo “Fischer”. En la síntesis de los LIs, se obtuvieron purezas del 91.34 y 85.72 % para [Amim][Cl] y [Bmim][Cl] respectivamente. Para el [Bmim][Ac] se observó un intercambio de anión parcial y no fue utilizado en el estudio. Ya caracterizados los LIs, se procedió al estudio de la reacción con soluciones de celobiosa y lignina al 10 y 15 % peso. Los resultados en RMN de los productos obtenidos muestran valores de integración para las señales del enlace C=O de 3.86 para la acetilación Fischer, y de 4.17 a 5.04 para las acetilaciones en LIs. Estos valores se interpretaron como el Grado de Sustitución (GS). La identificación completa de los biopolímeros se logró por medio de espectroscopía de RMN de dos Dimensiones (2D-RMN) determinando los Grados de Sustitución Individual (GSI) y observando que los LIs proveen acetatos posicionados en α y β mientras que la Fischer solo en α . Según los resultados obtenidos por el GSI, el hidroxilo del C3 es el más reactivo, pero a la vez se encuentra con impedimento estérico por el monómero C1-C6, llevándose a cabo una acetilación preferente del tipo α que se encuentra menos impedida que la posición β . En cambio, cuando el biopolímero se encuentra en solución homogénea, la configuración de los grupos hidroxilo se ve expuesta a desordenarse, permitiendo al anhídrido acético reaccionar por ambos, reaccionando preferentemente en la posición β debido a que se encuentra en mayor concentración en la celobiosa comercial. En el caso de la lignina no se logró obtener información relevante por RMN.

Palabras Clave: Líquidos Iónicos, Esterificación, Acetilación, Biopolímeros.



2. Abstract

The esterification reaction of cellobiose and lignin was systematically studied with three ionic liquids in this work; 1-allyl-3-metilimidazolium chloride [Amim][Cl], 1-butyl-3-metilimidazolium chloride [Bmim][Cl] and 1-butyl-3-metilimidazolium acetate [Bmim][Ac]. The ionic liquids were synthesized, purified and characterized *in situ* and further characterized by NMR. Homogeneous acetylation of biopolymers was compared with the traditional heterogeneous “Fischer” acetylation method. Main results show purities of 91.34 % and 85.72 % on the [Amim][Cl] and [Bmim][Cl] synthesis respectively. For the [Bmim][Ac] a partial anion interchange was observed and was not used for the study. After IL characterization esterification reaction was studied by solutions for cellobiose and lignin 10% and 15% weight. Results in NMR for the obtained products show integrals in C=O bond signals that for Fischer acetylation was 3.86 and 4.17 to 5.04 for ILs acetylation. The integration values were interpreted as the Degree of Substitution (DS). The complete biopolymer identification was achieved by bidimensional NMR spectroscopy (2D-NMR) where the Individual Degree of Substitution (DSI) was determined, showing that ILs provides acetates positioned in α and β while Fischer acetylation provides acetates positioned in α . Based on the obtained results for the DSI, the hydroxyl group from C3 is the most reactive, at the same time is the most sterically inhibited by the C1-C6 monomeric unit, which leads to the preferred α position which is less inhibited than β . Otherwise the homogeneous solution of the biopolymer provides a disordered reactive configuration of the hydroxyl groups, letting the acetic anhydride attack by both sides the polymer, leading to a β preferred position which is the most abundant configuration in commercial cellobiose. For lignin non relevant information was observed by NMR spectroscopy.

Key words: *Ionic Liquids, Esterification, Acetylation, Biopolymers.*



3. Introducción

La principal fuente de energía en el mundo proviene del petróleo, dado el grado de consumo en los últimos años, se estima que la relación entre su reserva y la producción es de 33.6 años. Mientras que para el gas natural y el carbón se espera una relación de 52.3 y 125 años respectivamente. Esta situación, cada vez más cercana, ha orientado a los grupos de investigación a la búsqueda de fuentes renovables que permitan satisfacer la demanda de energía y productos químicos derivados del petróleo. Entre una de estas alternativas se encuentra toda la conceptualización acerca de la bio-refinación y la puesta a punto de bio-refinerías, las cuales procesan la materia más abundante y renovable de la tierra, la biomasa. Los materiales provenientes de la biomasa incluyen toda materia biológica proveniente de organismos vivos como madera, cultivos, residuos agrícolas, desperdicios de alimentos, entre otros. Se estima que 75.73 millones de toneladas de residuos de biomasa libres de humedad, fueron generados de 20 cultivos en México. En el 2007, el área cultivada fue de 21.7 millones de hectáreas con una producción agrícola de 270 millones de toneladas de cosecha [Valdez, et al., 2010]. Muchos de los residuos son reutilizados en diversas actividades, pero en gran porcentaje no es fácil disponerlos o se emplean procesamientos que son altamente contaminantes. Tecnologías ambientalmente amigables como las biológicas (fermentación y digestión anaerobia) proveen valor agregado a los residuos antes mencionados, convirtiéndolos en alcoholes, metano, hidrógeno, biodiesel, materia prima de pulpas, papeles, aditivos de comida y plásticos [Brandt, et al., 2013]. En el estado de Chihuahua del año 2008 al 2011, se registraron 1.4 millones de toneladas de residuos lignocelulósicos en tan solo cuatro cultivos [SAGARPA, 2015]. Además de los desechos agrícolas, las actividades forestales son también productoras de grandes cantidades de residuos con gran impacto ambiental. Durante el 2011, en México se produjeron 3.9 millones de metros cúbicos de madera generando 100 toneladas de residuos. En el estado de Chihuahua se encuentra la mayor producción de *Pinus sp.* en el país con una producción anual de 1,003,505 m³ por rollo (Madera en rollo: Troncos de árboles derribados o seccionados, con un



diámetro mayor a diez centímetros en cualquiera de sus extremos, sin incluir la corteza y sin importar la longitud) [SEMARNAT, 2011]. Los residuos lignocelulósicos son materiales que componen las paredes celulares de plantas leñosas como los árboles, arbustos y pastos. Compuestos básicamente de tres biopolímeros principales; la celulosa la cual es de mayor valor con una composición del 35-50% en peso. En el caso de la hemicelulosa hasta un 35% y de la lignina un 5-30% entre otros extractos que también son aprovechados en la industria [Brandt, *et al.*, 2013, Kim, *et al.*, 2013]. La celulosa se puede aprovechar para producir varios derivados con aplicaciones en la industria papelera, farmacéutica, cosmética, alimenticia y recientemente como materia prima para la obtención de materiales y combustibles biodegradables. La extracción y caracterización de celulosa no es fácil puesto que en la naturaleza se encuentra interactuando con la lignina y la hemicelulosa, por medio de enlaces con grupos hidroxilo intra e intermolecularmente, limitando su solubilidad en solventes convencionales [Kasprzak, *et al.*, 2019]. Técnicas actualmente utilizadas como la extracción ácida, alcalina, disolución al vapor o con solventes orgánicos, modifican químicamente la celulosa, algunas eliminando las propiedades únicas de este polímero y sus derivados [Ballinas, *et al.*, 2016]. La mayoría de los procesos son contaminantes o requieren una alta demanda de energía. Por eso, es necesario encontrar y optimizar técnicas alternativas que puedan llegar a sustituir los recursos no renovables. El aprovechamiento de estos residuos no solo tiene un impacto ambiental, sino también económico y científico. La celulosa y los derivados de celulosa han sido utilizados en una gran variedad de actividades por parte del ser humano. Sin embargo, ha sido complicado comprender la estructura de la celulosa en su estado natural; debido principalmente a la falta de desarrollo en métodos experimentales actuales. Para su caracterización, siempre es necesario un pretratamiento, el cual involucra procesos de purificación y separación; proporcionando información parcial de la estructura, y por ende limitando el aprovechamiento total de la materia [Kim, *et al.*, 2013]. Buscando solventes alternativos que no modifiquen químicamente a los biopolímeros, especialmente a la celulosa, se ha encontrado en los LIs satisfactoriamente, un medio



de reacción para la disolución y derivación de la celulosa y lignina [Wu, *et al.*, 2004]. En el presente proyecto se realizó un estudio sistemático con tres LIs de diferente longitud de cadena lateral ([Amim][Cl], [Bmim][Cl] y [Bmim][Ac]) en el proceso de disolución y en la reacción de esterificación de biopolímeros modelo (celobiosa y lignina). El objetivo principal fue aportar conocimiento en torno al posible mecanismo de reacción, en la reacción de esterificación de estos biopolímeros, con el uso de técnicas instrumentales modernas como la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y así incrementar el conocimiento en los procesos de disolución y reacción de biomasa residual.

4. Antecedentes.

4.1 Compuestos lignocelulósicos.

El material lignocelulósico es un material sintetizado por las células de las plantas que consiste principalmente de biopolímeros como carbohidratos poliméricos (celulosa y hemicelulosa) y un biopolímero aromático (lignina). Además, contiene pequeñas cantidades de pectinas, compuestos inorgánicos, proteínas y extractos como ceras y lípidos. La composición exacta depende de la especie, el tejido vegetal y las condiciones de crecimiento de la planta [Brandt, *et al.*, 2013]. Siendo la celulosa el biopolímero de mayor abundancia en el planeta, conformada por enlaces 1,4- β -D-glucosídicos de unidades anhidro glucosa con algunos enlaces de hidrógeno inter- e intramoleculares (Figura 1) [Mäki-Arvela, *et al.*, 2010]. Es un biopolímero con propiedades atractivas ya que es biocompatible, biodegradable y con una gran estabilidad térmica y química [Kasprzak, *et al.*, 2019]. Algunos de los derivados importantes de la celulosa son la carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, acetatos y nitratos de celulosa. Sus propiedades únicas hacen de este polímero y sus derivados compuestos de gran interés, por lo que se ha estudiado recientemente como una alternativa para la obtención de bio-materiales.

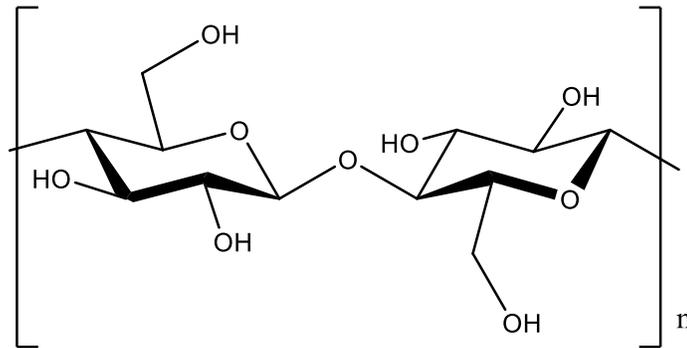


Figura 1. Estructura de la β -D-celulosa [Mäki-Arvelaa, et al., 2010].

Por otro lado, la lignina es un biopolímero amorfo y complejo compuesto principalmente de alcoholes; coniferílico, sinapílico, y cumárilico (Figura 2) [Sun, *et al.*, 2009]. Globalmente en el 2002, la producción de lignina fue de 26 millones de toneladas en la industria química de pulpeo [Kadla *et al.*, 2002]. La lignina es el polímero que mantiene unidos a la hemicelulosa y a la celulosa por medio de enlaces de tipo éster y de hidrógeno respectivamente. Estas interacciones moleculares forman una estructura rígida que complica la hidrólisis de estos tres importantes biopolímeros, y contribuye a que el proceso de fraccionamiento sea contaminante y costoso [da Costa, *et al.*, 2013].

El tercer polímero es la hemicelulosa, se conforma principalmente de unidades de xilano, glucomanano, betaglucano y polisacáridos de xiloglucano. En unos casos los principales componentes de las hemicelulosas son acetilgalactoglucomananos y arabino-4, α -metilglucuronoxilano. Estos componentes se han usado como agentes endulzantes, espesantes y emulsificantes. En algunos casos, son degradados durante los procesamientos alcalinos de extracción sin poder ser aprovechados [Mäki-Arvelaa, *et al.*, 2010].

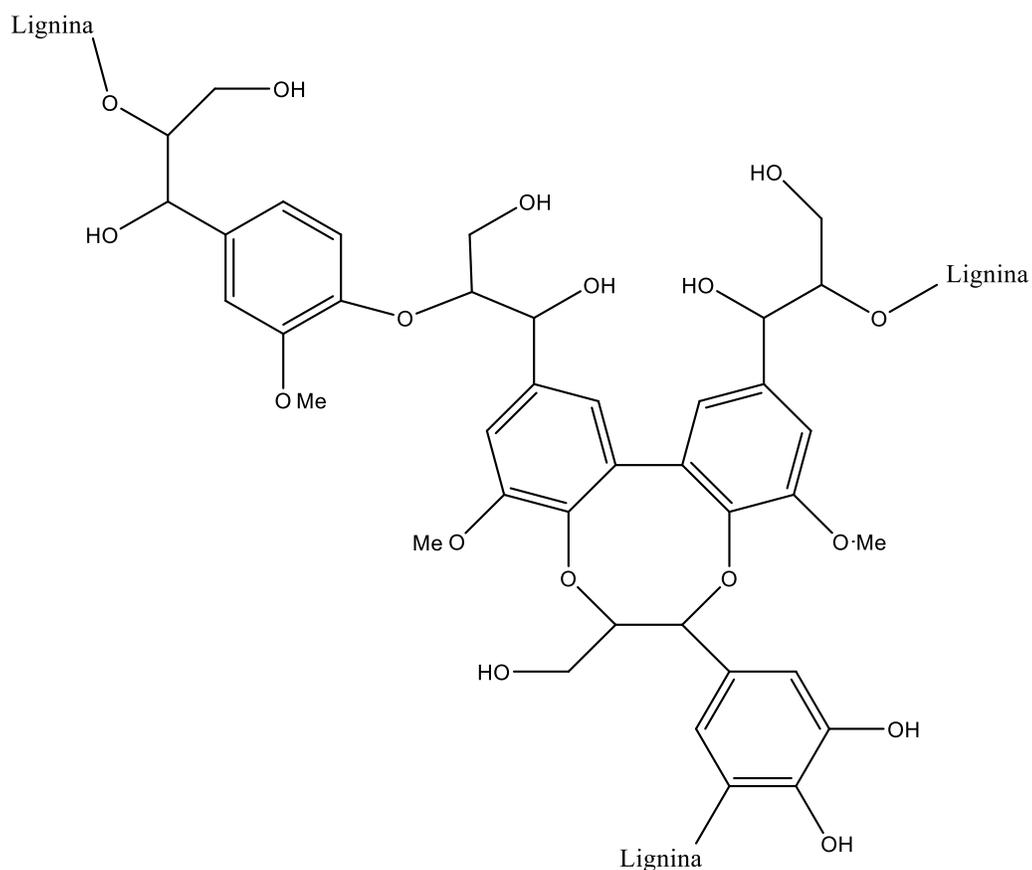


Figura 2. Estructura de la lignina [Mäki-Arvelaa, et al., 2010].

Actualmente, se busca que el procesamiento de estos residuos sea menos tóxico, con menor gasto energético y que se aproveche toda la materia prima. El propósito es que la biomasa, los químicos usados en el proceso y los productos sean ambientalmente amigables, biodegradables y no tóxicos; o que los contaminantes sean totalmente recuperados y reutilizados. Los métodos convencionales tienen limitaciones muy bien documentadas, como son una selectividad insuficiente y una degradación parcial de los productos comprometiendo el proceso de separación [Hongzhang & Liying, 2007; Sendich *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2011; García-Cubero *et al.*, 2009; Wörmeyer *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2010]. Por lo tanto, la investigación se ha enfocado en estudiar las rutas que incrementen la separación selectiva de compuestos lignocelulósicos alcanzando procesos sostenibles para la obtención de derivados (Figura 3) [da Costa, *et al.*, 2013].

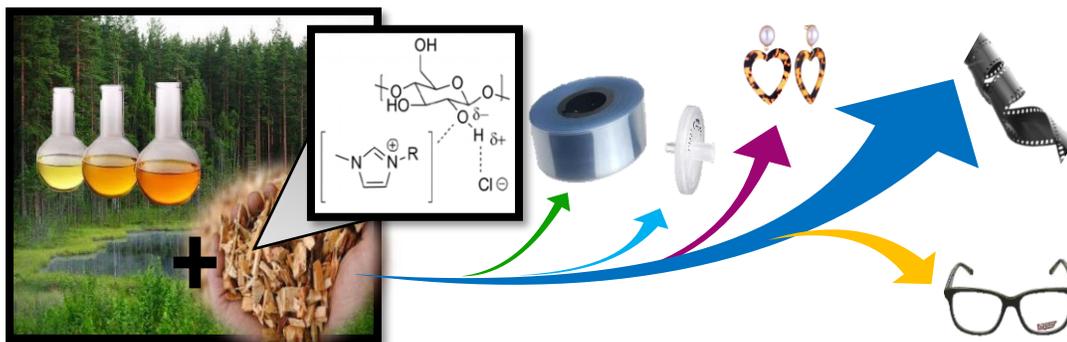


Figura 3. Transformación de material lignocelulósico en productos con Líquidos Iónicos.

4.2 Líquidos Iónicos.

Recientemente los LIs han llamado la atención como solventes ambientalmente amigables con distintas aplicaciones. El primer reporte de LIs se realizó en 1914 con la síntesis del nitrato de etilamonio y su punto de fusión entre 13-14°C por Pul Walden. Posteriormente se reportaron en la literatura, distintos tipos de LIs empleando cationes a base de metilimidazol. Pero no fue hasta el 2002 cuando se describieron sales con un punto de fusión menor a 100°C generando gran interés a la comunidad científica por su capacidad de disolver celulosa entre otras aplicaciones [Swatloski, *et al.*, 2002]. En general, los LIs se componen principalmente de un catión orgánico y un anión ya sea orgánico o inorgánico, lo que proporciona una gran variedad de combinaciones generando distintas propiedades fisicoquímicas que pueden ser aprovechadas según las necesidades de la aplicación en que serán utilizados. Son considerados ambientalmente amigables principalmente por su baja presión de vapor y gran estabilidad térmica. La baja presión de vapor reduce el riesgo a la exposición la cual es una ventaja sobre los solventes orgánicos clásicos. La estabilidad térmica, proporciona un amplio rango en estado líquido aumentando las posibilidades de ser utilizado en distintas aplicaciones. Aunque aún se deben realizar estudios para determinar su impacto ambiental, estudios recientes han reportado algunos datos sobre la toxicidad de estos solventes. Ésta se atribuye principalmente a las características del LI, sobre todo estructurales, correlacionándola con el largo de la



cadena de alquilo del grupo imidazol y piridinio [da Costa López, *et al.*, 2013]. Se ha descubierto que los LIs pueden llegar a disolver biomasa e incluso fraccionar los polímeros que la componen. En este caso, la mayoría de los LIs empleados, son compuestos por cationes a base de dialquilimidazolio, aunque existen otros cationes a base de piridinio y sales cuaternarias de amonio y fosfonio, la combinación de los primeros con cloruros y acetatos ha sido de las más reportados en la literatura para la modificación de compuestos lignocelulósicos [Vitz, *et al.*, 2009]. Además, existen otras combinaciones con aniones como carboxilatos, alquilfosfatos y alquilfosfonatos también con habilidad de disolver biopolímeros. Existen reportes sobre el uso de líquidos iónicos para la manufactura de diversos productos en la industria como por ejemplo columnas con fase estacionaria basadas en LIs para columnas de cromatografía de gases [Jayawardhana *et al.*, 2011]. Además, se pueden aplicar estas columnas comerciales disponibles en Supelco/Sigma Aldrich para la detección de agua utilizando un detector de conductividad térmico con límites de detección de 0,0002 ppm. Estos análisis han logrado sustituir la titulación Karl Fisher el cual tiene un límite de detección de 1 ppm [Accurate. Precise. Consistent. Ionic Liquid and SLB® i-series GC Capillary Columns] La remoción de mercurio vaporizado que se encuentra en el gas natural ha sido otra aplicación en donde se utiliza a nivel industrial LIs a base de clorocuprato (II) [Abai *et al.*, 2015] Por último, la compañía Chevron logró sustituir la utilización del ácido fluorhídrico como catalizador por un LI a base de cloroaluminato [Mccoy, M., 2016].

4.2.1 Síntesis de Líquidos Iónicos.

La síntesis general más reportada, de los LIs se puede observar en la figura 4. En una primera etapa, se lleva a cabo la cuaternización del catión orgánico, en este caso el 1-metilimidazol con la respectiva inserción de la cadena halogenada (1). En la etapa II se pueden obtener diversos intercambios de anión dependiendo de la materia prima utilizada. Por ejemplo; en la etapa II A, se lleva a cabo el intercambio de anión por medio de un ácido de Lewis (2). En la etapa II B, el intercambio de anión ocurre por una reacción de metátesis con una sal (3). En la etapa II C; intercambio se obtiene por



una reacción de protonación con un ácido (4). [Díaz, *et al.* 2012]. Además, la síntesis de LIs se puede clasificar en dos, ya sea en la utilización de un solvente o reacciones asistidas por solventes orgánicos como el acetonitrilo, donde el rendimiento y la pureza del producto se ve afectado por la metodología junto con el material utilizado. Actualmente la mayoría de los LIs son sintetizados por medio de dos pasos en distintos solventes, sin embargo, la ruta de síntesis es específica en algunos casos. Dentro de las rutas sintéticas sin solventes de un solo paso se encuentran una serie de LIs a base de imidazolio y tetrafluoroborato, las cuales fueron sintetizados solo con calentamiento con un rendimiento de 87% [Xu *et al.* 2003]. Uno de los LIs más utilizados y conocidos es el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][PF₆] sintetizado por medio de un solo paso sin solvente con agitación magnética a 140°C [Estager *et al.*, 2007]. En la síntesis sin solvente, la obtención de un producto se ve beneficiada en cuestiones de purificación, pero sacrificando el rendimiento cuantitativo [Jing, *et al.*, 2015]. Métodos tradicionales de dos pasos, con solventes, son frecuentemente utilizados, por ejemplo, la reacción de un nucleófilo con 1,4-butano o 1,3-propano sulfonato, seguido de la adición de un ácido fuerte, es la manera más simple de sintetizar el líquido iónico (LI) funcionalizado con SO₃H. Los LIs funcionalizados a base de grupos carbonilo, nitrilo o carboxilo, pueden ser preparados en un solo paso, en solvente, por medio de la reacción de protonación de amina o fosfina con un compuesto insaturado mediante una reacción del tipo Michael [Wasserscheid, *et al.*, 2003]. Por otro lado, los LIs funcionalizados a base de quinuclidina, utilizados como catalizadores en algunas reacciones de Baylis-Hillman, se sintetizan por la aminación de la 3-quinclidinona con líquidos iónicos funcionalizados con grupos amino, mediante una reacción de reducción [Mi *et al.*, 2005].

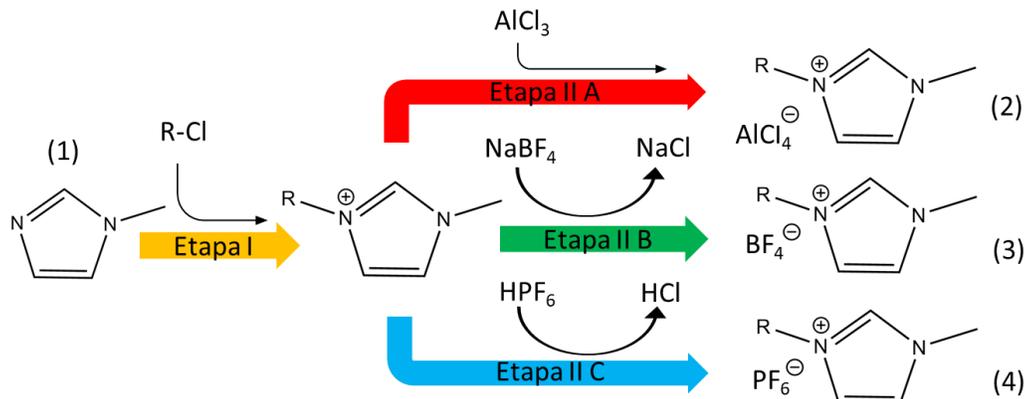


Figura 4. Síntesis de líquidos iónicos: Etapa I cuaternización del 1-metilimidazol con un cloruro de alquilo (1). Etapa II A; intercambio de anión por medio de un ácido de Lewis. Etapa II B intercambio de anión por medio de una reacción de metátesis. Etapa II C; intercambio de anión por medio de una reacción de protonación con un ácido [Díaz, et al. 2012].

Una serie de LIs a base de bromuro de 1-alkil-3-metilimidazolio fueron sintetizadas por medio de la etapa I. La reacción sin solvente se tiene que llevar a cabo a temperaturas altas, lo que es inseguro y con una alta demanda de energía a nivel industrial. Además de prolongar el tiempo de reacción para asegurar un rendimiento satisfactorio [Pei, *et al.*, 2007]. Una alternativa se encuentra en la irradiación por microondas en donde se ha logrado sintetizar LIs a base de imidazol, piridina, pirazol y tiazol reduciendo considerablemente el tiempo de reacción de 24 a 1 h y aumentando los rendimientos, por ende, reduciendo el impacto ambiental [Jing, *et al.*, 2015]. La principal desventaja de este método es que algunas reacciones son difíciles de controlar y se pueden obtener una mayor cantidad de subproductos que pueden interferir en la pureza del producto. Por lo tanto, no es un método funcional para LIs con bajos puntos de fusión como el bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim][Br]. Otro método reportado es el uso de ondas ultrasónicas en donde se reduce el tamaño de partícula, obteniéndose una microemulsión y un aumento en el transporte de masa, siendo ideal en reacciones de metátesis evitando altas temperaturas. La limitante de esta técnica son los rendimientos los cuales son menores a los de las reacciones asistidas con microondas y no aumentan si se incrementa el tiempo de reacción [Jing, *et al.*, 2015].



Una mejora de las técnicas mencionadas anteriormente se observa en la sinergia entre la radiación por microondas y las ondas ultrasónicas, las cuales han demostrado incrementar considerablemente el rendimiento y la pureza de los productos a menores tiempos de reacción. En la búsqueda de la optimización de las síntesis de los LIs se han desarrollado reactores para incrementar y mejorar su producción. Los LIs a base de 1-metilimidazolio han sido sintetizados con un alto rendimiento y una pureza por arriba del 99% en reactores como los que presentan en la Figura 5 [Renken, *et al.*, 2007; Waterkamp, *et al.*, 2007; Lu, *et al.*, 2015]. El reactor compuesto de tubos capilares con una microestructura interna como se muestra, en la figura 5 d, el cual fue diseñado para la síntesis de etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim][EtSO₄]. La eficiencia y la operación estable de este sistema de reacción se comprobó experimentalmente, obteniendo el LI en una pureza mayor al 95% produciendo decenas de kilogramos al día. La eficiencia del reactor incluye una alta productividad, bajo consumo de energía y la producción de LIs incoloros eliminando problemas de costos desde reacciones a baja escala hasta aplicaciones industriales. La dificultad de reutilizar los LIs y su toxicidad, son factores que restringen su aplicación a nivel industrial. Además de que su definición como solventes ambientalmente amigables no es del todo concretada debido a la dificultad de ser degradados. Por eso, es necesario estudiar su reutilización para beneficio económico y ambiental [Jing, *et al.*, 2015].

4.2.2 Purificación de Líquidos Iónicos

La purificación de los LIs es muy importante puesto que representa una gran influencia en la aplicación de los LIs, ya que es necesario cumplir con ciertos requerimientos de pureza para que no se vean afectadas sus propiedades fisicoquímicas. El punto de fusión, la viscosidad, la conductividad, la polaridad, velocidades de reacción y formas de reaccionar, los efectos catalíticos, así como también reacciones secundarias, se ven afectadas en la presencia de pequeñas cantidades de impurezas [Gericke, *et al.*, 2012]. Todo material sin reaccionar, solventes, subproductos, entre otras impurezas interfieren en las propiedades de los LIs, causando efectos impredecibles, en su uso y aplicación.

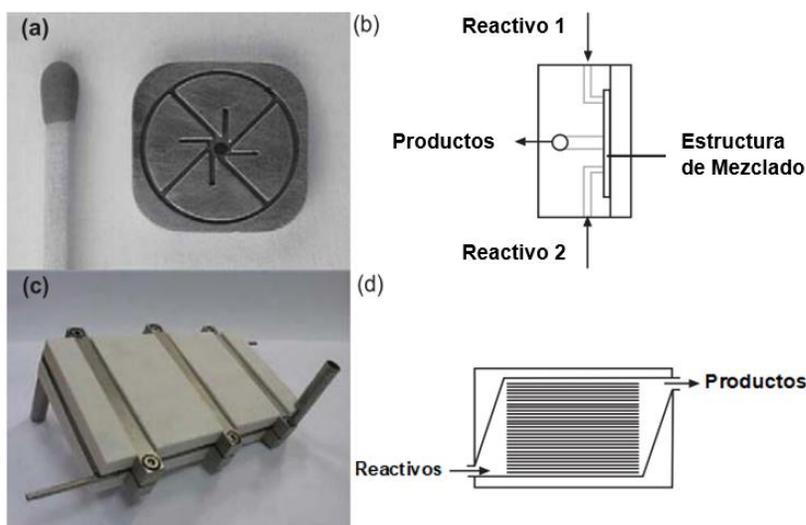


Figura 5. Micro reactores reportados previamente. (a) Vista superior de un micro-mezclador tipo vortex y (b) la vista lateral del principio de trabajo. (c) Foto de un reactor micro estructurado y (d) el esquema de una sola placa de mezcla [Renken, *et al.*, 2007; Waterkamp, *et al.*, 2007; Lu, *et al.*, 2015].

La mayoría de las propiedades de los LIs se ven afectadas por la humedad del aire, incluyendo a los LIs hidrofóbicos. Las trazas de humedad son difíciles de remover por completo por lo que los métodos tradicionales como la recristalización y la destilación no son rentables para LIs con bajos puntos de fusión y altos puntos de ebullición [Jing, *et al.* 2015]. La mejor opción para la obtención de LIs, de alto grado de pureza, es evitar impurezas provenientes de la materia prima o subproductos de reacción. Los residuos provenientes de la materia prima (aminas y haluros de alquilo), subproductos (sales inorgánicas), y en el caso de LIs no halogenados, compuestos del intercambio de iones (sales de sodio, litio, plata o ácidos) se encuentran frecuentemente a nivel de trazas [Gericke, *et al.*, 2012]. El evitar la exposición al oxígeno y que la temperatura de reacción sea controlada razonablemente, en algunos casos se recomienda temperatura ambiente o incluso un baño de hielo; coadyuva a preservar las propiedades de los LIs. Además, se recomienda que los reactivos deben ser purificados por destilación u otro tipo de método de purificación común. Los LIs una vez sintetizados, hay que protegerlos de la humedad, puesto que algunos son altamente higroscópicos y a pesar de que la humedad puede eliminarse por



evaporación al vacío y cierta temperatura, resulta algo complicado en algunos casos puesto que a veces el agua se incorpora en enlaces puente hidrógeno y no se logra remover a niveles satisfactorios [Jing, *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2011; Mazza *et al.*, 2009; Sheldon 2001; Heinze *et al.*, 2005; Holbrey *et al.*, 2003] Una alternativa para su purificación, incluye el uso de solventes para realizar una destilación azeotrópica con vacío; o disolver el LI en un solvente de bajo punto de fusión. Sin embargo, el método más eficiente para la remoción de agua por completo es la electrolisis del agua por medio de un sistema electroquímico basado en un cátodo de platino y un ánodo de grafito [Islam *et al.*, 2008] La recrystalización es un método de purificación empleado con LIs de alto punto de fusión. Los solventes se seleccionan con base en la solubilidad y el tipo de impurezas contenidas en el LI. Para LIs hidrofílicos se utilizan solventes de baja polaridad como la acetona, acetonitrilo y el acetato de etilo, mientras que los solventes de alta polaridad como el metanol y el etanol son utilizados en LIs hidrofóbicos [Zhou *et al.*, 2006]. Además de los métodos antes mencionados, la absorción, destilación, zona de fusión y fluidos supercríticos son procesos adicionales que ayudan a la obtención de LIs altamente puros [Jing, *et al.*, 2015]. El dióxido de carbono supercrítico ha sido reportado como una herramienta para purificar LIs de impurezas orgánicas y agua incluyendo a los LIs higroscópicos y solubles en agua [Andanson *et al.*, 2010]. El uso de carbón activado, sílica y tamiz molecular son de los métodos más utilizados [Jing, *et al.*, 2015]. Algunos LIs son incoloros pero debido a las impurezas presentadas en la síntesis se observa una coloración en la mayoría de los casos. Columnas empacadas con celita, sílica gel y carbón activado al mismo tiempo es una alternativa que ya ha sido utilizada para decolorar los LIs (Figura 6) [Earle, *et al.*, 2007]. La desventaja es que la sílica y alúmina pueden llegar a tener un impacto en las propiedades electroquímicas, espectroscópicas y de propiedades físicas de los LIs al contaminar con pequeñas partículas [Gnahm *et al.*, 2011]. Una alternativa es utilizar una columna empacada con gel Sephadex (Separación por peso molecular). Algunos LIs pueden llegar a ser purificados por destilación, sin embargo, la purificación por zona de fusión se ha vuelto una técnica, que incluso ya ha sido utilizada a gran

escala para LIs con puntos de fusión bajo, como el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim][Cl]; con un reporte en la pureza del 99.9% [Jing, *et al.*, 2015].

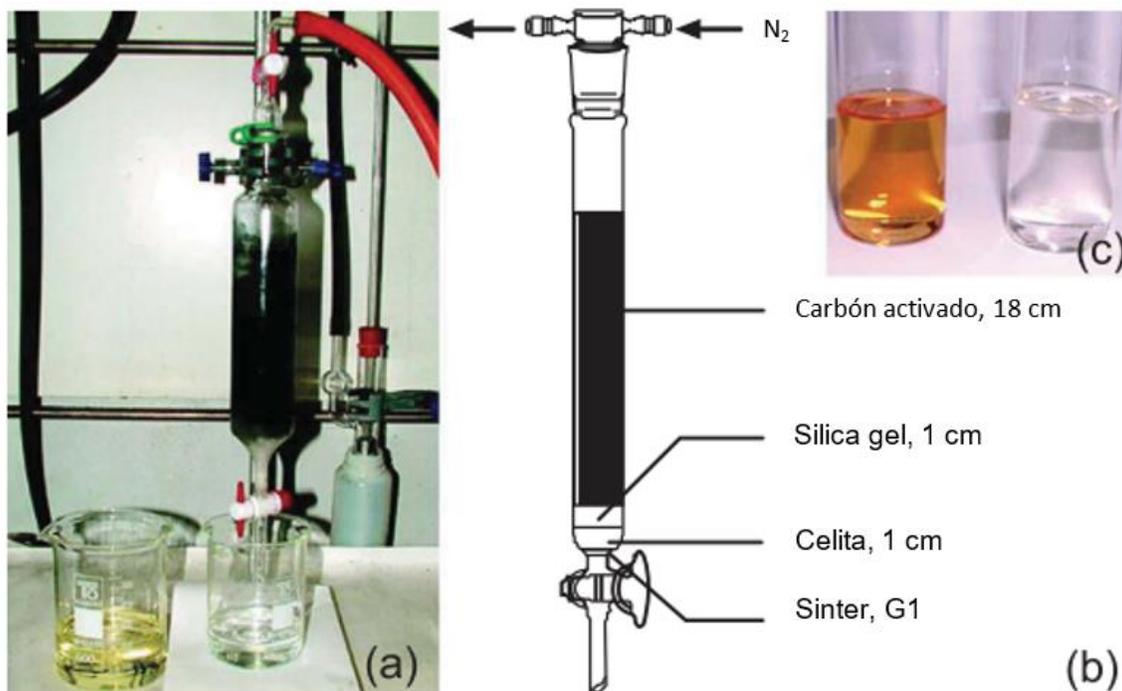


Figura 6. (a) Columna utilizada para la decoloración de LIs. (b) Composición de la columna. (c) Producto de la decoloración [Earle, *et al.*, 2007].

Comparado con los resultados obtenidos, al inicio del uso de los LIs, (5-10 años atrás), la calidad comercialmente disponible de LIs ha sido drásticamente mejorada [BronycaClare *et al.*, 2010]. Las herramientas analíticas para la caracterización de impurezas son de mucho mayor precisión y el número y disponibilidad de ellas, se ha incrementado. Del mismo modo, la síntesis, así como también la purificación de LIs han mejorado [Clare *et al.*, 2009]. Los LIs comerciales para la disolución de celulosa se ofrecen con grados de pureza iguales o superiores al 98–99%, calidad generalmente aceptada para los solventes comunes utilizados en síntesis orgánica. Sin embargo, existen LIs con baja pureza que son los más populares para aplicaciones en donde se involucra la biomasa como materia prima, por ejemplo, en la disolución de celulosa empleando el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim][Ac] de baja pureza



(90-95%) [Gericke, *et al.*, 2012]. Es importante destacar que ciertas impurezas tienen un efecto en la derivatización de celulosa, como ejemplo, en la silylación de celulosa en [Bmim][Cl] se ofrece un mayor GS cuando presenta impurezas del 5% debido a que el metilimidazol residual actúa como catalizador para la eterificación [Mormann *et al.*, 2009]. Por lo tanto, las impurezas pueden provocar un efecto (dependiendo el caso) adverso o benéfico en la reacción. Una gran cantidad de impurezas pueden ser detectadas por espectroscopía de RMN y análisis elemental [Zhao *et al.*, 2009; Ha *et al.*, 2011]. Sin embargo, son necesarias técnicas más precisas para aplicaciones biomédicas o alimenticias [Gericke, *et al.*, 2012].

4.3 Líquidos iónicos como solventes y medios de reacción.

La disolución homogénea de celulosa permite que, durante un proceso reactivo, se tenga más control a lo largo de la cadena del biopolímero. Es por esta razón que se estudian sistemas funcionales como medios de reacción para la disolución, no solo de celulosa sino también de derivados de biomasa [Kilpeläinen, *et al.*, 2007]. Hasta el 2004, solo se contaba con un número limitado de sistemas de solventes para la disolución de celulosa como, por ejemplo: DMAc/LiCl, DMF/N₂O₄, NMNO, y DMSO/TBAF, además de hidratos de algunas sales sólidas como el LiClO₄•3H₂O y LiSCN•2H₂O. Las reacciones como la esterificación, eterificación entre otras, también han sido previamente reportadas en distintos medios [Liebert & Heinze 2001; Edgar *et al.*, 1995; Heinze *et al.*, 2018; Fischer *et al.*, 1999; Fischer *et al.*, 2002]. Sin embargo, presentaban limitantes como la toxicidad, altos costos, dificultades para recuperar el solvente o inestabilidad en procesos a gran escala de los LIs empleados [Wu, *et al.*, 2004].

Actualmente se ha estado investigando este tipo de reacciones con diversos biopolímeros modelo de distintas unidades glucosídicas en LIs [Cao *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2018; Swalina *et al.*, 2001]. La utilización de LIs comenzó cuando Charles Graenacher en 1934, reportó por primera vez su uso como solventes no derivatizantes de la celulosa. Utilizó, sales de *N*-alquilpiridinio en la disolución y medio de reacción homogéneo de celulosa [Graenacher, C. U.S. Patent 1,943,176, 1934]. A partir del

2002, el interés en la obtención de solventes que puedan sustituir los métodos tradicionales de disolución de biopolímeros se incrementó, gracias a que los LIs fueron encontrados como una prometedora alternativa, debido a que presentan baja presión de vapor, amplio rango de temperaturas en estado líquido y un excelente poder de disolución, se consideraron como solventes verdes (ambientalmente amigables) [Swatloski, *et al.*, 2002]. Actualmente, está comprobado que pueden ser reutilizados por destilación bajo presión reducida, filtrado y secado en el horno [Cao, *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2011; Xie *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2011]. Las condiciones para disolver material lignocelulósico (Figura 7) son suaves puesto que no son destructivos, interactúan de forma iónica con las cadenas de celulosa. Principalmente cuando se utiliza cloruro como anión, el cual tiene la mayor interacción al romper los puentes de hidrógeno, que aniones voluminosos como los acetatos y nitratos (Figura 7, B) [Kilpeläinen, *et al.*, 2007].

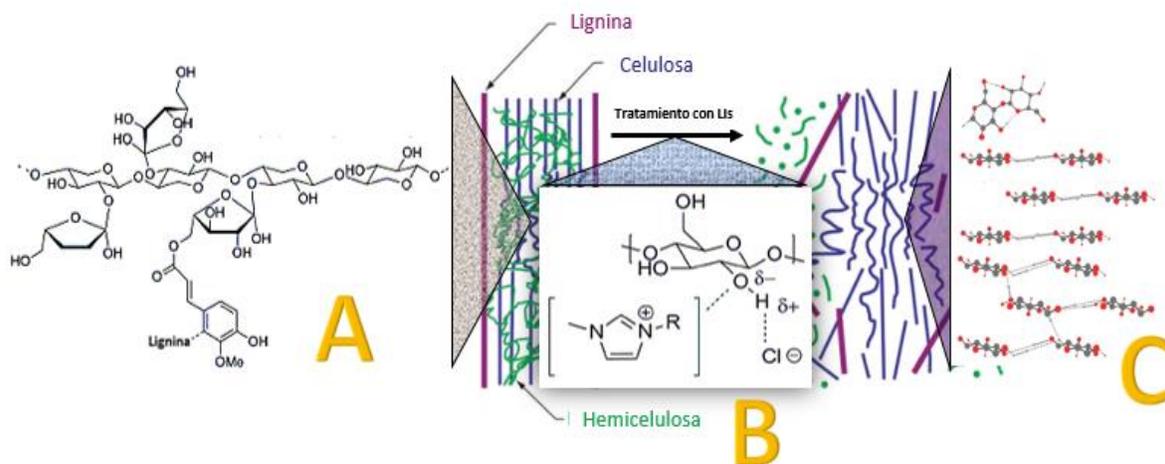


Figura 7. (A) Composición básica de biopolímeros. (B) Tratamiento de biopolímeros con LIs. (C) Fraccionamiento de los biopolímeros [Brandt, *et al.*, 2013].

El [Amim][Cl] se encuentra entre los LIs más reportados, debido a su gran capacidad para disolver celulosa [Huang, *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2004]. A 100°C, puede disolver el 5% (peso) de celulosa sin pretratamiento en solo 15 minutos, lo que previene la degradación del biopolímero. Una de las propiedades que hace que el [Amim][Cl] sea buen disolvente de celulosa es su baja viscosidad. El tener un fluido menos viscoso



aumenta la transferencia de masa y por ende es factor cinético importante al igual que la temperatura. Entre mayor sea la temperatura, mayor será la cinética de disolución. En la industria, aumentar la temperatura implica un mayor gasto energético, por lo que Andanson y colaboradores en el 2014, realizaron experimentos aumentando la velocidad de calentamiento de 0.01°C por minuto y encontraron que la temperatura de disolución al 4% de celulosa y LI puede lograrse a 34°C [Andanson, *et al.* 2014]. Cruz y colaboradores en el 2012, estudiaron la velocidad de disolución en algunos LIs por mediciones de viscosidad *in situ* en un reómetro y encontraron que el [Bmim][Ac] es el que disuelve más rápido la celulosa. La velocidad de disolución se afectó por la basicidad del anión y la concentración relativa [Cruz, *et al.*, 2012]. Ohno & Fukaya, 2009, postularon que la solubilidad disminuye con el aumento del tamaño de catión debido a la viscosidad. Sin embargo, la viscosidad del cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim][Cl] es menor pero no disuelve la celulosa como el [Bmim][Cl] [Ohno & Fukaya 2009].

El tamaño y la cristalinidad de la celulosa es otro factor importante. Se ha demostrado que la celulosa proveniente de distintas fuentes puede ser disuelta en concentraciones de hasta 25% peso en el [Bmim][Cl]. Esto se debe a que el Cloruro presente en aproximadamente un 20 % en peso de [Bmim][Cl], rompe eficientemente los enlaces a lo largo de la extensa red de enlaces de hidrógeno de los polisacáridos, al interactuar con los grupos hidroxilo, por lo tanto, promueve la disolución y la no aparente degradación de los enlaces glucosídicos (Figura 7. A-C) [Moulthrop, *et al.*, 2005]. Sin embargo, Sun, y colaboradores (2009), compararon biomasa de distintas fuentes, encontrando que la de menor grado de polimerización es la más rápida y fácil de disolver. Encontraron que el [Emim][Ac] disuelve mejor la madera que el [Bmim][Cl] la cual se ve influenciada por el tamaño de partícula y tipo de materia prima [Sun, *et al.*, 2009]. Bahcegul y colaboradores (2012), determinaron que los LIs tienden a ser selectivos respecto al tamaño de la celulosa. Por ejemplo, el [Emim][Ac] disuelve celulosa de cadenas largas, mientras que el [Emim][Cl] disuelve celulosa de tamaños pequeños. Mientras que, para la biomasa lignocelulósica, se toma al menos unos



cuantos días o hasta una semana para disolver en [Emim][Ac] [Bahcegul *et al.*, 2012; Li *et al.* 2018].

Intentando comprender el tipo de interacción catión-anión del LI con los biopolímeros, Remsing y colaboradores (2006), determinaron por medio de RMN la interacción de [Emim][Cl], [Bmim][Cl] y [Emim][Ac] con la glucosa y la celobiosa como biopolímeros modelo. No encontraron relación entre el tiempo de relajación del núcleo del carbono catiónico con la concentración de carbohidrato en contraste a los resultados de los aniones cloruro y acetato. Evaluaron el tiempo de relajación del [Emim][Ac], y encontraron que la velocidad de retención del anión disminuyó más rápido que la del catión. Por lo que concluyeron que la interacción del anión y la glucosa es la mayor fuerza, mientras que la interacción catión-carbohidrato es indeterminada [Rensing *et al.*, 2006]. La estructura química del catión, especialmente a base de imidazol, tiene gran influencia puesto que conforme la longitud de cadena de los grupos alquilo, así como también la simetría de estos aumenta, la capacidad de disolución de celulosa se ve disminuida debido al aumento de la viscosidad y disminución de la acidez del hidrógeno. Por lo que el aumento de la solubilidad de los LIs con diferentes cationes sigue el orden a base de imidazol, luego piridinio, y por último amonio. Siendo esto una tendencia general donde la solubilidad depende de las estructuras aniónicas y catiónicas de los LIs entre otras condiciones externas [Li, *et al.*, 2018].

En otros estudios realizados en ^{13}C -RMN de alta resolución para la celulosa y algunos oligómeros disueltos en el LI [Bmim][Cl] muestran que el enlace β -1-4 de estos oligómeros de glucosa están desordenados en este medio y tienen un comportamiento conformacional similar al observado en medio acuoso, por lo tanto, revela que el polímero se encuentra desordenado en la solución del LI [Moulthrop *et al.*, 2005]. Xu y colaboradores (2010), demostraron que la capacidad de formar un enlace con hidrógeno de los aniones (valor β) está relacionada con la solubilidad de la celulosa, siendo un buen indicador de solubilidad la ayuda de un estudio solvatocrómico [Xu, *et al.*, 2010]. Para incrementar la capacidad disolutiva de estos líquidos, se ha acudido a la disolución asistida por microondas e irradiación ultrasónica [Sun, *et al.*, 2009]. Donde

se lograron disolver residuos provenientes de pino y encino utilizando cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) y acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Ac]) al 4 % (peso) bajo atmosfera inerte controlando los tiempos de contacto y temperatura (140-170°C) [Casas, *et al.*, 2012]. Sin embargo, el uso de este tipo de herramientas puede llegar a ser casi imposible o muy costoso a gran escala.

La disolución de biomasa empleando LIs tiene como uno de sus objetivos, fraccionar el material lignocelulósico (Figura 7, C). De esta manera se desestabiliza la estructura cuaternaria de la biomasa; lo cual permite la obtención de concentrados de los biopolímeros que la conforman, para su posterior uso (Figura 8). Sun y colaboradores (2009), hicieron el fraccionamiento de biomasa obteniendo lignina libre de carbohidratos y materiales ricos en celulosa por medio de solventes como acetona/agua 1:1 v/v con reducciones porcentuales de lignina de hasta el 34.9% [Sun, *et al.*, 2009; Bahcegul, *et al.* 2012]. Wang, y colaboradores (2011), reportaron la extracción directa de celulosa con [Amim][Cl], donde se alcanzó un 85% de rendimiento empleando el sistema DMSO/agua como anti solvente [Wang *et al.* 2011].

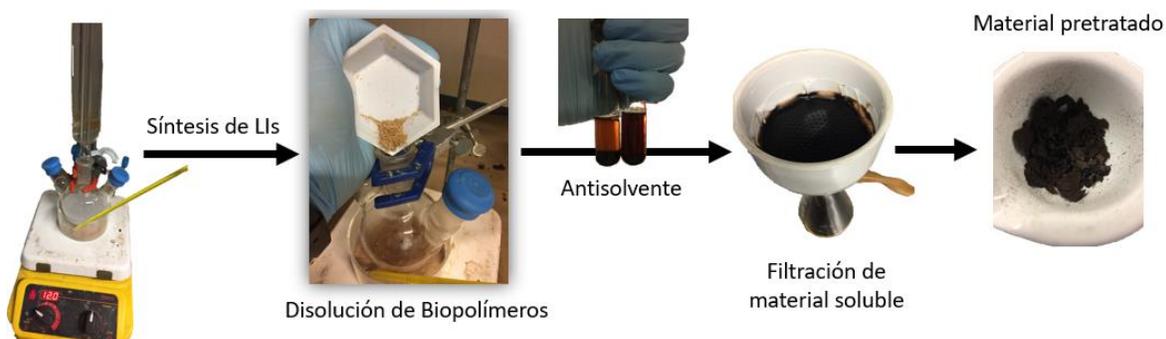


Figura 8. Fraccionamiento de biopolímeros con LIs.

Una vez disueltos los biopolímeros no solo es posible fraccionar, también se puede llevar a cabo reacciones para transformar en materiales biosintéticos de uso comercial. [Huang, *et al.*, 2011]. En el reporte de Huang y colaboradores del 2011, lograron sintetizar acetopropionato de celulosa y acetobutirato de celulosa a partir de una solución de bagazo en [Amim][Cl] en ambientes relativamente suaves (100°C durante



30 min) [Huang, *et al.* 2011]. Además, se ha logrado derivatizar celulosa bajo condiciones suficientemente suaves para llevar a cabo un completo control regio-químico, particularmente con la posición de los sustituyentes alrededor del anillo anhidroglucosídico [Fox, *et al.*, 2011].

La posición de sustitución tiene una gran incidencia sobre las propiedades fisicoquímicas del producto, por ejemplo, la síntesis parcialmente regio-selectiva de propionatos de acetato de celulosa provee propiedades ópticas mejoradas con respecto a los productos obtenidos en procesos no regio selectivos. Estas propiedades son importantes en el uso de películas a base de esteres de celulosa, como por ejemplo en aplicaciones de visualización de pantalla plana [Xu, *et al.*, 2011]. Propiedades como solubilidad y viscosidad son altamente relacionadas con el GS, así como el GS individual en las posiciones 2-, 3- y 6, de las unidades glucosídicas. El GS es un parámetro utilizado para indicar el promedio de las posiciones sustituidas por los sustituyentes en las unidades monoméricas de los biopolímeros a lo largo de las cadenas poliméricas. Por ejemplo, la celulosa tiene tres posiciones distintas que pueden reaccionar, por lo tanto, la celulosa tiene un valor máximo de GS de 3.

Esterificaciones de celulosa con algunos reactivos alquilantes ha sido estudiada en distintos solventes (DMAc/LiCl, DMSO/TBAF, [Amim][Cl]). Entre los reactivos utilizados se encuentra el cloruro de pivaloilo, cloruro de adamantilo y cloruro de 2,4,6-trimetilbenoilo. Los reactivos utilizados fueron el cloruro de pivaloilo, cloruro de adamantilo y cloruro de 2,4,6-trimetilbenoilo. El análisis indicó que la sustitución preferida es la posición O-6. Sin embargo, la sustitución no fue exclusiva puesto que siempre se observó una sustitución en la posición O-2/3 aun a grados de sustitución menores de 1.0. [Fox, *et al.*, 2011]. Zhang y colaboradores (2009), reportaron la síntesis de benzoato de celulosa con alta regio-selectividad en la posición O-6 [Zhang, *et al.*, 2009].

Para lograr el diseño y la obtención de estos derivados, es necesario comprender más a fondo la relación entre la estructura y las propiedades de los productos. La habilidad



de controlar la posición de los sustituyentes alrededor del monosacárido en toda la cadena, así como también la habilidad de analizar la posición de sustitución son de suma importancia. Por lo tanto, se tiene que considerar las propiedades fisicoquímicas de los LIs, así como también seleccionar correctamente la combinación catión-anión tomando en cuenta el tamaño y el grado de polimerización de la celulosa puesto que son los factores importantes que afectan la disolución y, por ende, de reacción [Remsing *et al.*, 2006; Berthod *et al.*, 2008].

4.4 Reacción de acetilación.

En la producción comercial de acetato de celulosa, usualmente se utiliza anhídrido acético, la reacción se lleva a cabo lentamente, por lo que es necesario agregar ácido sulfúrico o ácido perclórico como catalizador. Sin embargo, debido a la heterogeneidad de la reacción, es imposible sintetizar acetatos de celulosa parcialmente sustituidos. Por lo general, los diacetatos de celulosa son los más utilizados y son obtenidos por medio de la hidrólisis de acetatos de celulosa totalmente sustituidos. Además de ser un proceso contaminante, se requiere de materiales anticorrosivos los cuales son más caros incrementando el costo del proceso [Wu, *et al.*, 2004].

Una alternativa es la esterificación de celulosa empleando LIs, lo cual ha atraído mucho interés por parte de investigadores y la industria relacionada. Puesto que se ha demostrado que los LIs pueden ser utilizados como medio de reacción para la derivatización homogénea, presentando ventajas como una mayor disponibilidad de celulosa, sin catalizadores presentes en el producto final y menores reacciones secundarias. Se ha propuesto que es posible controlar el GS en reacciones de acetilación y tosilación utilizando varios LIs [Wu, *et al.*, 2004]. Con la optimización de las condiciones de reacción, la posibilidad de controlar el DS e incluso el patrón de sustitución abre la puerta a la producción de nuevos materiales a base de celulosa. Siendo el acetato de celulosa uno de los derivados más importantes. La acetilación de celulosa se puede llevar a cabo utilizando LI no solo como solvente, sino que también como reactivo; como ha sido previamente explicado. Esto fue descubierto como un subproducto cuando el objetivo era hacer reaccionar la celulosa con ácidos clorados,



cloruros de tritilo y cloruros de tosilo. El polímero resultante fue acetilado, por medio del anión acetato del [Emim][Ac]. En aplicaciones a gran escala esto sería un grave problema puesto que reciclar un solvente requiere que no se degrade o reaccione durante el proceso. No solo el reciclarlos sería más complicado debido a los subproductos, sino que también tendría un gran impacto económico [Olsson, *et al.*, 2013].

Al utilizar el [Bmim][Cl] se puede llegar a acetilar celulosa con grados de polimerización de 10,000 hasta obtener valores cercanos de GS a 3.0 en condiciones muy suaves y cortos tiempos [Gericke, *et al.* 2012]. En un estudio más profundo, Wu y colaboradores (2004), acetilaron celulosa con un grado de polimerización de 650 con anhídrido acético, en soluciones con un contenido de hasta 4 % de celulosa en el [Amim][Cl]. El experimento se llevó a cabo calentando con y sin agitación en una atmósfera de nitrógeno, los productos se precipitaron con un exceso de agua o alcohol isopropílico, detectando el GS por RMN. Para una relación 5:1 de anhídrido acético y unidades anhidro-glucosídicas a 80°C, se obtuvo un GS de 2.2 después de 4 horas y a 100°C, un GS de 2.3 después de 3 horas. Cuando el anhídrido acético se agregaba en una relación mayor a 6.5 el GS disminuyó ya que el [Amim][Cl] favorece la acetilación, pero un exceso de anhídrido acético puede debilitar esta propiedad al producirse ácido acético como subproducto [Wu, *et al.*, 2004]. Por otro lado, Ass y colaboradores (2006), reportaron la acetilación de celulosa a partir de *agave sisalana* y fibra de algodón en medio homogéneo utilizando un sistema de solventes a base de DMAc/LiCl. Los productos se caracterizaron según el GS por medio de ¹H-RMN y distribución del peso molecular por medio de cromatografía de exclusión por tamaño. Aun cuando no se utiliza LI como solvente, de igual forma, correlacionaron las condiciones de reacción con los grados de sustitución de los derivados de celulosa, los cuales dependen en ajustes finos de las condiciones de disolución y derivatización, así como el origen de la materia prima (Sección 4.3). [Ass, *et al.*, 2006].

El optimizar el proceso de obtención de acetato de celulosa en LIs es de suma importancia. Puesto que el control biosintético y análisis regio-químico para derivados



de celulosa resulta bastante complicado al igual que para otros derivados de polisacáridos, es por eso que se ha estudiado ampliamente (*sección 4.4.1*).

4.4.1 Reacción de acetilación estudiada experimentalmente.

Se han realizado muchos estudios intentado comprender la reacción de acetilación en LIs. No solo de celulosa sino también de compuestos lignocelulósicos. Para lograrlo, se ha utilizado la espectroscopia de RMN, en donde se ha demostrado que el desplazamiento químico de enlaces de carbono glucosídicos depende de la conformación del tipo de enlace monomérico. Lo que ha hecho de esta técnica una herramienta muy útil en el estudio de las conformaciones repetitivas de los polisacáridos ya sea en estado sólido o en solución [Moulthrop, *et al.*, 2005].

El espectro ^1H -RMN de triacetato de celulosa consiste en dos regiones de absorción. Los protones asociados con la unidad anhidro glucosídicas con señales desde 5.10 a 3.25 ppm. Los protones del acetilo los cuales dan tres picos en 2.09, 1.99 y 1.94. La observación de los tres picos dado a la diferencia de los tres grupos acetilo en el triacetato de celulosa implica aplicación potencial de RMN para determinar su distribución en celulosas parcialmente acetiladas [Goodlett, *et al.*, 1971].

Existen trabajos reportados sobre la espectroscopía ^{13}C -RMN empleada como herramienta para analizar celulosa y sus derivados desde 1986 [Doyle *et al.*, 1986]. El GS y la distribución de grupos *O*-acetilo provenientes de acetato de celulosa soluble en agua fueron investigados por medio de ^{13}C -RMN por Miyamoto y colaboradores (1985), tres series de muestras distintas de acetato de celulosa con bajo GS fueron preparadas por medio de reacciones homogéneas. La primera serie se llevó a cabo por medio de la desacetilación de triacetato de celulosa en una solución acuosa con ácido acético. En la segunda serie, la reacción de triacetato de celulosa con hidracina y en la tercera serie la acetilación de celulosa con anhídrido acético en una solución al 10% en LiCl-dimetilacetamida. Encontraron que el acetato de celulosa soluble en agua puede ser obtenido solo a partir de la primera serie y que el GS de ésta va de 0.5 a 1.1, mostrando pequeñas diferencias entre los valores relativos del GS en el carbono



C2, C3 y C6 de los grupos hidroxilo. Sin embargo, encontraron que el GS en el C6 es relativamente alto comparado con los GS en los C2 y C3 en las series dos y tres. Por medio de difracción de rayos X revelaron que la primera serie son esencialmente no cristalinas, mientras que las demás series son cristalinas. La no uniformidad de la distribución a lo largo de la cadena de sustituyentes está relacionada con la presencia de regiones cristalinas y regiones amorfas en la celulosa. Concluyeron que la acetilación se facilita de la siguiente manera $C6 > C2 > C3$ lo que indica que la solubilidad de acetatos de celulosa no solo depende del GS sino que también de la distribución de los sustituyentes en las unidades anidroglicosídicas [Miyamoto, *et al.*, 1985]. Wu y colaboradores (2004), acetilaron celulosa en [Amim][Cl] con un contenido de celulosa 2.9% y 4.0% en peso. La mezcla fue calentada durante distintos tiempos, bajo atmósfera inerte de con y sin agitación. Los productos fueron aislados por precipitación en un exceso de agua destilada o alcohol isopropílico, filtrando y lavando varias veces, para secar al vacío a 50°C. Demostraron que todas las muestras fueron solubles en DMSO. Una rápida disolución de muestras con un GS mayor a 1.86 fue lograda excepto con un GS de 2.74 la cual se disolvió lentamente. En cloroformo, las muestras se disolvieron lentamente cuando un GS fue mayor a 2.30, solo la muestra con un GS de 2.74 se disolvió rápidamente. Determinaron el GS de todos los productos obtenidos por medio del método de titulación y por medio de RMN en DMSO- d_6 . La estructura de los productos fue caracterizada por FT-IR y RMN. Describieron que el DS de los productos aumenta conforme se incrementan los tiempos de reacción. Bajo condiciones de 80°C con relación molar de 5:1 de anhídrido acético, el GS del producto acetilado alcanza 0.94 con solo 15 min, 1.86 en 3 h y 2.74 en 23 h. También descubrieron que la reacción puede ser acelerada aumentando la temperatura ya que un GS de 2.21 fue obtenido después de 4 h a 80°C, mientras que, con la misma relación molar, un GS de 2.3 fue alcanzado con solo 3 h a 100°C. Al aumentar la relación molar del anhídrido acético y unidades anidroglicosídicas generalmente aumenta el GS del producto. Sin embargo, cuando se aumenta la relación molar de 6.5 a 8, el GS disminuye de 2.43 a 2.38. Esto se debe a que el [Amim][Cl] tiene la

propiedad en favor de la acetilación y un exceso de anhídrido acético puede disminuir esta propiedad. Estos resultados muestran que es posible controlar el valor del GS estequiométricamente, por medio de temperatura y tiempo de reacción. Sin embargo, la agitación también tuvo un efecto en la reacción lo cual se atribuye a la mayor accesibilidad del reactivo en solución homogénea [Wu, *et al.* 2004].

Entre más complejo sea el espectro del acetato de celulosa comparado con el espectro del triacetato comercial, indica la presencia de una estructura irregular del acetato de celulosa. Es decir, el triacetato tiene la misma unidad estructural repetida a lo largo de toda la cadena polimérica mientras que el mono- o di-acetato de celulosa no; el acetato de celulosa puede tener siete unidades anhidro-glucosídicas acetiladas distintas lo que da un total de 12 grupos acetilo magnéticamente distintos en total, sin tomar en cuenta las unidades anhidro-glucosídicas sin acetilar (Figura 9).

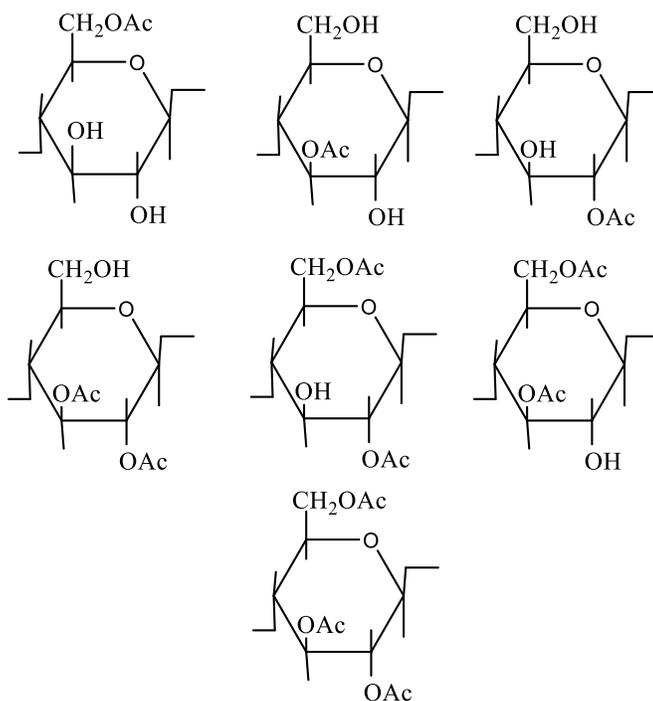


Figura 9. Estructura de las posibles unidades anhidroglucosídicas acetiladas [Goodlett, *et al.*, 1971].

Un análisis cuantitativo con los espectros de ^1H -RMN es difícil de realizar, puesto que los picos se traslapan. Los métodos computacionales son útiles para el análisis



cuantitativo de las curvas de integración de las señales. Se ha estimado que la desviación estándar del GS en determinada posición sustituible es de aproximadamente ± 0.03 . El análisis de RMN por sí solo no presenta exceso de acetilación en cualquiera de las posiciones en un valor absoluto, pero provee valores relativos. Estos valores relativos se convierten en el GS a cada posición por medio de hidrólisis. Intentado obtener una mejor resolución de espectros que permitan una mayor confianza en los resultados obtenidos, se han reportado distintos métodos bajo esta técnica tan favorable. Goodlett y colaboradores (1971), reportaron el procedimiento de acetatos de celulosa con cloruro de acetil- d_3 obteniendo productos con espectros simples los cuales fueron analizados cuantitativamente para dar la distribución de grupos acetilo. El método fue aplicado para la hidrólisis del triacetato de celulosa con amoníaco, la acetilación del acetato de celulosa con cloruro de acetilo y la acetilación de acetato de celulosa con anhídrido acético, convirtiéndose en un método muy útil [Goodlett, *et al.*, 1971]. En estudio más reciente, realizado por Kono y colaboradores (2015) lograron la síntesis de una serie de acetatos con GS en el rango entre 0.92 a 2.92. La investigación se llevó a cabo disolviendo el material en DMSO- d_6 . La celulosa se disolvió con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y DMSO- d_6 para realizar estudios dimensionales mediante espectroscopía RMN obteniendo la asignación de cada una de las señales obtenidas de los distintos tipos de configuraciones de acetatos a lo largo de la cadena con gran resolución. Por medio de espectroscopía ^1H y ^{13}C -RMN se lograron observar las ocho distintas unidades de anhidroglucosa (UAGs) que se obtienen del acetato de celulosa: 2,3,6-tri-, 2,3-di-, 2,6-di-, 3,6-di-, 2-mono-, 3-mono-, 6-mono- y UAGs sin acetilar. Un análisis comparativo del desplazamiento químico reveló el efecto de los sustituyentes de los grupos acetilos en las posiciones 2-, 3-, y 6- en los espectros de ^1H and ^{13}C en la misma UAG [Kono, *et al.*, 2015]. A pesar del esfuerzo por lograr comprender la reacción homogénea de celulosa, aún falta realizar más estudios para comprender por completo el mecanismo de reacción y así llegar a obtener control de la posición de sustitución a lo largo de toda la cadena.



5. Hipótesis.

La reacción de acetilación de celobiosa y lignina en LIs como el [Amim][Cl], [Bmim][Cl] y [Bmim][Ac], provee acetatos con distintas conformaciones en el espacio que las reacciones de acetilación tradicionales como la Fischer lo cual puede ser comprobado por Resonancia Magnética Nuclear.

6. Objetivo General.

Realizar un estudio sistemático de la reacción de esterificación de biopolímeros con tres líquidos iónicos de diferente longitud de cadena lateral y distinto contra ion, de tal forma que se pueda dar seguimiento al mecanismo de reacción, con el uso de técnicas instrumentales modernas como la Resonancia Magnética Nuclear.

7. Objetivos Particulares.

Sintetizar, purificar y caracterizar los líquidos iónicos [Amim][Cl], [Bmim][Cl] y [Bmim][Ac]. Disolver y acetilar biopolímeros modelo de celobiosa y lignina. Estudiar la reacción por técnicas instrumentales como la Resonancia Magnética Nuclear con métodos ^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC, COSY y DEPT, dando seguimiento a las posiciones de los acetatos.

8. Metodología.

8.1 Síntesis de [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].

Para sintetizar los LIs, se llevó a cabo la reacción de cuaternización entre el 1-clorobutano para [Bmim][Cl], cloruro de alilo para [Amim][Cl] y el 1-metilimidazol (relación molar de 3:1 respectivamente). Los reactivos se agregaron en un matraz bola tres bocas acoplado a atmósfera inerte (Ar) y un condensador de reflujo. Se colocó agitación magnética (incrementada conforme aumenta la viscosidad) y temperatura (80 °C) controlando por medio de un plato de agitación y calentamiento (Cimarec Digital Stirring Hot Plate, Thermo Scientific, Waltham, MA, United States of America).



Además, se acopló un baño de aceite con termómetro para controlar temperatura durante 24 horas. Al final de la reacción, una mezcla de dos fases se obtuvo. Una de las fases (incolores) contiene el exceso de haluro de alquilo, el cual fue destilado por completo a 80 °C. La fase color ámbar viscosa (LI), fue colocada en rotavapor bajo presión reducida durante 6 horas a 80 °C para eliminar los reactivos sin reaccionar residuales en la solución [Cao, *et al.*, 2011].

8.2 Síntesis de [Bmim][Ac].

En un matraz bola equipado con reflujo y atmósfera inerte, se adicionaron el [Bmim][Cl] y acetato de sodio para llevar a cabo el intercambio de anión (relación molar de 1:3 respectivamente). La reacción se llevó a cabo con y sin el uso de solvente (etanol). En ambos casos se colocó durante 24 h a 40 °C en agitación magnética. El precipitado se removió por filtración para después evaporar el etanol al vacío a 80°C durante 6 horas. Se volvió a filtrar la muestra disolviendo en acetonitrilo puesto que seguía precipitando la sal al enfriar a 10 °C. El proceso de recuperación fue el mismo, eliminando por completo el precipitado [Alcalde, *et al.*, 2012; Liu, *et al.*, 2011].

8.3 Acetilación de celulosa.

8.3.1 Acetilación en LIs.

Se prepararon soluciones de celobiosa y lignina al 10 y 15 % peso en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl] (el [Bmim][Ac] no se utilizó debido al incompleto intercambio de anión). La disolución se llevó a cabo en un matraz bola tres bocas bajo atmósfera inerte (Ar). Se aplicó agitación magnética, la cual se aumentó conforme la viscosidad incrementaba. La temperatura fue monitoreada con un termómetro y controlada al igual que la agitación con una placa de calentamiento y agitación (Cimarec Digital Stirring Hot Plate, Thermo Scientific) y un baño de aceite. Una disolución total se logra en tres horas a 100 °C. Al disolver, una solución ámbar cristalina se obtiene para la celulosa, mientras que para la lignina se obtiene una solución oscura cristalina. Se utilizó anhídrido acético glaciar para realizar la acetilación, el cual fue añadido lentamente con una jeringa en una relación molar de 8:1 entre el anhídrido acético y unidades anhidroglucosídicas respectivamente. La reacción duró 24 horas. Al terminar, se utilizó



agua como anti-solvente para precipitar los biopolímeros, la fracción sólida se filtró y se lavó varias veces hasta obtener un pH neutro. Las muestras se secaron en un horno a 80 °C durante 24 horas para su posterior análisis por espectroscopía de RMN [Wu, *et al.*, 2004].

8.3.2 Acetilación por el método Fischer.

Una acetilación tradicional tipo Fischer también fue realizada para contrastar con la acetilación realizada por LIs. La celobiosa y la lignina (1g) fueron sometidas por separado a una impregnación con ácido acético (2.76 mL) durante 1 hora a 38 °C. Después se agregó nuevamente ácido acético (5.92 mL) y una cantidad catalítica (0.01 mL) de ácido sulfúrico a la misma temperatura y tiempo con agitación magnética. Al terminar, se disminuyó la temperatura a 18 °C utilizando un baño de hielo. Una solución de anhídrido acético (3.6 mL) y ácido sulfúrico (0.02 mL) fue añadida gota a gota manteniendo la temperatura. Después de una hora, la temperatura de reacción se elevó a 35 °C manteniendo la agitación magnética durante 1 hora. Para parar la reacción, se agregó agua destilada a la reacción a temperatura ambiente. Se obtiene una mezcla heterogénea en ambos biopolímeros. La fracción sólida es filtrada y lavada varias veces hasta un pH neutro. El sólido se secó en un horno durante 24 horas a 80 °C [Soto, *et al.*, 2018].

8.4 Estudio por Resonancia Magnética Nuclear.

Todos los experimentos fueron analizados a 25°C con excepción de los experimentos intentando estudiar la lignina a los que se llegó a una temperatura de 90°C. Para ¹H-RMN se realizaron 16 scans, para los demás se usaron experimentos predeterminados en el software TopSpin™ 4.0 del equipo de Resonancia Magnética Nuclear Advance III de 400 MHz de la marca Bruker. Se utilizó la secuencia de pulsos PROTON para cada determinación utilizando DMSO-*d*₆.



9. Resultados y Discusión

9.1 Síntesis de LIs.

Para evidenciar la síntesis completa de los LIs, se ha recurrido frecuentemente a la espectroscopía de RMN. Los resultados de los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN para el [Amim][Cl], se muestran en la figura 10 y 11. El espectro de ^1H -RMN solo muestra señales correspondientes al esqueleto a excepción de una señal de agua que aparece a un desplazamiento químico de 3.2 ppm (3.53 en el presente trabajo) según lo reportado por Pauli y colaboradores (2014) y Zakaria y colaboradores (2017). [Pauli, *et al.*, 2014; Zakaria, *et al.*, 2017]. La integración de la señal de agua es 0.28 y comparado con la integración de la señal CH_3 a 3.92 ppm del imidazol, la cual es de 3.06, resuelve para un contenido de agua menor de 9.15 % contenido en el LI puesto que también el $\text{DMSO-}d_6$ contiene agua. Debe de considerarse que este es solo una aproximación, ya que la pureza de LIs debe de obtenerse por medio de técnicas más sensibles como la cromatografía o métodos termogravimétricos. Para determinación de agua en LIs se reporta frecuentemente el método de titulación Karl Fischer. El contenido de agua es un parámetro muy importante ya que la celulosa puede precipitar de la solución a una determinada concentración. Un indicativo es la turbidez, la cual se mantiene constante en determinado contenido de agua o disminuye a concentraciones muy bajas. En este trabajo, la disolución de biopolímeros se logró sin la presencia de turbidez, logrando obtener rendimientos desde 84.6590 % hasta 92.1585 % en la síntesis de AmimCl.

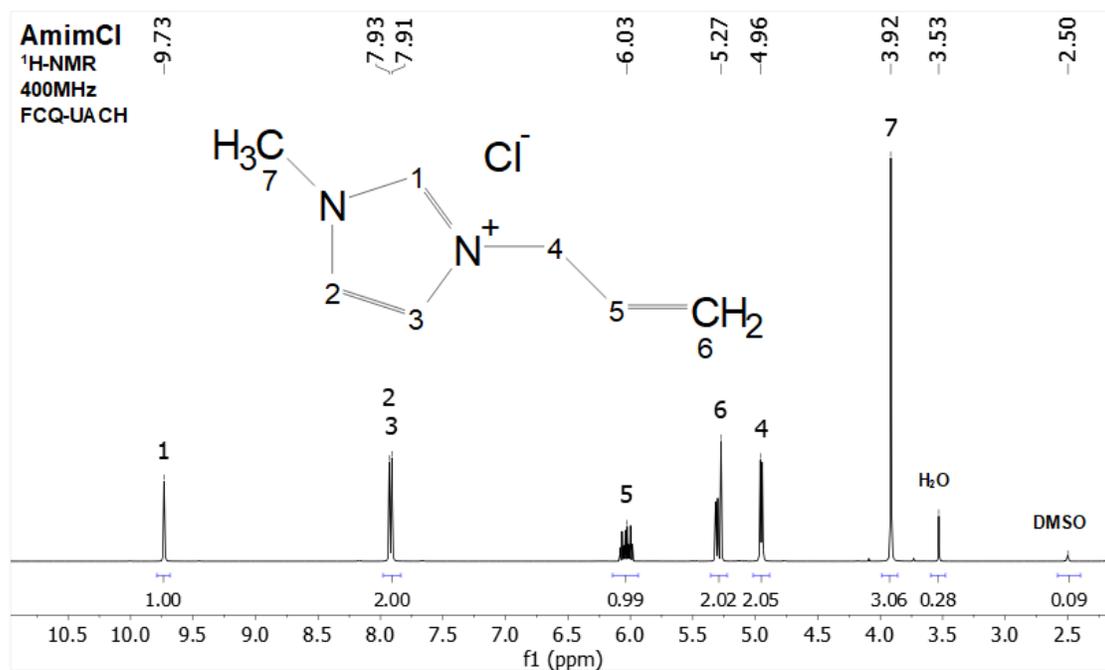


Figura 10. [Amim][Cl].- Espectro de ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆), δ: 9.73 (s 1H, , N-CH-N), 7.93-7.91 (d, J=8.2 Hz, 2H, N-CH=CH-N), 6.03 (ddt, J=16.6 10.6, 6.0 Hz, 1H, CH₂=CH-CH₂), 5.27(m, 2H, CH₂-CH), 4.96(d, 2H, J=6. Hz, CH₂N), 3.92 (s, 3H, NCH₃).

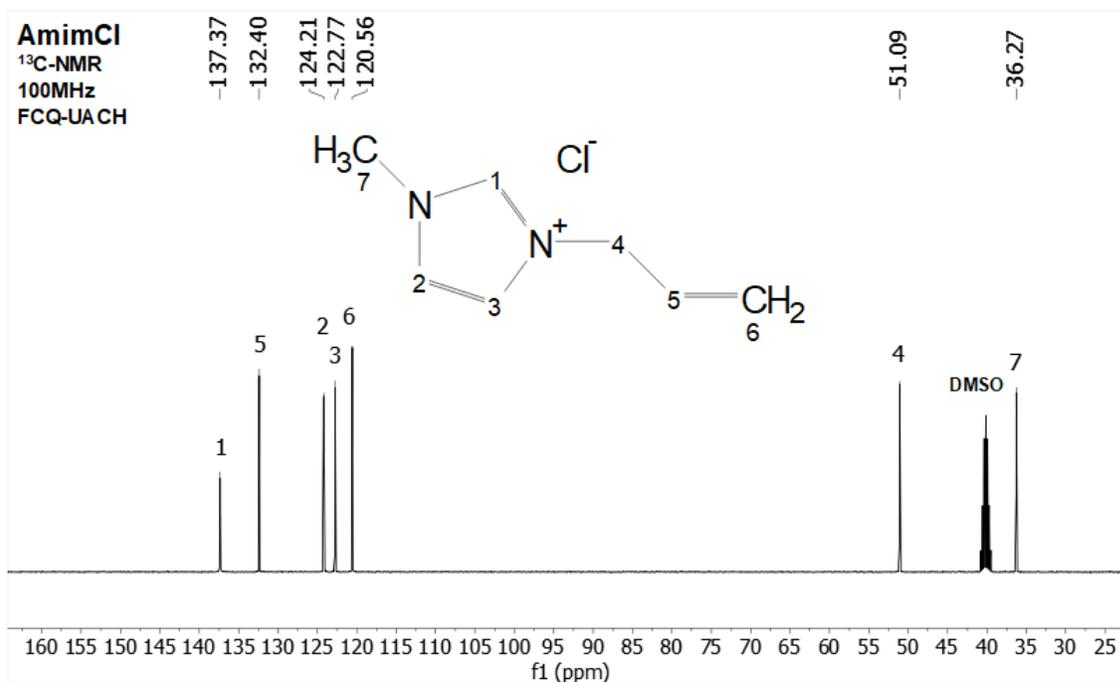


Figura 11. [Amim][Cl] – Espectro de ¹³C-RMN (100.57 MHz, DMSO-d₆), δ: 137.37 (N-CH=N), 132.40 (CH=CH₂), 124.21, 122.77 (NCH=CHN), 120.56 (CH₂=CH), 51.09 (NCH₂), 36.27 (CH₃N).

Para el [Bmim][Cl], se lograron rendimientos desde 77.39 % hasta 84.66 %, los cuales son menores a los obtenidos para el AmimCl debido a que la viscosidad del BmimCl hace más difícil la homogenización de las dos fases (fase 1 LI, fase 2 reactivos sin reaccionar) cuando la reacción está avanzada. El espectro de ^1H -RMN muestra dos señales que no son parte del esqueleto del LI, su desplazamiento químico, 3.53 y 2.52 ppm, corresponde a los desplazamientos característicos del agua y el DMSO respectivamente (Figura 12). El DMSO- d_6 intercambia deuterios por protones con el agua, obteniéndose una señal con multiplicidad característica. La integración de la señal del agua 0.43 en 3.53 ppm con respecto a la señal CH_3 del [Bmim][Cl] 3.01 en 3.90 ppm correlaciona a un contenido de agua en el LI menor a 14.29 % en este caso. En el espectro de ^{13}C -RMN no se observaron impurezas (Figura 13). El método utilizado para determinar la pureza en ambos casos se obtuvo siguiendo la metodología descrita por diversos autores los cuales determinan el GS de la celulosa como se verá en la siguiente sección [Kono, *et al.*, 2015].

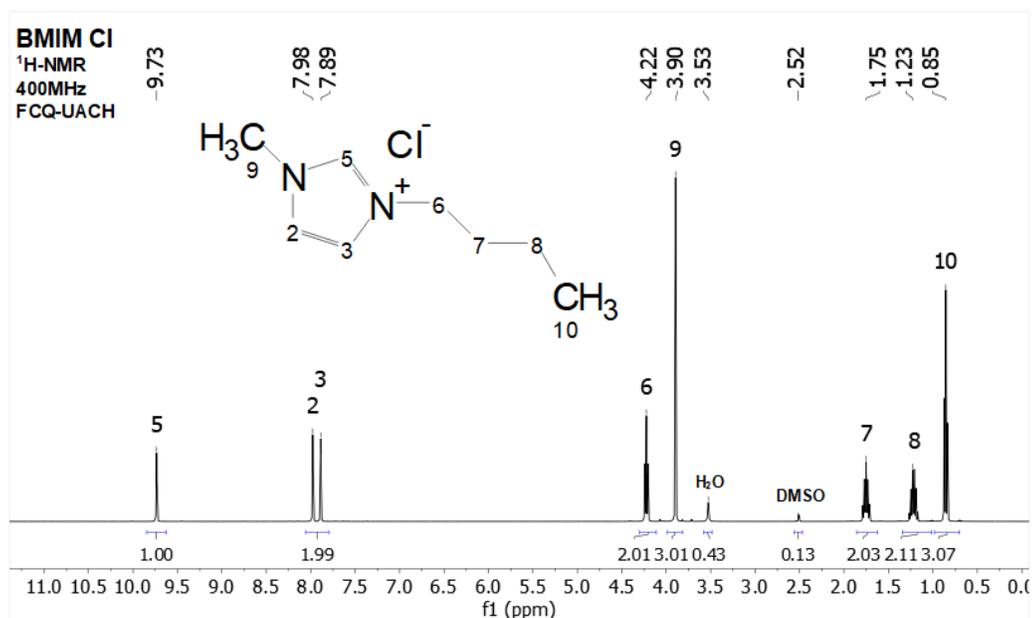


Figura 12. [Bmim][Cl].- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 9.73 (s, 1H, NCHN), 7.98 (t, $J=1.7$ Hz, 1H, N-CH=CH-N), 7.89 (t, $J=1.7$ Hz, 1H, N-CH=CH-N), 4.22 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.90 (s, 3H, N-CH₃), 1.75 (dd, $J=7.3$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.23 (tq, $J=7.5, 7.6$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.85 (t, $J=7.3$ Hz, 3H, CH₃-CH₂).

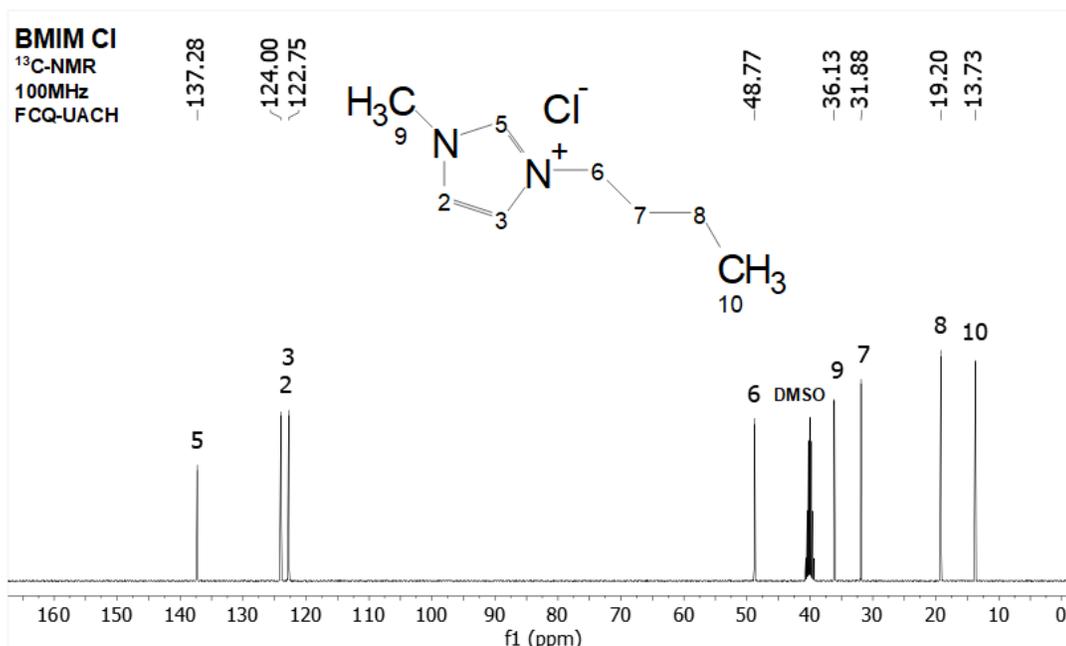


Figura 13. *[Bmim][Cl]* – Espectro de ^{13}C -RMN (100.57 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 13.73(CH_3), 19.20($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 31.88($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 36.13($\text{CH}_3\text{-N}$), 48.77($\text{CH}_2\text{-N}$), 122.75 y 124.00($\text{CH}=\text{CH}$), 137.28($\text{N-CH}=\text{N}$).

En la síntesis de $[\text{Bmim}][\text{Ac}]$, para el intercambio de anión de Cl a acetato a partir del $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$, se siguieron dos metodologías distintas puesto que, al realizar el intercambio de anión sin la utilización de solvente, se obtuvo un rendimiento de conversión del 18.95 % según el espectro de ^1H -RMN, en donde se comparó la integración de la señal CH_3 (0.58 en 1.69 ppm) proveniente del anión acetato con la integración del CH_3 (3.06 en 0.87 ppm) del catión imidazolío los cuales deberían integrar para 3.0 aproximadamente en ambos casos (Figura 14). El espectro de ^{13}C -RMN también confirma el intercambio incompleto de anión. Las señales en 173.33 ppm y 24.60 ppm corresponden al carbono carbonílico ($\text{C}=\text{O}$) y al carbono primario (CH_3) respectivamente, ambas presentan intensidades muy bajas comparadas con las señales del esqueleto del imidazol. Lo que confirma una baja conversión de $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ a $[\text{Bmim}][\text{Ac}]$ (Figura 15).

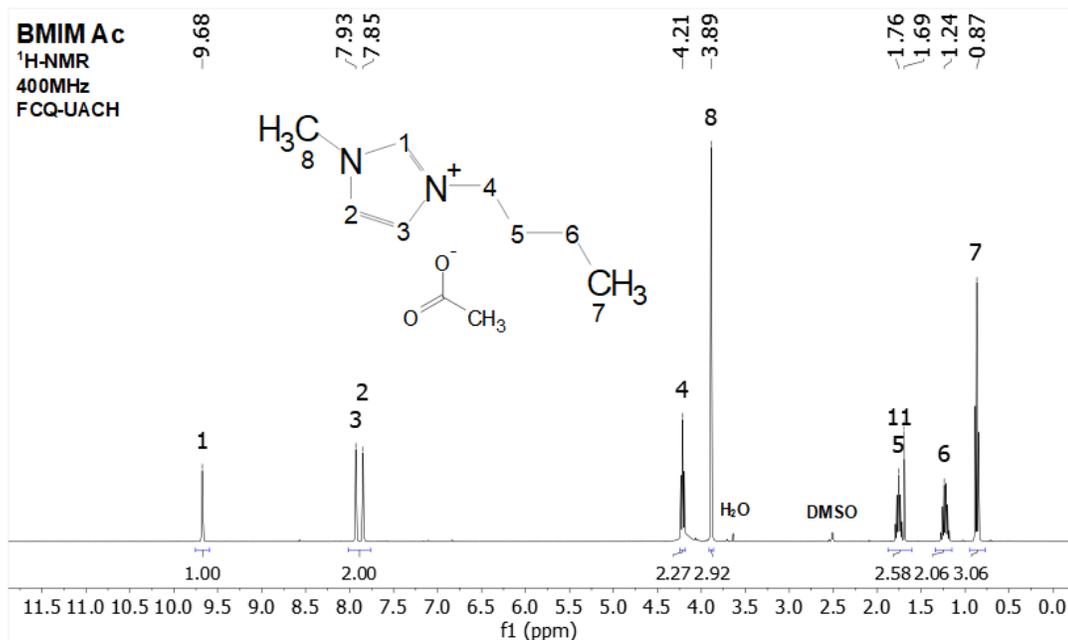


Figura 14. [Bmim][Ac].- Espectro de ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆), δ: 9.68(s, 1H, NCHN), 7.93(t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 7.85 (t, J=1.7 Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 4.21(t, J= 7.2 Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.89 (s, 3H, N-CH₃), 1.76 (dd, J=7.3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.69 (s, 3H, CH₃-COO⁻), 1.24 (tq, J=7.5, 7.6 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.87 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH₃-CH₂).

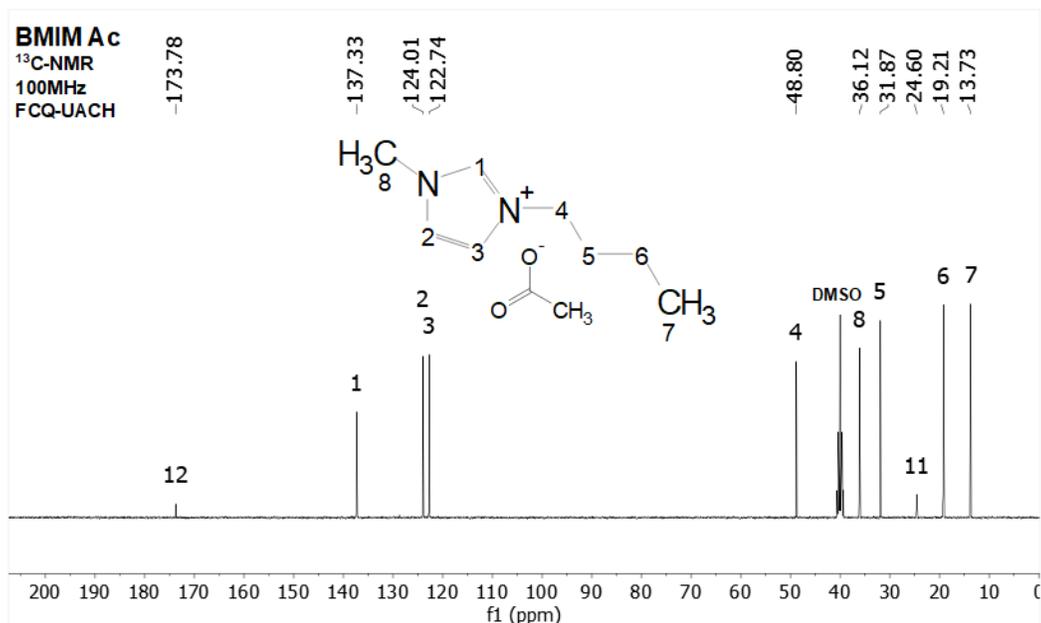


Figura 15. [Bmim][Ac] – Espectro de ¹³C-RMN (100.57 MHz, DMSO-d₆) δ: 173.78(C=O), 137.33(N-CH=N), 124.01-122.74 (CH=CH), 48.80(CH₂-N), 36.12(CH₃-N), 31.87(CH₂-CH₂-CH₂), 24.60 (CH₃-COO⁻), 19.21 (CH₂-CH₃), 13.73(CH₃).

Al utilizar etanol como medio de reacción siguiendo la misma metodología, se obtuvieron resultados con mayores rendimientos de conversión, según lo confirman los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (Figura 16 y 17). Al integrar las señales en 0.88 y 1.59 ppm correspondientes al CH_3 de la cadena butílica del imidazol y el CH_3 del acetato, los cuales dan como resultado valores de 3.22 y 2.61 respectivamente. El porcentaje de conversión es de 81.05%. En el espectro ^{13}C -RMN se puede observar de igual forma un aumento en la intensidad de las señales en 173.71 y 26.47 ppm correspondientes al $\text{C}=\text{O}$ y el CH_3 del acetato. Debido a que no se logró el intercambio completo, se optó por no utilizar este LI, ya que los iones cloruro podrían interferir en la disolución promoviendo reacciones secundarias.

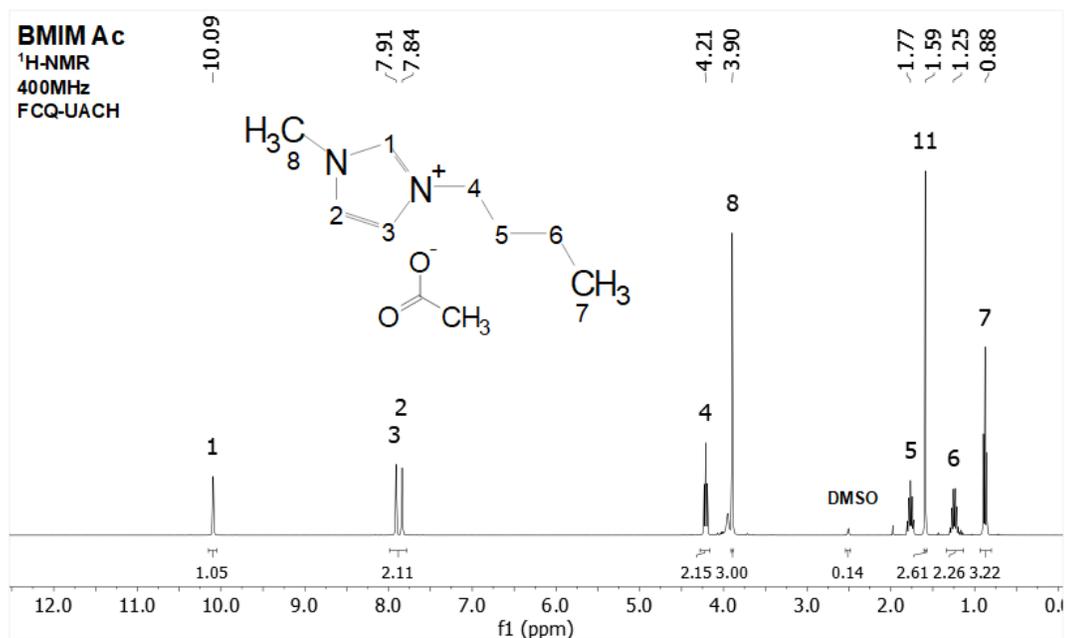


Figura 16. *[Bmim][Ac]*.- Espectro de ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6), δ : 10,09 (s, 1H, NCHN), 7.91(t, $J=1.7$ Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 7.84 (t, $J=1.7$ Hz, 1H, s, N-CH=CH-N), 4.21(t, $J=7.2$ Hz, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.90 (s, 3H, N-CH₃), 1.77 (dd, $J=7.3$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.59 (s, 3H, CH₃-COO⁻), 1.25 (tq, $J=7.5, 7.6$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.88 (t, $J=7.3$ Hz, 3H, CH₃-CH₂).

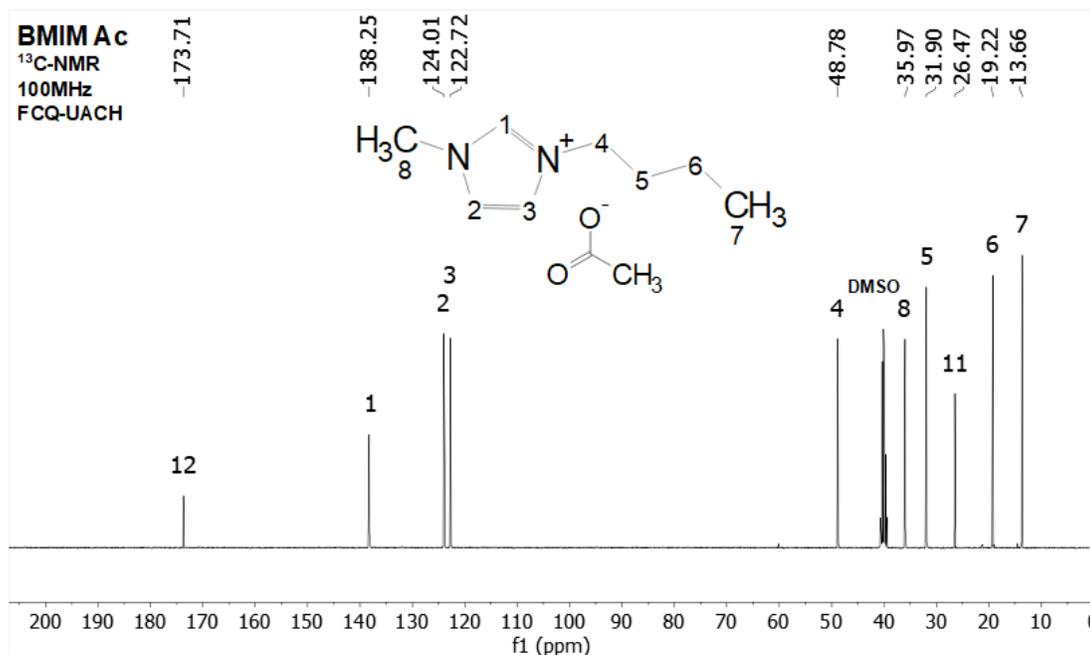


Figura 17. *[Bmim][Ac]* – Espectro de ¹³C-RMN (100.57 MHz, DMSO-d₆) δ: 173.71 (C=O), 138.25 (N-CH=N), 124.01-122.72 (CH=CH), 48.78 (CH₂-N), 35.97 (CH₃-N), 31.90 (CH₂-CH₂-CH₂), 26.47 (CH₃-COO⁻), 19.22 (CH₂-CH₃), 13.66 (CH₃).

9.2 Disolución y acetilación de biopolímeros.

Para nuestro equipo de trabajo es de gran interés estudiar la disolución y acetilación de biopolímeros puesto que, en una publicación previa, se encontraron diferencias entre la acetilación tradicional Fischer y la acetilación en medio homogéneo utilizando LIs. Este trabajo fue presentado en Sitges, España, en el 4th Congreso Internacional en Líquidos Iónicos en Tecnologías de Separación y Purificación, Septiembre, 8-11 (Anexo II) [Luis, A. V. S., Ruíz-Cuilty, K., Camacho-Dávila, A., Espinoza-Hicks, J. C., González-Sánchez, G., & Ballinas-Casarrubias, L. (2020). Lignocellulosic waste pretreatment and esterification using green solvents. *Separation and Purification Technology*, 117102]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117102>.

9.2.1 Grados de sustitución del material acetilado.

El grado de sustitución (GS) es un parámetro muy importante de determinar en la síntesis de biopolímeros, particularmente en los derivados de celulosa. Las propiedades del acetato de celulosa como la viscosidad y solubilidad son altamente relacionadas con el GS así como el grado de sustitución individual (GSI) en las



posiciones 2, 3 y 6 a lo largo de las cadenas poliméricas [Fox, *et al.*, 2011]. La RMN se ha convertido en una herramienta muy útil en la caracterización de la estructura conformacional de los acetatos de celulosa, principalmente en el cálculo del GS, así como también la distribución de los sustituyentes a lo largo de la cadena con técnicas en dos dimensiones. Esta técnica provee información estructural sin la necesidad de pretratamientos que puedan llegar a la modificación o alteración del biopolímero. Sin embargo, los grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno intra- e intermoleculares, complican la caracterización del esqueleto. Distintos métodos ya antes mencionados en la sección 4.4.1, han sido utilizados para implementar una forma más confiable que proporcione más información de la conformación del acetato de celulosa. La propionilación de grupos hidroxilo no acetilados en acetato de celulosa previo al análisis de RMN es un método muy útil. Es un análisis cuantitativo de los carbonos carbonilo de acetatos en las muestras. Esta técnica muestra dos sets de carbonos carbonílicos de acetatos con una resolución mayor, atribuidos a los grupos acetilo y propionilo en las posiciones 2, 3, y 6. Para poder calcular el GS, el carbón en la posición C1 se normaliza para que su integración sea igual a 1 y así calcular la integración relativa del carbono carbonílico de los acetatos. El principal obstáculo en este estudio es el solapamiento del carbono C2 y C3 con el carbono C5 en el espectro ^{13}C -RMN, debido a esto, una observación directa del impacto que tiene el sustituyente acetilo en las posiciones 2 y 3 no es verdaderamente apreciado lo que complica un análisis estructural completo del esqueleto [Kono, *et al.*, 2015]. Para lograr determinar la conformación completa en el espacio de los acetatos de celulosa y su efecto sobre el monómero completo, se seleccionó a la celobiosa como biopolímero modelo (Figura 18). Una excelente resolución de los espectros de ^{13}C -RMN fue obtenida para el acetato de celulosa cuando se sintetizó en [Amim][Cl] y [Bmim][Cl] al 15%, sin embargo, al calcular el GS no fue tan alto como en el caso de la síntesis al 10% en los LIs antes mencionados (Tabla 1). La región de los carbonos carbonílicos va desde 169.0 hasta 171.0 ppm. Al integrar las señales de los grupos carbonilo con respecto a las señales del C1 ubicadas entre 99.86 y 100.5 ppm (Dobleada debido al efecto de

los acetatos) y normalizadas a una integración de 1; el GS para la celobiosa acetilada en LIs va desde 4.17 hasta 5.04, en el caso de la acetilación Fisher, se obtuvo un valor de integral de 3.86, siendo el menor valor obtenido (Figura 19). Al observar los espectros de la celobiosa acetilada en los dos LIs al 10% se aprecia poca definición en todos los espectros obtenidos, desde los 1D hasta los 2D, lo cual tiene que ver con la solubilidad de la celobiosa acetilada en el solvente utilizado para leer en el RMN, en este caso el DMSO- d_6 (Anexo I). Esto se comprueba al comparar la señal del agua con la del DMSO- d_6 de los espectros 1H acetilados al 15%, las cuales no son tan anchas como los acetilados al 10% (Figura 20). La solubilidad de los acetatos de celobiosa en DMSO- d_6 se ve influenciada en el GS, entre más alto, disminuye la capacidad de disolución. El obtener un GS más alto cuando se acetila a concentraciones bajas en LIs, se debe a la baja densidad de las soluciones en la reacción de acetilación, es decir a concentraciones más altas, la densidad aumenta y por lo tanto no hay libertad para que las moléculas puedan reaccionar, lo que genera GS menores. Para erradicar este problema, se tendrían que tomar medidas que aumentarían los costos del proceso ya sea aumentar temperatura, métodos de homogenización o tiempos de reacción.

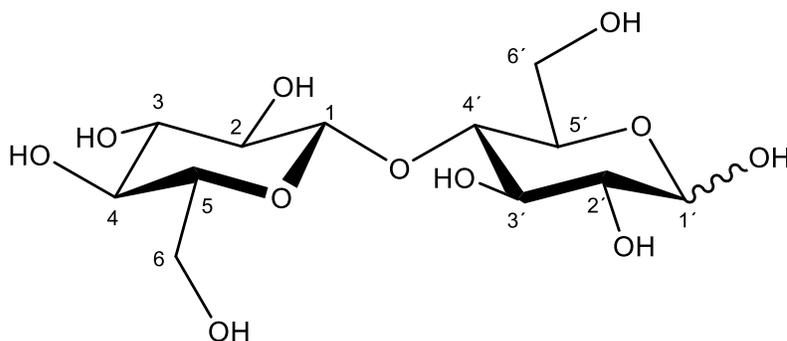


Figura 18. Estructura de la celobiosa [Zhang, et al., 2010].

Tabla 1. Grado de sustitución de los acetatos obtenidos.

Biopolímero	Fischer	[Amim][Cl]		[Bmim][Cl]		[Bmim][Ac]	
		10%	15%	10%	15%	10%	15%
Celobiosa	3.86	5.04	4.53	5.00	4.17	-	-
Lignina	-	ND	ND	ND	ND	-	-

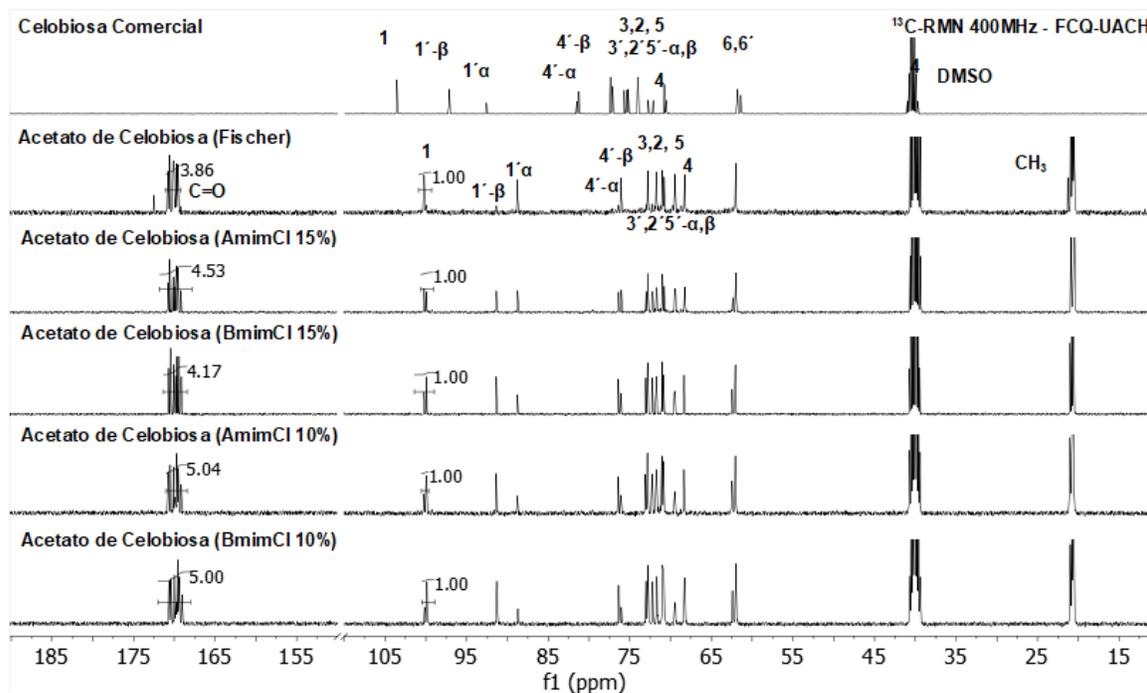


Figura 19. Espectros ^{13}C -RMN de celobiosa comercial y acetilada por el método Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].

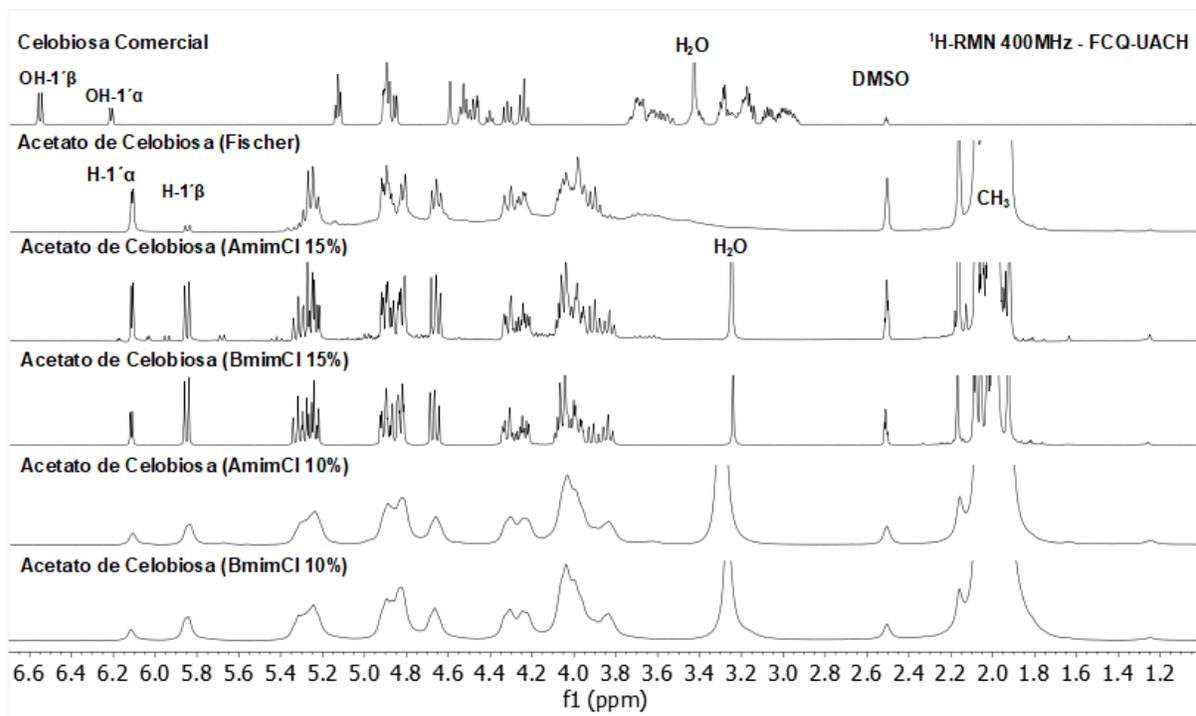


Figura 20. Espectros ^1H -RMN de celobiosa comercial y acetilada por el método Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].

En la celobiosa, existen dos grupos hidroxilo más que en la celulosa con posible acetilación, debido a esto, un GS de 8 puede ser esperado. Por esta razón el GS es mayor que en la celulosa, en la cual, solo se pueden llegar a obtener GS de 3. Al hacer un acercamiento en la zona de los carbonilos, para la celobiosa se observan tres señales extra a lo esperado en celulosa, puesto que se puede llegar a dar una acetilación en el C4 y en el C1' el cual puede encontrarse en α y β resolviendo para tres señales distintas. Los carbonos carbonílicos se resolvieron con ayuda del espectro HMBC, puesto que hay un acoplamiento de los hidrógenos a tres enlaces de distancia con los respectivos carbonilos de los acetatos. En el espectro ^{13}C -RMN; las tres señales típicas de celulosa son observadas a 170.43, 170.0 y 169.41 ppm para C6, C3 y C2 respectivamente. Las otras tres señales del “segundo monómero” de celobiosa aparecen a 170.65 para el C'6 en α y β , 169.86 y 169.76 para el C3' α y C3' β respectivamente, C2' α , β en 169.60 empalmadas con la señal del C4, por último, en 169.48 y 169.41 ppm aparecen las señales para el C1' α y el C1' β . Al tener



identificadas las señales podríamos integrar para cada una de ellas y determinar el GSI. Se observó que el orden de reactividad va del $C3 > C6 > C2$ puesto que son los de mayor integración en todas las acetilaciones incluyendo las Fischer (Figura 21). Una sustitución favorable hacía la posición α sobre β es observada en el caso de la acetilación Fischer, caso contrario en la acetilación por LIs, en donde se observa una acetilación del tipo β favorable. Hasta nuestro conocimiento, no existe ningún reporte en la literatura en donde se distinga entre el tipo de acetilación α y β , lo cual es muy importante para este proyecto, puesto que, en la publicación previa de nuestro equipo [Luis, *et al.*, 2020], se describen grandes diferencias entre las propiedades fisicoquímicas de los acetatos de celulosa obtenidos a partir de una acetilación Fischer contra una acetilación en el [Amim][Cl]. Entre ellas, se encontró que al preparar membranas disolviendo el material acetilado en dioxano, las películas se observaban con un menor espesor en el caso de las Fischer y un mayor espesor en el caso del [Amim][Cl], esta morfología fue analizada por microscopía electrónica de barrido. Además, en este mismo trabajo, se realizó un análisis por medio de espectroscopía Infrarrojo con transformada de Fourier, dónde se evidenció la acetilación de celulosa y de lignina cuando se llevó a cabo en el [Amim][Cl] mientras que en el método Fischer solo se evidenció la acetilación de celulosa. Se determinó el grado de modificación integrando las intensidades de las absorbancias para las bandas específicas de acetatos obteniendo mayor grado de modificación en el LI. También se realizó un análisis termogravimétrico. En donde se observó que el acetato de celulosa cristalino comercial tiene mayor estabilidad térmica al igual que en la acetilación Fischer. Por último, se realizó un estudio por microscopía de fuerza atómica, donde se encontró una similitud en la superficie, debido a la porosidad, entre los materiales de acetato comercial y los obtenidos por Fischer, mientras que para los acetatos del [Amim][Cl], se obtuvieron superficies planas sin porosidad detectable. Una acetilación de lignina también fue realizada el presente proyecto para comparar con los resultados previamente obtenidos, sin embargo, no se logró obtener evidencia por RMN de la acetilación de lignina en ninguno de los medios. No obstante, solo para la acetilación

en los LIs, se logró recuperar material, esto se debe a que en la acetilación Fischer no se logra la acetilación de lignina, en cambio en los LIs se logra una acetilación parcial, la cual no es detectable en RMN.

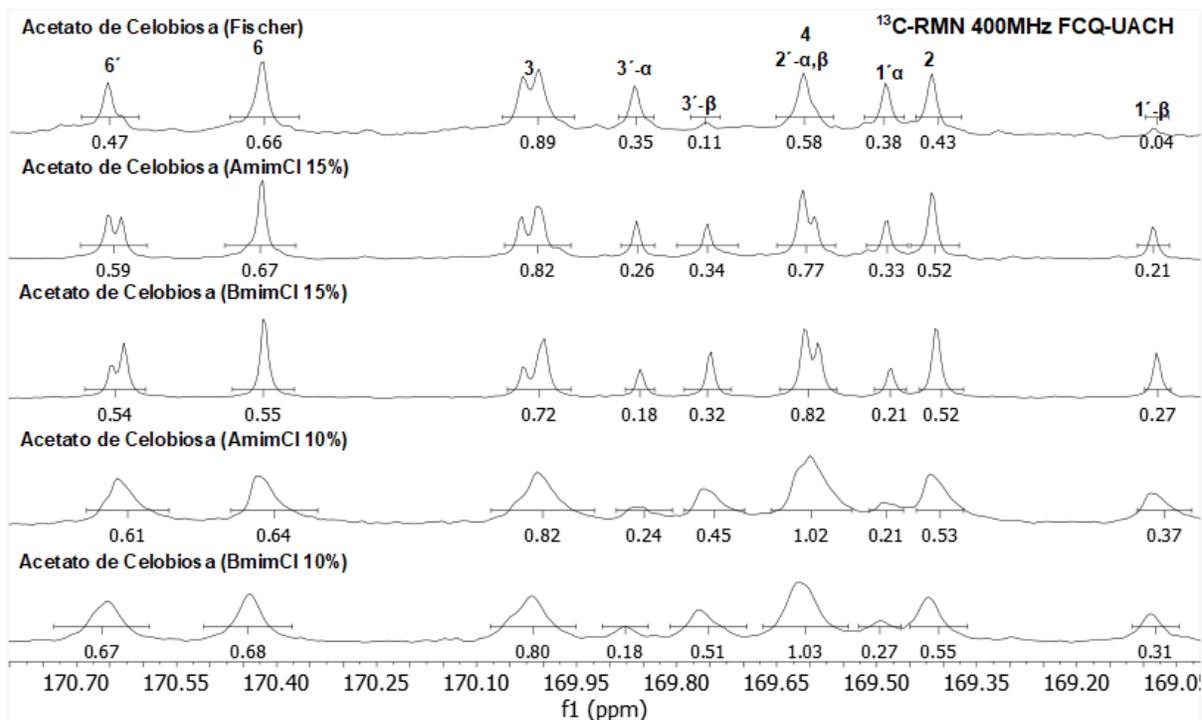


Figura 21. Ampliación de espectro de ^{13}C -RMN para la región de los carbonos carbonílicos de celobiosa acetilada por Fischer y en los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl].

9.2.2 Conformación en el espacio de acetatos estudiada por 2D-RMN.

Al pretender identificar las posiciones de los acetatos en el espacio, es de suma importancia identificar cada una de las señales presentes en los espectros obtenidos. Para lograrlo, se comenzó por analizar las integraciones de las señales en los espectros de ^{13}C -RMN. En dónde la señal del C1 se tomó como referencia puesto que es ya una señal característica de este tipo de carbohidratos. Dicha señal se duplica debido a la incompleta acetilación puesto que los acetatos desplazan hacia campo bajo dejando desprotegidos los carbonos al jalar densidad electrónica. Una integración total de aproximadamente 10 fue casi siempre obtenida para el esqueleto de la celobiosa en todas las acetilaciones lo que ayudó para poder identificar entre α y β . La



integración se realizó en el espectro DEPT donde se pudo comprobar la aparición de 12 carbonos, en el cual se puede definir fácilmente la asignación para los carbonos en la posición 6 y 6' debido al desacoplamiento de los grupos CH₂ por la secuencia de pulsos producida en 45, 90 y 135° quedando del lado inverso a los grupos CH y CH₃ y dando valores de integración negativos, por lo tanto, una integración que debería ser de 12, se convierte en una integración para 10 carbonos. En teoría, se deberían de presentar solo 12 señales de carbonos en el esqueleto de la celobiosa, sin embargo, al no ser químicamente equivalentes, las señales se dividen en 18, los 12 carbonos en α y β y los otros 6 carbonos de la celobiosa. Inicialmente se identificaron todas las señales presentes en la celobiosa comercial, la cual no presentó impurezas, además de haber asignaciones previas en la literatura donde existe una incompleta asignación de todas las señales presentes (Figura 25, Anexo I). En este trabajo se logró la asignación completa en todos los espectros obtenidos comprobando así la estructura de las moléculas en estudio (Anexo I) [Zhang, *et al.*, 2010; Amarasekara, *et al.*, 2016].

Con ayuda de un espectro HSQC se logró correlacionar las posiciones de los hidrógenos en el espectro de ¹H-RMN puesto que la relación directa entre carbono y protón se observa en esta técnica. Aunque la mayoría de las señales había sido asignada, la parte del esqueleto de la celobiosa estaba aún sin definirse, causando incertidumbre en las señales que se encuentran dentro de la región de 69.00 a 78.00 ppm. En este caso se complicaba debido a la similitud de las señales, sin embargo, contemplar la integración para cada una de las señales fue de gran ayuda puesto que se pudo distinguir entre los carbonos α y β . El espectro COSY fue utilizado para correlacionar los acoplamientos entre protones y determinar cada una de las estructuras en α y β así como también la completa asignación de los carbonos en ¹³C-RMN. Las correlaciones se pueden apreciar para cada uno de los ciclos, el ciclo en α se puede apreciar en las conexiones de color azul, el ciclo en β se puede distinguir por las conexiones en color rojo y el resto en color verde. Por último, Se utilizó el espectro HMBC para poder confirmar las asignaciones ya que correlaciona de tres a cuatro enlaces de distancia de un hidrógeno a un carbono. Principalmente se utilizó para



ubicar las señales de los acetatos, y saber cuál acetato le pertenece a cuál carbón del esqueleto y así comprobar las conformaciones en el espacio de los acetatos sustituidos (Anexo I). Una vez asignados por completo los espectros, se logró observar que al realizar acetilaciones por el método de Fischer se obtiene una configuración preferente en α ya que la reacción se lleva a cabo en medio heterogéneo catalizado por ácidos concentrados. En primera instancia, los ácidos provocan una hidrólisis dejando expuestos a los oxígenos de los grupos hidroxilo por medio de una hidrólisis para reaccionar con el anhídrido acético previamente catalizado con el ácido acético, el cual reacciona preferentemente con el hidroxilo del C3' mismo que se encuentra con impedimento estérico por el anillo conformado por los C1 al C6, llevándose a cabo una acetilación preferente del tipo α que se encuentra menos impedida en esta posición. En cambio, cuando el biopolímero se encuentra en solución homogénea, la configuración de los grupos hidroxilo se ve expuesta a desordenarse, permitiendo al anhídrido acético atacar por ambos lados al biopolímero dejando una preferencia en la posición β debido a que se encuentra en mayor concentración en la celobiosa comercial.



10. Conclusiones.

- El estudio sistemático de la reacción de esterificación de celobiosa y lignina con los tres líquidos iónicos [Amim][Cl], [Bmim][Cl] y [Bmim][Ac], fue realizada en este trabajo. Los LIs fueron sintetizados, purificados y caracterizados “*in situ*”. Se logró la síntesis y caracterización de los LIs AmimCl y BmimCl con rendimientos de hasta 92.15 % y purezas mayores a 81.05 %. El BmimAc no se utilizó debido a la incompleta conversión a partir el BmimCl. Sin embargo, se comprobó que la síntesis requiere de un solvente para facilitar el intercambio de anión. La acetilación de los biopolímeros se llevó a cabo en solución homogénea con los LIs [Amim][Cl] y [Bmim][Cl] y heterogéneamente por el método de Fischer. Al 10 % p/p de líquido iónico/celobiosa se obtienen mayores GS que al 15 % p/p debido a la saturación de la solución de la solución. El GSI demuestra que el carbono más reactivo en ambos anillos es el C3 a GS entre 3.86 y 5.04 en la celobiosa. La reacción de acetilación de celobiosa en los LIs [Amim][Cl], [Bmim][Cl], provee acetatos con distintas conformaciones en el espacio que las reacciones de acetilación tradicionales como la Fischer de tal forma que se logró dar seguimiento a la posición de los acetatos, con el uso de técnicas modernas como $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$, DEPT, HSQC, COSY y HMBC. La acetilación de la celobiosa en LIs provee acetatos en α y β mientras que el método de Fischer provee acetatos preferentemente en α . Sólo en el caso de la lignina no fue posible comprobar la acetilación en ninguno de los métodos antes mencionados. Pero si se recuperó material acetilado en los LIs y no por el método de Fischer, comprobando acetilación de material. Hasta donde sabemos, no hay en la literatura algún reporte donde se estudie la conformación en el espacio de los acetatos obtenidos a partir de acetilaciones en medio heterogéneo y homogéneo. Lo cual le da valor científico al presente proyecto.



11. Bibliografía

Abai, M., Atkins, M. P., Hassan, A., Holbrey, J. D., Kuah, Y., Nockemann, P., ... & Zou, Y. (2015). An ionic liquid process for mercury removal from natural gas. *Dalton Transactions*, 44(18), 8617-8624. <https://doi.org/10.1039/C4DT03273J>

Accurate. Precise. Consistent. Ionic Liquid and SLB® i-series GC Capillary Columns. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical-applications/gc/ionic-liquid-capillary-columns-and-slbi.html>. Último acceso 11-02-2021.

Alcalde, E., Dinarès, I., Ibáñez, A., & Mesquida, N. (2012). A simple halide-to-anion exchange method for heteroaromatic salts and ionic liquids. *Molecules*, 17(4), 4007-4027. <https://doi.org/10.3390/molecules17044007>

Amarasekara, A. S., & Wiredu, B. (2016). Interactions of d-cellobiose with selected chloride salts: A ¹³C NMR and FT-IR study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 159, 113-116. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.01.048>

Andanson, J. M., Bordes, E., Devémy, J., Leroux, F., Pádua, A. A., & Gomes, M. F. C. (2014). Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, 16(5), 2528-2538. <https://doi.org/10.1039/C3GC42244E>

Andanson, J. M., Jutz, F., & Baiker, A. (2010). Purification of ionic liquids by supercritical CO₂ monitored by infrared spectroscopy. *The Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 395-400. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.08.012>

Ass, B. A., Ciacco, G. T., & Frollini, E. (2006). Cellulose acetates from linters and sisal: Correlation between synthesis conditions in DMAc/LiCl and product properties. *Bioresource technology*, 97(14), 1696-1702. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.009>

Bahcegul, E., Apaydin, S., Haykir, N. I., Tatli, E., & Bakir, U. (2012). Different ionic liquids favor different lignocellulosic biomass particle sizes during pretreatment to function efficiently. *Green Chemistry*, 14(7), 1896-1903. <https://doi.org/10.1039/C2GC35318K>

Ballinas-Casarrubias, L., Camacho-Davila, A., Gutierrez-Méndez, N., Ramos-Sánchez, V. H., Chávez-Flores, D., Manjarrez-Nevárez, L. & González-Sánchez, G. (2016). Biopolymers from Waste Biomass—Extraction, Modification and Ulterior Uses. In *Recent Advances in Biopolymers*, Capítulo 1. IntechOpen.



Berthod, A., Ruiz-Angel, M. J., & Carda-Broch, S. (2008). Ionic liquids in separation techniques. *Journal of Chromatography A*, 1184(1-2), 6-18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.109>

Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P., & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry*, 15(3), 550-583. <https://doi.org/10.1039/C2GC36364J>

BronycaClare, A. S., & MacFarlane, D. R. (2010). *Ionic Liquids (Topics in Current Chemistry)*.

Cao, B., Du, J., Du, D., Sun, H., Zhu, X., & Fu, H. (2016). Cellobiose as a model system to reveal cellulose dissolution mechanism in acetate-based ionic liquids: density functional theory study substantiated by NMR spectra. *Carbohydrate polymers*, 149, 348-356. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.128>

Cao, Y., Li, H., & Zhang, J. (2011). Homogeneous synthesis and characterization of cellulose acetate butyrate (CAB) in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl) ionic liquid. *Industrial & engineering chemistry research*, 50(13), 7808-7814. <https://doi.org/10.1021/ie2004362>

Casas, A., Palomar, J., Alonso, M. V., Oliet, M., Omar, S., & Rodriguez, F. (2012). Comparison of lignin and cellulose solubilities in ionic liquids by COSMO-RS analysis and experimental validation. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 155-163. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.11.032>

Clare, B., Sirwardana, A., & MacFarlane, D. R. (2009). Synthesis, purification and characterization of ionic liquids. *Ionic Liquids*, 1-40. https://doi.org/10.1007/128_2008_31

Cruz, H., Fanselow, M., Holbrey, J. D., & Seddon, K. R. (2012). Determining relative rates of cellulose dissolution in ionic liquids through in situ viscosity measurement. *Chemical Communications*, 48(45), 5620-5622. <https://doi.org/10.1039/C2CC31487H>

da Costa Lopes, A. M., João, K. G., Morais, A. R. C., Bogel-Łukasik, E., & Bogel-Łukasik, R. (2013). Ionic liquids as a tool for lignocellulosic biomass fractionation. *Sustainable Chemical Processes*, 1(1), 3. <https://doi.org/10.1186/2043-7129-1-3>

Díaz Álvarez, J. C., Martínez Rey, R., & Barrero Acosta, R. (2012). Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. *Revista ION*, 25(1), 61-87. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000100008&lng=en&nrm=iso Acceso el 25 nov. 2020.



Doyle, S., Pethrick, R. A., Harris, R. K., Lane, J. M., Packer, K. J., & Heatley, F. (1986). ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of cellulose acetate in the solution and solid states. *Polymer*, 27(1), 19-24.

[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90351-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90351-4)

Earle, M. J., Gordon, C. M., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., & Welton, T. (2007). Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Analytical chemistry*, 79(2), 758-764.

<https://doi.org/10.1021/ac061481t>

Edgar, K. J., Arnold, K. M., Blount, W. W., Lawniczak, J. E., & Lowman, D. W. (1995). Synthesis and properties of cellulose acetoacetates. *Macromolecules*, 28(12), 4122-4128. <https://doi.org/10.1021/ma00116a011>

Estager, J., Leveque, J. M., Cravotto, G., Boffa, L., Bonrath, W., & Draye, M. (2007). One-pot and solventless synthesis of ionic liquids under ultrasonic irradiation. *Synlett*, 2007(13), 2065-2068. <https://doi.org/10.1055/s-2007-984881>

Fox, S. C., Li, B., Xu, D., & Edgar, K. J. (2011). Regioselective esterification and etherification of cellulose: a review. *Biomacromolecules*, 12(6), 1956-1972. <https://doi.org/10.1021/bm200260d>

Ferreira, D. C., Oliveira, M. L., Bioni, T. A., Nawaz, H., King, A. W., Kilpeläinen, I., ... & El Seoud, O. A. (2019). Binary mixtures of ionic liquids-DMSO as solvents for the dissolution and derivatization of cellulose: Effects of alkyl and alkoxy side chains. *Carbohydrate polymers*, 212, 206-214. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.024>

García-Cubero, M. T., González-Benito, G., Indacochea, I., Coca, M., & Bolado, S. (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource technology*, 100(4), 1608-1613. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.012>

Gericke, M., Fardim, P., & Heinze, T. (2012). Ionic liquids—promising but challenging solvents for homogeneous derivatization of cellulose. *Molecules*, 17(6), 7458-7502. <https://doi.org/10.3390/molecules17067458>

Gnahm, M., & Kolb, D. M. (2011). The purification of an ionic liquid. *Journal of electroanalytical chemistry*, 651(2), 250-252. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.11.019>

Goodlett, V. W., Dougherty, J. T., & Patton, H. W. (1971). Characterization of cellulose acetates by nuclear magnetic resonance. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 9(1), 155-161. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090114>



Ha, S. H., Mai, N. L., An, G., & Koo, Y. M. (2011). Microwave-assisted pretreatment of cellulose in ionic liquid for accelerated enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, 102(2), 1214-1219 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.108>

Heinze, T., El Seoud, O. A., & Koschella, A. (2018). Cellulose activation and dissolution. In *Cellulose Derivatives* (pp. 173-257). Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73168-1_3

Heinze, T., Schwikal, K., & Barthel, S. (2005). Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. *Macromolecular bioscience*, 5(6), 520-525. <https://doi.org/10.1002/mabi.200500039>

Hongzhang, C., & Liying, L. (2007). Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresource technology*, 98(3), 666-676 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.029>

Huang, K., Wang, B., Cao, Y., Li, H., Wang, J., Lin, W., ... & Liao, D. (2011). Homogeneous preparation of cellulose acetate propionate (CAP) and cellulose acetate butyrate (CAB) from sugarcane bagasse cellulose in ionic liquid. *Journal of Agricultural and food Chemistry*, 59(10), 5376-5381. <https://doi.org/10.1021/jf104881f>

Islam, M. M., Okajima, T., Kojima, S., & Ohsaka, T. (2008). Water electrolysis: an excellent approach for the removal of water from ionic liquids. *Chemical communications*, (42), 5330-5332. <https://doi.org/10.1039/B811174J>

Jayawardhana, D. A., Woods, R. M., Zhang, Y., Wang, C., & Armstrong, D. W. (2011). Rapid, efficient quantification of water in solvents and solvents in water using an ionic liquid-based GC column. *LC GC Europe-Solutions for Separation Scientist*, 24(10), 516 <https://www.chromatographyonline.com/view/rapid-efficient-quantification-water-solvents-and-solvents-water-using-ionic-liquid-based-gc-column> Ultimo Acceso 11-02-2021.

Jing, L. U., He, A. I., Li, S., Nie, L., Zhang, W., & Yao, S. (2015). Synthesis, purification and recycling of ionic liquid. *Mini-Rev Org Chem*, 12(5), 435-448. <https://doi.org/10.1039/C7SC05392D>

Kadla, J. F., Kubo, S., Venditti, R. A., Gilbert, R. D., Compere, A. L., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, 40(15), 2913-2920. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00248-8)

Kasprzak, D., Krystkowiak, E., Stępniaak, I., & Galiński, M. (2019). Dissolution of cellulose in novel carboxylate-based ionic liquids and dimethyl sulfoxide mixed



solvents. European Polymer Journal, 113, 89-97.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.053>

Kilpeläinen I, Xie H, King A, Granstrom M, Heikkinen S, Argyropoulos DS: Dissolution of wood in ionic liquids. J Agric Food Chem 2007, 55:9142–9148].
<https://doi.org/10.1021/jf071692e>

Kim, S. H., Lee, C. M., & Kafle, K. (2013). Characterization of crystalline cellulose in biomass: basic principles, applications, and limitations of XRD, NMR, IR, Raman, and SFG. Korean Journal of Chemical Engineering, 30(12), 2127-2141.
<https://doi.org/10.1007/s11814-013-0162-0>

Kim, Y., Yu, A., Han, M., Choi, G. W., & Chung, B. (2010). Ethanosolv pretreatment of barley straw with iron (III) chloride for enzymatic saccharification. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 85(11), 1494-1498
<https://doi.org/10.1002/jctb.2455>

Kono, H., Hashimoto, H., Shimizu, Y. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity. Carbohydrate Polymers 118 (2015) 91–100.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.004>.

Li, Y., Wang, J., Liu, X., & Zhang, S. (2018). Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects. Chemical science, 9(17), 4027-4043.

Liebert, T. F., & Heinze, T. J. (2001). Exploitation of reactivity and selectivity in cellulose functionalization using unconventional media for the design of products showing new superstructures. Biomacromolecules, 2(4), 1124-1132.
<https://doi.org/10.1021/bm010068m>

Liu, F., Li, L., Yu, S., Lv, Z., & Ge, X. (2011). Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac]. Journal of hazardous materials, 189(1-2), 249-254.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.032>

Lu, J., He, A., Li, S., Nie, L., Zhang, W., & Yao, S. (2015). Synthesis, Purification and Recycling of Ionic Liquid. Mini-Reviews in Organic Chemistry, 12(5), 435-448.
<https://doi.org/10.2174/1570193X13666151125230810>

Lu, P., Cao, Y., & Wang, X. (2018). Kinetic model of biomass hydrolysis by a polysulfone membrane with chemically linked acidic ionic liquids via catalytic reactor. RSC advances, 8(21), 11714-11724. <https://doi.org/10.1039/C8RA00658J>

Luis, A. V. S., Ruíz-Cuilty, K., Camacho-Dávila, A., Espinoza-Hicks, J. C., González-Sánchez, G., & Ballinas-Casarrubias, L. (2020). Lignocellulosic waste pretreatment



and esterification using green solvents. *Separation and Purification Technology*, 117102. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117102>

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

Mazza, M., Catana, D. A., Vaca-Garcia, C., & Cecutti, C. (2009). Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids. *Cellulose*, 16(2), 207-215. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0275>

Mccoy, M. (2016). Chevron embraces ionic liquids. *Chemical & Engineering News*, 94(39), 16-16. <https://cen.acs.org/articles/94/i39/Chevron-embraces-ionic-liquids.html> Ultimo acceso 11-02-21.

Mi, X., Luo, S., & Cheng, J. P. (2005). Ionic liquid-immobilized quinuclidine-catalyzed Morita– Baylis– Hillman reactions. *The Journal of organic chemistry*, 70(6), 2338-2341. <https://doi.org/10.1021/jo048391d>

Miyamoto, T., Sato, Y., Shibata, T., Tanahashi, M., & Inagaki, H. (1985). ¹³C-NMR spectral studies on the distribution of substituents in water-soluble cellulose acetate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23(5), 1373-1381. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230511>

Moulthrop, J. S., Swatloski, R. P., Moyna, G., & Rogers, R. D. (2005). High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chemical communications*, (12), 1557-1559. <https://doi.org/10.1039/B417745B>

Mormann, W., & Wezstein, M. (2009). Trimethylsilylation of cellulose in ionic liquids. *Macromolecular bioscience*, 9(4), 369-375. <https://doi.org/10.1002/mabi.200800192>

Ohno, H., & Fukaya, Y. (2009). Task specific ionic liquids for cellulose technology. *Chemistry letters*, 38(1), 2-7. <https://doi.org/10.1039/C2GC35318K>

Olsson, C., & Westman, G. (2013). Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. *Cellulose-Fundamental Aspects*, 10, 52144.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). Introduction to spectroscopy. Cengage Learning. Section 4.13. 3rd Ed

Pauli, G. F., Chen, S. N., Simmler, C., Lankin, D. C., Gödecke, T., Jaki, B. U., & Napolitano, J. G. (2014). Importance of purity evaluation and the potential of



quantitative ^1H NMR as a purity assay: miniperspective. *Journal of medicinal chemistry*, 57(22), 9220-9231. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.017>

Pei, Y. C., Wang, J. J., Xuan, X. P., Fan, J., & Fan, M. (2007). Factors affecting ionic liquids based removal of anionic dyes from water. *Environmental science & technology*, 41(14), 5090-5095. <https://doi.org/10.1021/es062838d>

Remsing, R. C., Swatloski, R. P., Rogers, R. D., & Moyna, G. (2006). Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ^{13}C and $^{35/37}\text{Cl}$ NMR relaxation study on model systems. *Chemical Communications*, (12), 1271-1273. <https://doi.org/10.1039/B600586C>

Renken, A., Hessel, V., Löb, P., Mischczuk, R., Uerdingen, M., & Kiwi-Minsker, L. (2007). Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(9), 840-845. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.020>

Santos, A. L. F., Kawase, K. Y. F., & Coelho, G. L. V. (2011). Enzymatic saccharification of lignocellulosic materials after treatment with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(3), 277-282. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.059>

Sheldon, R. (2001). Catalytic reactions in ionic liquids. *Chemical Communications*, (23), 2399-2407. <https://doi.org/10.1039/B107270F>

Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Plan de manejo de residuos generados en actividades agrícolas, Primera etapa; Diagnostico Nacional. Folio: 211PP064. México D.F., 2015.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales D.R. Primera Edición. Estadísticas Anuales de producción Forestal. México, D.F., 2011.

Sendich, E. N., Laser, M., Kim, S., Alizadeh, H., Laureano-Perez, L., Dale, B., & Lynd, L. (2008). Recent process improvements for the ammonia fiber expansion (AFEX) process and resulting reductions in minimum ethanol selling price. *Bioresource technology*, 99(17), 8429-8435. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.059>

Soto-Salcido, L. A., González-Sánchez, G., Rocha-Gutierrez, B., Peralta-Perez, R., Zavala-Díaz, F. J., & Ballinas-Casarrubias, L. (2018). Preparation, characterization and performance of acetylated cellulignin membranes obtained by green methods from biomass. *Desalination*, 430, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.017>



- Sun, N., Rahman, M., Qin, Y., Maxim, M. L., Rodríguez, H., & Rogers, R. D. (2009). Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chemistry*, 11(5), 646-655. <https://doi.org/10.1039/B822702K>
- Swalina, C. W., Zauhar, R. J., DeGrazia, M. J., & Moyna, G. (2001). Derivation of ^{13}C chemical shift surfaces for the anomeric carbons of oligosaccharides and glycopeptides using ab initio methodology. *Journal of Biomolecular NMR*, 21(1), 49-61. <https://doi.org/10.1023/A:1011928919734>
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American chemical society*, 124(18), 4974-4975. <https://doi.org/10.1021/ja025790m>
- Valdez-Vázquez, I., Acevedo-Benítez, J. A., & Hernández-Santiago, C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 2147-2153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.034>
- Vitz, J., Erdmenger, T., Haensch, C., & Schubert, U. S. (2009). Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green chemistry*, 11(3), 417-424. <https://doi.org/10.1039/B818061J>
- Wang, X., Li, H., Cao, Y., & Tang, Q. (2011). Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). *Bioresource technology*, 102(17), 7959-7965. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.064>
- Waterkamp, D. A., Heiland, M., Schlüter, M., Sauvageau, J. C., Beyersdorff, T., & Thöming, J. (2007). Synthesis of ionic liquids in micro-reactors—a process intensification study. *Green Chemistry*, 9(10), 1084-1090. <https://doi.org/10.1039/B616882E>
- Wasserscheid, P., Driëßen-Hölscher, B., van Hal, R., Steffens, H. C., & Zimmermann, J. (2003). New, functionalised ionic liquids from Michael-type reactions—a chance for combinatorial ionic liquid development. *Chemical communications*, (16), 2038-2039. <https://doi.org/10.1039/B306084E>
- Wörmeyer, K., Ingram, T., Saake, B., Brunner, G., & Smirnova, I. (2011). Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. *Bioresource technology*, 102(5), 4157-4164. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.063>



Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q., & Guo, M. (2004). Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5(2), 266-268. <https://doi.org/10.1021/bm034398d>

Xie, H., King, A., Kilpelainen, I., Granstrom, M., & Argyropoulos, D. S. (2007). Thorough chemical modification of wood-based lignocellulosic materials in ionic liquids. *Biomacromolecules*, 8(12), 3740-3748. <https://doi.org/10.1021/bm700679s>

Xu, A., Wang, J., & Wang, H. (2010). Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. *Green Chemistry*, 12(2), 268-275. <https://doi.org/10.1039/B916882F>

Xu, D., Li, B., Tate, C., & Edgar, K. J. (2011). Studies on regioselective acylation of cellulose with bulky acid chlorides. *Cellulose*, 18(2), 405-419. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9476-9>

Xu, D. Q., Liu, B. Y., Luo, S. P., Xu, Z. Y., & Shen, Y. C. (2003). A novel and eco-friendly method for the preparation of ionic liquids. *Synthesis*, 2003(17), 2626-2628. <https://doi.org/10.1055/s-2003-42420>

Zakaria, S. M., Idris, A., & Alias, Y. (2017). Lignin extraction from coconut shell using aprotic ionic liquids. *BioResources*, 12(3), 5749-5774. <http://doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774>.

Zhao, H., Jones, C. L., Baker, G. A., Xia, S., Olubajo, O., & Person, V. N. (2009). Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis. *Journal of biotechnology*, 139(1), 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.08.009>

Zhang, J., Zhang, H., Wu, J., Zhang, J., He, J., & Xiang, J. (2010). NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), 1941-1947. <https://doi.org/10.1039/B920446F>

Zhou, Z., Wang, T., & Xing, H. (2006). Butyl-3-methylimidazolium chloride preparation in supercritical carbon dioxide. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(2), 525-529. <https://doi.org/10.1021/ie050947f>

ANEXO I

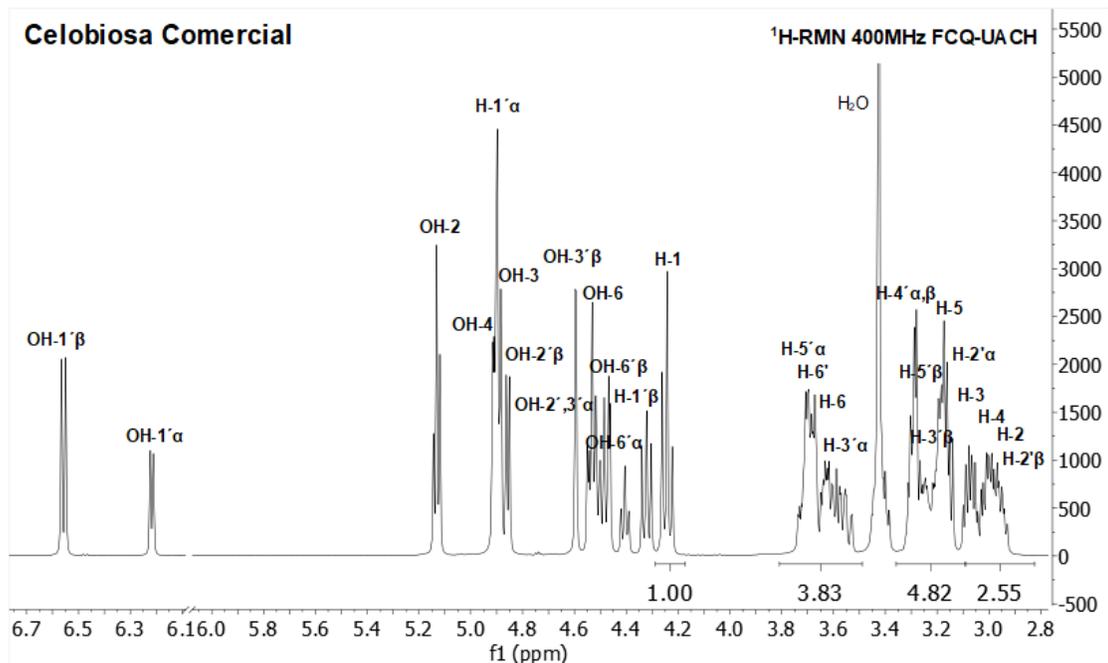


Figura 22. Espectro ^1H -RMN de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

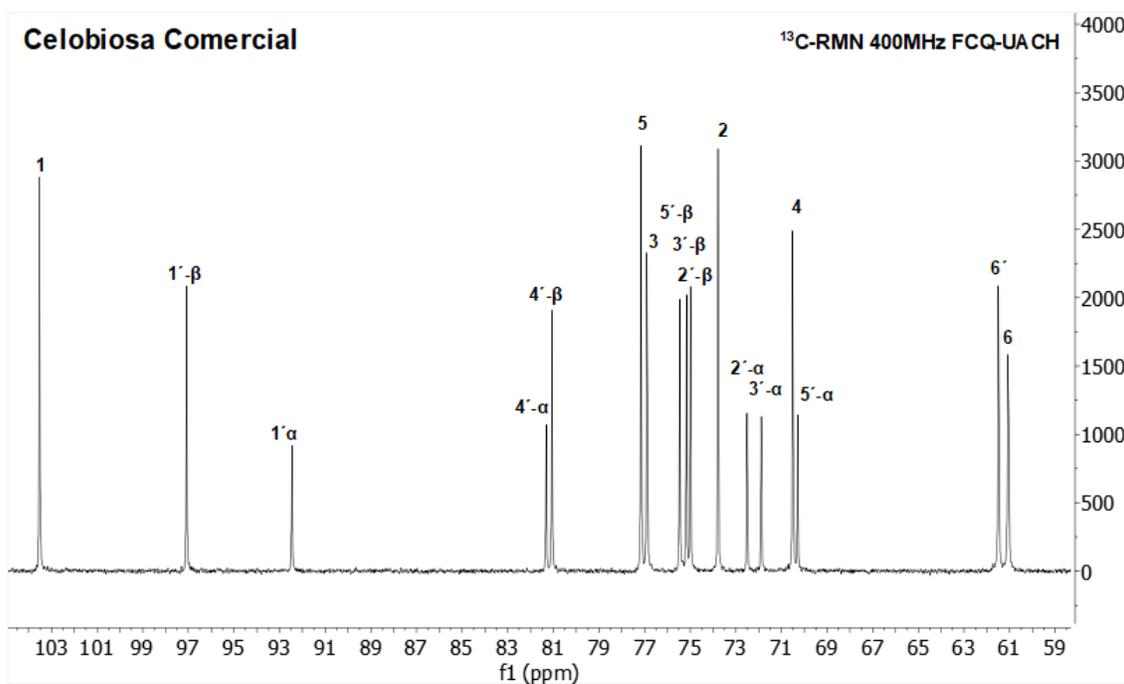


Figura 23. Espectro ^{13}C -RMN de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

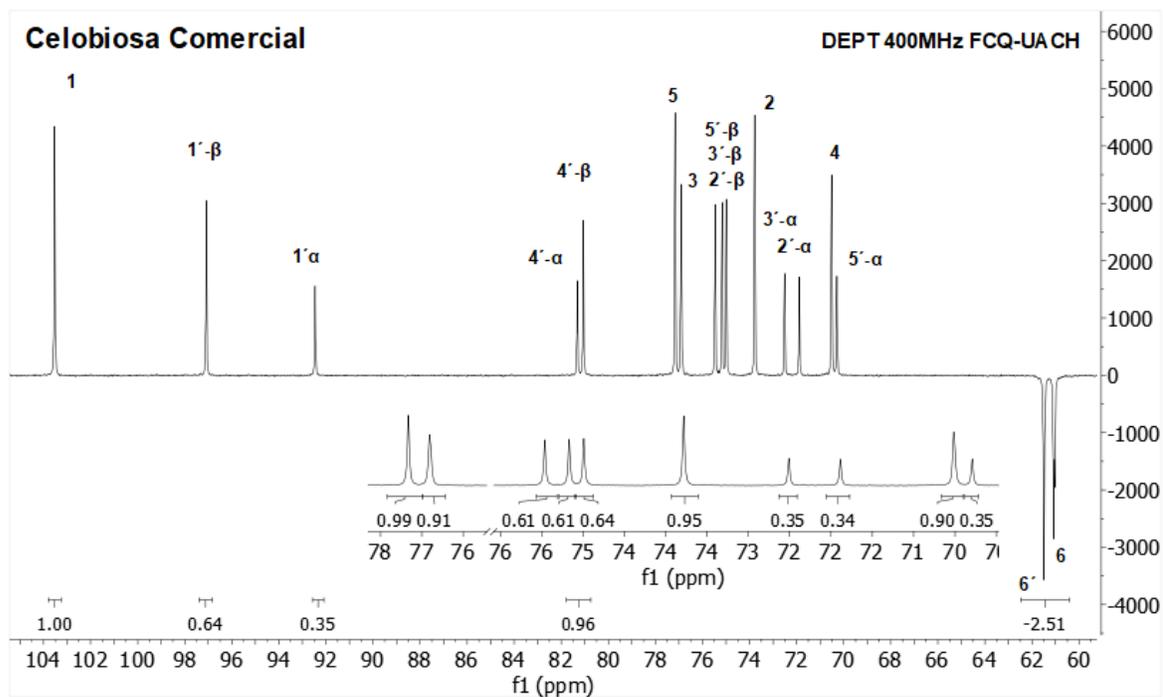


Figura 24. Espectro DEPT de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

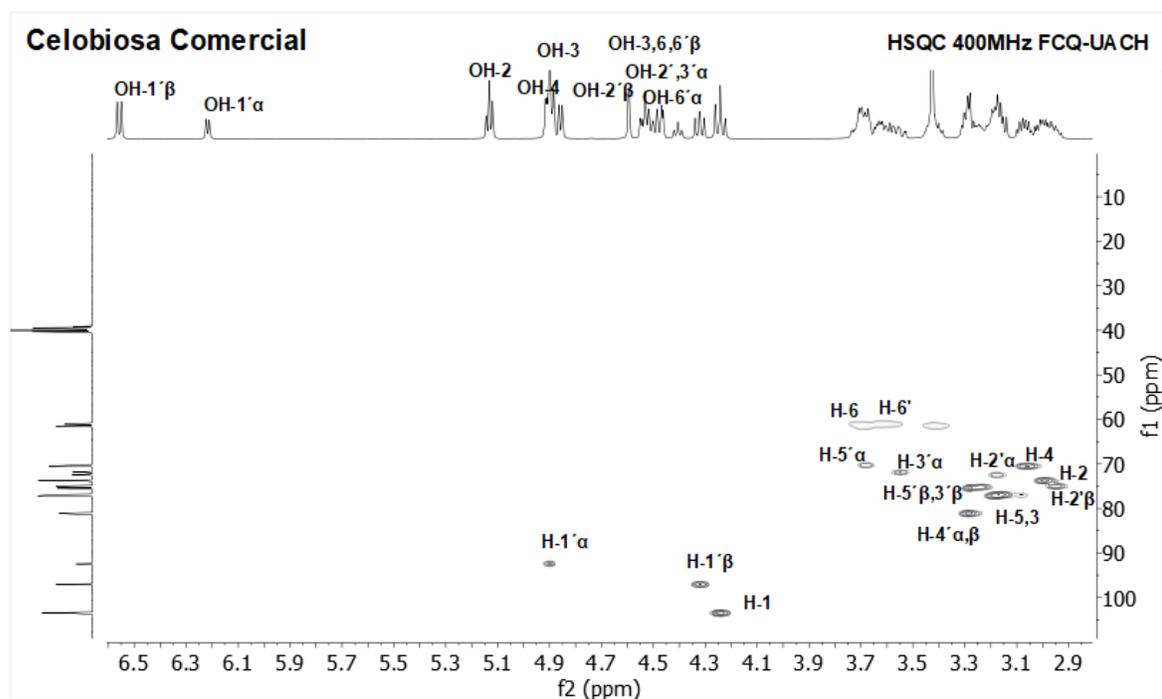


Figura 25. Espectro HSQC de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

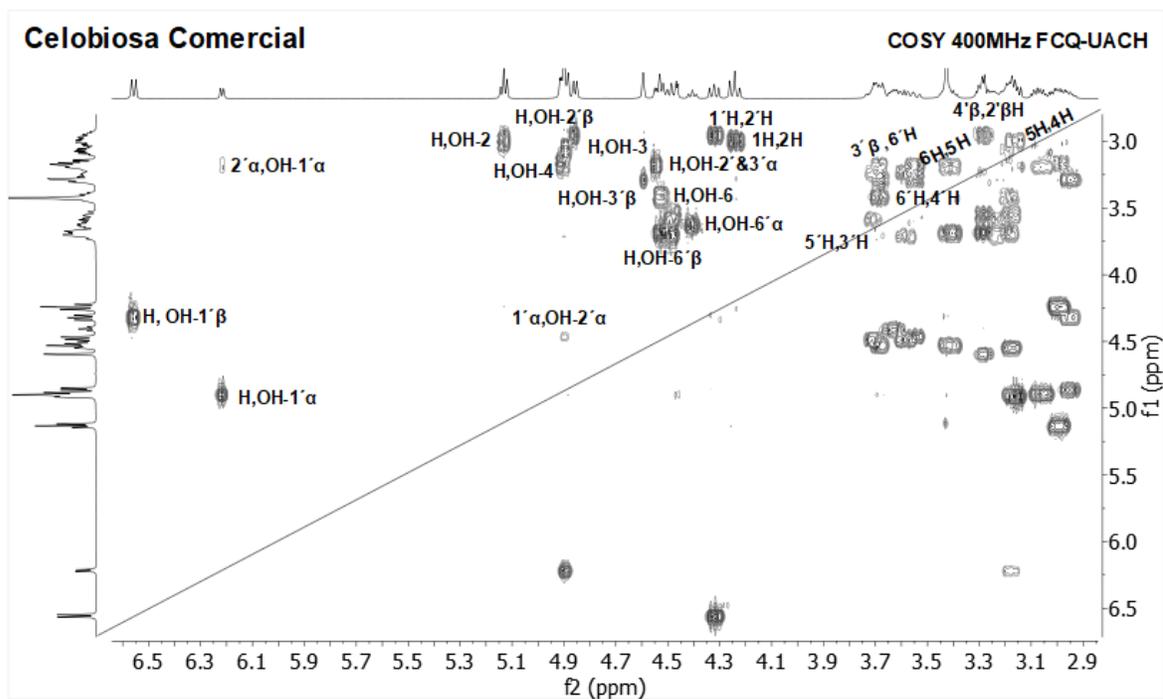


Figura 26. Espectro COSY de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

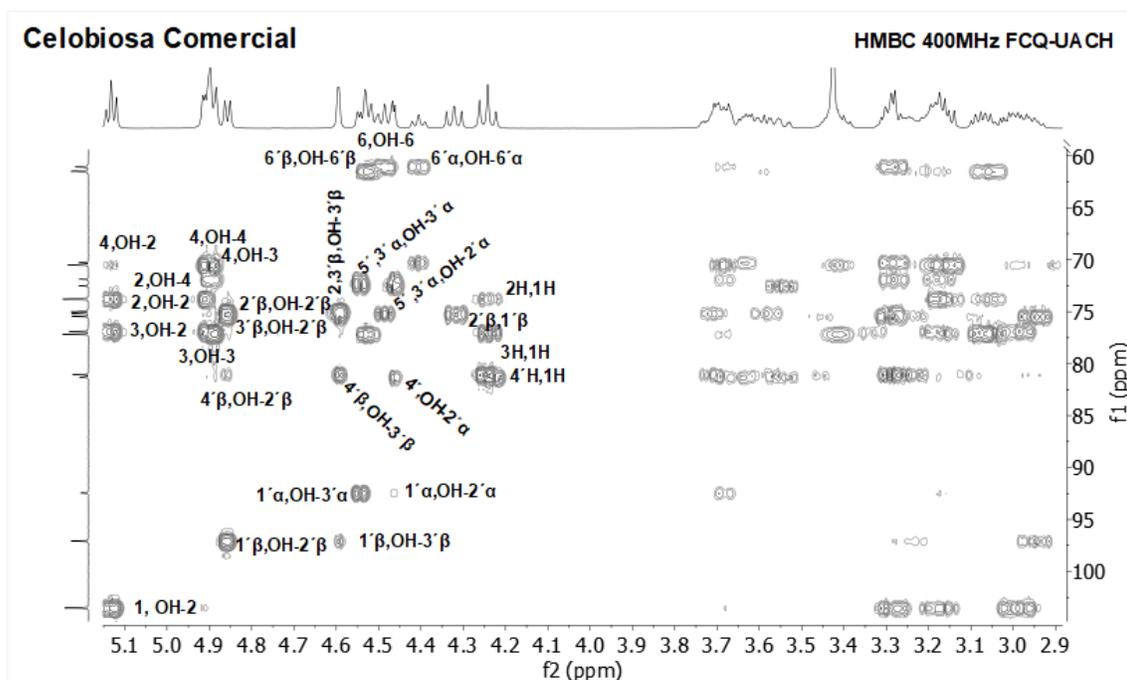


Figura 27. Espectro HMBC de Celobiosa Comercial (Sigma Aldrich).

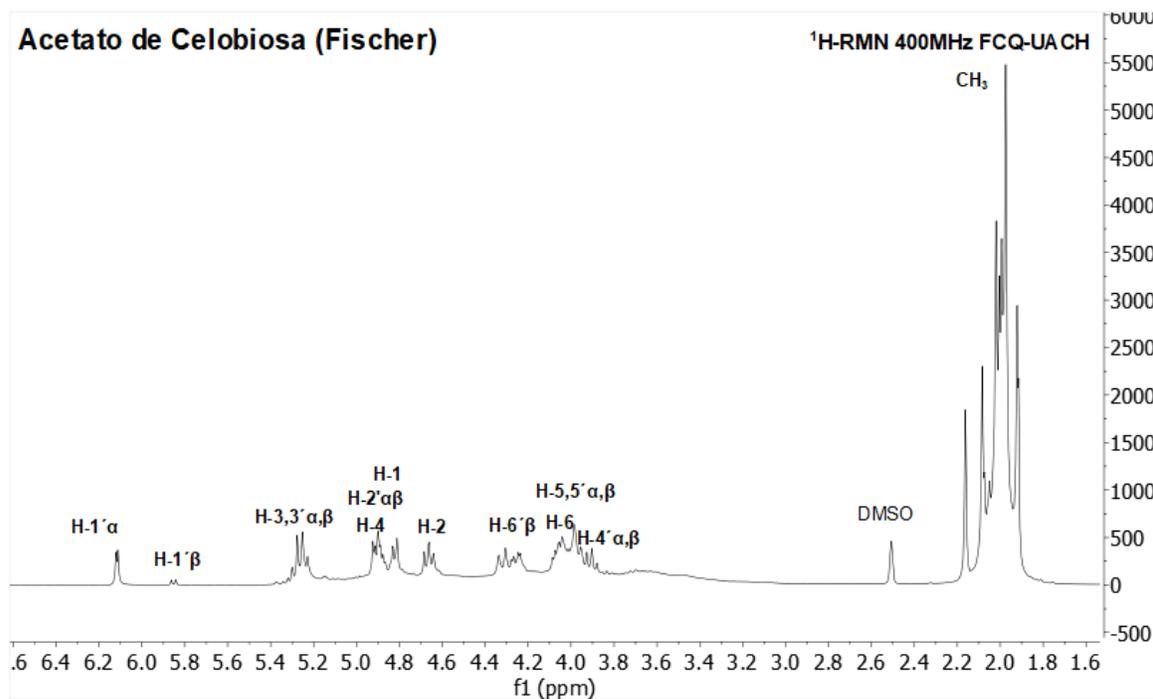


Figura 28. Espectro ^1H -RMN de la acetilación tipo Fischer.

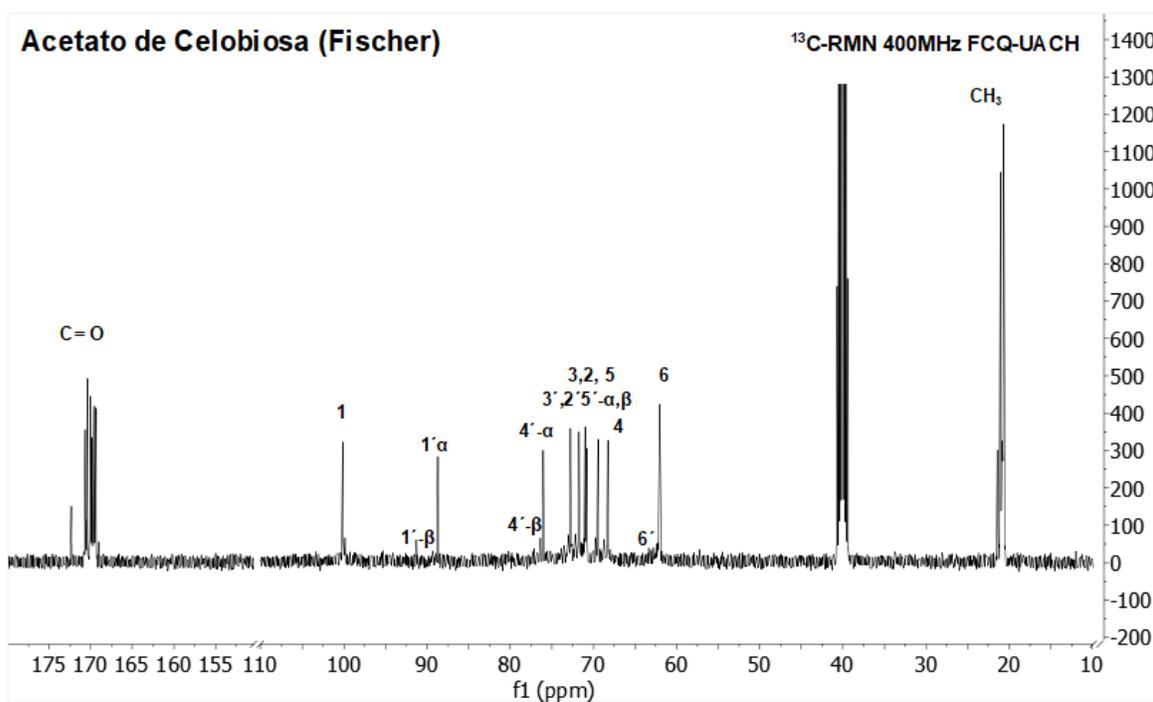


Figura 29. Espectro ^{13}C -RMN de la acetilación tipo Fischer.

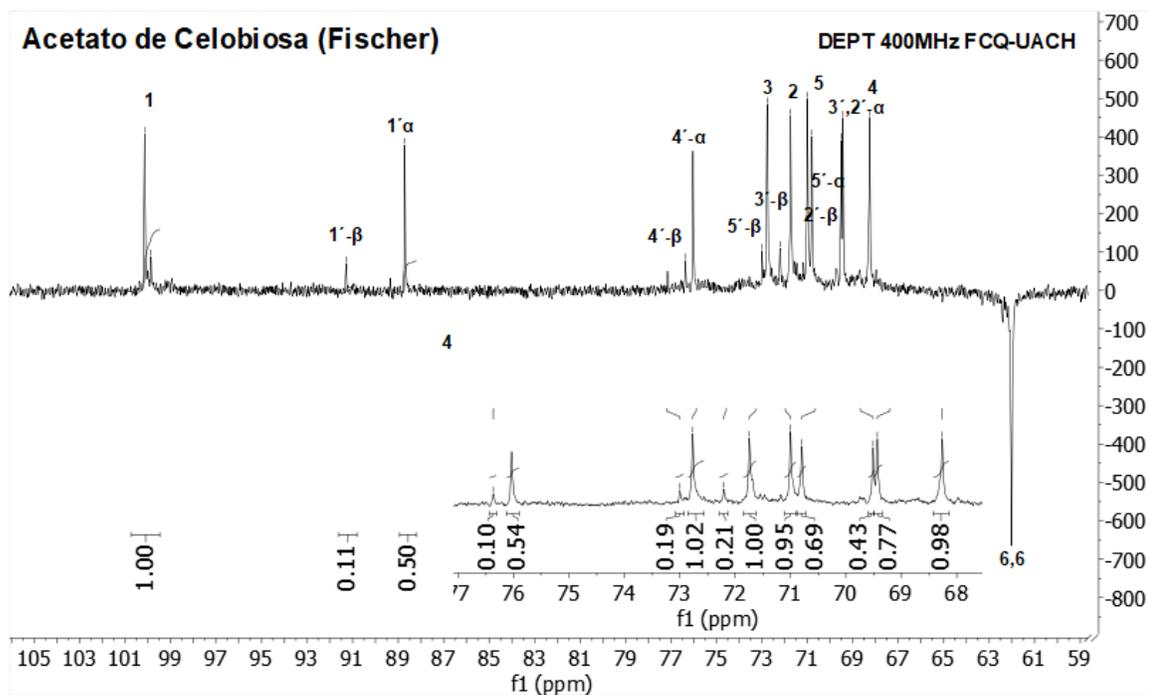


Figura 30. Espectro DEPT de la acetilación tipo Fischer.

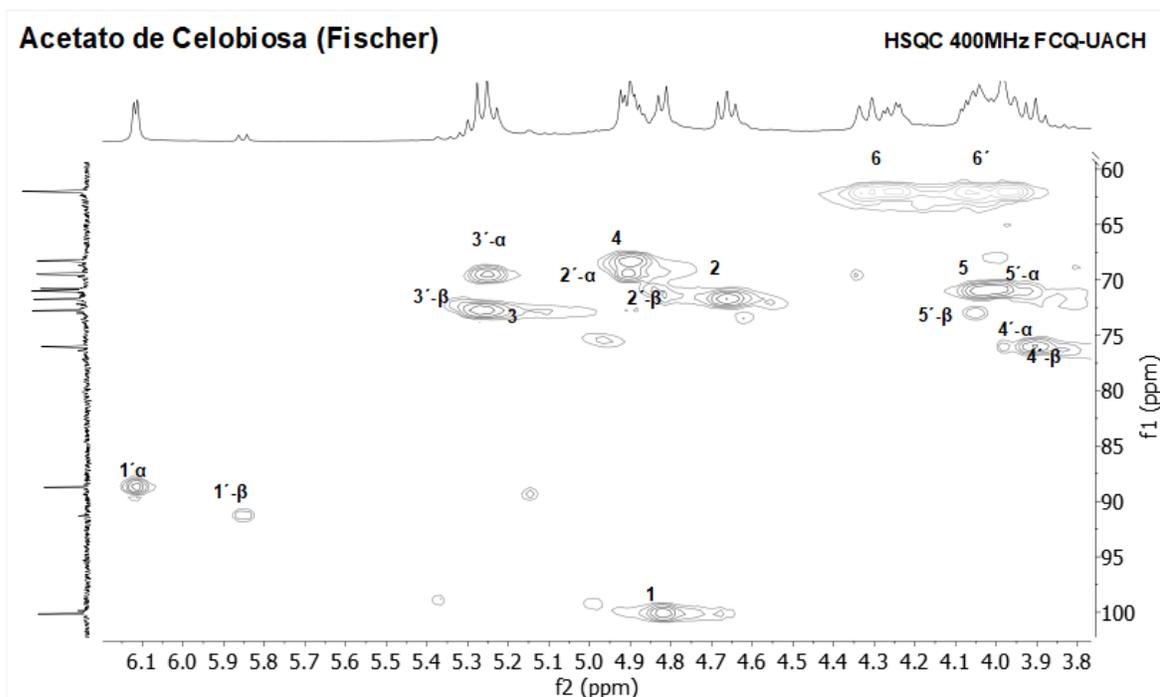


Figura 31. Espectro HSQC de la acetilación tipo Fischer.

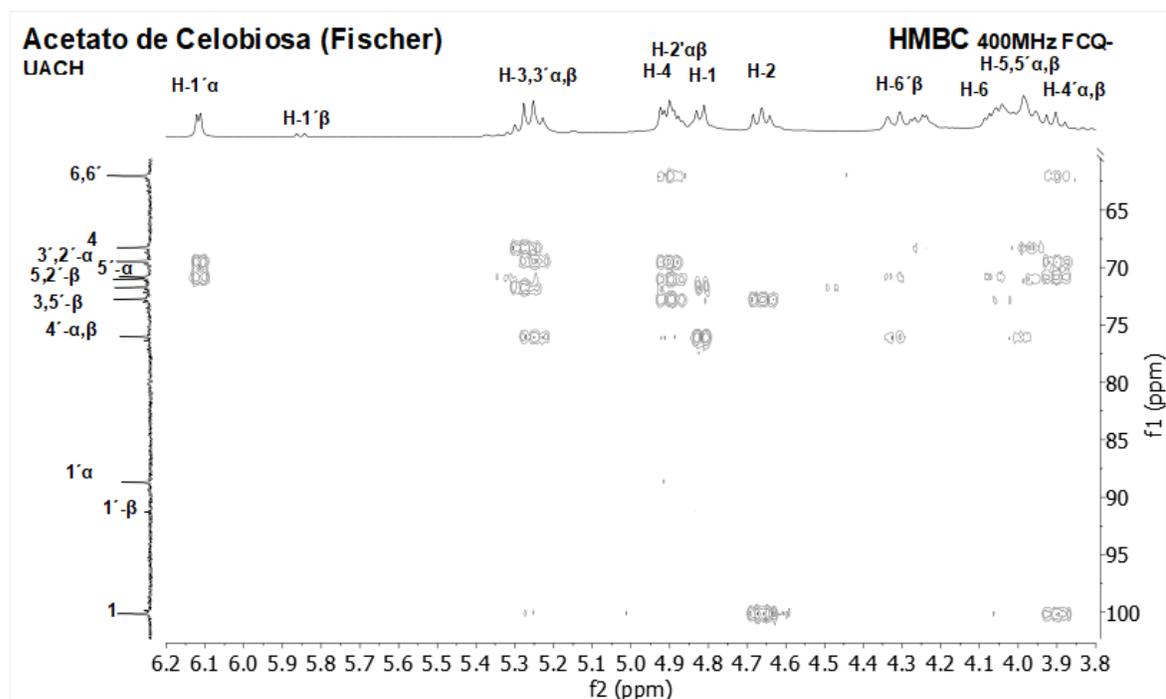


Figura 32. Espectro HMBC de la acetilación tipo Fischer.

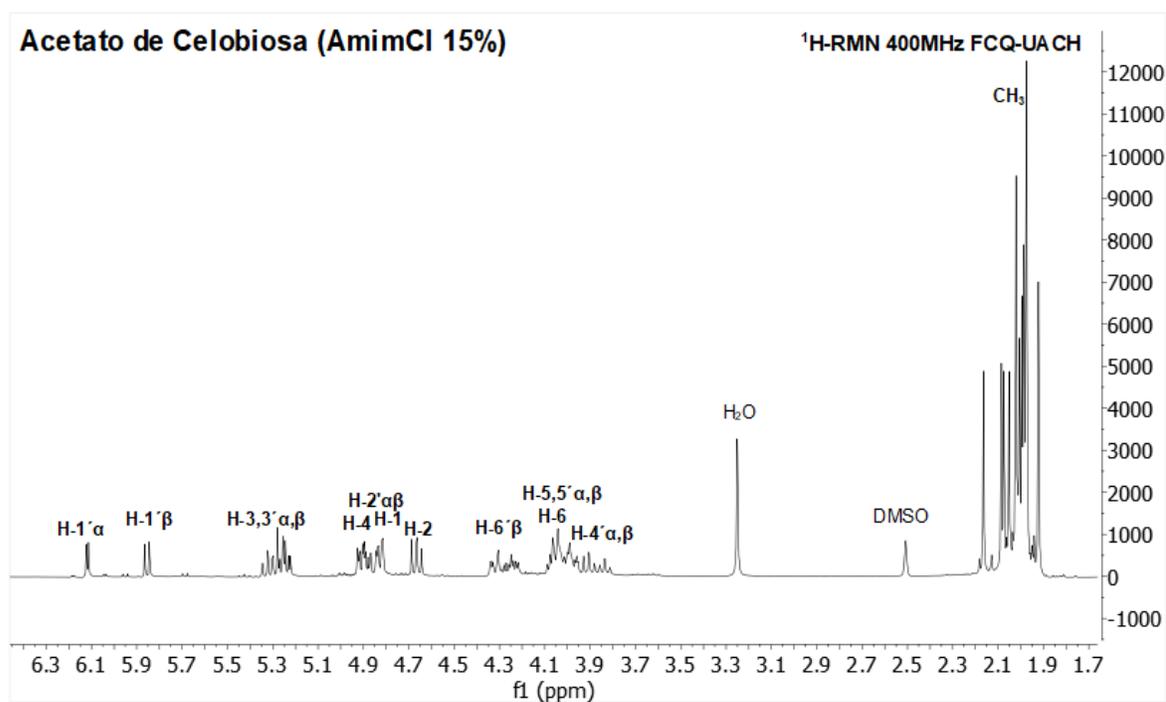


Figura 33. Espectro ¹H-RMN de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

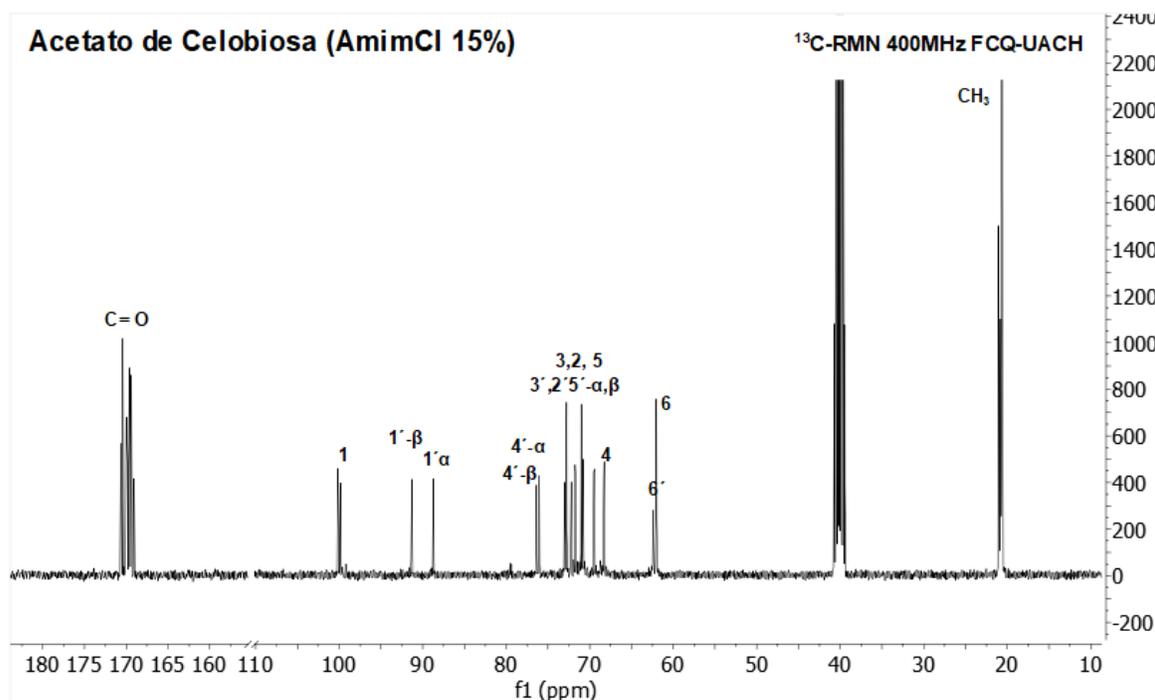


Figura 34. Espectro ¹³C-RMN de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

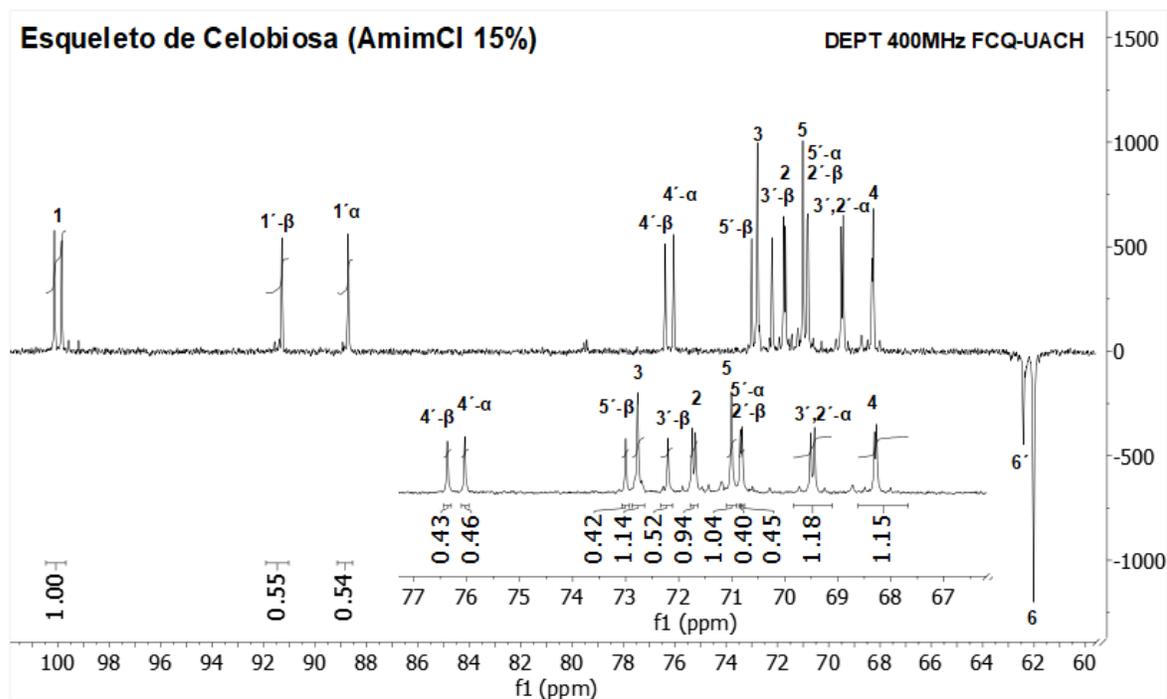


Figura 35. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

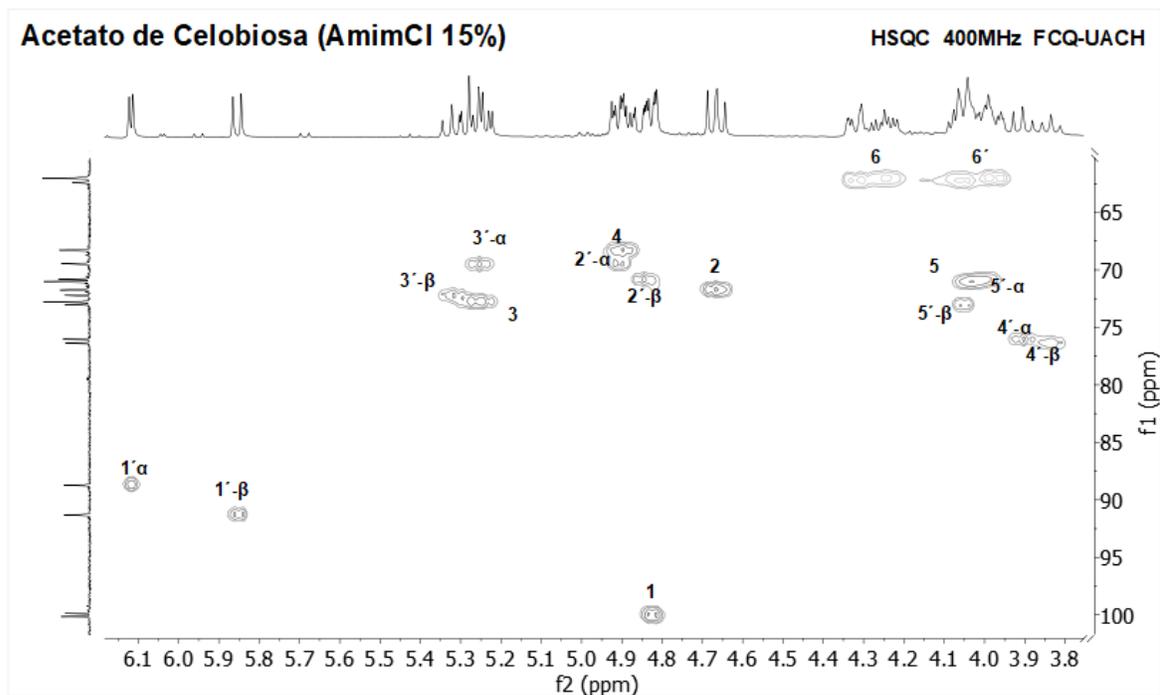


Figura 36. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

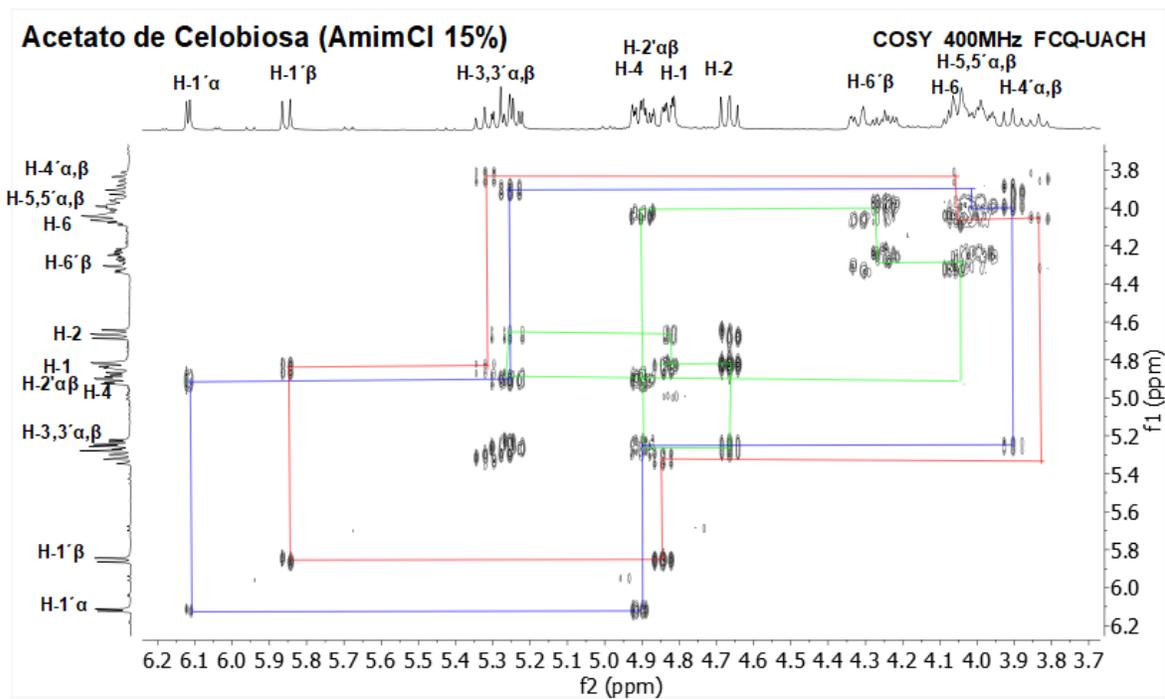


Figura 37. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

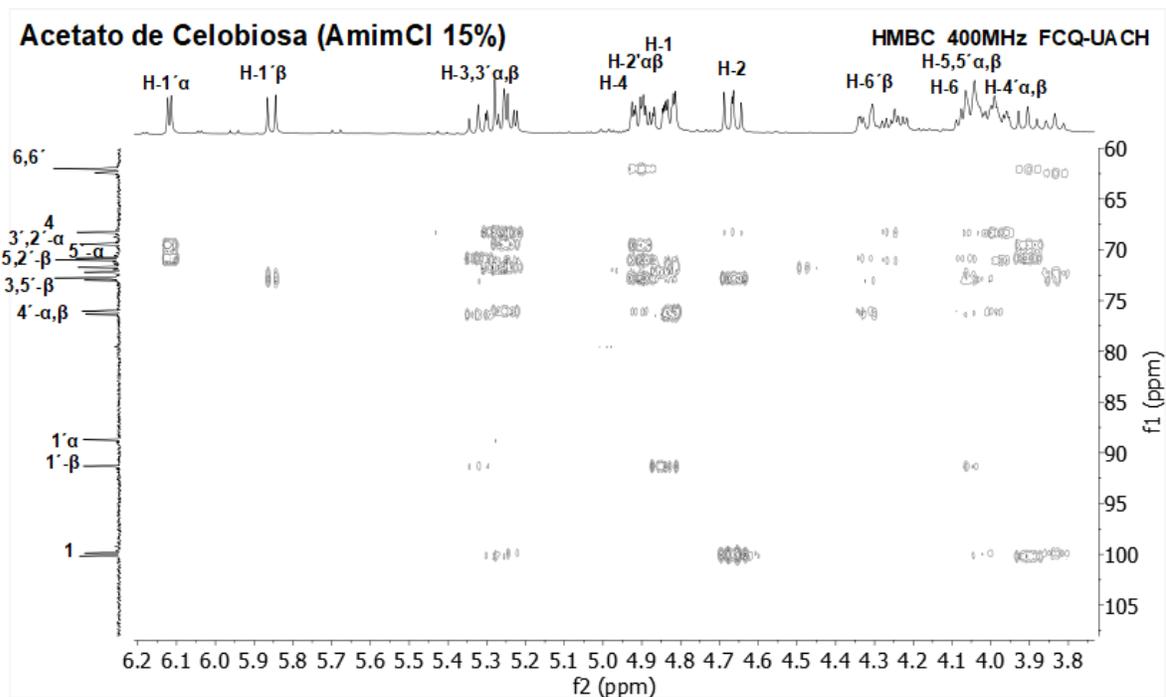


Figura 38. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 15% en AmimCl.

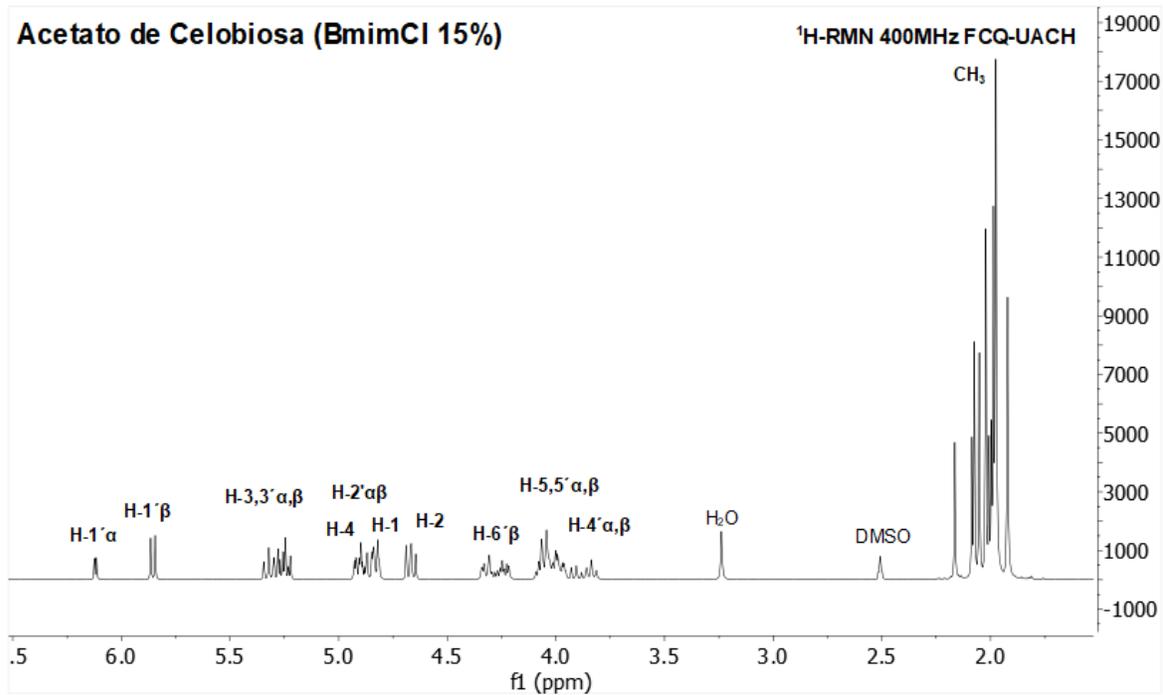


Figura 39. Espectro ¹H-RMN de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

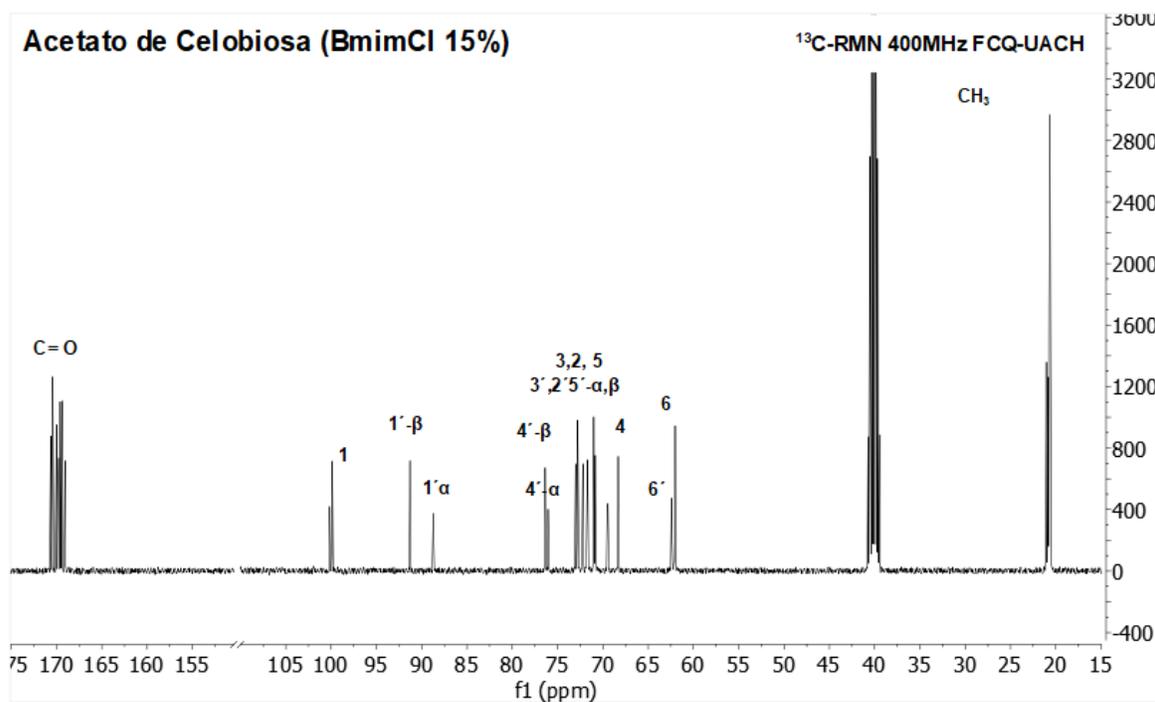


Figura 40. Espectro ¹³C-RMN de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

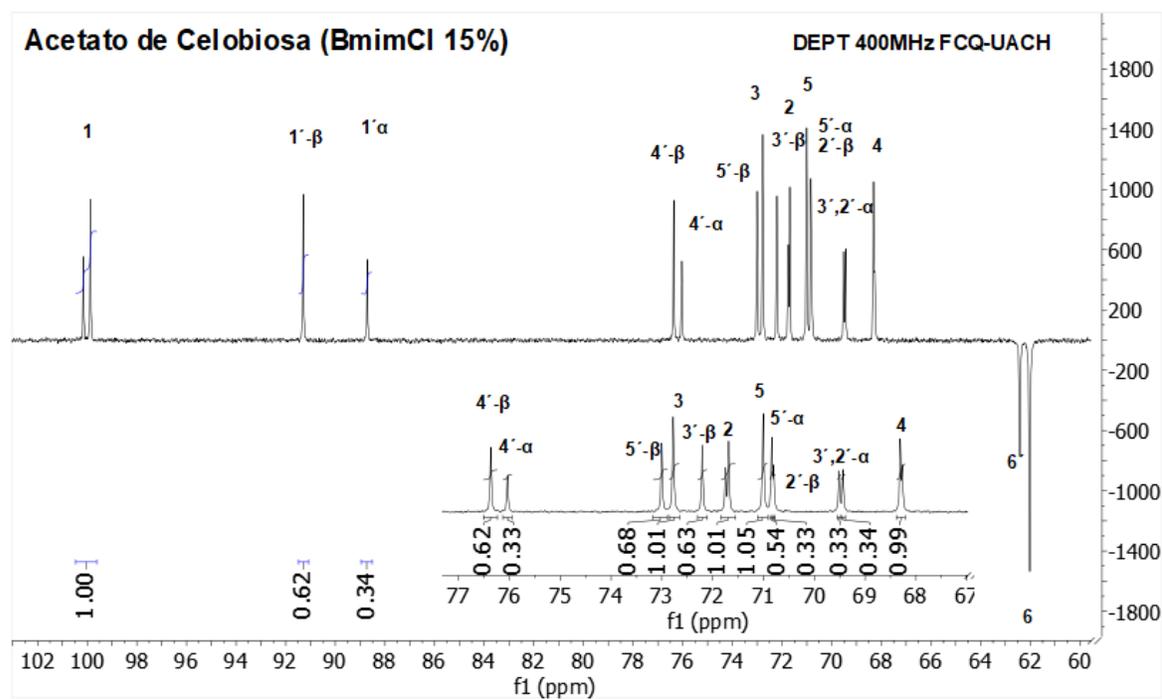


Figura 41. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

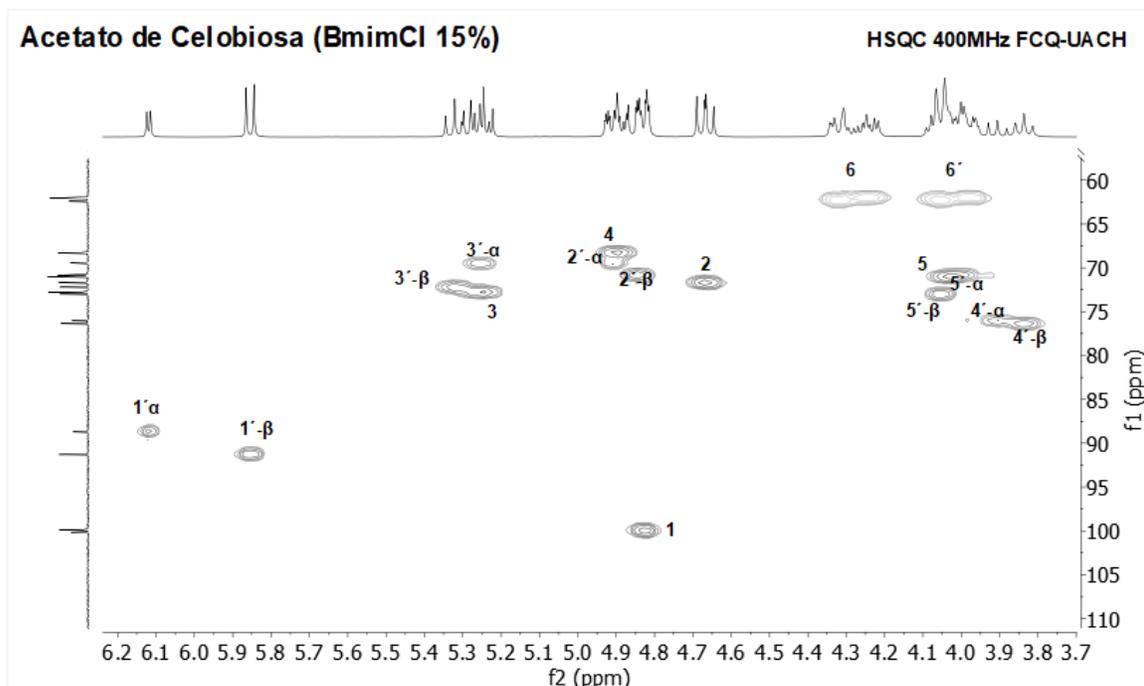


Figura 42. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

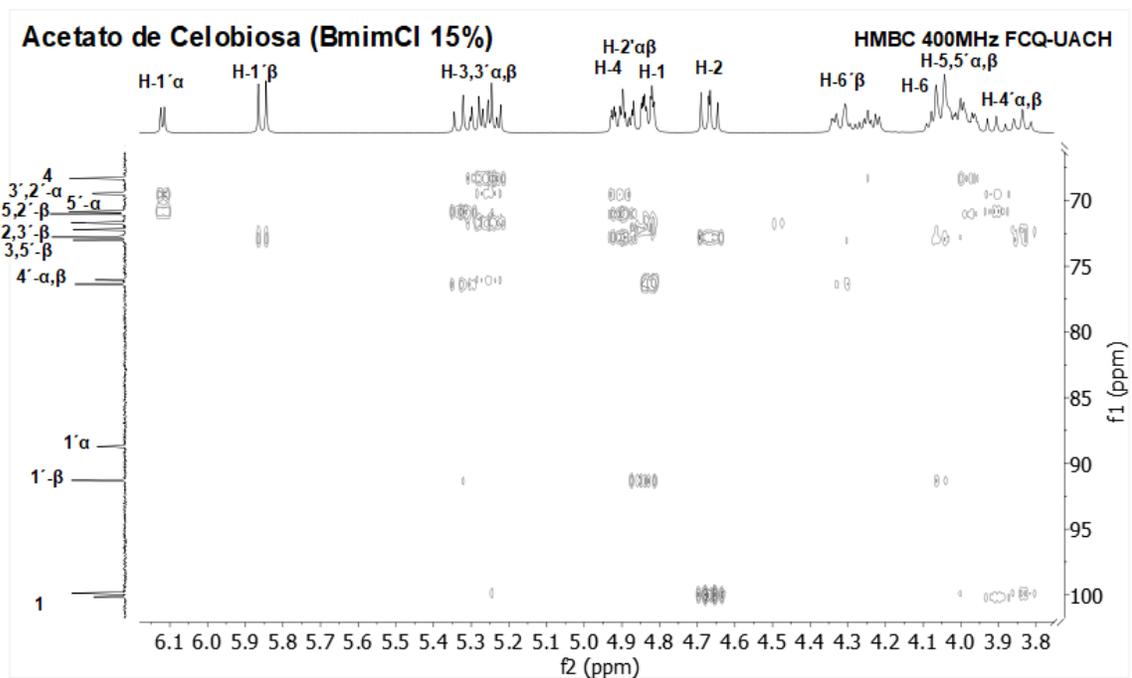


Figura 43. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

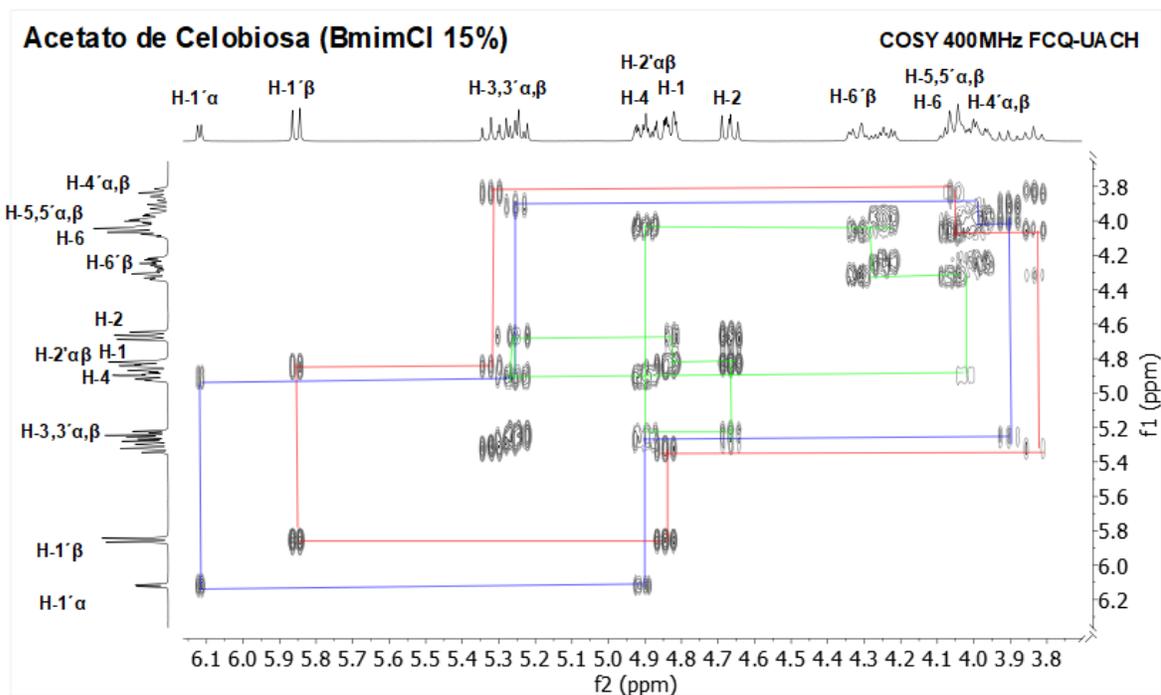


Figura 44. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 15% en BmimCl.

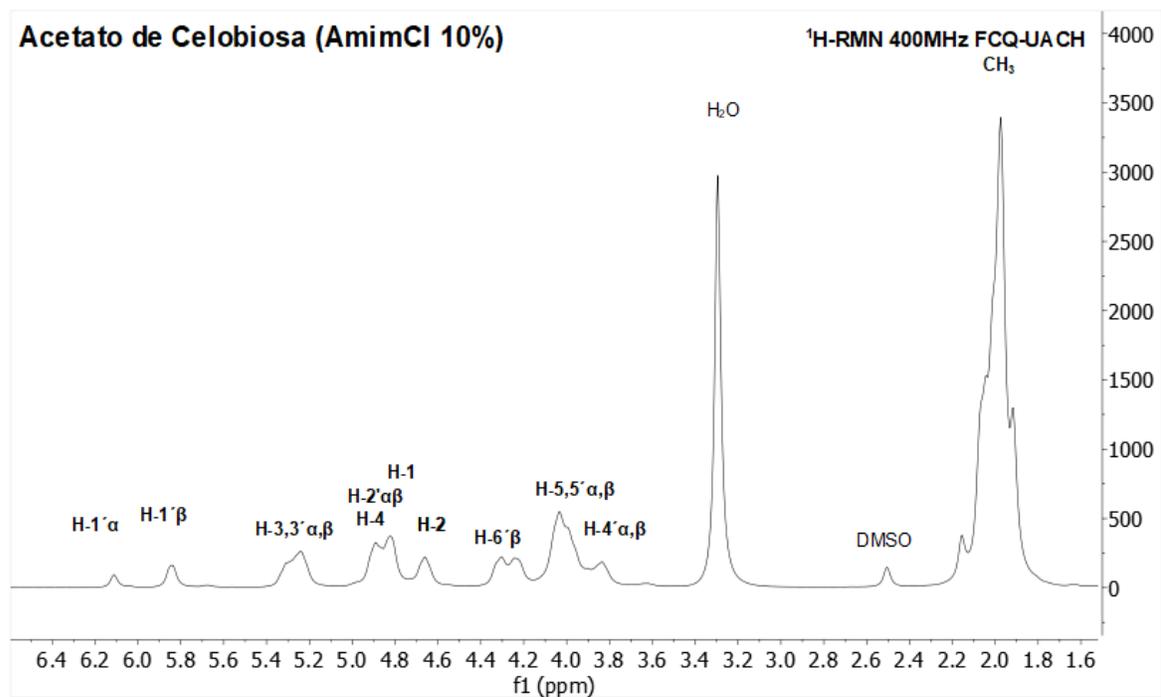


Figura 45. Espectro ¹H-RMN de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

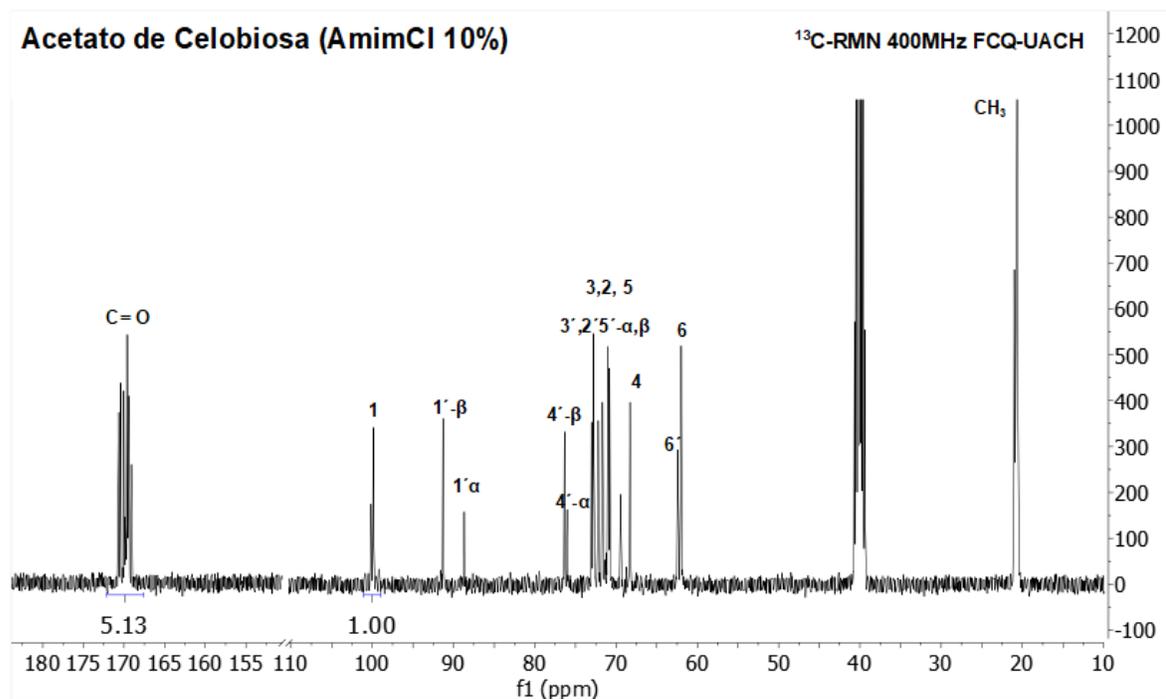


Figura 46. Espectro ^{13}C -RMN de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

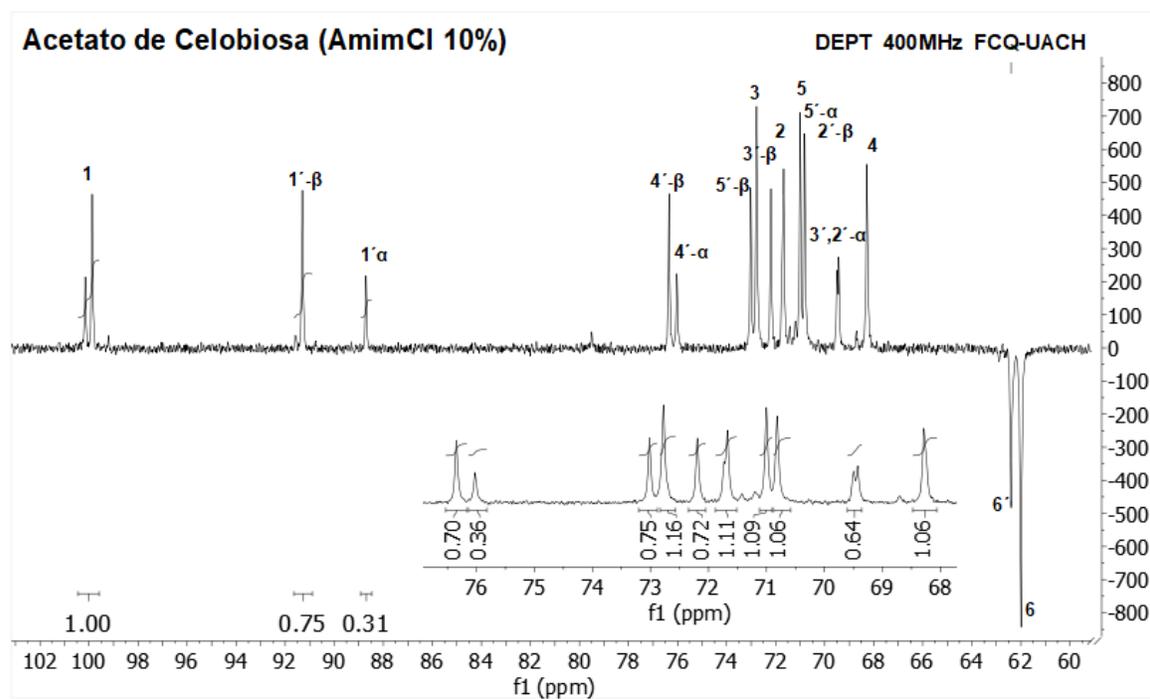


Figura 47. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

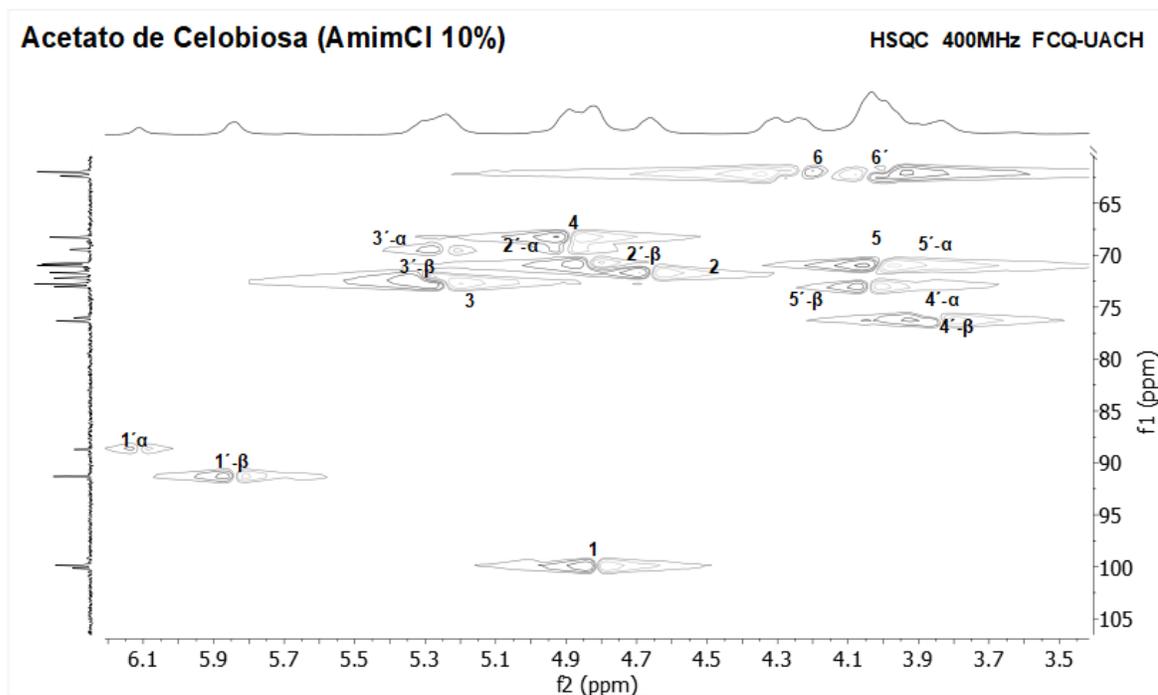


Figura 48. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

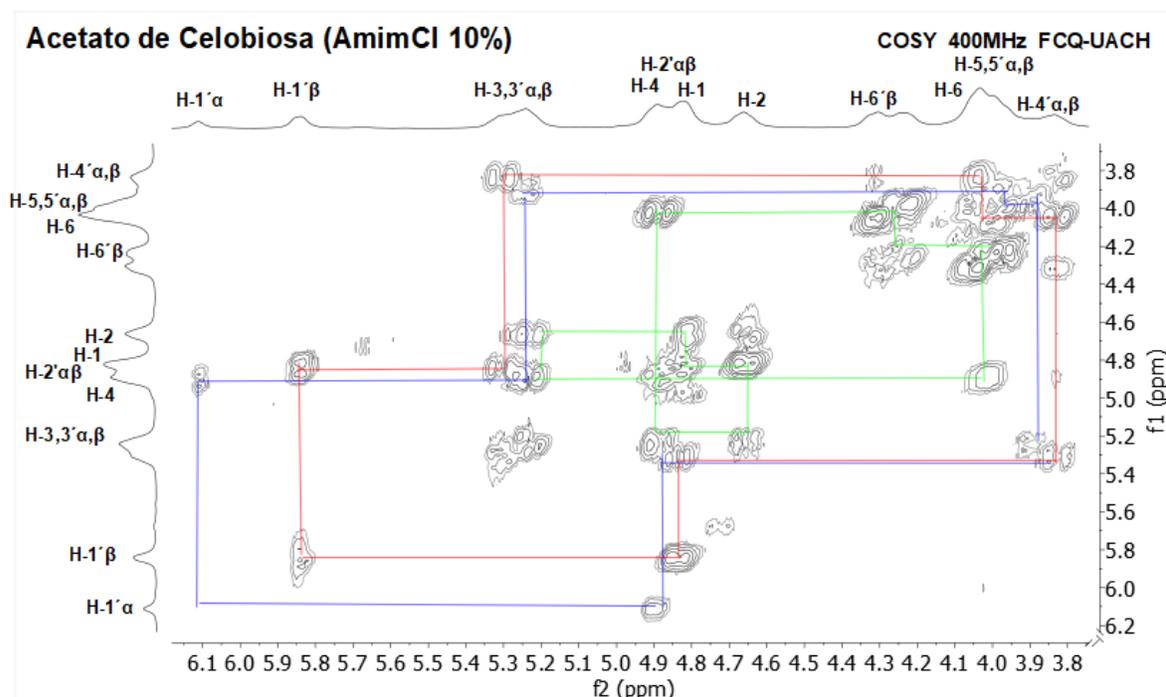


Figura 49. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

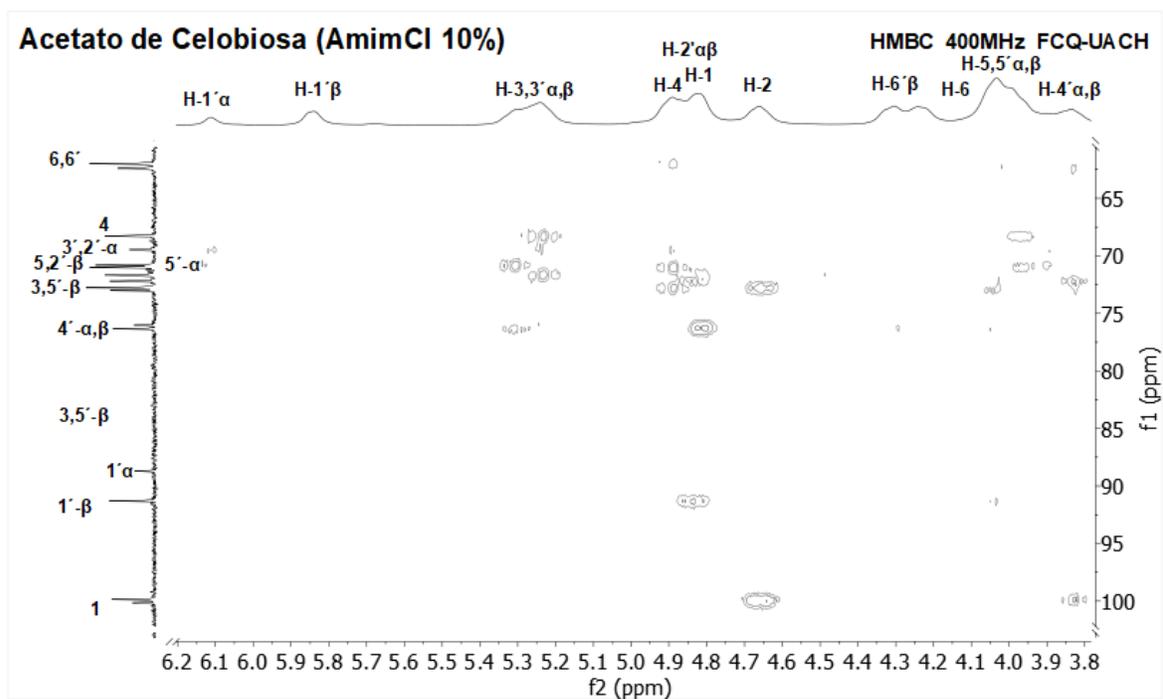


Figura 50. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 10% en AmimCl.

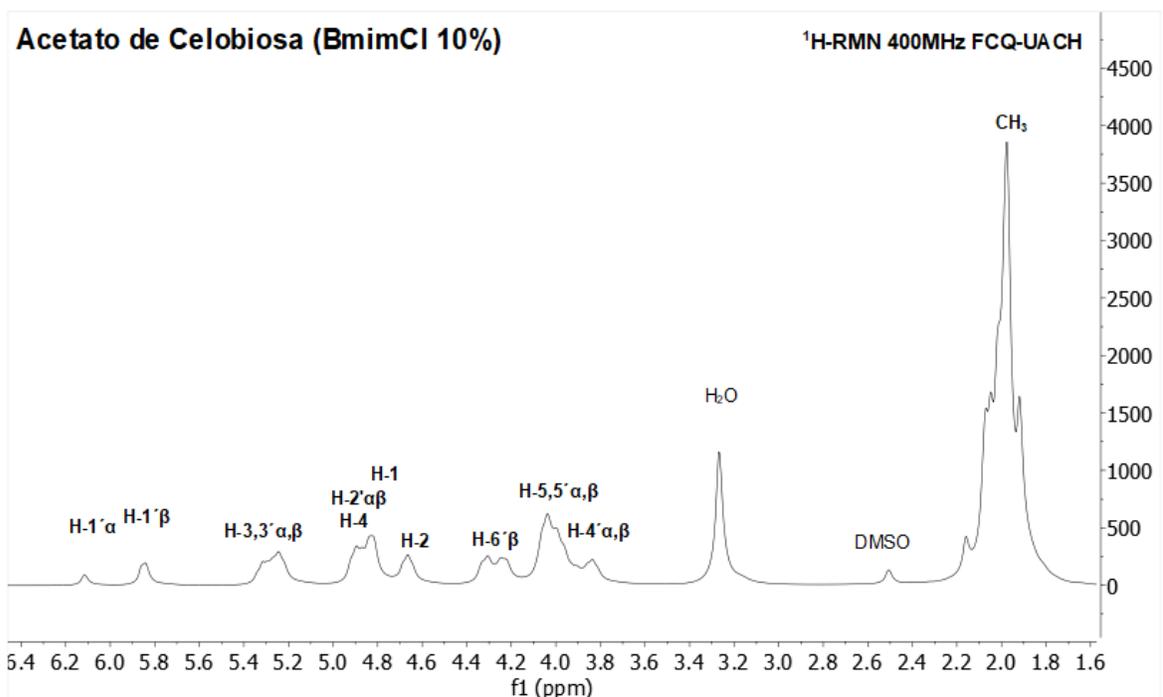


Figura 51. Espectro ^1H -RMN de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.

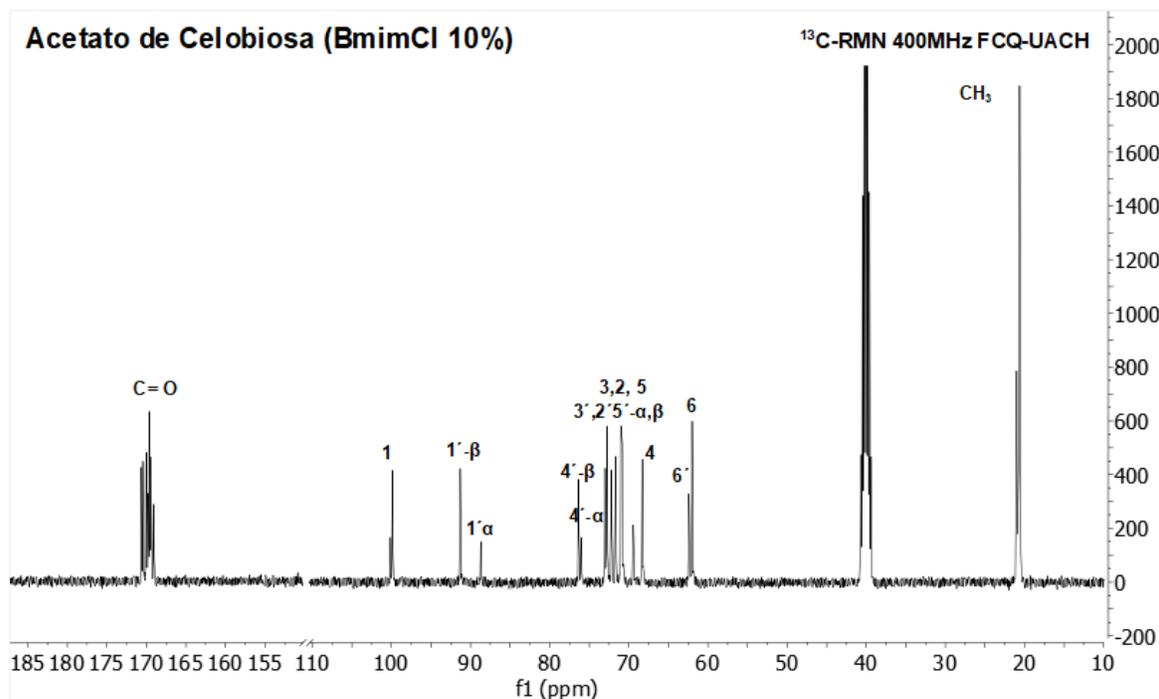


Figura 52. Espectro ¹³C-RMN de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.

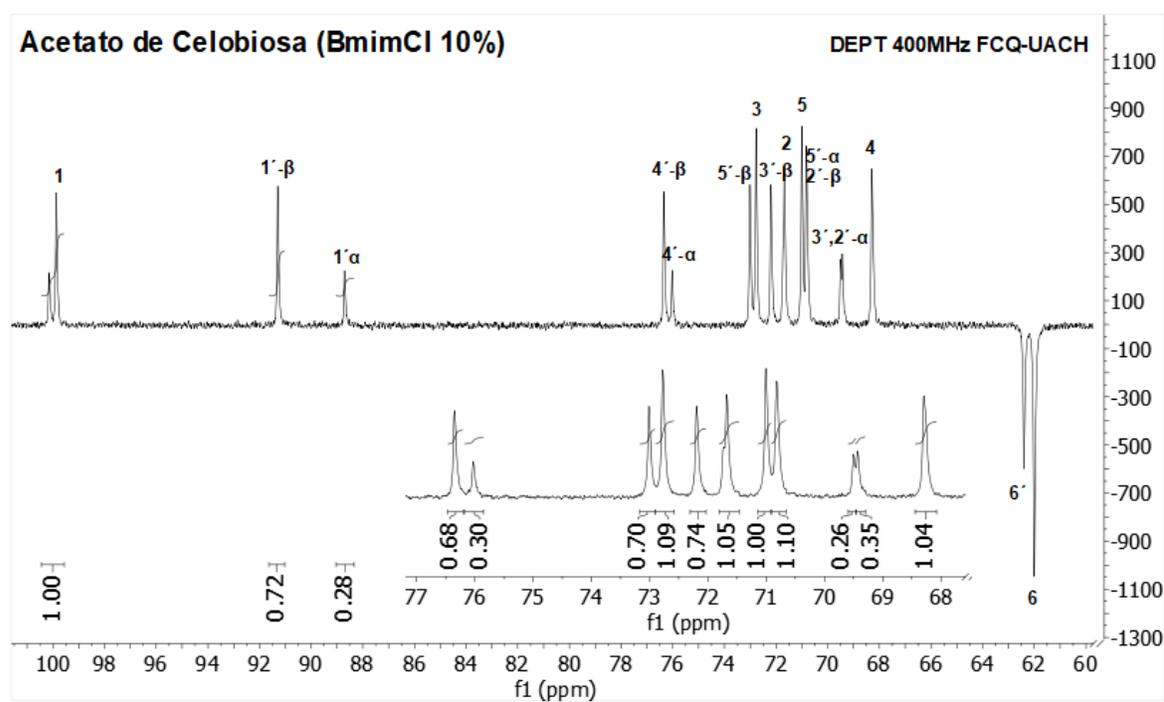


Figura 53. Espectro DEPT de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.

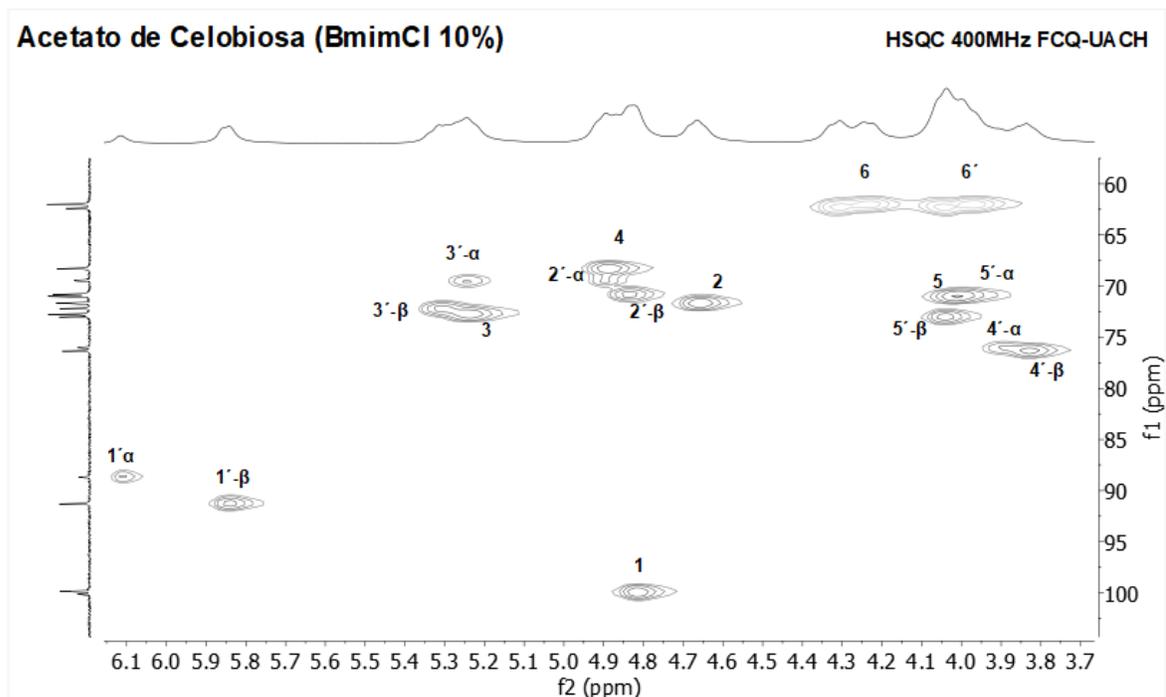


Figura 54. Espectro HSQC de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.

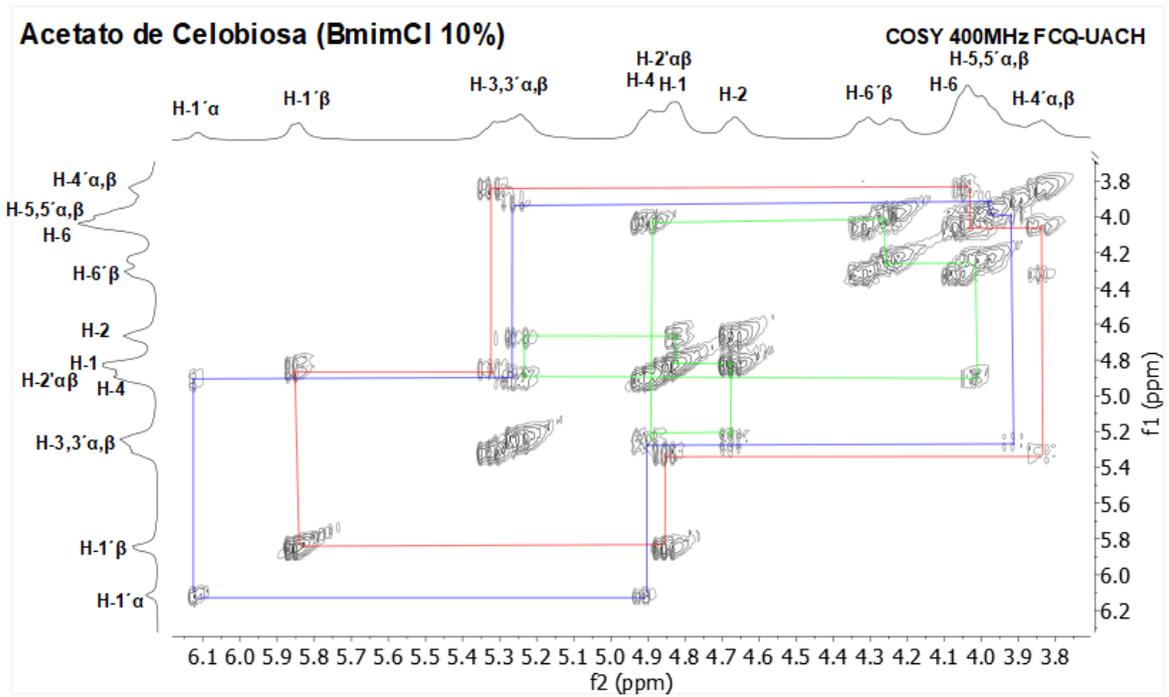


Figura 55. Espectro COSY de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.

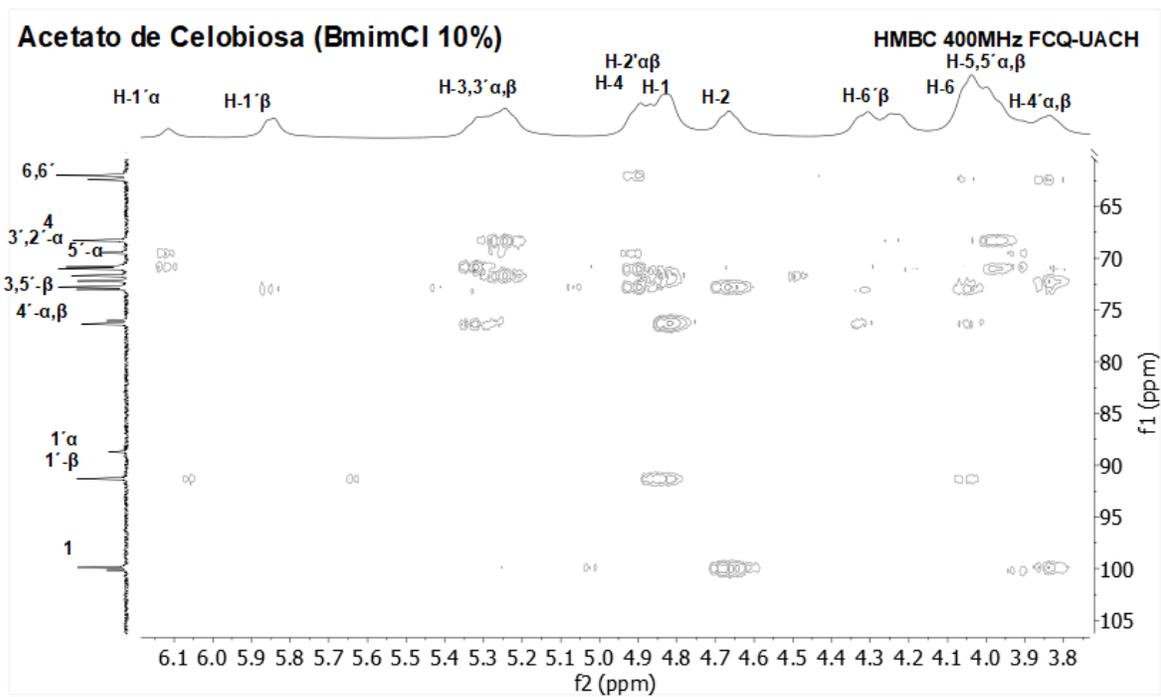


Figura 56. Espectro HMBC de la celobiosa acetilada al 10% en BmimCl.



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

ANEXO II

ILSEPT 4th International Conference on Ionic Liquids
in Separation and Purification Technology
8 – 11 September 2019 • Sitges, Spain • www.ilsept.com

Certificate of Presentation

We hereby confirm that

Luis Alfredo Villanueva Solis

Presented

**Synthesis of Ionic liquids for lignocellulosic
waste pretreatment and esterification**

N. Cosgrove
Nina Cosgrove
For and on behalf of Elsevier



Contents lists available at ScienceDirect

Separation and Purification Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur

Lignocellulosic waste pretreatment and esterification using green solvents

A. Villanueva-Solís^a, Karla Ruíz-Cuilty^b, Alejandro Camacho-Dávila^a, J.C. Espinoza-Hicks^a, G. González-Sánchez^b, L. Ballinas-Casarrubias^{a,*}^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Chihuahua, México^b Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chihuahua, México

ARTICLE INFO

Keywords:
Ionic liquids
Esterification
Biomass
Cellulose

ABSTRACT

Five selected oak sawdust (*Quercus sp*) pulps (biomass-pt) provided by an ethanosolv pretreatment were dissolved and esterified using the ionic liquid (IL) 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride (AMIM Cl). The AMIM Cl was fully synthesized, purified and used for biomass esterification. The IL synthesis started with a quaternization reaction of 1-methylimidazol with allyl chloride. No reacted materials were removed by vacuum evaporation at 80 °C. AMIM Cl was characterized using ¹H and ¹³C NMR. Afterward, biomass-pt was dissolved in AMIM Cl and acetic anhydride was added for lignocellulose acetylation. The acetylated material was recovered from the IL using water as anti-solvent. Further purification was made with chloroform. Additionally, for comparison, heterogeneous acetylation of biomass-pt was performed. All the acetylated products were dissolved in dioxane to form films by evaporation-precipitation. The films obtained were characterized microscopically, calorimetrically and by FTIR. From the FTIR and the calorimetric analysis it was concluded that in the heterogeneous acetylation, lignin did not react, and also prevented cellulose from having a high degree of acetylation, greater than commercial cellulose triacetate (TAC). Meanwhile, Lignin was esterified when the pulps were acetylated in AMIM Cl. The analysis by SEM and AFM showed there was a good interaction between acetylated cellulose and acetylated lignin, due to the thickness of the films and the low roughness factor. The AMIM Cl was then the optimal media for biomass acetylation. It could be used as obtained from the synthesis and purification methods proposed.

1. Introduction

The residue coming from the forestry and agricultural exploitation constitute the most abundant biomass available on the earth. Its relevance as raw material for the production of eco-friendly products, based on cellulose and lignin, has grown along with the production of these waste [1]; To improve its reuse, it is necessary to make the biopolymer fractionation. There are several processes for treatment of biomass. Most of them are based on the previously optimized methods for the delignification of wood. The main industrial processes are the soda, sulfite and Kraft, processes; which use great amounts of toxic compounds to the environment [2]. The use of environmentally friendly routes is gaining importance, according to the international environment recommendations. These methods recover cellulose, allowing the use of the polyoses and lignin for the production of diverse chemical inputs; using green solvents [3].

In the organosolv process, an organic or aqueous organic solvent is mixed with a catalyst (usually an inorganic acid such as HCl or H₂SO₄) to break the bonds of the lignin and hemicellulose. Typically used solvents are acetone, ethanol and ethylene glycol. The name Ethanosolv

refers to an Organosolv process with ethanol. The Ethanosolv method is more convenient than other pretreatments because it is safer, easy to implement and with low environmental impact [4–12]. After the pretreatment, cellulose can be modified chemically using ionic liquids (ILs).

Ionic liquids are regarded as the most appropriated non-derivatizing solvents, which interact by its asymmetric cations with the skeleton of cellulose. They are organic salts of low melting point, of which those containing ammonium, pyridinium, and imidazolium are most suitable for dissolving cellulose. They have low melting temperatures and low viscosities.

Among the most widely used ILs, are the AMIM Cl and EMIM Ac (1-ethyl-3-methylimidazolium acetate). It has been observed that the most promising ILs for the modification of cellulose, are the salts of 1-alkyl-3-methylimidazolium [13–15]. The lignocellulosic dissolution capability of ILs has increased interest in biopolymers modification by homogenous reactions. The anion interaction with the hydrogen bonding network of the biopolymers promotes biomass dissolution with no apparent degradation leading to a modification of the skeleton by esterification reactions of the hydroxyl groups [16]. In 2011, Wang *et al.*,

* Corresponding author.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117102>

Received 31 January 2020; Received in revised form 8 May 2020; Accepted 13 May 2020

Available online 16 May 2020

1383-5866/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

reported the direct extraction of cellulose with AMIM Cl, with 85% yields cellulose initially contained in the fiber, using the DMSO/water system as precipitant [17]. Esterification in this medium can be performed in one step from the cellulose fiber, obtaining cellulose acetates with different substitution degree (DS). The degree of substitution (DS) of cellulose is the average number of substituent groups attached per glucose unit. One anhydroglucose unit in cellulose biopolymer has three possible reactive hydroxyl groups, then the lowest DS is 1, and the highest degree of substitution number is 3. The great advantage of the process is that it is prepared in one step. In a homogeneous medium the DS can be easily controlled by adjusting the time of acetylation; as acetylated products may be obtained according to the needs of synthesis. Within 2 h at 80 °C in BMIM Cl, cellulose derivatives with different DS in the range of 0.8 to 3.0 were obtained [18]. A DS in the range of 0.94 to 2.74 was reported at different molar ratio, reaction time and temperatures [19]. Kono *et al.*, 2014, also reported a series of cellulose acetates with DS ranging from 0.92 to 2.92 dissolved in dimethylsulfide (DMSO)-d₆ and cellulose dissolved in tetrabutylammonium fluoride (TBAF)/DMSO-d₆ [20].

The acetylation reaction of cellulose traditionally is made by the Fischer method. This considers the reaction of cellulose with acetic anhydride, which is very slow, and it is accelerated with the use of catalysts such as sulfuric or perchloric acids. Acid-catalyzed treatments have many limitations. First, the acid itself is not an environmentally friendly reactive and the discharge can cause environmental pollution. Second, its corrosivity requires expensive construction materials, which increases the cost of the process [21].

Cellulose esters are the most commercially important derivatives of cellulose undoubtedly. Annually, around 9x10⁵ tons are produced [22]. Among them, cellulose acetates (CA) are the most highly produced because of its applications in textiles, films, coatings, membranes, and others. Cheap acetylated polymers to be marketed for membrane production could be produced with different degrees of substitution. Nevertheless, these materials present some operational disadvantages, such as narrow pH and temperature operating ranges. For these reasons, modification of the cellulose acetate is required to improve membrane properties. The difficulty in the synthesis of regioselectivity substituted cellulose derivatives is the low reactivity of the hydroxyl groups that make derivatization conditions to be relatively harsh. The combination of steric interference and the high tendency for intra- and intermolecular hydrogen bonding of cellulose promotes low reactivity.

ILs interaction promotes the reduction of hydrogen bonding influence, enhancing cellulose reactivity [23]. In this work, selected oak sawdust *Quercus sp* pulps (biomass-pt), obtained in a previous study [24] were esterified by two methodologies: acetylation in the ionic liquid AMIM Cl and Fischer acetylation. IL was fully synthesized and used after purification for the esterification reaction. The IL media was optimal for total biomass-pt esterification, compared to the Fischer method, giving up to materials that could be used as membranes.

2. Methods

2.1. Ethanosolv pretreatment

The Ethanosolv process was carried out according to a previous study reported elsewhere [24]. Two grams of previously milled oak sawdust dispersed in 10 mL of 50% (w/w) aqueous ethanol were introduced in a 316 SS batch reactor with an internal total volume of 20 mL for each reaction condition and heated in a stirred oil bath. The ratio of liquor to biomass was constant (5:1 v/w). The reactors were coupled using a 2.54 cm double ferrule A-lock® tube fitting with two A-lock® plugs.

The experimental conditions for the five pulps selected by Ruiz-Cuilty *et al.*, 2018 were as follows (Table 1):

After the Ethanosolv pretreatment, the vessels were cooled in a water bath. Then, the residual solid and liquor were separated by

filtration with a nylon cloth. The residual solid was washed with 100 mL of 50% (w/w) aqueous ethanol solution at 60 °C. The treated biomass (biomass-pt) was dried at 60 °C for 24 h and stored at room temperature for its further use.

2.2. Synthesis and characterization of AMIM Cl

The 1-methylimidazol (1 mol) and allyl chloride (2 mol) were mixed together in a three neck round bottom flask equipped with reflux and Argon atmosphere under magnetic stirring at 80 °C during 24 h. Two phases were obtained at the end of the reaction, the brown-amber colored phase (AMIM Cl) was obtained by decantation. This phase was evaporated under vacuum at 80 °C during 6 h. The purified AMIM Cl was analyzed by ¹H and ¹³C NMR. A 400 MHz Bruker, Advance II Spectrometer was operated, samples (60 mg) were dissolved in DMSO-d₆ (500 µL).

2.3. Fischer acetylation reaction

Fischer acetylation is a two-step synthesis method. In the first step, cellulose was activated by a sulfuric and acetic acid mixture. In a flask, 10 g of biomass pulp and 24 g of acetic acid at 38 °C were stirred for one hour, then 40 g of acetic acid and 0.1 mL of sulfuric acid was added keeping the temperature and stirring for another 45 min. In the second step, an ice bath was utilized to cool down to 17 °C. Then, 27 g of acetic anhydride was added and heated to 32 °C, stirring for 1 h. Afterward, water (2 mol) and acetic acid (1 mol) were added and the solution was heated to 38 °C for 1 h. The solid material was filtrated and washed with deionized water until neutral pH was achieved. The solid is dried in an oven at 60 °C to assure a constant weight. Acetylated material was recovered by dissolving 1 g in 200 mL chloroform with constant stirring. Undissolved material was removed by filtration. The solution was evaporated at ambient temperature obtaining a precipitate of acetylated material.

2.4. Homogeneous acetylation reaction in AMIM Cl

Biomass pulp (biomass-pt) was dried in an oven at 60 °C during 12 h. 2 g of pulp were dissolved in 40 mL of AMIM Cl in a round bottom flask with magnetic stirring. Two molar relationships were compared, 5:1 and 19:1 acetic anhydride: anhydroglucose units (AGUs) respectively. Acetic anhydride was added dropwise to the solution and reacted during 12 h at 100 °C. An antisolvent selection was made with six different solvents (water, methanol, ethanol, acetone, acetonitrile, and isopropanol) and 250 mL was added to the solution to precipitate the acetylated material and recover it by filtration. Water was selected as the more adequate anti-solvent based on separation efficiency and recovery. The solid was washed several times with deionized water until a neutral pH was achieved. After dried at ambient temperature, the acetylated material was dried in an oven at 60 °C. Acetylated material was further recovered by dissolving 1 g in 200 mL chloroform with constant stirring. Undissolved material was removed by filtration. The solution was evaporated at ambient temperature obtaining a precipitate of acetylated material. After dried at ambient temperature, the acetylated material was dried in an oven at 60 °C.

2.5. Film production from acetylated material

Acetylated material (0.5 g) was dissolved in 25 mL of dioxane with continuous stirring during 12 h at 25 °C. The solution was filtrated and evaporated in a Pyrex container to obtain acetylated cellulignin precipitated membranes with different thickness that depend on the quantity of acetylated material dissolved per surface area (1 g/150 cm²). Evaporation-precipitation process took place in a humidity chamber, Shell Lab, at 60 °C covering the container with an evenly distributed perforated cap on the surface. Deionized water is then

Table 1
Selected Ethanosolv conditions. Reaction parameters and characterization.

Catalyst concentration (mol L ⁻¹)	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
0.05 H ₂ SO ₄	146	15	59.8	4.01	22.97
0.065 AlCl ₃	140	15	52.56	7.01	21.59
0.05 H ₂ SO ₄	180	15	62.84	0.36	23.43
0.05 AlCl ₃	180	15	66.34	0.36	23.07
0.05 FeCl ₃	180	15	58.45	0.83	25.67

added to the membrane film to detach.

2.6. Scanning electron microscopy

A JEOL JSM-5800LV, Japan; scanning electron microscope was used. The samples were coated with gold using a Denton Desk-II Gatan, covering system. SEM micrographs were taken at a magnification of 500X and 7000X with a 10–20 m KV of accelerating voltage.

2.7. Fourier transformed Infrared spectroscopy (FTIR)

Attenuated total reflectance (ATR) was made using a Fourier transformed Infrared spectrometer (Cary5000 Varian/Agilent; USA). Spectra were collected with a total of 25 cumulative scans, from 400 to 4000 cm⁻¹ with a 4 cm⁻¹ resolution and 0.08 cm⁻¹ mirror velocity.

2.8. Thermal analysis

A TGA Q500 model from TA instruments, was used for thermogravimetric analysis (TGA). The samples were heated up to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min, under an inert atmosphere.

2.9. Atomic force microscopy (AFM)

The AFM was performed using a Nanoscope IV AFM (Digital Instruments). Scanning rates in the range of 2–3 Hz were used. The images were recorded in the tapping mode, using etched silicon probes (Digital Instruments). The set point and the drive amplitude, were adjusted to obtain the best image resolution.

3. Results and discussion

3.1. AMIM Cl synthesis

The purity of the AMIM Cl was evidenced by the NMR signals. The results of the ¹H NMR and ¹³C NMR are shown in Figs. 1 and 2 respectively. For the former; ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 3.79(2H, s, NCH₃), 4.70(2H, d-d, CH₂N), 5.09(2H, m, CH₂), 5.70(2H, m, CH), 7.29(2H, s, CHN), 7.54(2H, s, CHNCH₃), 10.09(1H, s, NCHN), And for the last; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): δ(ppm) = 36.27(CH₃N), 51.16(NCH₂), 120.79(CH₂=CH), 122.70, 124.17(NCH=CHN), 132.19(CH=CH₂) 137.05(N-CH=N). No other peaks or impurities were detected except for a water solvent peak in the ¹H NMR spectra, chemical shift 3.2 ppm [25,26].

The IL was prepared for biomass dissolution and acetylation reaction.

3.2. Acetylation of pretreated biomass

The principal difficulty for the generalized use of cellulose and its derivatives is its solubility. The interactions within the cellulose structure are the principal reason for the polymers stability and integrity. Biomass was pretreated according to a previously reported study [24], where hemicellulose content has diminished and partial delignification of the material was attained (up to 75.38%). Amorphous lignin was

removed from the treated pulp in all of the cases. Calculations of the crystallinity index for cellulose indicated that a high crystallinity fraction resulted in more delignified pulp. In this case, the cellulose and lignin could be modified efficiently, by the biomass IL solution; producing materials with different properties. The IL is an adequate solvent to break the intra- and intermolecular hydrogen bond network [2]. Biomass pretreated was more affordable for IL dissolution, promoting not only cellulose and lignin solubility but acetylation by a mild reaction. After dissolution and reaction, biomass products needed to be separated efficiently. The anti-solvent selection performed remarkably in acetates separation from IL. Water was the worthier for acetates precipitation. The material was further purified by its solubility in halogenated solvents. The films obtained were smooth in their surface, as it can be appreciated in Fig. 3.

3.3. Film analysis by scanning electron microscopy (SEM)

Film morphology was determined by SEM. Selected micrographies are shown in Fig. 4. All materials, independently the acetylation procedure, were dense. Fischer acetylated material thickness was between 32 and 47 μm, they are significant thinner than the films formed with commercial TAC (296 μm) and the materials obtained from homogeneous acetylation in AMIM Cl. In Fischer method, less material from the same initial mass basis (0.5 g), was soluble in dioxane. In AMIM Cl method, more material was acetylated, soluble in dioxane; obtaining the thickest films.

3.4. Film analysis by Fourier transformed Infrared spectroscopy (FT-IR)

The FT-IR spectra for acetylated biomass films, obtained in AMIM Cl and Fischer processes are shown in Fig. 5. The acetylation was evidenced by the bands in 1740, 1366 and 1215–1230 cm⁻¹ for cellulose and 1762, 1740 and 1200 cm⁻¹ for lignin.

Non acetylated pulp (biomass-pt) presented a band at 1033 cm⁻¹ due to the stretching of C–O bond from holocellulose and lignin. The bands at 2890 and 3474 cm⁻¹ corresponded to the stretching C–H and O–H bond respectively. Lignin skeleton was present at 1600, 1515, 1416 and 1423 cm⁻¹; the signal at 3400 cm⁻¹ corresponded to the methyl and methylene groups; the ones at 1260 cm⁻¹ and 1220 cm⁻¹ corresponded to the C–H bond and C–O–C respectively from the guaiacol units of lignin; 1330 cm⁻¹ corresponded to the C–O and C–C form syringic units of lignin; 1728 cm⁻¹ from C–O bonds of aromatic rings; and signal at 1515 cm⁻¹ from the aromatic C–C bonds [27].

In the case of acetylated material some signals evidencing esterification appeared. The cellulose acetate bands at 1740 cm⁻¹ corresponded to the C=O, 1366 cm⁻¹ form C–H bond in –O(C=O)–CH₃ and finally the 1215–1230 cm⁻¹ from stretching C–O acetyl group [28].

Acetylated lignin presented bands at 1740, 1762 and 1200 cm⁻¹ that corresponded to the aliphatic and phenolic esters and the bond C–O–C form aromatic acetylated groups respectively [29].

Ester characteristic bands from acetylated material were not present in biomass pulp, meanwhile the acetylation of cellulose and lignin in the AMIM Cl media was certainly depicted. In Fischer films, the cellulose acetate bands were present as well as the lignin without

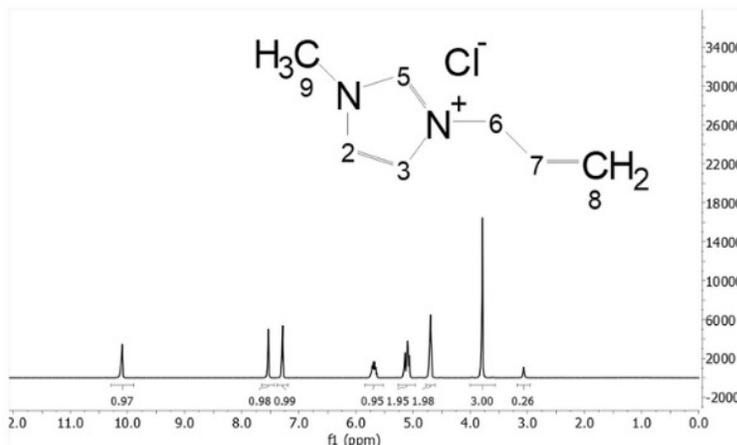


Fig. 1. ^1H NMR AMIM Cl ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 3.79(2H, s, NCH_3), 4.70(2H, d-d, CH_2N), 5.09(2H, m, CH_2), 5.70(2H, m, CH), 7.29(2H, s, CHN), 7.54(2H, s, CHNCH_2), 10.09(1H, s, NCHN).

acetylation.

Following the method developed by Olaru, [28], a degree modification “dm” (acetylated versus non acetylated material) was calculated using Equation (1):

$$dm = AC = O/AC - O \quad (1)$$

where

AC = O: absorbance of the integrated signal of the group C=O at $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$

AC-O: absorbance of the integrated signal of the group C-O of cellulose at $1020\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$

In Table 2 the dm calculated for all the films is described.

The commercial TAC presented a reference $dm = 0.58$. In Fischer method a low $dm = 0.52$ was obtained. Analyzing the AMIM Cl conversion, a high $dm = 0.70$ (media value) was obtained when an excess of acetic anhydride (19:1) was employed. A media $dm = 0.66$ was obtained for the 5:1 acetic anhydride:AGU films. For instance, these data confirmed for the AMIM Cl acetylated films, that cellulose is completely acetylated. In Fischer method, lower fraction is acetylated attaining the lowest dm.



Fig. 3. Acetylated film (biomass-pt, acetylated in AMIM Cl, purified and precipitated in dioxane by evaporation-precipitation).

3.5. Thermogravimetric (TGA) analysis

In Fig. 6, TGA of three different films are depicted. The first thermogram corresponds to commercial cellulose triacetate. Commercial cellulose acetate has a higher thermal stability starting to degrade at 280 and 370 °C when cellulose is crystalline; presenting only two peaks

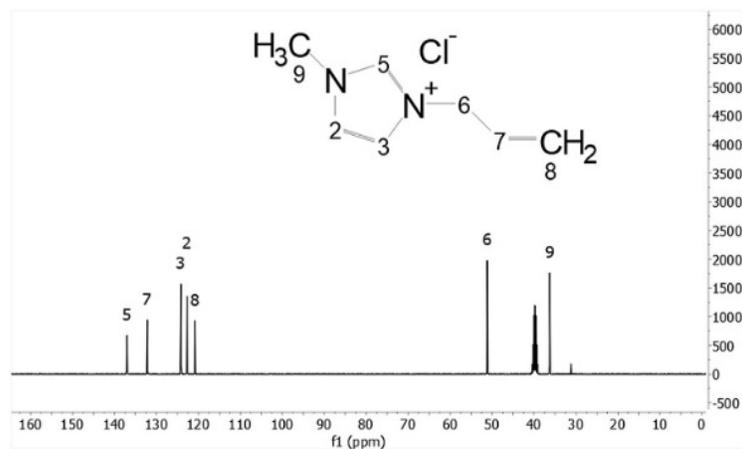


Fig. 2. ^{13}C NMR AMIM Cl ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 36.27(CH_3N), 51.16(NCH_2), 120.79($\text{CH}_2=\text{CH}$), 122.70, 124.17($\text{NCH}=\text{CHN}$), 132.19($\text{CH}=\text{CH}_2$) 137.05($\text{N}-\text{CH}=\text{N}$).

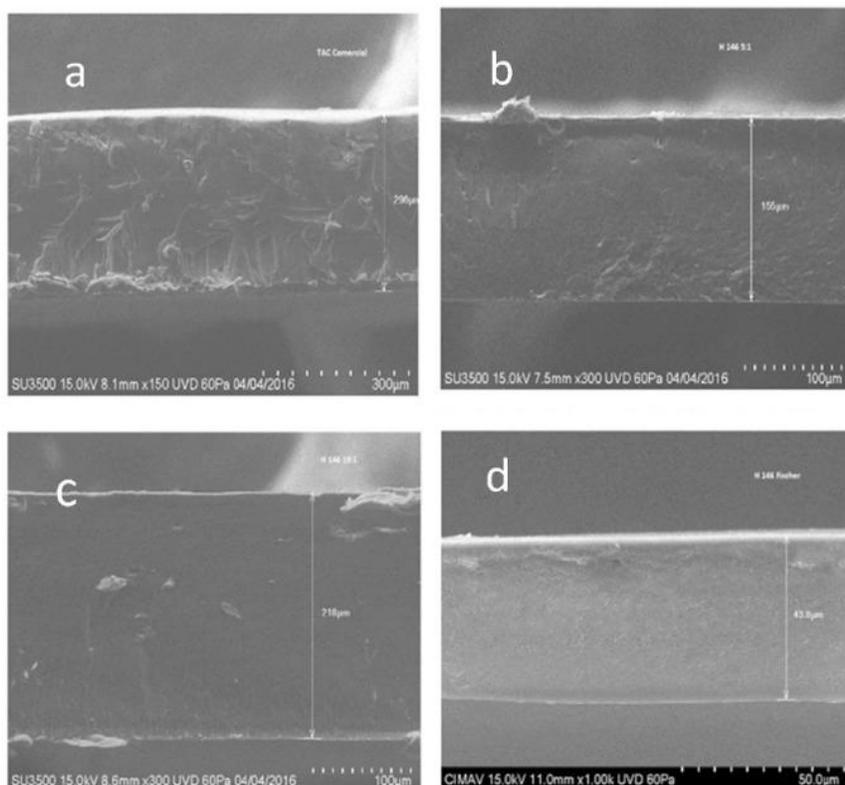


Fig. 4. Selected Transversal SEM micrographies of acetylated material. Sample ID is as follows: Catalyst, temperature, mol relation (acetic anhydride:AGU) for the homogeneous reaction. A. Commercial TAC, B. Al 146, 5:1; C. Al 146, 9:1, D. Al 146 Fischer.

where the higher weight loss is at 371 °C [30–32]. In our case the commercial TAC was stable until 305 °C, the weight loss of 77% was due to a de-acetylation process, leading to the cellulose degradation at 389 °C [33].

The second thermogram corresponds to a Fischer acetylation film. Acetylated material by Fischer method showed three peaks, the first was the humidity loss from the material, the second belonged to a thermal degradation at 337 °C and the third at 507 °C. A higher thermal

stability is present at the Fischer acetylation method.

The third thermogram corresponds to the acetylated material in the AMIM Cl. The acetylated material in the AMIM Cl medium showed three peaks that belong to the thermal degradation, a humidity loss peak and a maximum peak at 358 °C. A characteristic lignin degradation process initiated at 150 °C. Acetylated lignin degradation mechanism began with the dehydration of the hydroxyl group, alpha or beta alkyl ether rupture, side chain dealkylation, phenylpropane C–C

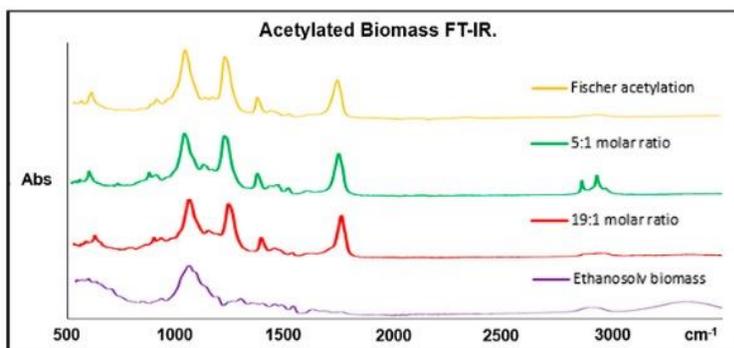


Fig. 5. FT-IR spectra for ethanosolv Al140 pulp and the acetylated materials by Fischer method, the 5:1 and 19:1 assay in AMIMCl.

Table 2
Degree of modification calculated from the FTIR analysis for the acetylated material.

Sample	Degree of modification, dm
TAC (commercial)	0.58
Al140 5:1	0.68
Al140 19:1	0.72
Al140 Fischer	0.52
H146 5:1	0.64
H146 19:1	0.70
H146 Fischer	0.52
H180 5:1	0.67
H180 19:1	0.67
H180 Fischer	0.54
Al180 5:1	0.67
Al180 19:1	0.72
Al180 Fischer	0.51
Fe180 5:1	0.62
Fe180 19:1	0.68
Fe180 Fischer	0.42

bond rupture and the decomposition of the aromatic skeleton into methane, ethane, propane, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen and carbon, leaving a 35% of the total mass at 600 °C [32].

3.6. Atomic force microscopy (AFM) analysis

Several topographic images were obtained for the acetylated material films. In Fig. 7 a surface comparison of commercial CTA, Fischer and AMIM Cl acetylated films is made. Color intensities showed the membrane vertical profile, the bright zones corresponded to the highest points and the dark zones to the material valleys.

Software WSxM 5.0 Develop 8.4 analysis showed the surface topography in two and three dimensions. The tridimensional image is inverted in the Z axis and the surface changes that did not belong to the material porosity, were eliminated with the “flooding” function.

A very similar surface is found in TAC and the Fischer acetylation method, where a more irregular surface is found possible due to

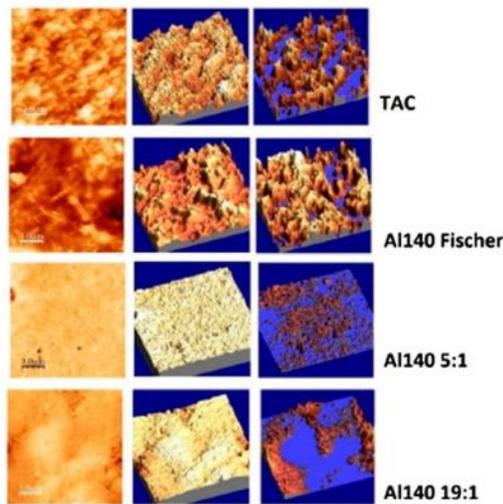


Fig. 7. AFM image from Fischer, AMIM Cl 5:1 and 19:1 and cellulose triacetate (TAC).

porosity. A flat image with less relief changes was found in the AMIM Cl method.

A surface film property is the square media rugosity (Rrms) which affects the contact angle and hydrophobicity of the films [34]. Rrms for every sample are shown in Table 3, the highest values correspond to the commercial TAC and the Fischer acetylated materials. In all AMIM Cl acetylation films, a lower value than commercial TAC was obtained. A low rugosity value describes a flat surface and the best polymer 3D interaction into the film.

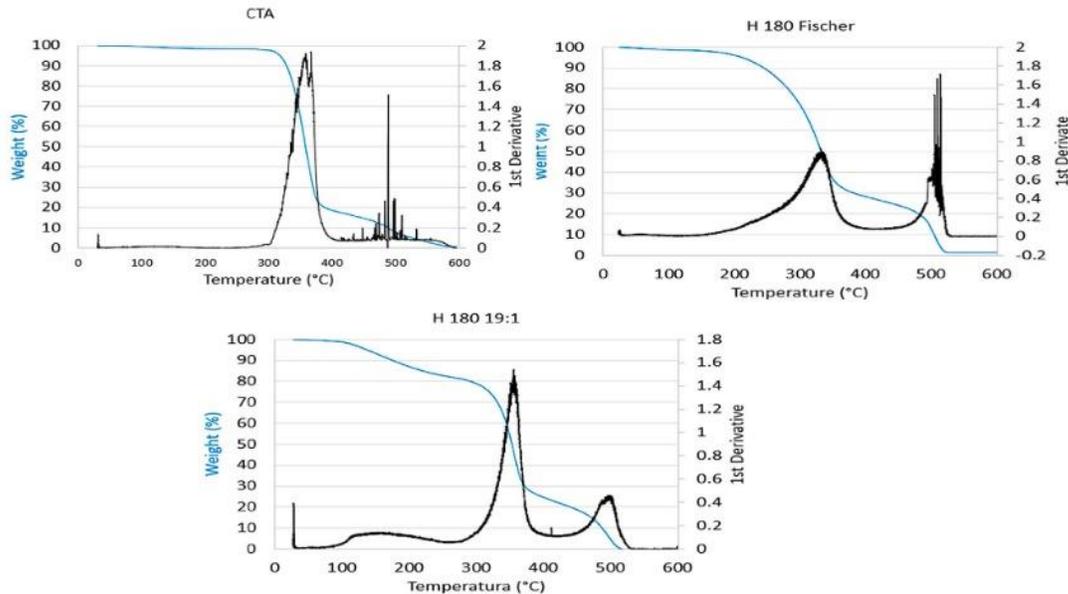


Fig. 6. Thermogravimetric analysis, weight loss percentage and first derivate.

Table 3
Topographic analysis for films.

Sample	Zoom (µm)	Rrms (rugosity)
TAC (commercial)	15 × 15	67.5
Al140 5:1	15 × 15	6
Al140 19:1	15 × 15	46.4
Al140 Fischer	15 × 15	65.1
H146 5:1	0.64	0.18
H146 19:1	0.70	57
H146 Fischer	0.52	59.1
H180 5:1	0.67	31
H180 19:1	0.67	18.7
H180 Fischer	0.54	101.1
Al180 5:1	0.67	53.4
Al180 19:1	0.72	31.5
Al180 Fischer	0.51	13.4
Fe180 5:1	0.62	0.20
Fe180 19:1	0.68	14.9
Fe180 Fischer	0.42	70.9

4. Conclusions

This is the first report for the esterification of pretreated biomass feedstock, using the ionic liquid AMIM Cl. The IL was fully synthesized, purified and used for the acetylation reaction. Acetylation of the pretreated Ethanosolv biomass was attained, with a high degree of modification. This parameter was quantified by FTIR. The AMIM Cl material attained better acetylation than the heterogeneous acetylation procedure. Thermal analysis showed lignin and cellulose acetylation in the biomass-pt. The interaction of the modified fibers produced soft surfaces, for the films produced with the biomass acetylated in the IL. The alternative of using bio-based feedstock for the generation of acetylated materials is possible by using green solvents such as AMIM Cl.

CRedit authorship contribution statement

A. Villanueva-Solís Luis: Investigation, Formal analysis, Writing - original draft. Karla Ruiz-Cuilty: Methodology. Alejandro Camacho-Dávila: Supervision. J.C. Espinoza-Hicks: Validation, Visualization. G. González-Sánchez: Formal analysis, Funding acquisition. L. Ballinas-Casarrubias: Conceptualization, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117102>.

References

[1] S. Kaur, G.S. Dhillon, S.J. Sarma, S.K. Brar, K. Misra, H.S. Oberoi, Waste Biomass: A Prospective Renewable Resource for Development of Bio-Based Economy/Processes, in: A.C. Novak, E.B. Sydney, C.R. Soccol (Eds.), *Biotransformation of Waste Biomass into High Value Biochemicals*, Springer, New York USA, 2014.10.1007/978-1-4614-8005-1_1.

[2] A. Pinkert, K.N. Marsh, S. Pang, M.P. Staiger, Ionic liquids and their interaction with cellulose, *Chem Rev.* 109 (12) (2009) 6712–6728, <https://doi.org/10.1021/cr9001947>.

[3] D. Lemm, B. Heublein, H.P. Fing, A. Bohn, Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable Raw Material, *Angew. Chem.* 44 (2005) 3358–3393, <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.

[4] Y. Kim, A. Yu, M. Han, G.W. Choi, B. Chung, Ethanosolv pretreatment of barley straw with iron (III) chloride for enzymatic saccharification, *J. Chem. Tech. Biotech.* 85 (11) (2010) 1494–1498, <https://doi.org/10.1002/jctb.2455>.

[5] A. Pandey, C.R. Soccol, D. Mitchell, New developments in solid state fermentation: I-bioprocesses and products, *Process biochem.* 35 (10) (2000) 1153–1169, [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00152-7).

[6] M. Poletto, V. Pistor, M. Zeni, A.J. Zattera, Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (4) (2011) 679–685, <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegstab.2010.12.007>.

[7] F. López, A. Pérez, J.C. García, M.J. Feria, M.M. García, M. Fernández, Cellulosic pulp from *Leucaena diversifolia* by soda-ethanol pulping process, *Chem. Eng. J.* 166 (1) (2011) 22–29, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.039>.

[8] M.J. Díaz, A. Alfaro, M.M. García, M.E. Eugenio, J. Ariza, F. López, Ethanol pulping from *Tagasaste* (*Chamaecytisus profliferus* Lf. ssp. *palmensis*). A new promising source for cellulose pulp, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (8) (2004) 1875–1881, <https://doi.org/10.1021/ie030611a>.

[9] M. Oliet, J. Garcia, F. Rodriguez, M.A. Gilarranz, Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents, *Chem. Eng. J.* 87 (2) (2002) 157–162, [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00213-3).

[10] L. Jiménez, I. Pérez, J.C. García, A. Rodríguez, Influence of process variables in the ethanol pulping of olive tree trimmings, *Biores. Tech.* 78 (1) (2001) 63–69, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00165-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00165-6).

[11] C. Baptista, D. Robert, A.P. Duarte, Effect of pulping conditions on lignin structure from maritime pine kraft pulps, *Chem. Eng. J.* 121 (2–3) (2006) 153–158, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.05.002>.

[12] Y. Xu, K. Li, M. Zhang, Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 301 (1–3) (2007) 255–263, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.078>.

[13] S.C. Fox, B. Li, D. Xu, K.J. Edgar, Regioselective esterification and etherification of cellulose: a review, *Biomacromol.* 12 (6) (2011) 1956–1972, <https://doi.org/10.1021/bm200260d>.

[14] V. Kocherbitov, S. Ulvenlund, M. Kober, K. Jarring, T. Arnebrant, Hydration of microcrystalline cellulose and milled cellulose studied by sorption calorimetry, *J. Phys. Chem. B.* 112 (12) (2008) 3728–3734, <https://doi.org/10.1021/jp711554c>.

[15] C. Yan, J. Zhang, H. Jiasong, L. Huiquan, Y. Zhang, Homogeneous acetylation of cellulose at relatively high concentrations in an ionic liquid, *Chin. J. Chem. Eng.* 18 (3) (2010) 515–522, [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60252-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60252-2).

[16] J.S. Moulthrop, R.P. Swatoski, G. Moyna, R.D. Rogers, High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions, *Chem. Comm.* 12 (2005) 1557–1559, <https://doi.org/10.1039/B417745B>.

[17] X. Wang, H. Li, Y. Cao, Q. Tang, Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), *Biores. Tech.* 102 (17) (2011) 7959–7965, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.064>.

[18] T. Heinze, S. Dorn, M. Schöbitz, T. Liebert, S. Köhler, F. Meister, Interactions of ionic liquids with polysaccharides— 2: Cellulose. In *Macromolecular Symposia*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2008, pp. 8–22. <https://doi.org/10.1002/masy.200850202>.

[19] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. He, Q. Ren, M. Guo, Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid, *Biomacromol.* 5 (2) (2004) 266–268, <https://doi.org/10.1021/bm034398d>.

[20] H. Kono, H. Hashimoto, Y. Shimizu, NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity, *Carbohydr. Polym.* 118 (2015) 91–100, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.004>.

[21] P. Sikorski, M. Wada, L. Heux, H. Shintani, B.T. Stokke, Crystal structure of cellulose triacetate I, *Macromol.* 37 (12) (2004) 4547–4553, <https://doi.org/10.1021/ma049852o>.

[22] Y. Cao, H. Li, J. Zhang, Homogeneous Synthesis and Characterization of Cellulose Acetate Butyrate (CAB) in 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride (AmimCl) Ionic Liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7808–7814, <https://doi.org/10.1021/ie2004362>.

[23] X. Wang, H. Li, Y. Cao, Q. Tang, Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), *Biores. Tech.* 102 (17) (2011) 7959–7965, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.064>.

[24] K. Ruiz-Cuilty, L. Ballinas-Casarrubias, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gvyes, J.C. Robles-Venzor, G. González-Sánchez, Cellulose recovery from *Quercus* sp. sawdust using Ethanosolv pretreatment, *Biomass Bioenerg.* 111 (2018) 114–124, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.004>.

[25] G.F. Pauli, S.N. Chen, C. Simmler, D.C. Lankin, T. Gödecke, B.U. Jaki, J.B. Friesen, J.B. McAlpine, J.G. Napolitano, Importance of Purity Evaluation and the Potential of Quantitative ¹H NMR as a Purity Assay, *J. Med. Chem.* 57 (2014) 9220–9231, <https://doi.org/10.1021/jm500734a>.

[26] S.M. Zakaria, A. Idris, Y. Alias, Lignin extraction from coconut shell using aprotic ionic liquids, *BioResources* 12 (3) (2017) 5749–5774, <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774>.

[27] C. da Silva Meireles, G. Rodrigues Filho, M.F. Ferreira Jr, D.A. Cerqueira, R.M.N. Assunção, E.A.M. Ribeiro, P. Poletto, M. Zeni, Characterization of asymmetric membranes of cellulose acetate from biomass: Newspaper and mango seed, *Carbohydr. Polym.* 80 (3) (2010) 954–961, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.012>.

[28] N. Olaru, L. Olaru, C. Vasile, P. Ander, Surface modified cellulose obtained by acetylation without solvents of bleached and unbleached kraft pulps, *Polymer* 56 (2011) 11–12, <https://doi.org/10.14314/polimery.2011.834>.

[29] X. Zhao, Z. Huang, Y. Zhang, M. Yang, D. Chen, K. Huang, H. Hu, A. Huang, X. Qin, Z. Feng, Efficient solid-phase synthesis of acetylated lignin and a comparison of the properties of different modified lignins, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (1) (2017) 44276,



- <https://doi.org/10.1002/app.44276>.
- [30] Y. Cao, J. Wu, T. Meng, J. Zhang, J. He, H. Li, Y. Zhang, Acetone-soluble cellulose acetates prepared by one-step homogeneous acetylation of cornhusk cellulose in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl), *Carbohydr. Polym.* 69 (4) (2007) 665–672, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.001>.
- [31] H. Jeong, J. Park, S. Kim, J. Lee, J.W. Cho, Use of acetylated softwood kraft lignin as filler in synthetic polymers, *Fiber. Polym.* 13 (10) (2012) 1310–1318, <https://doi.org/10.1007/s12221-012-1310-6>.
- [32] X. Zhao, D. Liu, Kinetic modeling and mechanisms of acid-catalyzed delignification of sugarcane bagasse by aqueous acetic acid, *BioEnergy Res.* 6 (2) (2013) 436–447, <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9265-4>.
- [33] H.M. Shaikh, K.V. Pandare, G. Nair, A.J. Varma, Utilization of sugarcane bagasse cellulose for producing cellulose acetates: Novel use of residual hemicellulose as plasticizer, *Carbohydr. Polym.* 76 (1) (2009) 23–29, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.014>.
- [34] A. Gordano, A. Vincenzo, E. Drioli, New HYFLON AD composite membranes and AFM characterization, *Desalination* 163 (1–310) (2004) 127–136, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90184-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90184-1).