

**Desulfuración de Gasolina Corriente a través de un Proceso Químico Sostenible  
Utilizando El Líquido Iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio [BMIM][Cl]  
Inmovilizado en una Matriz de Fibra de Celulosa Extraída de Hoja de Piña**

**Angélica María Giorgi Pérez**

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Química**

**Directora**

**Luz Ángela Carreño Díaz**

**Ph.D. en Química.**

**Codirectora**

**Marisol Fernández Rojas**

**M.Sc. Ing. Tec. de Materiales.**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ciencias**

**Escuela de Química**

**Bucaramanga**

**2017**

## **Dedicatoria**

*A Dios, por darme la mejor razón para seguir adelante siempre.*

*A mi mamá por ser esa razón constante en mi vida y a mi papá por su apoyo y  
compañía.*

*A mi nonita Carmen por su amor incondicional y a mi abuelo Luis por hacerme  
llegar siempre sus mensajes en el momento indicado.*

*A mi familia Pérez, tíos y tías que han sido el soporte para muchas caídas, por ser  
como padres para mí. A mis 7 hermanos por sus locuras, risas, abrazos, amor,  
apoyo y compañía.*

*Te amo mamá.*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer especialmente a la Doctora Luz Ángela Carreño por su paciencia, determinación y constante apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mi codirectora Marisol Fernández por su disposición para orientarme, acompañarme, escucharme y apoyarme en este proceso.

A mi mejor amiga y hermana Angélica Sandoval por tantos consejos, traspasos y madrugadas de estudio. A mi amiga Yesica Bautista por escucharme y apoyarme durante estos años.

A mis compañeras del Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LIQS), por ser un apoyo incondicional tanto académica como personalmente.

Agradezco al Laboratorio de Instrumental, al laboratorio de Difracción de Rayos X por los patrones de difracción de las fibras y al laboratorio de Microscopía por las imágenes SEM.

Gracias a la verdadera autora de todo en mi vida, mi madre, por ser mi ejemplo a seguir, por su perseverancia, coraje, amor, apoyo y compañía durante tantas noches y días.

## Tabla de Contenido

Introducción .....	15
1. OBJETIVOS .....	18
1.1. Objetivo General .....	18
1.2. Objetivos Específicos.....	18
2. Planteamiento del Problema .....	19
3. Justificación .....	21
4. Marco Teórico.....	22
4.1. Química sostenible.....	22
4.2. Propiedades de los líquidos iónicos.....	23
4.3. Propiedades químicas del líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio. ....	24
4.4. Celulosa.....	24
4.5. Hemicelulosa.....	25
4.6. Lignina .....	26
4.7. Fibras de celulosa de hojas de piña.....	26
4.8. Piña MD-2.....	27
4.9. Gasolina Corriente .....	28
4.10. Líquidos Iónicos como medio extractivo.....	29
5. Estado del Arte.....	30
6. Metodología .....	32
6.1. Materiales, reactivos y equipos.....	32
6.2. Recolección de las hojas de piña, extracción y limpieza de las fibras de celulosa.....	32
6.2.1. Alcalinización de las fibras de celulosa .....	33
6.3. Determinación de la composición química de las fibras de celulosa proveniente del cogollo de la piña. ....	34
6.3.1. Determinación de humedad .....	34
6.3.2. Determinación de cenizas .....	35
6.3.3. Determinación de lignina.....	35
6.3.4. Determinación de Hemicelulosa .....	35
6.4. Modificación química de la superficie de las fibras de celulosa .....	36
6.5. Preparación del Composito (Celulosa/Líquido Iónico) .....	38
6.6. Evaluación de la estabilidad química del composito frente a diferentes solventes.....	39

6.7. Caracterización Espectroscópica del Composito .....	41
6.8. Monitoreo del proceso de desulfuración por Cromatografía de Gases.....	41
6.9. Ensayos preliminares de desulfuración.....	44
6.9.1. Evaluación de las condiciones experimentales de desulfuración: Variación de la cantidad de composito en la extracción .....	45
6.9.2. Estudio de las condiciones experimentales de desulfuración : Variación del flujo de alimentación de la solución modelo.....	45
6.9.3. Evaluación de las condiciones experimentales en la desulfuración: Variación de temperatura de remoción.....	46
6.9.4. Estudio de condiciones experimentales en la desulfuración: Tres filtros en una columna de desulfuración .....	46
6.9.5. Pruebas generales de desulfuración en muestras ideales .....	47
6.10. Reutilización del material .....	47
6.11. Desulfuración de gasolina corriente comercial colombiana .....	48
6.11.1. Pruebas generales de desulfuración en Gasolina corriente .....	48
7. Análisis de Resultados .....	49
7.1. Cuantificación promedio de fibras de celulosa en hojas de piña. ....	49
7.2. Caracterización estructural de fibras limpias y con tratamiento alcalino .....	49
7.3. Mecanismo de interacción y caracterización estructural de fibras modificadas con anhídrido maleico.....	51
7.4. Cuantificación de los grupos carboxilato de las fibras después de la modificación superficial.....	54
7.5. Preparación del composito basado en fibras de celulosa modificadas y [BMIM][Cl] .....	55
7.6. Cuantificación de humedad, cenizas, lignina, hemicelulosa y celulosa en las fibras de hojas de piña. ....	57
7.7. Estabilidad del composito frente a solventes .....	58
7.7.1. Estabilidad frente a diferentes solventes por medio de UV-VIS .....	60
7.8. Caracterización general del composito. ....	61
7.8.1. Caracterización por SEM.....	61
7.8.2. Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	65
7.9. Preparación de curvas de calibración tiofeno y benzotiofeno. ....	68
7.10. Desulfuración de muestras modelo conteniendo tiofeno y benzotiofeno. ....	69
7.10.1. Efecto de la variación de la cantidad de composito.....	69
7.10.2. Efecto de la variación de flujo .....	71

7.10.3. Efecto de la variación de temperatura.....	72
7.10.4. Desulfuración con columnas de tres filtros del material composito .....	73
7.10.5. Prueba final con las mejores condiciones experimentales.....	74
7.11. Efecto de la cantidad de material en la remoción. ....	75
7.12. Resultados de la reutilización del material. ....	77
7.13. Análisis del posible mecanismo de interacción entre los compuestos aromáticos azufrados Tiofeno y Benzotiofeni y el líquido iónico [BMIM][Cl]. ....	79
8. Conclusiones .....	81
9. Recomendaciones .....	82
10. Divulgación de Resultados .....	82
Referencias Bibliográficas .....	84
Apéndices.....	96

## Lista de Figuras

Figura 1. Estructura del líquido iónico [BMIM][Cl] .....	23
Figura 2. Estructura química de la celulosa (monómero) .....	25
Figura 3. Cultivo de piña MD-2 variedad escogida para el proyecto .....	27
Figura 4. a) Hojas recolectadas, b) Extracción y limpieza del material vegetal externo, c) Fibras expuestas y recolección, d) Fibras recolectadas .....	33
Figura 5. a) Fibras iniciales en agua destilada, b) Bañor ultrasonido .....	33
Figura 6. a) Fibras de celulosa en solución de NaOH 5% durante 3 horas, b) Fibras obtenidas pasado el tiempo. ....	34
Figura 7. Titulación de fibras de celulosa. ....	37
Figura 8. Montaje del acnlaje del [BMIM][Cl] a las fibras de celulosa .....	39
Figura 9. Fibras de celulosa con [BMIM][Cl] (composito final).....	39
Figura 10. Procedimiento de filtrado para la prueba de estabilidad frente a diferentes solventes .....	40
Figura 11. Composito después de los procesos de lavado para determinar la estabilidad química con Angua, Isooctano y Tetrahidrofurano. ....	40
Figura 12. Cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID. ....	42
Figura 13. Columna de desulfuración preparada con el composito final. ....	43
Figura 14. Montaje de desulfuración .....	44
Figura 15. Proceso de desulfuración mediado con temperatura en horno .....	46
Figura 16. Columna de desulfuración con tres filtros.....	47
Figura 17. Compración de espectros IR: Fibras sin tratamiento y Fibras con tratamiento alcalino (5%NaOH).....	50

Figura 18. Posible reacción entre la superficie de la celulosa y el AM.....	52
Figura 19. Comparación de espectros IR: FP-Tratamiento con 5% NaOH y FP-Tratamiento con AM.....	53
Figura 20. Comparación de espectros IR: FP-Tratamiento AM y FP-Soportadas con el LI...	56
Figura 21. a) SEM de las fibras de celulosa. A) FP Virgen; b) FP-TA; c) FP-TAM; d) FP-LI; e) FP después de la desulfuración.....	62
Figura 22. Difractograma de las FP-Sin tratamientos y las FP-TA .....	64
Figura 23. Termograma de las fibras de celulosa sin tratamiento. ....	66
Figura 24. Termogramas de cada tratamiento hecho a la fibra de celulosa. ....	67
Figura 25. Efecto de la cantidad de material vs Porcentaje de remoción de azufrados de la solución patrón. ....	76

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Propiedades físicas y química del LI .....	24
Tabla 2. Resultados de la cuantificación de grupos ácidos en las fibras después de cada tratamiento químico .....	55
Tabla 3. Composición química de fibras de piña.....	57
Tabla 4. Porcentajes de pérdida de peso del material frente a diferentes solventes. ....	60
Tabla 5. Porcentaje de cristalinidad de las fibras según los tratamientos realizados.....	65
Tabla 6. Curva de calibración Tiofeno. ....	68
Tabla 7. Curva de calibración para el Benzotiofeno.....	69
Tabla 8. Prueba inicial de desulfuración de mezcla modelo de gasolina.....	70
Tabla 9. Variación del flujo de la solución para pruebas de desulfuración en mezcla modelo de gasolina.....	71
Tabla 10. Efecto de la variación de la temperatura para pruebas de desulfuración en mezcla modelo de gasolina. ....	72
Tabla 11. Prueba de desulfuración de mezcla modelo de gasolina empleando tres filtros de composito en una columna. ....	73
Tabla 12. Prueba final con las mejores condiciones establecidas para la desulfuración de la muestra modelo.....	74
Tabla 13. Comparación de resultados de reutilización de las pruebas de desulfuración. ....	78

## Glosario

**HDS:** Hidrodesulfuración

**SO<sub>x</sub>:** Óxidos de azufre

**LIQS:** Laboratorio de Investigación en Química Sostenible

**[BMIM][Cl]:** Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio

**TGA:** Thermogravimetric Analysis

**LI:** Líquido Iónico

**LIs:** Líquidos Iónicos

**ppm:** Partes por millón

**Tr:** Tiempo de retención

**IR:** Infrarrojo

**AM:** Anhídrido Maleico

**FTIR:** Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

**DRX:** Difracción de Rayos X

**FRX:** Fluorescencia de Rayos X

**SEM:** Microscopía electrónica de barrido

**T:** Tiofeno

**BT:** Benzotiofeno

**FP:** Fibra de Piña

**FP-TA:** Fibra de piña con tratamiento alcalino

**FP-TAM:** Fibra de piña con tratamiendo de Anhídrido maleico

**FP-LI:** Composito final (fibras de piña modificadas + [BMIM][Cl] soportado)

**RESUMEN**

**TITULO: DESULFURACIÓN DE GASOLINA CORRIENTE A TRAVÉS DE UN PROCESO QUÍMICO SOSTENIBLE UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][Cl] INMOVILIZADO EN UNA MATRIZ DE FIBRA DE CELULOSA EXTRAIDA DE HOJA DE PIÑA.\***

**AUTOR: ANGÉLICA MARÍA GIORGI PÉREZ\*\***

**Palabras claves:** Desulfuración, líquidos iónicos, celulosa.

El uso de combustibles fósiles para el funcionamiento de motores de vehículos y maquinaria industrial contienen gran cantidad de compuestos azufrados contaminantes responsables de daños ambientales. La gasolina, es uno de los combustibles más usados y con mayor impacto ya que tiene compuestos saturados como el benzotiofeno y el tiofeno que son transformados a SO<sub>x</sub> y emitidos a la atmosfera después de la combustión. Estos son difíciles de remover por técnicas convencionales como la hidrodesulfuración debido a sus propiedades refractarias y a su alto punto de ebullición. Esta técnica es la más usada para la remoción de azufre en combustibles; sin embargo, el daño ambiental es tan alto que sobrepasa sus beneficios, debido a los desechos de agua ácida, emisiones de gases tóxicos, y subproductos químicos como el H<sub>2</sub>S.

En esta investigación con el propósito de contribuir a resolver estos problemas se reporta un compuesto sólido y selectivo basado en los líquidos iónicos para la desulfuración de la gasolina. Se preparó un material barato y reutilizable basado en el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][Cl] inmovilizado en una matriz de fibra de celulosa extraída de hoja de piña. Las fibras de celulosa obtenidas piña se limpiaron, se modificaron químicamente con un tratamiento de anhídrido maleico/acetona para introducir grupos carboxilato en la superficie. En esta superficie el líquido iónico se ancló usando una relación de 1 g de fibra / 0,5 g [Bmim][Cl] en solución de DMF. El material compuesto se caracterizó químicamente por FTIR, TGA y estructuralmente por SEM y DRX. El material se evaluó mediante el uso de mezclas sintéticas de tiofeno y benzotiofeno en isooctano, el seguimiento de remoción se realizó por cromatografía de gases y XRF. Una absorción de hasta el 72% de azufre total de una concentración inicial de 458 ppm de S.

---

**\*Trabajo de grado.**

**\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora, LUZ ÁNGELA CARREÑO DÍAZ. Codirectora, MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS.**

**ABSTRACT**

**TITLE: DESULFURIZATION OF GASOLINE WITH A COMPOSITE BASED ON IONIC LIQUID 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE [BMIM][Cl] IMMOBILIZED ON CELLULOSE FIBERS FROM PINEAPPLE LEAF.**

**AUTHOR: ANGÉLICA MARÍA GIORGI PÉREZ\*\***

**Keywords:** Desulfurization, ionic liquids, immobilization, gasoline.

Air contamination is an issue directly related to industrialization and technological development. Car engines and industrial machinery working with fossil fuels containing sulfur compounds are responsible for most of the greenhouse gases in the atmosphere. Gasoline, one of the most used fuels has an important impact due to high concentrations of aromatic compounds including thiophene and benzothiophene. SO<sub>x</sub> species are generated as combustion products and released to the atmosphere. These kind of aromatic compounds are hard to remove through conventional hydrodesulfurization processes due to their refractory properties and high boiling points.

In this research with the purpose of contribute to these issues we are reporting a solid and selective composite based on ionic liquids for gasoline desulfurization. The purpose was to prepare a cheap, regenerable and reusable material based on the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [BMIM][Cl] immobilized on a renewable matrix of cellulose fiber from pineapple leaf.

Cellulose fibers obtained manually from pineapple leaves were cleaned and the surface was chemically modified by a treatment with maleic acid/acetone to introduce carboxylate groups on the surface. On this surface the ionic liquid was anchored using a ratio of 1g of fiber/0,5 g [BMIM][Cl] in DMF solution. The composite was characterized chemically by FTIR, TGA and structurally by SEM and XDR. The material was evaluated by using synthetic mixes of thiophene and benzothiophene in isooctane the extraction was monitored was performed by gas chromatography and XRF. Removals of up to 72% of total sulfur from a model oil with concentration of 458 ppm S were achieved.

---

**\*Research Project.**

**\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora, LUZ ÁNGELA CARREÑO DÍAZ. Codirectora, MARISOL FERNÁNDEZ ROJAS.**

## Introducción

Existen diversas consecuencias ligadas al crecimiento industrial de las últimas décadas, una de las más importantes y la cual produce el mayor impacto ambiental es la contaminación del aire. La constante utilización de combustibles para el funcionamiento de motores de vehículos y maquinaria industrial como la gasolina contiene gran cantidad de compuestos azufrados que producen la mayor parte de los gases generadores del efecto invernadero y la lluvia ácida (Baird, 2010). Los compuestos azufrados presentes en dichos combustibles generalmente se convierten durante la combustión en monóxido de azufre (SO) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), compuestos que ocasionan daños no solo ambientales sino también enfermedades respiratorias, cáncer e intoxicación (Gavidia et al., 2009); problemas que en Colombia ya se están presentando en ciudades como Bogotá y Medellín. Por consiguiente, contribuir a la solución de dicho problema con el fin de disminuir considerablemente las emisiones de gases provenientes de estas combustiones por medio de procesos químicos sostenibles, se ha convertido en una necesidad primordial para preservar tanto el medio ambiente como la salud.

Actualmente, existen regulaciones que controlan la cantidad de azufrados en combustibles. Mediante estas regulaciones se aplican normas de control para la comercialización de productos como la gasolina limitándola a una cierta cantidad de ppm en su concentración de azufre; ya que en países como China e India existen niveles exagerados de hasta 5.000 y 10.000 ppm (Matus y Lucero, 2002). La gasolina está preparada a partir de una fracción específica destilada del crudo en su proceso de producción. El nivel natural de este combustible puede oscilar entre 2.000-5.000 ppm si no ha sido desulfurado. En Colombia, la gasolina se distribuye con niveles relativamente bajos de azufrados con respecto a otros países de Latinoamérica, específicamente niveles de 500 ppm para la ciudad de Bogotá (Arango, 2009),

pero con base en la ley 1205 de 2008 y los Ministerios de Minas y Energía y del Medio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial se debía conducir a una mejora en la calidad de la gasolina a partir del 1 de enero de 2010 hasta alcanzar los estándares internacionales que deben ser inferiores a 50 ppm de azufre (Proyecto de Ley 1205, 2008; Franco R, & Juan F, 2012). Sin embargo, dichos estándares aún no se han alcanzado debido a la poca remoción de compuestos aromáticos azufrados por tratamientos convencionales de combustibles por lo cual Ecopetrol el mayor distribuidor de combustibles en Colombia<sup>4</sup>, actualmente debe hacer “blending” con gasolinas importadas para alcanzar las especificaciones para gasolina (Blumberg, Walsh & Pera, 2003).

El proceso convencionalmente utilizado es el hidrotratamiento, este utiliza gas hidrógeno para la remoción del azufre en presencia de catalizadores bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura, con el objetivo de romper los enlaces carbono-azufre presentes en la muestra y saturar con hidrógeno (Barbosa, Vega, de Rio Amador, 2014). Sin embargo, estos procesos demandan un alto costo para su implementación y operación; incluyendo un alto consumo de energía, altas presiones y elevadas temperaturas. La hidrosulfuración elimina moléculas como el etilmetilsulfuro o el dimetilsulfuro que son compuestos azufrados saturados, lo que no sucede con compuestos aromáticos como tiofeno, benzotiofeno y sus alquil sustituidos ya que requieren condiciones de reacción extremas (García, Núñez, de los Reyes, 2006). Con el fin de desarrollar técnicas amigables con el medio ambiente y ofrecer una alternativa novedosa y complementaria al hidrotratamiento, que permita a la industria del petróleo cumplir con los requerimientos de las normas vigentes con respecto al contenido de azufrados en combustibles como la gasolina, en esta propuesta de investigación se planteó el estudio de un proceso de extracción que involucra el uso de líquidos iónicos soportados en una matriz sólida como la celulosa.

Los líquidos iónicos (LIs) son fluidos que están constituidos principalmente por iones; un catión orgánico con un hetero-átomo y un anión inorgánico. Actualmente, hay gran interés por parte de la comunidad científica en investigaciones con líquidos iónicos ya que tienen propiedades tan diversas y singulares como un bajo punto de fusión, alta estabilidad térmica, fácilmente reciclables y alta selectividad para la extracción de compuestos azufrados (Díaz, Martínez & Barrero, 2012). El problema con los líquidos iónicos sigue siendo su alto costo lo que dificulta la factibilidad de industrializar esta tecnología, la tendencia en esta rama de investigación es lograr inmovilizar el líquido iónico sobre una matriz sólida que facilitaría las operaciones de introducción, remoción, regeneración y re-uso del material en el proceso de extracción. El material preparado ha sido caracterizado físico química, térmica y morfológicamente y luego ha sido evaluado en el proceso de extracción de compuestos azufrados aromáticos en muestras modelo y en muestras de gasolina corriente.

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo General

Desulfurar gasolina corriente con un composito a base del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] inmovilizado sobre fibras de celulosa extraídas a partir de hojas de piña.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Extraer y limpiar las fibras de celulosa a partir de las hojas de piña.
- Modificar y caracterizar las fibras naturales de celulosa, alterando las superficies de las mismas mediante tratamientos químicos.
- Determinar la cantidad máxima de líquido iónico (LI) que se puede inmovilizar en las fibras de celulosa posteriormente modificadas
- Inmovilizar el líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio [BMIM][Cl] sobre las fibras de celulosa modificadas, controlando la proporción LI: Celulosa, tiempo de impregnación y temperatura.
- Caracterizar cualitativamente el material composito obtenido, conformado por el líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio [BMIM][Cl] inmovilizado en las fibras de celulosa.

- Evaluar el proceso de extracción de compuestos azufrados con el composito preparado a temperatura ambiente, a diferentes temperaturas, variando la cantidad de material y a contra flujo con muestras modelo para determinar las mejores condiciones y con muestras reales aplicandolas.

## 2. Planteamiento del Problema

La contaminación del aire ha sido un problema que va ligado directamente a la industrialización y crecimiento de las grandes empresas y ciudades de cada región. Durante mucho tiempo ha estado asociado a muchas enfermedades cardiorrespiratorias en las personas, así como a la pérdida de gran parte de la flora y fauna en el mundo. La causa de la contaminación ambiental se puede dar por factores naturales o antropogénicos. Los primeros siempre han existido pero los antropogénicos son aquellos causados por el hombre a lo largo de la historia. El problema actual es que los factores antropogénicos han aumentado en forma exponencial con respecto a los procesos naturales (Argüello, 1994). Uno de los factores que más impacta al medio ambiente es la emisión de gases contaminantes como subproductos de los procesos de combustión en industrias, vehículos y en general toda maquinaria que requiera un combustible. La gasolina, es un combustible de alto consumo para los medios de transporte de las ciudades, esto genera un gran impacto medio ambiental debido a su compleja composición. El efecto directo de estos gases en la atmósfera es palpable en la lluvia ácida, el efecto invernadero y el daño de la capa de ozono. La gasolina contiene compuestos aromáticos como el benzotiofeno y el tiofeno, los cuales durante la combustión generan dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) el cual es higroscópico en la atmósfera y al entrar en contacto con ésta, se oxida con el oxígeno

atmosférico produciendo trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), este a su vez debido a su capacidad higroscópica reacciona con el vapor de agua produciendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) el cual se condensa, precipitándose en forma de lluvia ácida con partículas muy finas (Gavidia, Pronczuk & Sly, 2009). El  $\text{SO}_2$  y todos sus subproductos son los principales responsables de la acidificación de los suelos y los daños a motores de vehículos cuando la concentración es elevada, debido a la formación de óxidos de azufre que reaccionan con vapor de agua, formando ácido sulfúrico, que ataca químicamente las superficies metálicas generando de también un impacto económico desfavorable.

Como consecuencia de esta problemática se han implementado diferentes tecnologías para eliminar el contenido de compuestos azufrados en los combustibles. La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos destinados a la eliminación de azufre en las gasolinas y combustibles en general. Este proceso consiste en tratar la muestra de combustible con hidrógeno con alta temperatura y con catalizadores que aumentan la velocidad de reacción (Díaz, Martínez & Barrero 2012). Sin embargo, estos en su mayoría son componentes refractarios, debido a su bajo coeficiente de transferencia de masa lo que causa bastante resistencia a la remoción por procesos convencionales (Alvez, García, Cid, Escalona y Gil, 2001). Otros procesos convencionales como los catalizadores para la oxidación de combustibles, filtros de material particulado, recirculación de gases de escape para especies de  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ , reducción catalítica; entre otros, son técnicas que se han utilizado comúnmente para la eliminación y/o reducción de compuestos aromáticos en las gasolinas, sin resultados eficientes ante la remoción de compuestos azufrados en combustibles de uso común (Blumberg., et al. 2003).

### 3. Justificación

Los problemas ya mencionados con los procesos que se aplican en la actualidad para la remoción de compuestos azufrados causan un impacto negativo en diferentes aspectos tanto socioeconómicos como medio ambientales (Jackson, 1983). Existen distintas tecnologías que se emplean actualmente para la desulfuración de combustibles; la hidro-desulfuración<sup>12</sup> ya mencionada, la desulfuración oxidativa, procesos de extracción/absorción selectiva (De los Angeles, Mileidys). Actualmente se está incursionando en una técnica novedosa de desulfuración con líquidos iónicos soportados sobre matrices porosas que permiten trabajar en condiciones estándares como la temperatura ambiente, la presión atmosférica y el hecho de que no requiere de hidrógeno u otro agente externo. (Bösmann et al., 2001; Pinkert, Marsh, Pang, & Staiger 2009; Liu, Chang, Zheng, Anderson, & Ma, 2015). Debido al interés que ha despertado este tipo de trabajos con líquidos iónicos, el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LIQS) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) ha investigado en los últimos 4 años, sus propiedades como agentes de extracción en procesos líquido-líquido y actualmente, en particular, el uso de líquidos iónicos específicos para extracción de compuestos azufrados, captura de CO<sub>2</sub> así como en procesos de deshidratación, siempre soportados sobre matrices sólidas porosas. Los objetivos que se plantean con la preparación de estos compositos con líquidos iónicos soportados es reducir costos ya que se requiere menos cantidad de líquido iónico, facilitar el manejo, la regeneración y el re-uso de estos materiales en el proceso de extracción, generar impactos positivos al medio ambiente y al final lograr la implementación de estos materiales como técnicas extractivas a nivel industrial (Castilla, 2013; Pinilla, & Carreño, 2013).

En este trabajo de investigación en particular se desarrolló e implemento un método alternativo para la desulfuración de una muestra de gasolina corriente colombiana, donde se extrajo por medio de la utilización de un líquido iónico soportado a una matriz porosa, los compuestos azufrados aromáticos como el tiofeno y benzotiofeno presentes en grandes cantidades en las gasolinas. El desarrollo de esta investigación consistió en soportar el líquido iónico Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] (el cual es selectivo a compuestos azufrados aromáticos) en una matriz de fibra de celulosa extraída específicamente de las hojas de piña, con el objetivo de reducir la concentración de azufre en muestras modelo y muestras reales de gasolina, enriquecida con valores de 458 ppm produciendo un combustible de mejor calidad. Lo novedoso y diferente de este trabajo, es el soporte del líquido iónico en la celulosa que se extrajo previamente de las hojas de piña, haciendo adicionalmente un aprovechamiento de un residuo biomasa y una disminución en la cantidad de LI que se utilizó.

#### **4. Marco Teórico**

##### **4.1. Química sostenible**

La química verde o sostenible en su definición básica y más sencilla, es aquella que abarca ciertos principios operacionales y de utilización de productos químicos que buscan preservar y proteger la economía, el medio ambiente, el gasto energético, la utilización de productos y sustancias peligrosas; implementando nuevas alternativas y procesos innovadores con el fin de conservar y reemplazar técnicas antiguas que no cumplen con estas características (García & Dobado, 2008; Manahan, 2006; Anastas & Eghbali, 2010).

## 4.2. Propiedades de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son una alternativa ecológica a los disolventes orgánicos que no provocan emisiones de gases tóxicos a la atmósfera y que son fácilmente reciclables (Cabildo et al., 2006). Los líquidos iónicos se denominan como los perfectos “disolventes de diseño”, ya que variando las características de sus iones se pueden fabricar diferentes combinaciones. Son un diverso grupo de sales que tienen como característica principal ser líquidos a temperatura ambiente; básicamente, están compuestos por un catión orgánico y un anión inorgánico de gran tamaño (Koel, 2005). Los cationes presentes en los líquidos iónicos son generalmente orgánicos y de baja simetría, los más usados usualmente contienen centros de carga positiva como el nitrógeno (Figura 1). La más reciente investigación de estos se centra principalmente en su propiedad de ser líquidos a condiciones estándares ya que a través de la modificación del catión, las propiedades del líquido iónico, en particular el punto de fusión, la viscosidad y miscibilidad cambian (Kirchner, 2009).

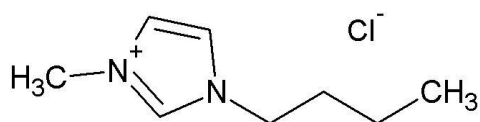


Figura 1. Estructura del líquido iónico [BMIM][Cl]

Los aniones de los líquidos iónicos (LIs) a temperatura ambiente generalmente son compuestos inorgánicos débiles que poseen una carga negativa y suelen estar compuestos por diferentes elementos químicos, los más comunes están el ion cloruro, el hexafluorofosfato, el trifluoroacetato y el tetrafluoroborato (Kirchner, 2009). Entre las propiedades que los caracterizan las que más resaltan son: su baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, no son inflamables (teniendo en cuenta la naturaleza de los iones que los conforman), bajo punto de

fusión, elevado poder de disolución, buenas propiedades electroquímicas y una baja toxicidad (Mohammad, 2012; Rogers, Seddon & Volkov, 2012).

#### 4.3. Propiedades químicas del líquido iónico Cloruro de 1-Butil-3-Metilimidazolio.

El líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio tiene gran aplicación en diversas ramas de la industria química debido a que puede ser utilizado como catalizador o disolvente (Páez, Alvis & Arrázola, 2014). El [BMIM][Cl] tiene como características específicas su alta conductividad, buena capacidad solvente para compuestos orgánicos e inorgánicos, alta estabilidad electroquímica y una alta afinidad por compuestos azufrados gracias a sus propiedades químicas y físicas (Tabla 1).

Tabla 1. *Propiedades físicas y química del LI*

[BMIM][Cl]	
Número CAS	79917-90-1
Masa molar	174,68 g/mol
Estado físico	Líquido
Punto de fusión	Aproximadamente 60°C
Solubilidad	Soluble a 20°C
Olor	Incoloro/ligeiramente amarillo

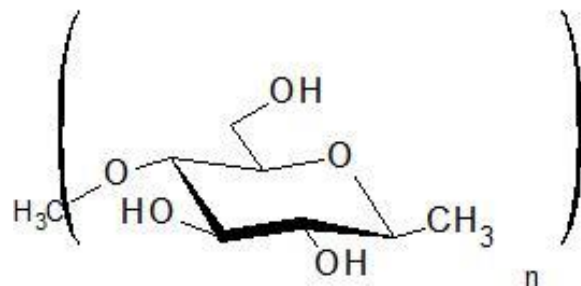
Nota: Adaptado de Hunt, Kichner & Welton (2006)

Debido a estas características, este líquido iónico se muestra como una alternativa para aplicaciones diversas como síntesis, extracciones, desulfuraciones entre otras (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende & Yoo, 2016; Köhler & Heinze, 2007).

#### 4.4. Celulosa

La celulosa es el material más importante en la composición de los vegetales, se encuentra en

un porcentaje de aproximadamente 38% a 50% de abundancia en una planta; es un polímero de cadena larga, que se compone de un único monómero, el cual es el componente estructural principal de las plantas y no es digerible por los seres humanos (Angiolani, 1960; Hubard, Biles, Mayfield & Ashton, 2007). La celulosa está compuesta exclusivamente de moléculas de glucosa ver *figura 2*, unidas por medio de enlaces  $\beta$ -1,4- glucosídicos que la hacen insoluble en diferentes solventes convencionales como agua; tiene una estructura lineal fibrosa en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales (Turrado, Saucedo, Ramos & Reynoso, 2008). La celulosa también confiere rigidez gracias a que está compuesta por una estructura compacta rodeada de una matriz de hemicelulosa y lignina (O'sullivan, 1997).



*Figura 2.* Estructura química de la celulosa (monómero)

#### 4.5. Hemicelulosa

La hemicelulosa se encuentra en un porcentaje de aproximadamente 23% a 27% de abundancia en una planta; es un polisacárido con grupos heterogéneos, insolubles en agua, pero fácilmente se disuelve en medios alcalinos (Hubbard et al., 2007). La función principal es su interacción con la celulosa y la lignina para proporcionar rigidez a la pared celular, mediante unión de las cadenas largas de hemicelulosa junto con las microfibrillas de celulosa tras su carácter polar. Su comportamiento visco-elástico se caracteriza principalmente por el grado de plasticidad, flexibilidad, rigidez y dureza (Prinsen, 2010).

#### **4.6. Lignina**

La lignina se encuentra en un porcentaje de aproximadamente 15% a 20% de abundancia en una planta; detrás de la celulosa y la hemicelulosa, es el tercer biopolímero más abundantes en la tierra (Hubbard et al., 2007; Prinsen, 2010). Este polímero se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular proporcionando rigidez junto con la hemicelulosa formando una matriz alrededor de las microfibrillas de celulosa dando como resultado “redes” de lignina-hidratos de carbono. La lignina tiene características como: la resistencia a la hidrólisis ácida, fácil oxidación, soluble en bisulfito o álcali caliente (Chávez & Domine, 2013).

#### **4.7. Fibras de celulosa de hojas de piña**

Las fibras naturales pueden ser obtenidas de las diversas partes de un vegetal, por ejemplo, de las raíces, tallos, hojas y semillas; en el caso de la piña, ésta proviene de la hoja de la planta o del cogollo. Los residuos fibrosos son considerados lignocelulósicos por estar formados principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, esta composición les confiere propiedades y estructura para ser usados en composta, textiles, en la manufactura de pulpa y papel, entre otros (Bueno & Rincón, 2016). Una característica de las fibras naturales es su abundancia; al ser un recurso renovable, de bajo costo y amigable con el ambiente, ha hecho que en los últimos años las fibras naturales tengan cierta predilección sobre las fibras sintéticas. Las fibras de la hoja de la piña están constituidas principalmente del 85% de holocelulosa, de la cual aproximadamente el 74% lo representa la  $\alpha$ -celulosa, teniendo un bajo contenido de lignina de alrededor de 10% (Alpízar, Villegas, Madrigal & Sibaja, 2013).

#### 4.8. Piña MD-2

A nivel mundial existe un gran número de variedades de piña, entre las más comercializadas están:

- Grupo cayena: Cayena lisa
- Grupo queen: Golden sweet (oro miel) o MD-2
- Grupo español: Piña española roja
- Tipo peroleras: Milagreña (ecuatoriana)

La cayena lisa es la variedad más cultivada a nivel mundial, sin embargo, a raíz de la introducción de la piña MD-2, los países están reemplazando sus cultivos por esta variedad que ha tenido mayor éxito en el mercado mundial debido a su sabor “extra dulce” para su consumo fresco (Alpízar, Villegas, Madrigal & Sibaja, 2013).



*Figura 3.* Cultivo de piña MD-2 variedad escogida para el proyecto

La “*Golden sweet*” o MD-2 es un híbrido desarrollado por el instituto de investigaciones de Hawai y por la multinacional del monte distribuidora y productora estadounidense, sacado de

la variedad cayena lisa y después modificado genéticamente en un laboratorio; originalmente denominado 73-114 por el instituto de investigación en piña (Pineapple Research Institute-PRI). Las ventajas de esta piña están en el crecimiento rápido y la rápida obtención de la fruta, ganando hasta 3 meses en el periodo de maduración. Esta variedad de piña es de color amarillo, crece sin espinas en sus hojas y tiene una alta tolerancia a ciertas plagas y enfermedades (Alpizar, Villegas, Madrigal & Sibaja, 2013).

#### **4.9. Gasolina Corriente**

La gasolina es un líquido incoloro o ligeramente coloreado producto de mezcla de varios hidrocarburos como aromáticos y alifáticos, al igual que fracciones básicas destiladas del petróleo como butano, nafta ligera, nafta tratada entre otros (Rolle, 2006). Los combustibles como la gasolina no vienen directamente del refinado del petróleo, son una mezcla bastante compleja con punto de ebullición entre la temperatura ambiente y 200°C. Usualmente la gasolina se utiliza en motores de combustión interna con encendido de chispa, ya que son los más comunes a nivel mundial (Encalada & Ñauta, 2010).

Durante el proceso de combustión de la gasolina ocurren varias reacciones químicas, algunos compuestos se descomponen y también se forman algunos otros. Para que ocurra la combustión son necesarios tres elementos: el aire, una chispa y el combustible. El aire se descompone en átomos de nitrógeno, oxígeno y otros gases; la gasolina es una mezcla compleja de hidrocarburos, compuestos sulfurados y nitrogenados los cuales contienen átomos de hidrógeno, carbono, azufre y nitrógeno. Cuando se enciende la chispa en un motor convencional con gasolina, si se tiene una mezcla estequiométrica con suficiente aire la combustión es favorable y sus productos serán agua, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Sin embargo, en el motor

nunca habrá dicha relación exacta; por consiguiente, la gasolina no se quema totalmente y se habla de combustión incompleta cuando la mezcla aire/combustible es rica en combustible; como resultado además de agua, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> son expulsados hidrocarburos y gases de efecto invernadero como CO (Encalada & Ñauta, 2010).

#### **4.10. Líquidos Iónicos como medio extractivo**

Los líquidos iónicos han sido muy estudiados para aplicaciones como extracciones líquido-líquido, separaciones de gases, entre otras aplicaciones en los que al reemplazar los solventes orgánicos volátiles comúnmente usados se les clasifica dentro de los procesos químicos considerados “verdes” o benignos con el medio ambiente (Song, 2003). En general, los líquidos iónicos al poseer una mayor densidad que los compuestos orgánicos y el agua, son muy utilizados para la separación de fases, tanto orgánicas como acuosas (Fadeev & Meagher, 2001). A su vez, esta característica hace que sea posible el reciclar los líquidos iónicos para múltiples extracciones sin preocupaciones ambientales adicionales (Zhao, Xia & Ma, 2005).

El uso en procesos catalíticos y extractivos de líquidos iónicos presenta ventajas significativas debido a sus propiedades, pero su alto costo y las grandes cantidades requeridas hacen muy poco probable su aplicación a nivel industrial (Fernández, 2008; García, Pérez, Hernández, Larrosa., et al, 2011). La alta viscosidad de los LI son una ventaja cuando se usan como lubricantes, como fase estacionaria para columnas cromatográficas entre otras aplicaciones, pero para procesos de extracción este alto valor contribuye a la restricción de los procesos de transferencia de masa en las interfaces de los solventes. Para intentar compensar estos inconvenientes se han propuesto varias alternativas encaminadas a la disminución de la cantidad del líquido iónico empleado. Una de estas es la inmovilización, el anclaje o

funcionalización del líquido iónico a un soporte sólido poroso que facilite la remoción de los compuestos de interés (Zhang S, Zhan Q & Zhan Z, 2004; Valkenberg & Hölderichm 2000).

## 5. Estado del Arte

El desarrollo de los líquidos iónicos se remonta a 1914 cuando Walden reportó por primera vez la síntesis de nitrato de etilamina  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ , sin embargo, a pesar de su descubrimiento los científicos de esa época no presentaron interés en ello en ese momento (Sugden & Wilkins, 1929). En el año 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloro aluminatos por parte de Hurley & Wier, (1951) como soluciones para electrodeposición de aluminio. A finales de 1970, un grupo de trabajo de Wilkes los re-descubrieron generando una síntesis de sales líquidas a temperatura ambiente (Chum, Koch, Miller & Osteryoung, 1975). En la década de 1980 se estudió la aplicación de líquidos iónicos como solventes polares por parte de Scheffler, Hussey, Seddon, Kear & Armitage, (1983); en ese mismo año surgieron las primeras publicaciones en las que los líquidos iónicos fueron descritos como nuevos medios de reacción y catalizadores en síntesis orgánica (Scheffler & Hussey, 1984). Es precisamente en el año 1987 donde comienza a darse a conocer el concepto de química sostenible; el cual consiste en la filosofía hacia el diseño de nuevos productos y procesos químicos alternativos que preserven el medio ambiente (García & Vergara, 2000). En el año 1992, el concepto de líquidos iónicos recibió un sustancial cambio debido a los estudios realizados por el grupo de trabajo de Wilkes, cuando ellos descubrieron la síntesis de sistemas con alta estabilidad a la hidrólisis, por ejemplo, fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato  $[\text{BF}_4]^-$  y hexafluorofosfato  $[\text{PF}_6]^-$  (Díaz, Martínez & Barrero, 2012). Actualmente, el uso que se le da a los líquidos iónicos es muy amplio, pues se utilizan en la absorción de gases, extracciones

líquido-líquido, extracción de metales, desulfuración de combustibles, separación de gases, reacciones orgánicas e inorgánicas, entre otros (Berthod & Broch, 1993; Valderrama & Rojas, 2009). Existen diversas fuentes que los relacionan estrechamente con el proceso de desulfuración de combustibles líquido-líquido, Sin embargo, existe un vacío en cuanto a los procesos de inmovilización de los mismos en matrices sólidas con el objetivo de remover los compuestos azufrados aromáticos como el benzotiofeno y el tiofeno presentes en las muestras de gasolina.

Así mismo, se le hace mención al líquido iónico [BMIM][Cl] como buen agente de desulfuración para estos compuestos presentes en la gasolina, un ejemplo de estos trabajos que mencionan dicha aplicación es el titulado “*Synthesis, Characterization and Application of 1-Butyl-3 Methylimidazolium Chloride as Green Material for Extractive Desulfurization of Liquid Fuel*” donde se hace referencia al uso de este líquido iónico como un material verde compuesto de un anión cloruro y un catión imidazol utilizado para la extracción de organoazufrados como son el Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DTB) y el Tiofeno (T) (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende & Yoo, 2016). En el *Laboratorio de Investigación en Química sostenible (LIQS)* se han llevado a cabo proyectos de desulfuración de combustibles usando líquidos iónicos como el titulado “*Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de una muestra de Diésel colombiano enriquecida utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]*” en el cual se realizó una extracción líquido-líquido de compuestos azufrados (T, BT, DBT) (Pinilla & Carreño, 2013; Cely & Carreño, 2012). El proyecto más reciente realizado por el laboratorio es titulado como “*Desulfurización de gasolina colombiana a través de un proceso químico verde utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [bmim][bf<sub>4</sub>] inmovilizado en una*

*matriz de carbón activado'' con porcentajes de remoción de un 80% para compuestos azufrados (Cogollo & Carreño, 2015).*

## **6. Metodología**

### **6.1. Materiales, reactivos y equipos**

En el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizaron los siguientes reactivos:

Isooctano, tiofeno (Merck), 1-benzotiofeno (Merck), tetrahidrofurano (reactivos Merck), NaOH (Merck), HCl (Merck), Anhídrido maleico (Alfa Aesar), DMF (Merck), Acetona (Merck). El líquido iónico inmovilizado fue el Cloruro de 1-butil-3metilimidazolio (reactivo Merck). Los gases utilizados en el funcionamiento del cromatógrafo fueron nitrógeno, helio, hidrógeno y aire (gases Cryogas).

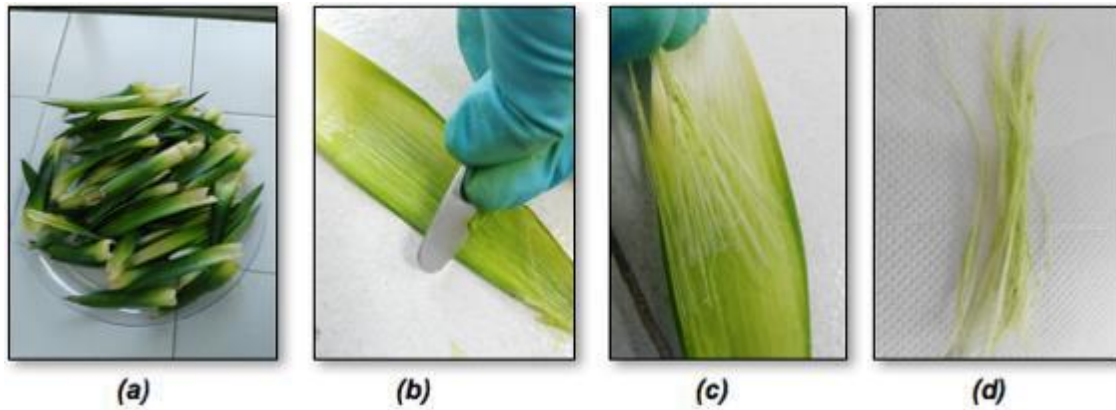
Durante el desarrollo de este proyecto se utilizaron los siguientes equipos:

Espectrómetro infrarrojo BRUKER Tensor-27, Cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID, Analizador termogravimétrico TA serie DISCOVERY, bomba peristáltica Pro-Spense con reductor de flujo easy-load MASTERFLEX, horno marca Thermo Scientific serie Lindberg Blue M, bomba de vacío THOMAS 115V, balanza analítica OHAUS Explorer-PRO, baño de agua LAUDA, mangueras MASTERFLEX 13.

### **6.2. Recolección de las hojas de piña, extracción y limpieza de las fibras de celulosa.**

La recolección de las hojas de piña (MD-2) se realizó de un mismo cultivo y específicamente de la misma cosecha ubicada en la región de Lebrija Santander, con el fin de tratar de mantener las mismas condiciones experimentales del material vegetal. Cada hoja se limpió, se lavó y se

le retiró el material vegetal externo, luego se extrajeron las fibras de forma manual y cuidadosa con el fin de no romperlas como se puede observar en la *figura 4 (a) (b), (c) y (d)*.



*Figura 4.* a) Hojas recolectadas, b) Extracción y limpieza del material vegetal externo, c) Fibras expuestas y recolección, d) Fibras recolectadas

**6.2.1. Alcalinización de las fibras de celulosa.** Con el fin de obtener las fibras de celulosa libres de lignina y hemicelulosa se realizó el procedimiento que se describe enseguida:

Primero se realizó un lavado con agua destilada de las fibras en un baño de ultrasonido a 50 Hz durante 1 hora a temperatura ambiente, con el fin de limpiar las fibras del material vegetal excedente ver *figura 5 (a) y (b)*.



*Figura 5.* a) Fibras iniciales en agua destilada, b) Bañor ultrasonido

Luego se introdujeron las fibras en una solución de NaOH al 5% por 3 horas a temperatura ambiente (Figura 6a). Terminado este tiempo se lavaron fibras con agua destilada, se secaron en la estufa a 60°C durante 24 horas, obteniendo el material alcalinizado (Figura 6b).

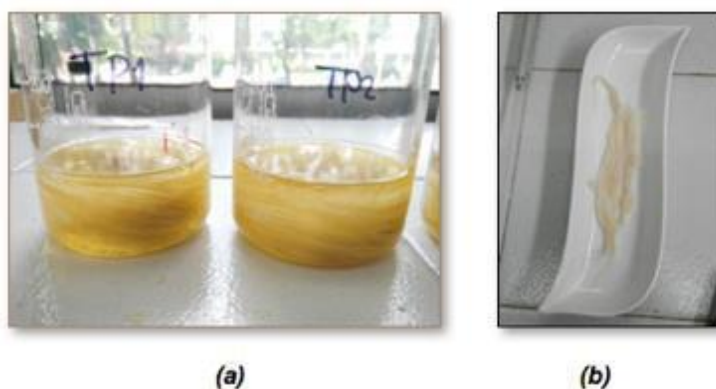


Figura 6. a) Fibras de celulosa en solución de NaOH 5% durante 3 horas, b) Fibras obtenidas pasado el tiempo.

### 6.3. Determinación de la composición química de las fibras de celulosa proveniente del cogollo de la piña.

**6.3.1. Determinación de humedad.** Para determinar el grado de humedad de las fibras de celulosa, se pesó cerca de 0,1 g de fibras sin ningún tratamiento, fibras con tratamiento alcalino, fibras con anhídrido maleico. Todas las muestras por aparte se pesaron en una caja Petri, se secaron a 105°C por 3 horas y se llevaron a un desecador hasta alcanzar una temperatura ambiente y un peso contante, siguiendo el procedimiento según la norma ASTM D2216. El porcentaje de humedad se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra humeda} - \text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra humeda}} * 100$$

**6.3.2. Determinación de cenizas.** En esta determinación se utilizó la misma cantidad de muestra de 0,1 g de fibras de celulosa, cada una de ellas se pesó por aparte en un crisol de porcelana, fueron llevadas a la mufla a una temperatura de 625 °C durante 12 horas, se pasaron a un desecador hasta alcanzar una temperatura ambiente y un peso constante. El porcentaje de cenizas en la muestra se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso final crisol} - \text{Peso inicial crisol}}{\text{Peso crisol y muestra inicial} - \text{Peso inicial crisol}} * 100$$

**6.3.3. Determinación de lignina.** En esta determinación se pesó aproximadamente 0,5 g de fibras en un vaso de precipitados, con agitación constante se añadió gota a gota 10 mL de ácido sulfúrico al 72%, se dejó reposar durante 2 horas, pasado este tiempo la muestra se diluyó a una concentración final de 3% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dejando reposar nuevamente durante 4 horas en calentamiento constante a 100°C. La solución resultante se filtró y se lavó hasta neutralidad con agua destilada caliente y el residuo del papel de filtro se secó a temperatura ambiente y se pesó, siguiendo el procedimiento según el método del Instituto Químico de Papel (Abdel-Halim, 2014). El porcentaje de lignina en la muestra se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Lignina} = \frac{\text{Peso del residuo}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$$

**6.3.4. Determinación de Hemicelulosa.** En esta determinación se pesó aproximadamente 0,5 g de fibras en un vaso de precipitados, con agitación constante se añadió 10 mL de KOH al

10%, se dejaron 10 horas a temperatura constante de 50°C, pasado este tiempo se filtró y se acidificó hasta un pH 6 con ácido acético. Se añadió etanol hasta completar 2 veces el volumen inicial y se dejó reposar hasta la formación de un precipitado, se filtró, se secó a temperatura ambiente y se pesó, siguiendo el procedimiento según el método reportado en la literatura por el Instituto Químico del Papel (Abdel-Halim, 2014). El porcentaje de hemicelulosa en la muestra se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Hemicelulosa} = \frac{\text{Peso del residuo}}{\text{Peso de la muestra}}$$

#### **6.4. Modificación química de la superficie de las fibras de celulosa**

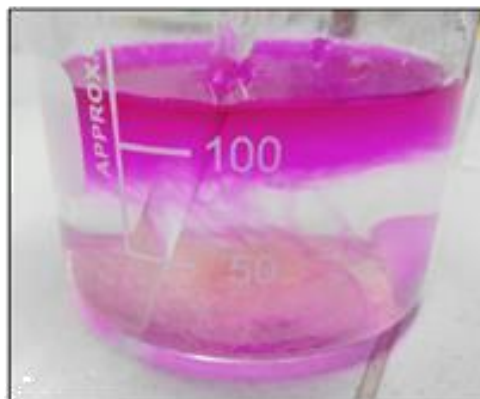
La celulosa está compuesta por un sin número de monómeros de glucosa como se puede apreciar en la *figura 2*. A diferencia de otros polímeros como el almidón y las pectinas, los monómeros están unidos a través de enlaces glucosídicos con uniones  $\beta$ -D (1,4), mientras que en el almidón y en la pectina sus enlaces son  $\alpha$ -D (1,4). La glucosa es una aldohexosa con un grupo  $-\text{CH}_2\text{OH}$  en la posición 6; con el fin de proporcionar más sitios activos al momento del anclaje del líquido iónico se realizó una maleación parcial de las fibras de celulosa, modificándolas químicamente con una solución de 2 g de anhídrido maleico en 20 mL de acetona por cada 2 g de fibras previamente alcalinizadas, manteniendo agitación constante a temperatura ambiente durante 1 hora. Posteriormente, se secaron las fibras en la estufa durante 30 minutos a 50°C y 30 minutos en un desecador a vacío.

El último paso para completar la maleación fue secar las fibras durante 1 hora y media a 120°C para remover la mayor cantidad de acetona remanente (Bernard, et al., 2016). Con el fin de evaluar la efectividad del proceso de maleación de las fibras, se realizó la cuantificación de los

grupos ácidos formados sobre estas. La determinación se llevó a cabo utilizando el método de Boehm (Briceño, Gúzman & Díaz, 2007), que permite la cuantificación de grupos carboxílicos presentes en la superficie de materiales con cadenas largas carbonadas a través de una titulación por retroceso de los protones ácidos.

Para la cuantificación de los grupos ácidos sobre las fibras se pesó 1 g de fibra y se colocaron en un vaso de precipitados con una solución de 50 mL NaOH a una concentración de 0,1 M (estandarizada utilizando una solución de biftalato de potasio) en agitación constante a 30°C durante 5 días; el sistema se selló con una película de papel parafilm para evitar contaminación.

Luego se realizó la titulación por retroceso con HCl y fenolftaleína como indicador. El número de equivalentes por cantidad en gramo de fibras esterificadas se calculó por la diferencia de equivalentes totales agregados con los 50 mL de solución inicial y los equivalentes que permanecen sin reaccionar (exceso) valorados con HCl (Figura 7).



*Figura 7.* Titulación de fibras de celulosa.

### 6.5. Preparación del Composito (Celulosa/Líquido Iónico)

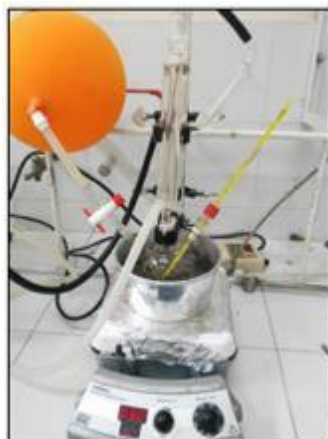
Con base en el número de grupos ácido determinado en la titulación por retroceso, se calculó la relación de fibras de celulosa / líquido iónico [BMIM] [Cl] y se determinó que la mejor relación es:

$$\frac{1 \text{ g de fibra de celulosa}}{0,5 \text{ g de [BMIM][Cl]}}$$

Con el fin de preparar un composito sólido, se eligió el [BMIM][Cl] ya que tiene una alta viscosidad lo que disminuye gradualmente la disolución de la celulosa, y en cambio se obtiene un contacto directo entre el líquido y el material sólido; por consiguiente, al momento de preparar el composito final se pudo obtener la mayor parte de la celulosa sólida, teniendo en cuenta que el poder disolutivo del LI es bastante bajo debido a la menor movilidad de los iones.

El [BMIM][Cl] se funcionalizó con las fibras de celulosa previamente maleadas, para ello se colocó 1 gramo de fibra modificada y se añadieron 0,5 gramos del líquido iónico disuelto en 15 mL de DMF; ya que es un solvente altamente polar y con un alto punto de ebullición lo que favorece la reacción. Además, no entra a competir con el líquido iónico por los sitios activos de la molécula de celulosa modificada y no tiene ningún efecto en la degradación de la celulosa. La mezcla se mantuvo con agitación constante durante 6 horas a reflujo con temperatura constante de 70°C (Figura 8) en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (Díaz, Martínez & Barrero, 2012).

Se estableció una temperatura de 70°C con base en varios reportes que indicaban que a una temperatura mayor a 80°C la celulosa se solubiliza en el líquido iónico terminado el tiempo las fibras se retiraron de la solución y se secaron a 55°C por 24 horas (Figura 9) (Swatloski, Spear, Holbrey & Rogers, 2002;).



*Figura 8.* Montaje del acoplamiento del [BMIM][Cl] a las fibras de celulosa



*Figura 9.* Fibras de celulosa con [BMIM][Cl] (composito final).

#### **6.6. Evaluación de la estabilidad química del compuesto frente a diferentes solventes.**

Una característica fundamental que debe tener el material preparado es su estabilidad química. Para evaluarla se utilizaron tres solventes con polaridades diferentes (agua destilada, tetrahidrofurano e isooctano). Se colocó 0,1 g del compuesto que se secó en la estufa por una hora a 115°C y luego se lavó con diferentes porciones de 3 mL de cada uno de los solventes (Figura 10). La mezcla se filtró por gravedad y después de cada lavado se secó con las condiciones anteriormente mencionadas.

Finalmente, se realizó una prueba cualitativa con nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  para detectar la presencia de cloruros provenientes del [BMIM][Cl] en el filtrado y siendo la prueba positiva, se determinó cuantitativamente por diferencia de peso la pérdida de líquido iónico después de cada proceso de lavado ver *figura 11*. También se realizó una la caracterización del lavado por medio de UV-Vis a longitud de onda de 213 nm para relacionar la pérdida de masa con la presencia de líquido iónico en el lixiviado.



*Figura 10.* Procedimiento de filtrado para la prueba de estabilidad frente a diferentes solventes



*Figura 11.* Composito después de los procesos de lavado para determinar la estabilidad química con Agua, Isooctano y Tetrahidrofurano.

### **6.7. Caracterización Espectroscópica del Composito**

Todo el proceso de preparación de las fibras y el composito se monitoreó por Espectroscopia Infrarroja la cual permitió observar los grupos funcionales característicos para comprobar la presencia del LI en el composito final. El material se caracterizó también por la Técnica de Difracción de Rayos X (DRX) con el fin de obtener el perfil cristalográfico de la fase amorfa y la fase cristalina, antes y después del tratamiento alcalino. La morfología del material se estudió con la técnica de Microscopia electrónica de barrido (SEM) para analizar los cambios cualitativos en la superficie de las fibras después de cada tratamiento químico. La estabilidad térmica y el proceso de degradación del material del se estudió mediante un análisis termogravimétrico (TGA) a través de la pérdida de masa en función de la temperatura. Este análisis permitió determinar el rango de temperatura a la cual el líquido iónico soportado en las fibras de celulosa se descompone por efecto de la misma.

### **6.8. Monitoreo del proceso de desulfuración por Cromatografía de Gases.**

El composito sintetizado se usó en el proceso de extracción de compuestos azufrados empleando soluciones modelo que contenían tiofeno (T) y benzotiofeno (BT). La cuantificación se realizó por Cromatografía de Gases (CG); para ello se utilizó un cromatógrafo de gases marca SHIMADZU 2014 con detector FID y una columna capilar apolar de fase estacionaria 100% polidimetilsiloxano marca SGE. Las condiciones experimentales del método cromatográfico utilizado fueron las siguientes:

- Puerto de Inyección a 250 °C, en modo Split 30.
- Columna capilar BP1, SGE, 30m x 0,32 mm x 0,5 µm. helio como gas de arrastre.
- Programación del horno: 40 °C (3 min), 20°C/min hasta 170 °C (0,50 min).

- Presión gas de arrastre: 98.4 KPa.
- Flujo Total: 50 mL/min
- Flujo en la columna 3,50 mL/min.
- Flujo de purga 3 mL/min.
- Temperatura del detector FID: 250 °C.

Estas condiciones de trabajo se escogieron con base en la literatura reportada y en trabajos anteriormente realizados en el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible de la UIS; estas condiciones proporcionan una separación satisfactoria de los componentes (tiofeno y benzotiofeno) (Pinilla & Carreño, 2013; Rosas & Fernández, 2012; Mohanty).



*Figura 12.* Cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID.

Primero, se prepararon dos curvas de calibración para la cuantificación de tiofeno y benzotiofeno en ambos casos usando isooctano como solvente. Se emplearon patrones de 0 a 500 ppm de azufre total para cada componente, cada inyección se realizó por triplicado. Se preparó la solución modelo a desulfurar, que contenía tiofeno y benzotiofeno disueltos en el disolvente isooctano. Las concentraciones de los compuestos se determinaron por medio de la

cantidad de azufre total aportado por cada sustancia; es decir, la solución patrón a desulfurar contuvo una cantidad de 415 ppm de azufre aportado por el tiofeno y 43 ppm de azufre aportado por el benzotiofeno, para una cantidad total de 458 ppm de azufre total en la solución modelo.

Luego se preparó la columna de desulfuración compuesta de una pipeta Pasteur en la que se introdujo el material compuesto, este material se compactó con dos pequeños copos de lana de vidrio al principio y final de la pipeta.



*Figura 13.* Columna de desulfuración preparada con el compuesto final.

Se realizó el proceso de extracción con la ayuda de una bomba peristáltica que permitió pasar la solución azufrada a contraflujo a través del compuesto, para lograr mayor contacto con el material. El montaje se elaboró con dos soportes universales a cada lado de la bomba peristáltica, los cuales sujetaban dos tubos de ensayo cerrados herméticamente con cinta parafilm ya que contenían la solución azufrada a desulfurar y la solución desulfurada. Uno de los soportes tenía sujeta la columna de desulfuración que se conectó en ambos extremos a los recipientes por medio de mangueras *Masterflex 14*.



*Figura 14.* Montaje de desulfuración

La solución azufrada modelo fue estudiada con tres ciclos de desulfuración; es decir, una misma solución fue pasada por la columna de desulfuración tres veces y en cada una de esas veces fue registrado el promedio de azufre total para cada una, obteniendo un porcentaje total de azufre remanente en la solución después de los tres ciclos.

La solución también fue estudiada con un solo ciclo de desulfuración, pero con una cantidad mayor de material utilizado. Esto con el fin de posteriormente contrastar ambos resultados para elegir el mejor procedimiento de desulfuración.

Una vez recogidas las muestras desulfuradas, se inyectaron por triplicado en el cromatógrafo de gases y allí se calculó la cantidad de azufre total removido, utilizando el área de los picos cromatográficos con los datos de la curva de calibración previamente preparada.

### **6.9. Ensayos preliminares de desulfuración**

Los primeros ensayos de partida del procedimiento de desulfuración se realizaron con base en valores reportados en la literatura por Cogollo & Carreño, (2015), pero manteniendo constante la cantidad de solución azufrada a desulfurar y su concentración; por consiguiente, las

condiciones establecidas al principio del experimento fueron; 10 mL de solución azufrada de concentración 458 ppm de azufre total, tres ciclos de desulfuración, flujo constante de 0,6 mL/min, 0,15 g de composito y temperatura ambiente. Después de la desulfuración se cuantificó por CG la cantidad de azufre total removido por ciclo de extracción y la concentración final de la solución después del proceso.

**6.9.1. Evaluación de las condiciones experimentales de desulfuración: Variación de la cantidad de composito en la extracción.** Con base en las pruebas preliminares se evaluó el efecto de la cantidad de material composito en la eficiencia de la extracción; la cantidad de material absorbente que se utilizó en las columnas fue 0,15 g, 0,23 g, 0,37 g y 0,71 g. Se hicieron tres ciclos de extracción partiendo de 10 mL de solución modelo con una concentración de 458 ppm de S total, a temperatura ambiente y manteniendo constante el flujo (0.6 mL/min).

**6.9.2. Estudio de las condiciones experimentales de desulfuración : Variación del flujo de alimentación de la solución modelo.** Teniendo en cuenta los resultados anteriores; se mantuvo constante la cantidad de absorbente (en el valor que produjo la mayor cantidad en porcentaje de desulfuración). En este experimento se varió la velocidad de flujo de la solución modelo hacia al sistema de extracción: 0,2, 0,4 y 0,6 mL/min respectivamente; las demás condiciones de temperatura, número de ciclos, y cantidad de solución modelo permanecieron constantes. Se escogieron flujos pequeños para mantener el mayor tiempo de contacto posible entre la solución azufrada y el material.

**6.9.3. Evaluación de las condiciones experimentales en la desulfuración: Variación de temperatura de remoción.** La variación de temperatura en este sistema se hizo colocando la columna de desulfuración en el Horno Thermo Scientific serie Lindberg Blue M; las temperaturas programadas fueron temperatura ambiente 25, 45, 65 y 75 °C. Las temperaturas del horno se escogieron considerando los puntos de ebullición de los componentes de la mezcla, donde el menor punto de ebullición es de 84°C para el tiofeno. De esta forma se garantizó que ningún componente iba a sufrir volatilización. Los demás parámetros permanecieron constantes (Figura 15).



*Figura 15.* Proceso de desulfuración mediado con temperatura en horno

**6.9.4. Estudio de condiciones experimentales en la desulfuración: Tres filtros en una columna de desulfuración.** En esta ocasión el número de “filtros” o de cantidad de material absorbente fue diferente, ya que se utilizaron tres cantidades iguales de material de aproximadamente 0,37 gramos separadas por una pequeña porción de lana de vidrio; la temperatura y el flujo fueron escogidos con base en los resultados de los experimentos anteriores, en cuanto al número de ciclos este se redujo a uno solo debido a la cantidad de material incorporado en la columna de desulfuración; esto con el fin de contrastar la diferencia

y las ventajas que tiene realizar un ciclo frente tres de ciclos de desulfuración dependiendo del número de filtros que se utilizaron (Figura 16).



*Figura 16.* Columna de desulfuración con tres filtros.

**6.9.5. Pruebas generales de desulfuración en muestras ideales.** En el apéndice A se puede observar el resumen general de las pruebas realizadas para la desulfuración de muestras modelo; donde se encuentran los respectivos cambios realizados a cada una de las variables que se consideraron afectaron significativamente el proceso de desulfuración. Cada una de las pruebas consignadas en la tabla se realizó por triplicado obteniendo un total de 45 experimentos para el proceso en muestras modelo.

### **6.10. Reutilización del material**

El hecho de que el material se pueda re-utilizar varias veces es un factor importante para su posible industrialización. Para evaluar este factor se retiró el composito saturado de las columnas y se sometió a un calentamiento a 115 °C por un tiempo de 24 horas.

Después se volvió a empacar en la columna y se realizó un nuevo ciclo de extracción con 10 mL de solución modelo a las condiciones experimentales que permitieron los mejores porcentajes de desulfuración en los experimentos previos. Seguidamente, se cuantificó el porcentaje de remoción de azufre en la solución por el material por medio de cromatografía de gases.

### **6.11. Desulfuración de gasolina corriente comercial colombiana**

Para esta prueba se utilizó una muestra real de gasolina comercial que fue comprada en la estación de servicio ubicada en la calle 21 con carrera 16, en el centro de la ciudad de Bucaramanga; fue enriquecida con 400 ppm de azufre aportado por el Tiofeno y 50 ppm de azufre por el Benzotiofeno ya que la gasolina cumplía con las especificaciones comerciales establecidas por el gobierno sobre la comercialización de combustibles con bajo azufre. Las muestras de gasolina real fueron tratadas con las mejores condiciones experimentales encontradas en las muestras ideales preparadas anteriormente. Se hizo pasar una cantidad de 10 mL de gasolina corriente por el material absorbente, debido a la complejidad de la matriz en este caso la determinación del contenido de azufre total antes y después del proceso de extracción se realizó por Fluorescencia de Rayos X (FRX).

**6.11.1. Pruebas generales de desulfuración en Gasolina corriente.** En el apéndice B se puede observar el resumen general de las pruebas realizadas para la desulfuración de muestras de gasolina corriente; estos experimentos se realizaron con los mejores parámetros de desulfuración encontrados por medio de las muestras modelo, ya que se consideró que afectaron significativamente el proceso de desulfuración. Cada una de las pruebas consignadas

en la tabla se realizó por duplicado obteniendo un total de 18 experimentos para el proceso en muestras reales de gasolina corriente.

## 7. Análisis de Resultados

### 7.1. Cuantificación promedio de fibras de celulosa en hojas de piña.

Se calculó un promedio aproximado de la cantidad de fibras que se pueden extraer de una hoja de piña dando el siguiente valor:

$$\text{Peso hoja: } 3,097 \text{ g}$$

$$\text{Peso de fibras: } 0,0575 \text{ g}$$

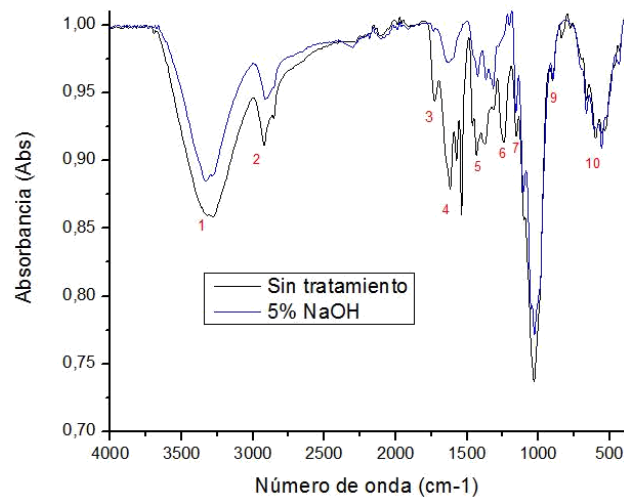
$$\% \frac{\text{Fibras}}{\text{Hoja}} = \frac{0,0575 \text{ g}}{3,097 \text{ g}} = 1,86\% \text{ fibras por hoja}$$

Esto con el fin de conocer el % de fibras de celulosa que se pueden obtener por extracción de un residuo de biomasa.

### 7.2. Caracterización estructural de fibras limpias y con tratamiento alcalino

El monitoreo del proceso de limpieza de las fibras de celulosa obtenidas de la hoja de piña se realizó por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Con esta técnica fue posible analizar las bandas características del material original y de posteriores modificaciones químicas que se realizaron, observando cambios en las bandas presentes en los

espectros producto de la vibración de grupos funcionales específicos en las fibras. En el espectro infrarrojo de la *figura 17* se señalan las bandas características de las fibras de celulosa extraídas de las hojas de piña sin ningún tratamiento, se puede apreciar que las señales provienen no solo de la celulosa presente sino de la hemicelulosa y lignina en las fibras. Con el fin de eliminar estos compuestos y dejar la celulosa expuesta se realizó el tratamiento alcalino. Por consiguiente, se hace una comparación, distinción y clasificación en los espectros infrarrojos de las bandas pertenecientes a las fibras entre la *figura 17* y el apéndice C comparadas con los espectros en la literatura donde se muestran las principales bandas de la celulosa, hemicelulosa y lignina (Rosas & Fernandez, 2012).



*Figura 17.* Comparación de espectros IR: Fibras sin tratamiento y Fibras con tratamiento alcalino (5%NaOH)

Ciertas señales desaparecen a causa del tratamiento alcalino que se le da a la fibra; específicamente las siguientes señales; #3 a  $1728\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) presentes en la lignina y la hemicelulosa, la señal # 4 ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) banda de alargamiento de los dobles enlaces  $\text{C}=\text{C}$  de los anillos aromáticos de la lignina, la señal # 6 características de la deformación de los enlaces sencillos de  $\text{C}-\text{C}$  y  $\text{C}-\text{O}$  de la lignina a  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Por último,

la señal de vibración de tensión (alargamiento) # 8 a  $1035\text{ cm}^{-1}$ , no desaparece completamente ya que los grupos  $\text{-C-OH}$ ,  $\text{-C-C}$  y  $\text{-C-O}$  de la celulosa se encuentran solapados con los mismos grupos de la lignina y la hemicelulosa; esta comparación es respaldada por los trabajos de Bolio, Valadez, Velva & Andreeva, (2011), donde se caracteriza por medio de FTIR la celulosa obtenida a partir de residuos biomasa del banano (Mohanty, Misra & Drzal, 2002).

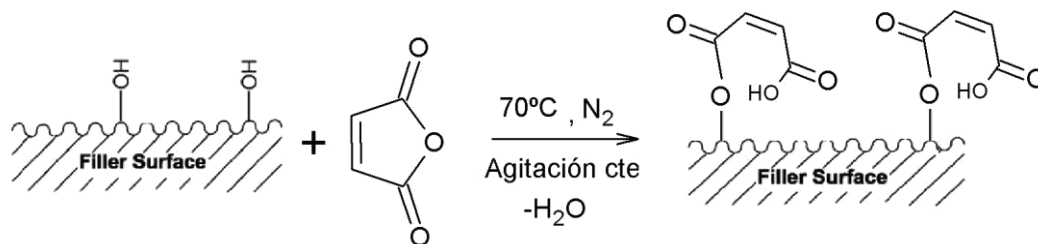
Se resaltan otras bandas características que son propias de la celulosa; como la señal # 1 ( $3350\text{ cm}^{-1}$ ) que muestra la absorción fuerte y ancha de la banda del  $\text{-OH}$ . La señal # 5 ( $1405\text{ cm}^{-1}$ ) que se origina de la deformación vibracional de los grupos metileno  $\text{-CH}_2$  y los enlaces  $\text{C}_6$  ( $\text{-C-C}$ ) del monómero de glucosa de la celulosa. La señal # 7 ( $1165\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde a la tensión asimétrica del enlace glucosídico E-1,4 de la celulosa. Se puede afirmar con base en los resultados expuestos anteriormente, que la limpieza efectuada a las fibras para la remoción de hemicelulosa y lignina fue satisfactoria (Wrightm Birkett & Gambino, 1990).

### **7.3. Mecanismo de interacción y caracterización estructural de fibras modificadas con anhídrido maleico.**

Para entender un poco el proceso de modificación superficial de la fibra, la celulosa en su estructura está constituida principalmente por monómeros de glucosa unidos entre sí por enlaces glucosídicos E-1,4; este monómero contiene tres principales grupos hidroxilo reactivos, el primero de ellos está sobre el carbono 6 y dos secundarios sobre los carbonos 2 y 3 como se puede observar en la *figura 2* (Mendoza & Fernández, 2012; Mohanty, Drzal & Misra, 2002).

Estos tres carbonos son bastante susceptibles a las modificaciones que se realizan a la celulosa; usualmente estos grupos hidroxilo trabajan como agentes de sustitución y adición que, en presencia de un entorno medianamente básico como la adición de álcali y algún anhídrido, forman grupos carboxílicos finales. Usualmente, el hidroxilo sobre el C<sub>6</sub> presenta una reactividad más elevada en comparación con los otros carbonos al momento del tratamiento básico y la posterior adición del agente acoplante que en este caso es el anhídrido maleico, resultando una interacción entre el carbono más reactivo del monómero de glucosa con el agente externo, este análisis se hace con referencia a los estudios realizados por Mohanty et al., (2002) los cuales proponen la idea de formar nuevos biocompositos a partir de materiales netamente verdes.

Con lo descrito anteriormente y según lo observado en la literatura se propone en este trabajo el mecanismo de interacción basado en los estudios realizados por Chun, Husseinsyah & Osman, (2013); los cuales describen los posibles productos que se forman al interaccionar el anhídrido maleico con los grupos hidroxilo de la superficie de las fibras como se puede ver en la *figura 18*.



*Figura 18.* Posible reacción entre la superficie de la celulosa y el AM

En la *figura 19* se superponen los espectros IR de las fibras luego del tratamiento con NaOH al 5% y después del tratamiento con anhídrido maleico. Con el fin de identificar los cambios

principales, la ausencia de algunas bandas después de ambos tratamientos y la aparición de algunas otras a causa de los procedimientos químicos realizados. En el apéndice D se presenta una tabla general con las bandas características tanto de la celulosa como de los grupos funcionales presentes en la molécula de AM.

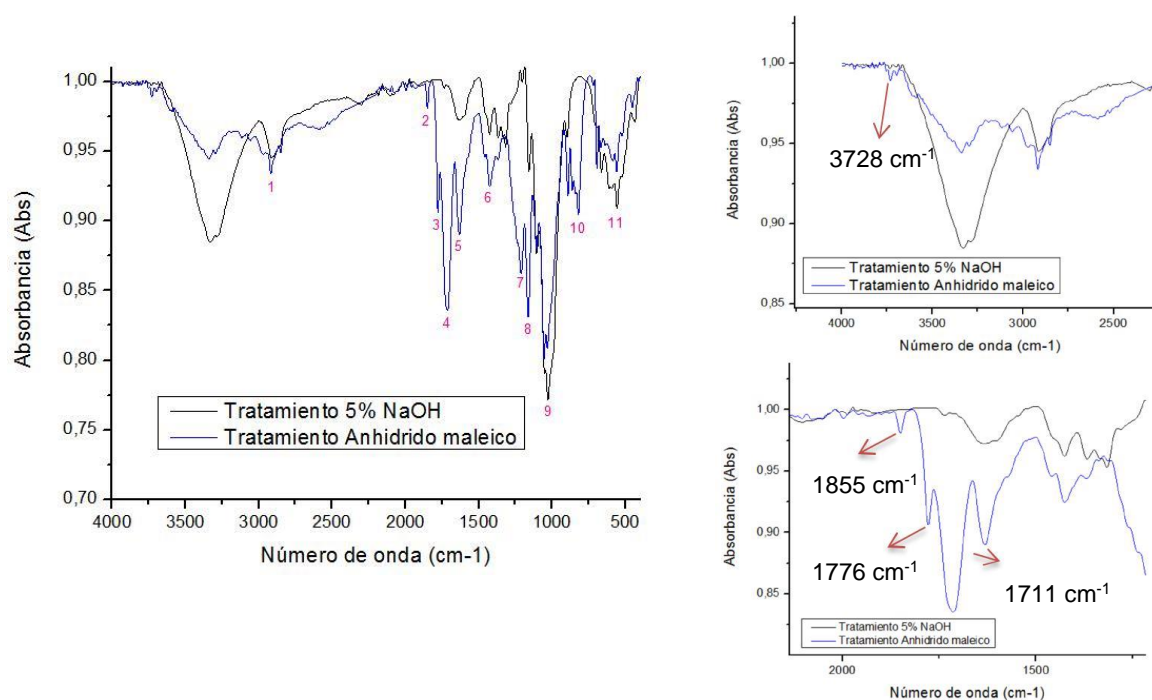


Figura 19. Comparación de espectros IR: FP-Tratamiento con 5% NaOH y FP-Tratamiento con AM.

Con la caracterización del material por medio de espectroscopia infrarroja se logró identificar una banda en  $3728\text{ cm}^{-1}$  que usualmente se asigna al sobretono de los carbonilos del anillo del anhídrido maleico; la disminución de las bandas características esencialmente de los  $\text{-OH}$  ( $3345\text{ cm}^{-1}$ ) provenientes de los grupos alcohólicos pertenecientes a los carbonos ahora sustituidos por grupos carboxilato en el monómero de la celulosa o por la modificación superficial de la fibra por medio de la unión de la molécula de AM dejando el doble enlace expuesto como se ve en la figura 18. La presencia de la banda # 2 hace referencia a la absorción

por estiramiento de los grupos carbonilo del anillo del AM, anteriormente esta banda no se observaba debido a que esta señal es característica de estos grupos en números de onda cercanos a los  $1855\text{ cm}^{-1}$ . La aparición de las bandas número 3,4 ( $1776\text{ cm}^{-1}$ ) y ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ) pertenecen al mismo grupo carbonilo con la vibración de los dobles enlaces de los grupos ( $=\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{O}$ ) debido a un estiramiento simétrico y asimétrico del grupo ceto con una intensidad media-alta que va de la mano con la absorción del doble enlace del anillo del AM cercano a los  $1629\text{ cm}^{-1}$ . Estos valores se asocian a la literatura escrita por Mohanty et al., (2005); Faruk, Bledzki, Fink, & Sain, (2012); donde se estudian algunas modificaciones hechas por los autores a fibras naturales, con el fin de realizar biopolímeros reforzados con estas fibras para obtener biocompositos para diferentes usos descritos en sus trabajos.

Por otro lado, la presencia de la banda # 6 ( $1417\text{ cm}^{-1}$ ) se debe al carbono 6 de la glucosa ( $\text{C}_6$ ) que persiste en la celulosa después de la modificación superficial. La aparición de la banda # 7 ( $1206\text{ cm}^{-1}$ ) indica un estiramiento de los enlaces éster de la molécula de AM. Las bandas #8 y 9 ( $1158\text{ cm}^{-1}$  y  $1056\text{ cm}^{-1}$ ) son fuertes, características de las vibraciones de los enlaces simples C-C de la celulosa, y la banda #10 aparece después de la modificación con el anhídrido maleico, dando una idea de la absorción característica de este grupo a regiones cercanas a los  $831\text{ cm}^{-1}$  (Olivares, Rodríguez, Zabaleta & Valdez, 2008; Guzmán & Murillo, 2014).

#### **7.4. Cuantificación de los grupos carboxilato de las fibras después de la modificación superficial.**

La determinación de la cantidad de grupos ácidos en las fibras se hizo por medio de una titulación como se explicó en la sección anterior de metodología. Después de cada tratamiento,

a cada una de las fibras se les realizó la determinación de los grupos ácidos, con el fin de hacer un estudio comparativo como se puede observar en la *Tabla 2*.

*Tabla 2. Resultados de la cuantificación de grupos ácidos en las fibras después de cada tratamiento químico*

<b>Muestra</b>	<b>Grupo ácido (mg NaOH/g)</b>
FP-Sin tratamiento	56,40
FP-Tratamiento alcalino	86,79
FP-Tratamiento AM	103,19

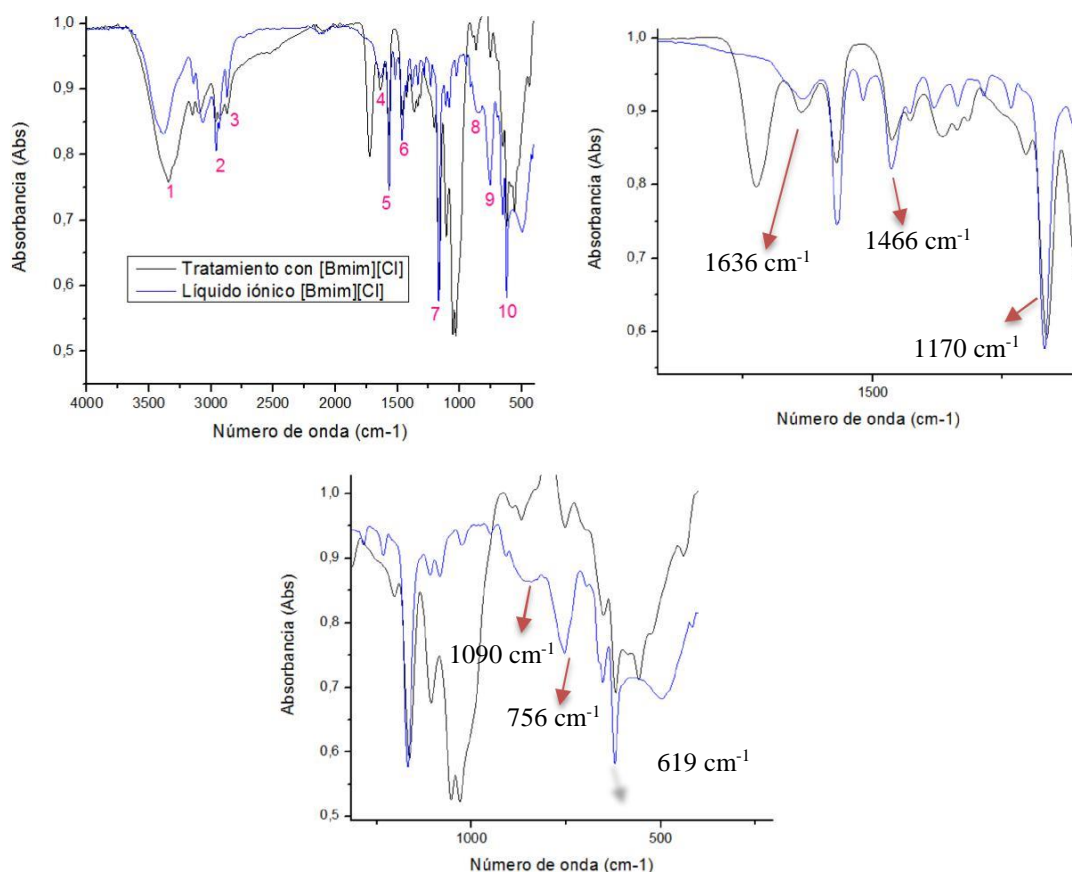
En la tabla se observa que tanto el tratamiento alcalino como el de anhídrido maleico aumentaron la cantidad de grupos ácido presentes en la superficie de las fibras. Era de esperarse que las fibras de celulosa sin tratamiento presentaran el menor contenido de grupos ácidos en la superficie ya que hay otros compuestos como la lignina y la hemicelulosa que no permiten que esté completamente expuesta.

El tratamiento alcalino, remueve estos compuestos y deja expuesta la celulosa, aumentando de esa forma los grupos ácidos en las fibras. El tratamiento con anhídrido maleico, ancla grupos carboxilato a la superficie en los carbonos más susceptibles del monómero de las cadenas poliméricas de la fibra; sin embargo, el aumento de los grupos (Bernard et al., 2016).

### **7.5. Preparación del composito basado en fibras de celulosa modificadas y [BMIM][Cl]**

El composito preparado se caracterizó por medio de espectroscopia infrarroja con el fin de analizar las respectivas bandas características del líquido iónico sobre la celulosa modificada.

Todas las bandas y la comparación entre el tratamiento con AM y el posterior anclaje con el líquido iónico se pueden ver en el apéndice E; los espectros obtenidos se muestran en la *figura 20a y 20b*.



*Figura 20.* Comparación de espectros IR: FP-Tratamiento AM y FP-Soportadas con el LI

La banda # 1 en  $3389\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la señal débil de la amina secundaria del anillo imidazolio del catión del LI que solapa los grupos OH de la celulosa que se dan en el mismo rango de números de onda. Las bandas # 2 y # 3 en  $2952\text{ cm}^{-1}$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al movimiento simétrico y asimétrico de los enlaces de los grupos metilo y metileno presentes tanto por la celulosa como en la cadena lateral del catión del anillo imidazolio (Deraz, Shaban,

Morsy, Deouky, & Abd-Elkader, 2013). La banda # 4 se debe al estiramiento de los enlaces C=C y C=N del anillo imidazolio característico a  $1636\text{ cm}^{-1}$ . La banda 5 ( $1568\text{ cm}^{-1}$ ) es una señal de huella que confirma la presencia de una amina secundaria en el material y las bandas #6 y #7 ( $1466\text{ cm}^{-1}$  y  $1170\text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a la deformación del enlace C-H del catión imidazolio. En  $1090\text{ cm}^{-1}$  y  $756\text{ cm}^{-1}$  los números de onda corresponden a las bandas 8 y 9 donde se da una vibración de estiramiento en los enlaces sencillos de C-N y C-C presentes en el anillo imidazol como se sugiere en el trabajo realizado por Dharaskar, Wasewar, Varma, Shande, & Yoo, (2016); donde se caracteriza el líquido iónico [BMIM][Cl] por medio de FTIR asignándole las bandas características que en este caso se pueden apreciar en el material sintetizado. Estas señales características del LI corroboran que éste se encuentra en el composito (Wang, Liu, Ma, He & Deng, 2015).

### 7.6. Cuantificación de humedad, cenizas, lignina, hemicelulosa y celulosa en las fibras de hojas de piña.

Los resultados para cada prueba, se compilan en la *Tabla 3* donde se muestra la composición química porcentual de las fibras de celulosa para cada uno de los tratamientos realizados.

Tabla 3. *Composición química de fibras de piña.*

Muestra	%Humedad	%Cenizas	%Lignina	%Hemicelulosa	%Celulosa
FP-Virgen	8,60	1,74	14,38	15,01	60,27
FP-TA	7,97	1,04	10,89	16,01	64,09
FP-TAM	4,12	1,33	13,25	8,07	73,23

Como se puede ver en la tabla anterior, el contenido de lignina disminuye cuando se realiza el tratamiento alcalino con NaOH al 5% y el porcentaje de celulosa expuesta en la fibra después

de cada tratamiento aumenta significativamente; sin embargo, estas medidas pueden estar sujetas a errores instrumentales debido a la pequeña cantidad que se manejó de muestra, al igual que la cuantificación ya que no se está completamente seguro de que en cada tratamiento de determinación solo estuvo disuelto para medición el componente que se requería, por ejemplo, para la lignina y hemicelulosa ya que otros componentes vegetales pueden estar inmersos en el proceso de cuantificación y pudieron afectar los resultados. En la literatura se encuentra un promedio entre el 70% - 80% de celulosa procedente de la piña, entre un 10% - 20% de lignina, hemicelulosa, peptinas y material vegetal en general (Pérez, & Córdoba, 2014).

### **7.7. Estabilidad del composito frente a solventes**

Para esta prueba se utilizó el composito final sintetizado que consistía en la relación de masa de 1 g de fibra – 0,5 g de [BMIM][Cl], pero en este caso se tomó 0,1 g de material lo que equivaldría si el anclaje fue homogéneo en su superficie a 0,033 g de LI presentes en el composito. Se utilizaron tres solventes con propiedades diferentes: agua como un solvente polar prótico, tetrahidrofurano (THF) como solvente polar aprótico e isooctano como solvente apolar. Este ensayo se realizó con el fin de determinar la pérdida de LI del sólido sintetizado, relacionado con la pérdida de masa del material al momento de someter el composito en contacto con cada uno de los solventes. Por consiguiente, para corroborar si la pérdida de masa se le atribuye a una pérdida del LI en el material, se utilizó una prueba cualitativa donde al filtrado se le agregó  $\text{AgNO}_3$  con el fin de precipitar el anión  $[\text{Cl}]^-$  proveniente del LI.

Como se puede observar en la *Tabla 4*, todos los solventes ocasionaron pérdida de peso en el material, aunque el porcentaje de pérdida con el solvente prótico polar es bastante mayor con un máximo de 19,15% después del cuarto lavado. Se puede deducir entonces que el composito

sintetizado tiene baja afinidad con dos de los solventes utilizados y posee una alta estabilidad química a medios polares apróticos y apolares. Al hacer la prueba cualitativa con  $\text{AgNO}_3$  para detección de cloruros provenientes del [BMIM][Cl], esta resultó positiva en el lixiviado con agua, ya que en ninguno de los otros filtrados se generó un precipitado al momento de la adición del  $\text{AgNO}_3$ . Se pudo observar por medio de esta prueba que hubo una lixiviación del líquido iónico que se había inmovilizado sobre la fibra de celulosa; por consiguiente, podemos suponer que ese porcentaje de masa resultante, se atribuye a pérdidas del líquido iónico entre cada lavado y secado.

En cuanto a la pérdida de masa de los otros dos solventes, se puede suponer que ese porcentaje que se pierde es debido a la remoción de algún otro solvente químico que se utilizó previamente para anclar el líquido iónico a la celulosa y que seguía presente en el composito final, el cual interactuó con los solventes y se removió del material o fue evaporado después de cada secado.

Con base en este test y teniendo en cuenta la reacción planteada en la *figura 18* el líquido iónico podría anclarse a través de los grupos carboxilato libres en la superficie de la celulosa, podría interactuar con el doble enlace del anillo del anhídrido maleico a través de interacciones (S-S), o por atracción electrostática con la fibra cationizada sin maleato, razón por la cual del 33% aproximado de LI inmovilizado sobre la fibra se perdió un 19.2% y quedó en el composito un 79.8% del LI inmovilizado después de cuatro lavados con agua.

Tabla 4. *Porcentajes de pérdida de peso del material frente a diferentes solventes.*

Solvente	Volumen de lavado (mL)	Peso del material (g)	Pérdida de masa (%)
Agua	0	0,1102	0,00
	3	0,0977	11,34
	6	0,0927	15,88
	9	0,0891	19,15
Isooctano	0	0,1115	0,00
	3	0,1106	0,81
	6	0,1104	0,99
	9	0,1101	1,26
THF	0	0,1051	0,00
	3	0,1043	0,76
	6	0,1045	0,57
	9	0,1048	0,29

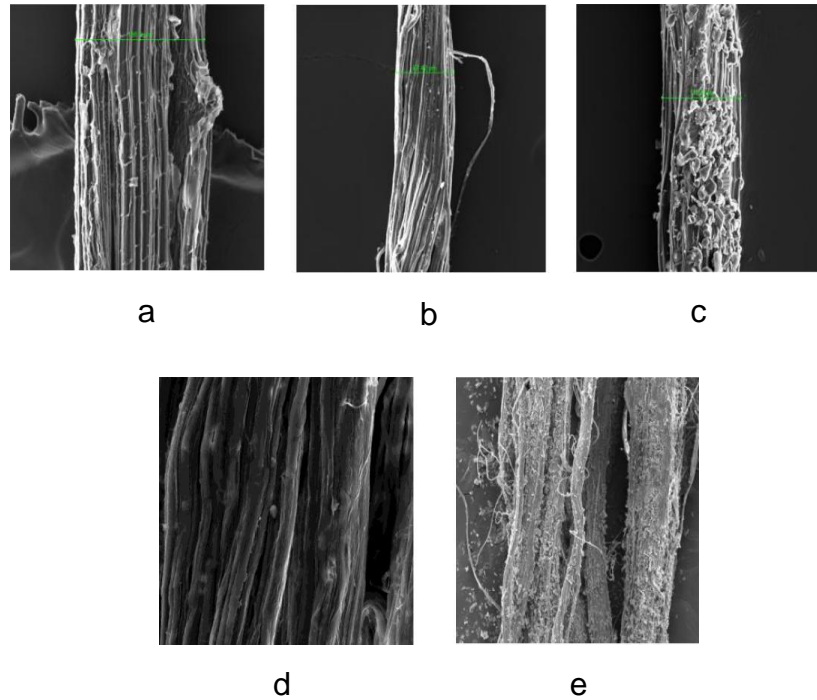
**7.7.1. Estabilidad frente a diferentes solventes por medio de UV-VIS.** Para este ensayo se lavó una muestra de 0,1005 g de compuesto con 20 mL de agua desionizada; se extrajo una alícuota, se analizó y se cuantificó por espectroscopia UV-Vis a una longitud de onda máxima de 213 nm, a la cual absorbe el anillo imidazol (apéndice F (a) y F (b)). Con el fin de cuantificar el líquido iónico presente en la alícuota se preparó una solución con una concentración conocida de [BMIM][Cl], se analizó por UV-Vis y se obtuvo el valor de absorbancia a la misma O, se determinó que en el lixiviado acuoso había LI en una cantidad que corresponde al 32% del líquido iónico anclado y por tanto con un remanente de LI en el compuesto de 68% de [BMIM][Cl], resultado que no está tan distante del 79,2% obtenido por pérdida de peso. También se pasaron las soluciones de THF e Isooctano y se obtuvo el espectro del apéndice F

(c) el cual permite afirmar que no hay líquido iónico ya que no hubo lixiviación en ninguno de los casos.

## **7.8. Caracterización general del composito.**

**7.8.1. Caracterización por SEM.** La variación en la morfología de las fibras de celulosa después de cada tratamiento y de su uso en el proceso de desulfuración se pudo monitorear por SEM. En la figura 21a, se observa la imagen de la fibra de piña virgen, se observa una estructura compacta, gracias a componentes que hacen el papel de “pegamento” vegetal entre las microfibrillas que están dentro de la macrofibra, haciendo que posea una apariencia más rígida, heterogénea y con canales o cavidades, ya que se encuentra en presencia de las capas de lignina y hemicelulosa que cubren en su mayoría la parte exterior de la celulosa.

Debido a esto, la macrofibra posee un diámetro de aproximadamente 186,5 Pm donde se tiene en cuenta no solo la celulosa, sino también la hemicelulosa, lignina y otros tipos de material vegetal interno. En la figura 21b se puede observar que hubo una disminución en el diámetro de la fibra con el tratamiento alcalino (87,42 Pm), la estructura que se observa tiene una apariencia micro fibrilada, con micro fibrillas disgregadas por la ausencia de canales en la macrofibra que se puede asociar al proceso de deslignificación, remoción de hemicelulosa y material vegetal interno que mantenía unidas a las microfibras (Mina, 2012).



*Figura 21.* a) SEM de las fibras de celulosa. A) FP Virgen; b) FP-TA; c) FP-TAM; d) FP-LI; e) FP después de la desulfuración.

En la *figura 21c* se muestran las fibras tratadas con AM; la morfología superficial de la fibra cambia con respecto a la fibra sin tratar y tratada con NaOH. El diámetro de la fibra aumentó a un valor de 115,8 Pm y se observan varias partículas adheridas a la superficie de la misma. Esto se debe a la modificación superficial que se realizó con el AM, obteniendo de esta forma una fibra con grupos maleato para el posterior anclaje con el líquido iónico.

La *figura 21d* muestra el compuesto final sintetizado, se puede observar una fibra aún más compacta que las anteriores, con una superficie lisa uniforme. En la misma figura se puede observar también algunos restos de partículas adheridas a las fibras, pero recubiertas por una capa que usualmente se le otorga al líquido iónico ya que posee un aspecto similar a cuando

las fibras están recubiertas por algún solvente líquido que las mantiene compactas en la superficie.

Una vez realizado el proceso de desulfuración, la superficie quedó rugosa y con partículas adheridas como se observa en la *figura 21e*, esto se debe al contacto que tiene con los compuestos azufrados y la retención de los mismos (Mina, 2012; Panyasart, Chaiyut, Amornsakchai & Santawitee, 2014).

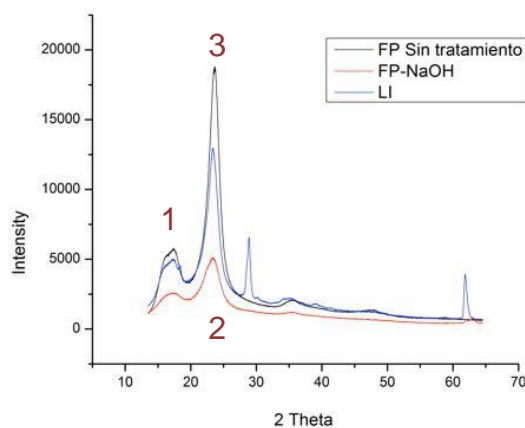
**Caracterización por DRX.** Mediante DRX se comprobó la eficiencia del tratamiento alcalino sobre las fibras. Se halló el porcentaje de cristalinidad de las fibras antes y después del tratamiento alcalino. En la figura 22 se encuentra el difractograma de las fibras sin tratamiento y las fibras después de aplicar el tratamiento alcalino. En la Tabla 5 se observan los respectivos porcentajes de cristalinidad. Se encontró que después del tratamiento alcalino aumentó significativamente este porcentaje, lo cual confirma que con este tratamiento se logró remover una gran parte de zona amorfa conformada por hemicelulosa y lignina (Cruz, Martínez, Cinco, Armenta, & Gómez, 2011; Muñoz, Hidalgo, & Mina, 2014). Este resultado está acorde a los obtenidos por FTIR y SEM.

Las dos regiones importantes que constituyen esencialmente las fibras de celulosa son la región cristalina donde se forman puentes de hidrógeno entre moléculas de polímero adyacentes y se generan cadenas largas ordenadas paralelamente, estas usualmente son las partes de las fibras donde se encuentra la celulosa y en difractograma se pueden observar por medio de los picos de alta intensidad y las otras secciones son las partes amorfas donde usualmente las cadenas de polímeros que se forman no están ordenadas y se encuentran acompañando las regiones

cristalinas en forma de “pegamento” que las une parcialmente y se pueden observar como valles en el perfil cristalográfico; estas regiones están compuestas usualmente por la hemicelulosa y la lignina (Vega, & Angelina, 2014; Vera, Cortes, Murcia, & Galvis, 2014). En el difractograma que se muestra en la *figura 22* se pueden observar 3 señales que comparadas con espectros teóricos estudiados por Nishiyama, Johnson, & French, (2012), son características para las fibras de celulosa sin ningún tratamiento; alrededor de los 15°, 18° y 23°, donde la altura e intensidad de los picos es bastante alta se deduce una alta cristalinidad tanto para la celulosa sin tratamiento como las fibras tratadas con NaOH. El porcentaje de cristalinidad se calculó con el método de Segal et al., (1959), del índice de cristalinidad donde en esta ocasión se utilizó la fórmula:

$$IC = \frac{I_{23} - I_{18}}{I_{23}}$$

Donde el  $I_{23}$  es la intensidad neta de la señal del pico de 23° y el  $I_{18}$  es la intensidad neta de la señal del pico de 18°.



*Figura 22.* Difractograma de las FP-Sin tratamientos y las FP-TA

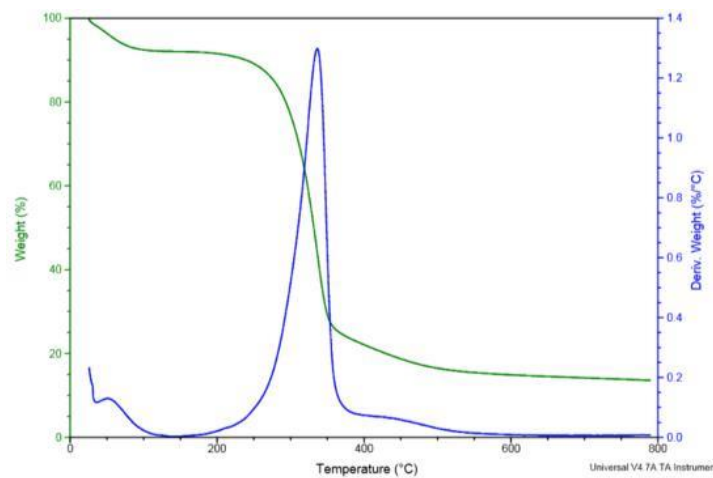
Como se puede ver en la *Tabla 5* el porcentaje de cristalinidad aumentó cuando se puso en contacto el LI con la matriz de celulosa; uno de los factores claves para aumentar la cristalinidad de las fibras fue el disolvente que se utilizó al momento del anclaje con el líquido iónico; en este caso un estudio realizado por Ahn, Hu, Hong, Lee, & Kim, (2012), sugiere que un factor clave para el aumento de la cristalinidad en las fibras de celulosa es la adición de un cosolvente como el DMF, ya que este afecta directamente el diámetro de las fibras disminuyéndolo y permitiendo un desenvolvimiento entre las cadenas de celulosa durante el contacto obteniendo fibras más finas, uniformes y con mayor cristalinidad (French, & Cintrón, 2013; Isik, Sardon, & Mecerreyes, 2014).

Tabla 5. *Porcentaje de cristalinidad de las fibras según los tratamientos realizados.*

<b>Muestra</b>	<b>Indice de cristalinidad</b>	<b>%Cristalinidad</b>
FP-Virgen	0,80	80
FP-TA	0,92	92
FP-LI	0,95	95

**7.8.2. Análisis Termogravimétrico (TGA).** En la figura 23 se muestra el termograma obtenido para las fibras de celulosa sin tratamiento, donde se pueden notar las diferentes etapas de degradación del material en un rango de temperatura de 0°C – 800°C. En la primera etapa el material tuvo una pérdida de peso del 5,7% en un rango de temperatura de 0°C– 123°C, este porcentaje de pérdida de peso usualmente se le atribuye a la evaporación del agua que contiene la fibra (Enríquez, Velasco, & Ortiz, 2012). Por otro lado, la siguiente etapa contuvo el mayor porcentaje de degradación que tuvo el valor de 68,31% en el rango de temperatura de 123°C – 381°C; como se trabajó con un material vegetal, esta pérdida de masa se asocia principalmente

a la degradación de la holocelulosa, hemicelulosa y lignina presente en las fibras. La última etapa de degradación da un porcentaje de pérdida de masa del 7,036% en el rango de temperatura de 381°C – 782°C, esta parte del termograma se le atribuyen a la degradación de la celulosa debido a la depolimerización por el rompimiento de los enlaces glucosídicos de las cadenas unidas que forman el polímero natural (Canché, Santos, Andrade, & Gómez, 2005).



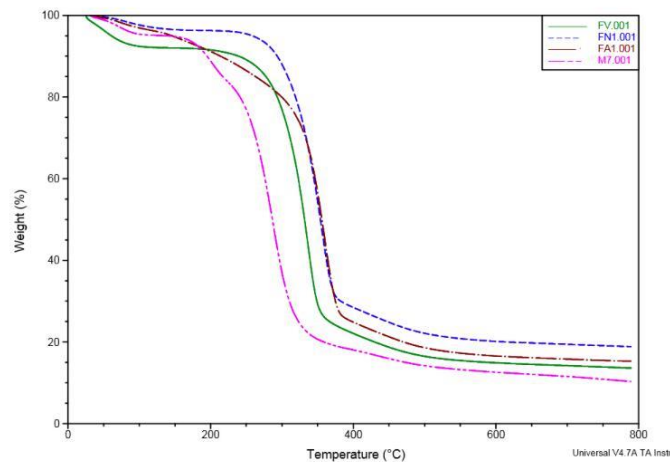
*Figura 23.* Termograma de las fibras de celulosa sin tratamiento.

En la *figura 24* se observan los termogramas obtenidos después de analizar las fibras de celulosa sin tratamiento (verde), con tratamiento alcalino (azul), tratamiento con anhídrido maleico (rojo) y por último con el líquido iónico anclado a las fibras (fucsia). Como se puede observar las fibras tienen el mismo comportamiento de degradación de masa al principio, esto se debe a la pérdida de humedad que se da en el material.

Después de esta primera etapa de degradación, el material tuvo un comportamiento similar obteniendo 3 etapas restantes de degradación significativas. En el apéndice G se puede observar la tabla con los porcentajes de pérdida de masa y su respectivo rango de temperatura donde se

registraron las tres etapas posteriores a la evaporación de la humedad de la fibra. Como se puede ver en la *figura 24*, la degradación del material cuando esta con el líquido iónico se da a rangos de temperatura menores, esto es debido a que el [BMIM][Cl] tiene una alta sensibilidad térmica; donde los porcentajes de pérdida de masa del material de 2,83% y 9,77% se degradan a un rango de temperatura entre los 0 - 71°C y entre 71 - 205°C, donde usualmente la primera etapa se da por la pérdida de agua que puede tener el líquido iónico. Sin embargo, al llegar al rango de 205°C – 394°C la pérdida de masa es mucho mayor dando un porcentaje del 69,14% que se atribuye a la ruptura de los enlaces intermoleculares e intramoleculares del LI.

La última etapa exhibe una pérdida de peso pequeña de 5.39% en un rango de temperatura de 394°C – 578°C que se da por la descomposición total del [BMIM][Cl] y resto de residuos de material vegetal calcinado (Yassin et al., 2015; Hao, Hu, Li, & Zhai, 2010).



*Figura 24.* Termogramas de cada tratamiento hecho a la fibra de celulosa.

### 7.9. Preparación de curvas de calibración tiofeno y benzotiofeno.

En la *Tabla 6* se encuentran los tiempos de retención y áreas de los patrones de las curvas de calibración del tiofeno, con la concentración y las áreas obtenidas para cada patrón de la curva se determinó la ecuación lineal correspondiente.

Tabla 6. *Curva de calibración Tiofeno.*

Concentración (ppm de S)	Tr	Area (cuentas)
25	1,93±0,005	28906±5490
50	1,93±0,005	73268±3123
100	1,93±0,002	136855±21007
200	1,93±0,001	315420±26383
300	1,94±0,001	511712±11805

La ecuación resultante es:

$$Y = 1744,9X - 22336$$

$$R^2 = 0,99623$$

Donde Y es el área bajo el pico cromatográfico y X es la concentración en ppm de azufre de la muestra.

De igual forma se realizó una curva de calibración para la cuantificación del benzotiofeno como se puede ver en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Curva de calibración para el Benzotiofeno

Concentración (ppm de S)	Tr	Area (cuentas)
25	8,41±0,000	47537±47537
50	8,40±0,001	128059±128059
100	8,40±0,001	245509±245509
200	8,40±0,003	562886±562886
300	8,40±0,004	927558±927558

La ecuación resultante es:

$$Y = 3171,7X - 45868$$

$$R^2 = 0,99575$$

Donde Y es el área bajo el pico cromatográfico y X es la concentración en ppm de azufre de la muestra.

### 7.10. Desulfuración de muestras modelo conteniendo tiofeno y benzotiofeno.

Las variables estudiadas en el proceso de desulfuración de muestras modelo, incluyeron la cantidad de composito, el flujo y la temperatura de extracción, los resultados de los experimentos realizados se presentan a continuación.

**7.10.1. Efecto de la variación de la cantidad de composito.** Se preparó la solución azufrada modelo con 415,13 ppm de S aportados por el tiofeno y 43,30 ppm de S aportados por el benzotiofeno para una solución final de 458,43 ppm de S total. La cantidad de composito influye en el porcentaje de remoción, como se observa en la Tabla 8, a medida que aumenta la cantidad de ciclos, el porcentaje de remoción también aumenta; esto indica que el número de

sitios activos no se satura con el primer ni con el segundo ciclo obteniéndose porcentajes de desulfuración cada vez mayores.

Tabla 8. *Prueba inicial de desulfuración de mezcla modelo de gasolina.*

<b>Material (g)</b>	<b>No. Ciclos</b>	<b>%Remoción</b>
0,15	1	9,97
	2	16,33
	3	25,34
0,23	1	29,55
	2	40,70
	3	52,55
0,37	1	33,73
	2	44,97
	3	53,35
0,71	1	43,08
	2	51,02
	3	54,73

*Nota.* Condiciones experimentales: flujo de la muestra 0,6 mL/min, temperatura ambiente y mezcla de 458 ppm de azufre total. El ciclo número 3 de cada desulfuración, indica el porcentaje total de remoción de azufrados que obtuvo el material.

Inicialmente, con 0,15 g se obtuvo porcentajes de remoción muy bajos y a medida que se aumentó la cantidad del material, los porcentajes de remoción incrementaron como era de esperarse, sin embargo, el aumento de masa de 0,37 a 0,71 g no generó un incremento significativo en el último ciclo de desulfuración, por lo cual se decidió utilizar 0,37 g para los siguientes ensayos.

**7.10.2. Efecto de la variación de flujo.** Una vez establecida la cantidad de compuesto a utilizar, se mantuvo constante la temperatura y se varió el flujo con el fin de mejorar la capacidad de remoción. Esta variación tuvo una influencia significativa en el proceso de remoción como se puede observar en la Tabla 9.

Tabla 9. *Variación del flujo de la solución para pruebas de desulfuración en mezcla modelo de gasolina.*

<b>Flujo (mL/min)</b>	<b>No. Ciclos</b>	<b>%Remoción</b>
0,6	1	33,47
	2	35,44
	3	36,07
0,4	1	34,97
	2	37,40
	3	42,70
0,2	1	51,90
	2	56,83
	3	60,14

*Nota:* Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C; Material: 0,37 g; No. Ciclos: 3. El ciclo número 3 de cada desulfuración, indica el porcentaje total de remoción de azufrados que obtuvo el material.

Al aumentar el flujo, los porcentajes de remoción disminuyeron. Esto se debe a que hay menor tiempo de interacción de la solución con la matriz sólida. Lo anterior se puede respaldar al ver que cuando el flujo se disminuye a 0,2 mL/min los porcentajes de remoción aumentan considerablemente a un 60,14% de remoción de azufre en un tercer

ciclo de desulfuración. Con los resultados obtenidos en estos ensayos se escogió como el mejor flujo de desulfuración el valor que corresponde a 0,2 mL/min.

**7.10.3. Efecto de la variación de temperatura.** Se realizaron ensayos a 4 diferentes temperaturas partiendo desde 25 hasta máximo 75°C, para evitar llegar al punto de ebullición de alguno de los compuestos presentes en la mezcla. Los resultados que se obtuvieron se pueden observar en la Tabla 10.

Tabla 10. *Efecto de la variación de la temperatura para pruebas de desulfuración en mezcla modelo de gasolina.*

<b>Flujo (mL/min)</b>	<b>No. Ciclos</b>	<b>%Remoción</b>
25	1	44,82
	2	51,26
	3	60,18
45	1	39,68
	2	40,92
	3	44,97
65	1	35,39
	2	42,77
	3	48,48
75	1	28,86
	2	42,82
	3	47,70

*Nota:* Condiciones experimentales: Flujo 0,2 mL/min; Material: 0,37 g; No. Ciclos: 3. El ciclo número 3 de cada desulfuración, indica el porcentaje total de remoción de azufrados que obtuvo el material.

En estos experimentos se observó que a mayor temperatura hay menor remoción de compuestos azufrados. Esto se atribuye a que a mayor temperatura las moléculas tienen mayor energía cinética y esto previene la interacción entre compuestos azufrados y los sitios activos del composito. El aumento de temperatura no proporciona resultados que justifiquen la demanda de un gasto energético mayor a las condiciones de temperatura ambiente; por consiguiente, se establece que el parámetro seleccionado de temperatura a trabajar es 25°C (Shu, Sun, Zhang, Jia, & Lou, 2014).

**7.10.4. Desulfuración con columnas de tres filtros del material composito.** En este caso, la prueba se realizó con un solo ciclo de desulfuración ya que la cantidad de material fue triplicada dentro de la micro columna separando cada filtro con lana de vidrio. Los resultados se pueden observar en la Tabla 11.

Tabla 11. *Prueba de desulfuración de mezcla modelo de gasolina empleando tres filtros de composito en una columna.*

<b>Columna de tres filtros</b>		
Material	Cantidad (g)	%Remoción
Composito	0,3711	60,76
	0,3760	
	0,3758	
Total	1,1229	-

*Nota:* Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C; Flujo 0,2 mL/min; No. Ciclos: 1.

Es importante destacar que en esta prueba solo se realizó un ciclo de desulfuración alcanzando un porcentaje de remoción del 60,76%. Este ensayo en comparación con los anteriores tiene la ventaja de que se utiliza un ciclo para obtener el mismo porcentaje de remoción de azufre. El gasto energético y operacional que implica esta modificación, es bastante favorable ya que se hace pasar la solución una sola vez por el composito obteniendo un porcentaje superior o igual a un tercer ciclo de desulfuración cuando se emplean 0.37 g de material.

**7.10.5. Prueba final con las mejores condiciones experimentales.** Después de establecer las mejores condiciones para el proceso de desulfuración, las cuales fueron 25°C y 0,2 mL/min para ambas pruebas realizadas con 1 filtro y tres filtros; se realizó un último experimento y se obtuvieron porcentajes de remoción finales de 61,74% y 60,76% respectivamente; como se puede ver en las Tablas 11 y 12.

Tabla 12. *Prueba final con las mejores condiciones establecidas para la desulfuración de la muestra modelo.*

Muestra	No. Ciclos	Concentración (ppm)	%Remoción
Solución inicial azufrada	-	458,48	-
Tiofeno	Inicial	415,13	-
	1	228,68	44,91
	2	176,47	57,54
	3	132,84	68,00
Benzotiofeno	Inicial	43,30	-
	1	41,71	3,67

	2	41,47	4,23
	3	41,43	4,32
<b>Solución final total</b>	-	<b>174,27</b>	<b>61,74</b>

*Nota:* Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C; Flujo 0,2 mL/min; Material: 0,37 g; No. Ciclos:3. El ciclo número 3 de cada desulfuración, indica el porcentaje total de remoción de azufrados que obtuvo el material.

Con los resultados de las *Tablas 11 y 12* se puede apreciar que los porcentajes de desulfuración de ambas micro columnas son bastante cercanos; sin embargo, en el primer caso el costo de la cantidad de LI anclado en el material compensa de cierta forma el gasto energético que se incorpora al proceso con la utilización de tres ciclos de desulfuración para llegar a un 61,74% aproximadamente. Es necesario hacer una evaluación de costos detallados que permita tomar la decisión de cuál de las dos opciones es más favorable económicamente, aunque a simple vista el uso de mayor cantidad de material y un solo ciclo pareciera económicamente más favorable.

### **7.11. Efecto de la cantidad de material en la remoción.**

Como ensayo adicional y con el fin de estudiar el efecto de la cantidad de composito en la remoción de azufrados, se realizó una prueba variando el material adsorbente y manteniendo constante la concentración de la solución al igual que el volumen de la misma (10 mL) en las condiciones establecidas anteriormente como las mejores para la remoción de azufre.

Se esperaba que la adición de una cantidad mayor de material promoviera un alto porcentaje de remoción debido a un aumento en la cantidad de sitios activos, como sugieren los estudios realizados por Vargas, Carriazo, & Castillo (2011), donde se realizó una prueba similar para evaluar el efecto de la variación de material para la remoción de metales en aguas. Para nuestro

caso se varió la cantidad de material de 0,15 a 2 gramos, obteniéndose los resultados mostrados en la *figura 25*.



*Figura 25.* Efecto de la cantidad de material vs Porcentaje de remoción de azufrados de la solución patrón.

La tendencia mostrada para el primer ciclo de desulfuración en los primeros gramos del material desde 0,15 hasta 0,37 g es un aumento significativo en los porcentajes de remoción desde un valor inicial de 24% hasta un 41% con una cantidad de 0,37 g de compuesto para el primer ciclo. Se puede observar un aumento en el porcentaje de remoción a medida que la cantidad de compuesto se incrementa, esto a su vez se puede asociar al aumento en la cantidad de sitios disponibles para la adsorción. En las condiciones establecidas como las mejores para la desulfuración, se realizó el ensayo con 1,12 g de material y se observó que esta cantidad proporciona un porcentaje de remoción de 60,77% en el primer ciclo, mientras que una cantidad de compuesto de 2,07 g son suficientes para eliminar un 72,25%, lo que indica que es un material promisorio para remover azufre en este tipo de soluciones. Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad de material adsorbente y el porcentaje de remoción, la capacidad de adsorción del compuesto disminuye gradualmente partiendo de un valor de 15,07 mg/g hasta

1,50 mg/g, estos cálculos se realizaron tomando como ejemplo lo encontrado en la literatura con el trabajo realizado por Doria, Glora, Hormaza, & Gallego (2011), donde se estudia la capacidad de absorción de un material variando su proporción, pero manteniendo constante temperatura, concentración y flujo de la solución. Este comportamiento se puede explicar debido a la acumulación de partículas del material adsorbente producida por la superposición de los sitios activos del material, hecho que sucede al poner un exceso de adsorbente para la remoción de una solución, característica frecuente para este tipo de biomateriales, como se comenta en el trabajo realizado por Gupta, & Babu (2009). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con esta prueba, entre mayor cantidad de material se utilice mayor será el porcentaje de remoción de la solución en el primer ciclo de desulfuración; sin embargo su capacidad de adsorción se verá disminuida ya que a medida que la solución azufrada se adsorbe por el material, se va generando un equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida de ambas partes del sistema (Tejadam Quiñones, Tejeda, & Marimón, 2015).

#### **7.12. Resultados de la reutilización del material.**

Para poder industrializar estos procesos de desulfuración el factor de regeneración y reutilización del material es muy importante; para determinar si el composito saturado se podría regenerar y reutilizar se realizaron pruebas de saturación del material y luego de regeneración y reutilización.

En el primer caso se utilizaron las condiciones anteriormente establecidas como las mejores para desulfurar la muestra; un filtro de material (0,37 g), 3 ciclos de desulfuración, 25°C y un flujo de 0,2 mL/min. Se aplicaron cinco ciclos de desulfuración luego de lo cual se realizó el

proceso de regeneración explicado en el numeral 8.10 de la metodología. Los resultados obtenidos se pueden ver en la *Tabla 13*.

Tabla 13. *Comparación de resultados de reutilización de las pruebas de desulfuración.*

Material	No. Ciclos	Composito inicial (sin reutilizar) %Remoción	Composito reutilizado (regenerado termicamente) % Remoción
1 Filtro de composito	1	40,63	37,26
	2	52,19	40,75
	3	61,74	50,09
	4	61,76	49,67
	5	60,75	49,45

*Nota:* Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C; Flujo 0,2 mL/min. El ciclo número 3 de cada desulfuración, indica el porcentaje total de remoción de azufrados que obtuvo el material.

A partir del ciclo número 4 los porcentajes de remoción de azufre no cambian drásticamente; por consiguiente, se puede decir que el material tanto original como regenerado alcanzan la saturación desde el ciclo número 3 a partir del cual los porcentajes de desulfuración empiezan a ser constantes o a disminuir. Como se puede observar en los resultados anteriores, en el caso de la reutilización del material los porcentajes de desulfuración siguen siendo relativamente

altos; sin embargo, el material ha perdido una capacidad de remoción de aproximadamente 10% después de la regeneración.

### **7.13. Análisis del posible mecanismo de interacción entre los compuestos aromáticos azufrados Tiofeno y Benzotiofeni y el líquido iónico [BMIM][Cl].**

La interacción entre el composito preparado con el líquido iónico [BMIM][Cl] y los compuestos azufrados de la muestra modelo tienen varios aspectos a tener en cuenta. En la literatura, diversos grupos de investigación han estudiado el proceso de desulfuración de combustibles mediante la tecnología de líquidos iónicos empleando diferentes LI, diferentes compuestos azufrados y condiciones experimentales variadas (Cassol et al., 2007; Su, & Zhang, 2004). Todos estos estudios han llevado a establecer que los mecanismos de interacción entre los compuestos azufrados y los líquidos pueden ser de diferente tipo; la interacción de los enlaces C<sub>2</sub>H-S entre los electrones S del anillo aromático del S-compuesto y el carbono 2 del catión del LI (lo que se sugiere es que al disminuir la interacción entre el anión y el catión del LI este C<sub>2</sub> estará más disponible para interactuar con el S-compuesto) de acuerdo a Cassol et al., (2007). La interacción S-S entre los dobles enlaces del anillo imidazolio y el anillo S-compuesto según Revelli, Mautelet, & Jaubert, (2010). La interacción por enlaces de hidrógeno (entre el catión del LI y el átomo de azufre del compuesto) propuesto por Nie, & Yuan, (2011). Con base en lo planteado por Anantharaj, & Banerjee (2011), el volumen y forma del líquido iónico proporciona interacciones entre el catión del LI y el anillo del compuesto azufrado dependiendo del impedimento estérico que este proporcione para la interacción (Zhao, Baker, Wagle, Ravula, & Zhang, 2016; Hirota et al., 2000; Anantharaj et al., 2011). Experimentalmente en esta investigación, se comprobó que al estar el [BMIM][Cl] fijo sobre la celulosa experimenta cierta selectividad por el tiofeno (ver Tabla 12) en contradicción con los resultados obtenidos cuando la extracción se hace con LI puro en la que se observa que a

mayor número de  $\bar{e}-\pi$  en el S-compuesto, mayor es el % de extracción. Estos resultados se pueden explicar considerando la presencia de un anillo aromático adicional en el benzotiofeno que lo hace más voluminoso y que obstaculiza la interacción entre el LI ahora en una posición fija dentro del composito y el compuesto azufrado, a consecuencia de impedimentos estéricos como lo plantean Su et al., (2004).

La gran mayoría de investigadores han llegado a la conclusión de que la interacción entre el líquido iónico y los compuestos azufrados durante los procesos de desulfuración son de tipo S-S entre los electrones S del anillo del catión del LI y los electrones S del compuesto aromático (Zhang S, Zhan Q, & Zhan Z, 2014; Mecozzi, West, & Dougherty, 1996). Sin embargo hay una investigación interesante desarrollada por Jang et al., (2015), en la que usando líquidos iónicos no aromáticos logran porcentajes de desulfuración casi equivalentes a los obtenidos con líquidos iónicos aromáticos. Ellos deducen que las interacciones S-S pueden ocurrir pero que no necesariamente son las únicas. Estos autores demuestran experimental y teóricamente que el anión del LI puede interactuar con el S del compuesto aromático y que se establece una notable interacción de coordinación entre ellos (Nie et al., 2007; Holbrey et al., 2008). En nuestro caso si es el ión cloruro el que queda expuesto como sitio activo se establecería una interacción entre el cloruro y el ión azufre del compuesto azufrado lo que explicaría el por qué el composito es selectivo hacia el tiofeno y presenta bajos porcentajes de extracción hacia el benzotiofeno con un solo átomo de azufre, pero más voluminoso, lo que impediría la interacción (Zhang S et al., 2004; Mecozzi et al., 1996; Jang et al., 2015).

## 8. Conclusiones

Los tratamientos químicos que modificaron las superficies de las fibras de celulosa, aumentaron el índice de cristalinidad y permitieron realizar el anclaje del líquido iónico.

Como resultado de esta investigación se obtuvo un compuesto compuesto por el LI [BMIM][Cl] inmovilizado sobre fibras de celulosa, que se caracterizó por DRX, FTIR, SEM, TGA y CG. Los espectros IR permitieron identificar los grupos funcionales característicos tanto de la celulosa como del LI indicando que efectivamente se preparó el compuesto objetivo de esta investigación; por SEM se observaron los cambios morfológicos de las fibras de celulosa durante todo el proceso de preparación del compuesto y el análisis por TGA permite afirmar que el material es estable térmicamente para aplicarlo en procesos de desulfuración.

El compuesto celulosa- LI permitió obtener porcentajes de desulfuración de hasta 72.25% partiendo de soluciones modelo de 458 ppm de S-total aportado por el tiofeno y el benzotiofeno.

Para el proceso de desulfuración de combustibles con el compuesto se estudiaron las variables experimentales de temperatura, velocidad de flujo, cantidad de material, número de ciclos, obteniendo como mejores condiciones de trabajo: 25°C, 0,2 mL/min, 0,37 g de material sintetizado y 3 ciclos de desulfuración. Se determinó que el compuesto una vez saturado puede ser regenerado por tratamiento térmico con una pérdida de 10% de eficiencia en los porcentajes de desulfuración.

## 9. Recomendaciones

Para los futuros ensayos con este material, sería recomendable utilizar otro tratamiento de modificación superficial que sustituya el anhídrido maleico, como el ácido acético ya que en la literatura se reporta que la acetilación de las fibras es un tratamiento comúnmente usado para agregar grupos acetato a los carbonos C<sub>6</sub> de los monómeros de glucosa del polímero de la fibra y que genera un centro de alta densidad de carga negativa que va a proporcionar una afinidad alta con el líquido iónico a utilizar.

Sería interesante evaluar el anclaje de otros líquidos iónicos con el fin de estudiar más a fondo el mecanismo de interacción entre ellos y los compuestos azufrados.

## 10. Divulgación de Resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto fueron presentados en el “II Encuentro Nacional e Internacional de Tecnología en Química”, el cual se realizó del 25 al 28 de octubre de 2016. Con el trabajo titulado “**Desulfuración de gasolina con un composito a base del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] inmovilizado sobre fibras de celulosa**” en la ciudad de Bogotá, Colombia, bajo la modalidad de Ponencia Oral. El certificado de dicho evento se presenta en el apéndice H.

Igualmente los resultados obtenidos en este proyecto también fueron presentados en el “5th Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (IMIL 2017)”, desarrollado en la ciudad de Santos,

Sao Paulo, Brasil en abril de 2017. Con el trabajo titulado **“Desulfurization of Gasoline with a Composite based on Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride [BMIM][Cl] immobilized on cellulose fibers from pineapple leaf”**, bajo la modalidad de Póster. El certificado de dicho evento se presenta en el apéndice I.

### Referencias Bibliográficas

- Abdel-Halim, E. S. (2014). Chemical modification of cellulose extracted from sugarcane bagasse: Preparation of hydroxyethyl cellulose. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(3), 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.006>
- Ahn, Y., Hu, D. H., Hong, J. H., Lee, S. H., Kim, H. J., & Kim, H. (2012). Effect of co-solvent on the spinnability and properties of electrospun cellulose nanofiber. *Carbohydrate polymers*, 89(2), 340-345. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.006>
- Alpízar Cordero, J., Villegas Peñaranda, L., Madrigal Carballo, S., & Sibaja Ballesteros, M. (2013). Utilización de la biomasa residual del cultivo de la piña (*Ananas Comosus*) para la desproteinización enzimática de desechos de la actividad camaronera. *Uniciencia*, 27(1), 156-170. Recuperado de <http://www.revistas.una.ac.cr/index.php/uniciencia/article/view/4948>
- Alvez, G.; Garcia, R.; Cid, R.; Escalona, N.; Gil-Llambias, F. J. (2001). Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores ni-w y ni-re. efecto del soporte. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* 2001, 46 (3), 363-372 doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0366-16442001000300015>
- Anantharaj, R., & Banerjee, T. (2011). COSMO-RS based predictions for the desulphurization of diesel oil using ionic liquids: Effect of cation and anion combination. *Fuel processing technology*, 92(1), 39-52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.08.018>
- Anantharaj, R., & Banerjee, T. (2011). Quantum chemical studies on the simultaneous interaction of thiophene and pyridine with ionic liquid. *AIChE Journal*, 57(3), 749-764. doi: 10.1002/aic.12281
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312. doi: 10.1039/b918763b
- Angiolani, A. (1960). *Introducción a la química industrial: fundamentos químicos y tecnológicos*. Santiago de Chile, Chile: Andrés Bello, Ahumada.

- Arango, J. (2009). Calidad de los combustibles en Colombia. *Revista de Ingeniería*, 0(29), 100-108. doi:10.16924/riua.y.0i29.251
- Argüello Gutiérrez, S. E. (1994). *Evaluación de la contaminación de SO<sub>2</sub> por el volcán Santiago* (Tesis Doctoral). Universidad Nacional de Ingeniería, Nicaragua.
- Baird, C. (2001). *Química ambiental*. Barcelona, España: Reverte.
- Barbosa, A L; Vega, A F; de Rio Amador, E; (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(1) 37-60. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323632128003>
- Bernard, F. L., Rodrigues, D. M., Polesso, B. B., Donato, A. J., Seferin, M., Chaban, V. V., ... & Einloft, S. (2016). New cellulose based ionic compounds as low-cost sorbents for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Processing Technology*, 149, 131-138. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.014>
- Berthod, A., & Broch, S. C. (1993). Líquidos iónicos: descripción y aplicaciones de esta nueva clase de disolventes en el análisis químico. *Cromatografía y Técnicas Afines*, 24(2), 36-44.
- Blumberg, K. O., Walsh, M. P., & Pera, C. (2003). Gasolina y diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares. *Fundación Hewlett*.
- Bolio-López, G. I., Valadez-González, A., Veleza, L., & Andreeva, A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. *Revista mexicana de ingeniería química*, 10(2), 291-299.
- Bösmann, A., Datsevich, L., Jess, A., Lauter, A., Schmitz, C., & Wasserscheid, P. (2001). Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. *Chemical Communications*, (23), 2494-2495. doi: 10.1039/B108411A
- Briceño, N. O., Guzmán, M. Y., & Díaz, J. D. J. (2007). Surface groups on carbonaceous materials. Characterization by different techniques. *Revista Colombiana de Química*, 36(1), 121-130.

- Bueno López, L., & Rincón Buriticá, N. (2016). *Aprovechamiento de piñas de segunda, para la obtención de un zumo de piña comercial* (Bachelor's thesis, Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira).
- Cabildo, P; Cornago, P; Escolástico, C; Santos, S; Farrán, M.a; Pérez, M; Sanz, D. (2006). *Procesos orgánicos de bajo impacto ambiental química verde*. Barcelona, España: UNED
- Canché-Escamilla, G., los Santos-Hernández, D., Andrade-Canto, S., & Gómez-Cruz, R. (2005). Obtención de celulosa a partir de los desechos agrícolas del banano. *Información tecnológica*, 16(1), 83-88. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642005000100012>
- Cassol, C. C., Umpierre, A. P., Ebeling, G., Ferrera, B., Chiaro, S. S., & Dupont, J. (2007). On the extraction of aromatic compounds from hydrocarbons by imidazolium ionic liquids. *International Journal of Molecular Sciences*, 8(7), 593-605. doi:10.3390/i8070593
- Castilla Rodríguez, M. (2013). *Estudio de la separación etanol-agua mediante líquidos iónicos*. (Tesis de Maestría). Universidad Politécnica de Cartagena. Cartagena.
- Cely, P., & Carreño, L. (2012). *Desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF4] y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF4] como medio extractivo*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Cogollo, M., & Carreño, L. (2015). *Desulfuración de gasolina a través de un proceso químico verde utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF4] inmovilizado en una matriz de carbón activado*. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Colombia, Ley 1205 de 2008: Por medio de la cual se mejora la calidad de vida a través de la calidad del diésel y se dictan otras disposiciones, Ministerio de ambiente; Vivienda y Desarrollo Territorial (MAVDT), (14 Julio 2008). Disponible en: <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=31441>
- Cruz, R. A., Martínez, A. M. M., Cinco, M. Y. C., Armenta, J. L. R., & Gómez, M. J. C. (2011). Aprovechamiento del bagazo de piña para obtener celulosa y bioetanol. *Afinidad*, 68(551).

- Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en ciencias e Ingeniería*, 4(4).
- Chum, H. L., Koch, V. R., Miller, L. L., & Osteryoung, R. A. (1975). Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *Journal of the American Chemical Society*, 97(11), 3264-3265. DOI: 10.1021/ja00844a081
- Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Osman, H. (2013). Properties of coconut shell powder-filled polylactic acid ecomposites: Effect of maleic acid. *Polymer Engineering & Science*, 53(5), 1109-1116. DOI: 10.1002/pen.23359
- De los Angeles, D. S. M.; Mileidys, G. Proyecto de química industrial I empresa ecopetroliq's. (Informe). Universidad de los Andes. Facultad de ingeniería Colombia.
- Deraz, N. M., Shaban, S. A., Morsy, S. M., Desouky, S. M., & Abd-Elkader, O. H. (2013). Environmentally Evaluation for Desulfurization of Gas Oil with [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] based on Catalytic Ionic Liquids at Room Temperature. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 7, 387-393.
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578-587. doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578-587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>
- Díaz Alvarez, J. C., Martínez Rey, R., & Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Revista ION*, 25(1), 61-87. Recuperado de [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-100X2012000100008&lng=en&tln=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-100X2012000100008&lng=en&tln=es)
- Díaz Alvarez, J. C., Martínez Rey, R., & Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos:

propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Revista ION*, 25(1), 61-87.

Doria, H., Gloria, M., Hormaza, A., & Gallego, S. (2011). Rice husk: an alternate and low cost material for treating chromium (VI) containing water. *Gestion y Ambiente*, 14(1), 73-84.

Encalada Cajisaca, F. R., & Ñauta Uzhca, P. G. (2010). *Incidencia del tipo de gasolinas, aditivos y equipos optimizadores de combustible comercializados en la ciudad de Cuenca, sobre las emisiones contaminantes emitidas al aire* (Tesis de pregrado). Universidad Politécnica Salesiana, Quito, Ecuador.

Enríquez, M., Velasco, R., & Ortiz, v. (2012). Composition and processing of starch-based biodegradable films. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1), 182-192. doi: 10.18684/BSAA(10)182-192

Fadeev, A. G., & Meagher, M. M. (2001). Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *Chemical Communications*, (3), 295-296. doi: 10.1039/B006102F

Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in polymer science*, 37(11), 1552-1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>

Fernández, F. J. H. (2008). *Desarrollo de nuevos procesos biotecnológicos basados en el uso de líquidos iónicos, fluidos supercríticos y tecnología de membranas* (Tesis Doctoral). Universidad de Murcia, Murcia, España.

Franco R, Juan Felipe. (2012). Contaminación atmosférica en centros urbanos. Desafío para lograr su sostenibilidad: caso de estudio Bogotá. *Revista EAN*, (72), 193-204. Recuperado de [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0120-81602012000100013&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-81602012000100013&lng=en&tlng=es).

French, A. D., & Cintrón, M. S. (2013). Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal crystallinity index. *Cellulose*, 20(1), 583-588. DOI: 10.1007/s10570-012-9833-y

García Bernal, E., Pérez de los Ríos, A., Hernández Fernández, F. J., Larrosa Guerrero, A., Ginestá Anzola, A., Sánchez Segado, S., ... & Godínez Seoane, C. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. <http://hdl.handle.net/10317/1745>

García Calvo-Flores, F., & Dobado, J. A. (2008, July). Química sostenible: una alternativa creíble. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (Vol. 104, No. 3, pp. 205-210).

García, J. C.; Núñez, S.; de los Reyes, J. A. (2006).

Efectos de inhibición en la hidrodesulfuración del 4, 6-DMDBT, realizando una comparación con catalizadores altamente hidrogenantes: Pd-Pt Y NiMoP soportados en alúmina. *XX Simposio Ibero-americano de Catálise. Simposio llevado a cabo en el XXSICAT, Ciudad de México, México.* doi: 10.13140/RG.2.1.4084.6889

García, M. L., & Vergara, J. M. R. (2000). La evolución del concepto de sostenibilidad y su introducción en la enseñanza. *Enseñanza de las ciencias: revista de investigación y experiencias didácticas*, 18(3), 473-486.

Gavidia, T., Pronczuk, J., y Sly, P. (2009). Impactos ambientales sobre la salud respiratoria de los niños: Carga global de las enfermedades respiratorias pediátricas ligada al ambiente. *Revista Chilena de enfermedades respiratorias*, 25 (2), 99-108. doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-73482009000200006>

Gupta, S., & Babu, B. V. (2009). Removal of toxic metal Cr (VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chemical Engineering Journal*, 150(2), 352-365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.013>

Guzmán, M., & A Murillo, E. (2014). Functionalization of low-density polyethylene with maleic anhydride in the molten state. *Polímeros*, 24(2), 162-169. <http://dx.doi.org/10.4322/polimeros.2014.034>

Hao, Y., Peng, J., Hu, S., Li, J., & Zhai, M. (2010). Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA-MS analysis and DFT calculations. *Thermochimica Acta*, 501(1), 78-83. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.013>

Hirota, M., Sakaibara, K., Suezawa, H., Yuzuri, T., Ankai, E., & Nishio, M. (2000). Intramolecular CH- $\pi$  interaction. Substituent effect as a probe for hydrogen bond-like character. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 13(10), 620-623. doi: 10.1002/1099-1395(200010)13:10<620::AID-POC262>3.0.CO;2-F

- Holbrey, J. D., López-Martin, I., Rothenberg, G., Seddon, K. R., Silvero, G., & Zheng, X. (2008). Desulfurisation of oils using ionic liquids: selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency. *Green Chemistry*, *10*(1), 87-92. DOI: 10.1039/b710651c
- Hubbard, W., Biles, L., Mayfield, C., & Ashton, S. (2007). Sustainable forestry for bioenergy and bio-based products: trainers curriculum notebook. Southern Forest Research Partnership. *Inc., Athens, Georgia.*
- Hunt, P. A., Kirchner, B., & Welton, T. (2006). Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair. *Chemistry-A European Journal*, *12*(26), 6762-6775. DOI: 10.1002/chem.200600103
- Hurley, F. H., & Wier, T. P. (1951). The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, *98*(5), 207-212. doi: 10.1149/1.2778133
- iang, W., Zhu, W., Li, H., Wang, X., Yin, S., Chang, Y., & Li, H. (2015). Temperature-responsive ionic liquid extraction and separation of the aromatic sulfur compounds. *Fuel*, *140*, 590-596. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.083>
- Isik, M., Sardon, H., & Mecerreyes, D. (2014). Ionic liquids and cellulose: dissolution, chemical modification and preparation of new cellulosic materials. *International journal of molecular sciences*, *15*(7), 11922-11940. doi:10.3390/ijms150711922
- Jackson, J. E. (1983). Measuring the demand for environmental quality with survey data. *The Journal of Politics*, *45*(2), 335-350. doi: <https://doi.org/10.2307/2130129>
- Kirchner, B.; Clare, B (2009). Ionic Liquids; *Springer Science & Business Media*, 213-233, 2009. doi: 10.1007/978-3-642-01780-3.
- Koel, M. (2005). Ionic liquids in chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *35*(3), 177-192.
- Köhler, S., & Heinze, T. (2007). Efficient synthesis of cellulose furoates in 1-N-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Cellulose*, *14*(5), 489-495. <https://doi.org/10.1007/s10570->

007-9138-8

Liu, X., Chang, P. R., Zheng, P., Anderson, D. P., & Ma, X. (2015). Porous cellulose facilitated by ionic liquid [BMIM] Cl: fabrication, characterization, and modification. *Cellulose*, 22(1), 709-715. doi: 10.1007/s10570-014-0467-0

Manahan, S. E. (2006). *Introducción a la química ambiental*; Barcelona, España: Reverte.

Matus, P., & Lucero CH. (2002). Norma Primaria de calidad del aire. *Revista. Chilena de enfermedades respiratorias*, 18(2), 112-122. doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-73482002000200006>

Mecozzi, S., West, A. P., & Dougherty, D. A. (1996). Cation- $\pi$  interactions in aromatics of biological and medicinal interest: electrostatic potential surfaces as a useful qualitative guide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(20), 10566-10571. doi: 10.1073/pnas.93.20.10566

Mina, J. H. (2012). Physico-mechanical characterization of thermoplastic cassava starch (TPS) and interfacial analysis with fique fibers. *Bioteconología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10, 99-109.

Mohammad, A. (Ed.). (2012). *Green solvents II: properties and applications of ionic liquids* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

Mohanty, A. K., Drzal, L. T., & Misra, M. (2002). Novel hybrid coupling agent as an adhesion promoter in natural fiber reinforced powder polypropylene composites. *Journal of materials science letters*, 21(23), 1885-1888. <https://doi.org/10.1023/A:1021577632600>

Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1), 19-26. <https://doi.org/10.1023/A:1021013921916>

Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (Eds.). (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press.

Muñoz-Velez, M. F., Miguel Angel Hidalgo-Salaza, R., & Mina-Hernandez, J. H. (2014).

- Fibras de fique una alternativa para el reforzamiento de plásticos. influencia de la modificación superficial. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 12(2).
- Nie, Y. I., & Yuan, X. (2011). Theoretical study on interaction between ionic liquids and aromatic sulfur compounds. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 10(01), 31-40. <https://doi.org/10.1142/S0219633611006268>
- Nie, Y., Li, C. X., & Wang, Z. H. (2007). Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(15), 5108-5112. DOI: 10.1021/ie070385v
- Nishiyama, Y., Johnson, G. P., & French, A. D. (2012). Diffraction from nonperiodic models of cellulose crystals. *Cellulose*, 19(2), 319-336. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9652-1>
- O'sullivan, A. C. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4(3), 173-207. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>
- OlivaresA, J. L. R., RodríguezB, S. V., ZabaletaA, A. R. L., & ValdesC, S. S. (2008). Modificación de polipropileno injertado con anhídrido maleico utilizando una amina alifática en estado fundido. *Ingenierías*, 11(40), 47.
- Páez, M. S., Alvis, A., & Arrázola, G. (2014). Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de soluciones acuosas diluidas de Cloruro de 1-Butil-1-metil Imidazolío [Bmim][Cl]. *Información tecnológica*, 25(3), 185-190. doi: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642014000300021>
- Panyasart, K., Chaiyut, N., Amornsakchai, T., & Santawitee, O. (2014). Effect of surface treatment on the properties of pineapple leaf fibers reinforced polyamide 6 composites. *Energy Procedia*, 56, 406-413. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.173>
- Pérez, M. D. C., & Córdoba, M. E. M. (2014). Determinacion del efecto de la concentracion de celulasa, celobiasa y naoh en la hidrólisis para la produccion de etanol a partir del rastrojo de la piña. *Journal of Tropical Engineering*, 24 (2). doi: <https://doi.org/10.15517/ring.v24i2.11767>

- Pinilla torres A., Carreño Díaz, L. (2013). *Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]* (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander. Colombia.
- Pinilla, A., & Carreño, L. (2013). *Optimización de un proceso limpio para la desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF<sub>4</sub>]*. (Tesis de Pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical reviews*, 109(12), 6712-6728. doi: 10.1021/cr9001947
- Prinsen, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. *España: Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla*.
- Revelli, A. L., Mutelet, F., & Jaubert, J. N. (2010). Extraction of benzene or thiophene from n-heptane using ionic liquids. NMR and thermodynamic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(13), 4600-4608. doi: 10.1021/jp911978a
- Rogers, R. D., Seddon, K. R., & Volkov, S. (Eds.). (2012). *Green industrial applications of ionic liquids* (Vol. 92). Springer Science & Business Media.
- Rolle, K. C. (Ed). (2006). *Termodinámica*. Wisconsin, Estados Unidos: Pearson Educación.
- Rosas Mendoza, M. E., & Fernández Muñoz, J. L. (2012). FTIR aplicada durante la deshidratación osmótica de mango Ataulfo (*Magnífera indica* L.). *Superficies y vacío*, 25(1), 8-13.
- Scheffler, T. B., & Hussey, C. L. (1984). Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorganic Chemistry*, 23(13), 1926-1932. doi: 10.1021/ic00181a027
- Scheffler, T. B., Hussey, C. L., Seddon, K. R., Kear, C. M., & Armitage, P. D. (1983). Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate (2-) and hexachloromolybdate (3-). *Inorganic Chemistry*, 22(15), 2099-2100. doi: 10.1021/ic00157a001

- Shu, C., Sun, T., Zhang, H., Jia, J., & Lou, Z. (2014). A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride. *Fuel*, *121*, 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.037>
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis today*, *86*(1), 211-263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- Su, B. M., Zhang, S., & Zhang, Z. C. (2004). Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, *108*(50), 19510-19517. doi: 10.1021/jp0490271
- Sugden, S., & Wilkins, H. (1929). CLXVII.—The parachor and chemical constitution. Part XII. Fused metals and salts. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1291-1298.
- 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. doi: 10.1021/ja025790m
- Tejada Tovar, C., Quiñones Bolaños, E., Tejada Benitez, L., & Marimón Bolivar, W. (2015). Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (Citrus sinensis). *Producción+ Limpia*, *10*(1), 9-21. doi: 10.22507/pml.v10n1a1
- Turrado, J., Saucedo, A. R., Ramos, J., & Reynoso, M. L. (2008). Comportamiento de la Fibra de Celulosa Reciclada en el Proceso de Hidratación. *Información tecnológica*, *19*(5), 129-136. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642008000500014>
- Valderrama, J. O., & Rojas, R. E. (2009). Avances en la Predicción de Propiedades Físicas, Físico-Químicas y de Transporte de Líquidos Iónicos. *Información tecnológica*, *20*(4), 149-160. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642009000400017>
- Valkenberg, M. H., & Hölderich, W. F. (2000). Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials. *Topics in catalysis*, *14*(1-4), 139-144. <https://doi.org/10.1023/A:1009023520210>

- Vargas-Nieto, C., Carriazo, J. G., & Castillo, E. (2011). A study of low low-cost adsorbent materials for removing Cr (VI) from terials aqueous waste effluent. *Ingeniería e Investigación*, 31(1), 154-162. <http://dx.doi.org/10.14482/inde.35.1.8943>
- Vega, Q., & Angelina, M. (2014). Aprovechamiento integral del bagazo de la piña de Agave tequilana Weber: Caracterización de fracciones lignocelulósicas obtenidas por un proceso organosolv. (Tesis de Maestría). Instituto Politécnico Nacional, Yautepec, México.
- Vera, F. L., Cortes, H. A. M., Murcia, C. V., & Galvis, I. C. (2014). Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización. *Informador Técnico*, 78(2), 106-114 doi: 10.5772/54629
- Wang, P., Liu, S., Lu, L., Ma, X., He, Y., & Deng, Y. (2015). Separation of dibutyl carbonate/butyl carbamate close-boiling mixture using imidazolium-based ionic liquids. *RSC Advances*, 5(76), 62110-62115. doi: 10.1039/C5RA09281G
- Wright, J. A., Birkett, M. D., & Gambino, M. J. T. (1990). Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using near infrared reflectance spectroscopy. *Tappi Journal*, 73(8), 164-166.
- Yassin, F. A., El Kady, F. Y., Ahmed, H. S., Mohamed, L. K., Shaban, S. A., & Elfadaly, A. K. (2015). Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum*, 24(1), 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.011>
- Zhang, S., Zhang, Q., & Zhang, Z. C. (2004). Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(2), 614-622. DOI: 10.1021/ie030561+
- Zhao, H., Baker, G. A., Wagle, D. V., Ravula, S., & Zhang, Q. (2016). Tuning task-specific ionic liquids for the extractive desulfurization of liquid fuel. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(9), 4771-4780. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00972
- Zhao, H., Xia, S., & Ma, P. (2005). Use of ionic liquids as 'green'solvents for extractions. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 80(10), 1089-1096. doi: 10.1002/jctb.1333

## Apéndices

Apéndice A. Tabla general de las pruebas realizadas para la desulfuración de muestras modelo.

Experimento	Temperatura °C	Flujo (mL/min)	Cantidad de material (g)	No. Ciclos	Prueba
1	25	0,4	0,15	3	-
2	25	0,4	0,23	3	Variación de material
3	25	0,4	0,37	3	
4	25	0,4	0,71	3	
5	25	0,2	0,37	3	
6	25	0,4	0,37	3	Variación de flujo
7	25	0,6	0,37	3	
8	25	0,2	0,37	3	
9	45	0,2	0,37	3	Variación temperatura
10	65	0,2	0,37	3	
11	75	0,2	0,37	3	
12*	25	0,2	0,37-0,37	1	
13*	25	0,2	0,30-0,31-0,36	1	
14*	25	0,2	0,30-0,31-0,36	1	Reutilización material
15	25	0,2	0,37	3	

*Nota:* En todos los experimentos se emplearon 10 mL de solución modelo de 458 ppm-S. \*Estas muestras son de tres filtros cada peso en la tabla corresponde a la cantidad de material que hay en cada sección de la columna empacada en forma ascendente.

Apéndice B. Tabla general de las pruebas realizadas para la desulfuración de muestras de gasolina corriente.

Experimento	Cantidad de material (g)	No. Ciclos	Prueba
1	0,372	3	
2*	0,30-0,31-0,31	1	Mejores condiciones
3*	0,30-0,31-0,31	3	
4	0,703	3	
5	0,373	3	
6*	0,30-0,31-0,31	1	
7	0,701	1	
8*	0,30-0,31-0,31	3	
9	0,701	3	material

*Nota:* Estos experimentos se realizaron con 10 mL de gasolina corriente enriquecida a 500 ppm S-total, a temperatura ambiente y con flujo de alimentación al sistema de extracción de 0,2 ml/min. \*Estos experimentos se realizaron con de tres filtros cada peso en la tabla corresponde a la cantidad de material que hay en cada sección de la columna empacada en forma ascendente

Apéndice C. Tabla de frecuencias características de los grupos presentes en las fibras de celulosa: FP-ST y FP-TA

Señal	Grupo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	FP-ST	FP-TA
1	-OH	3414 – 3305	Tensión (estiramiento)	SI	SI
2	-CH	3000 – 2922	Tensión simétrica	SI	SI
3	C=O	1730 – 1727	Tensión	SI	X
4	C=C, OH <sub>(agua)</sub>	1620 – 1500	Tensión, 2 bandas	SI	X
5	CH <sub>2</sub> OH	1460 – 1350	Deformación de enlace	SI	SI
6	C-C, C-O, C=O	1240	Tensión asimétrica	SI	X
7	C-O-C	1160 – 1170	Vibración del enlace	SI	SI
8	C-OH, C-C, C-O	1040 – 1030	Vibración de enlace	SI	X
9	C-H	890 – 910	Vibración, débil	SI	SI
10	O-H	650 – 430	Flexión fuera del plano	SI	SI

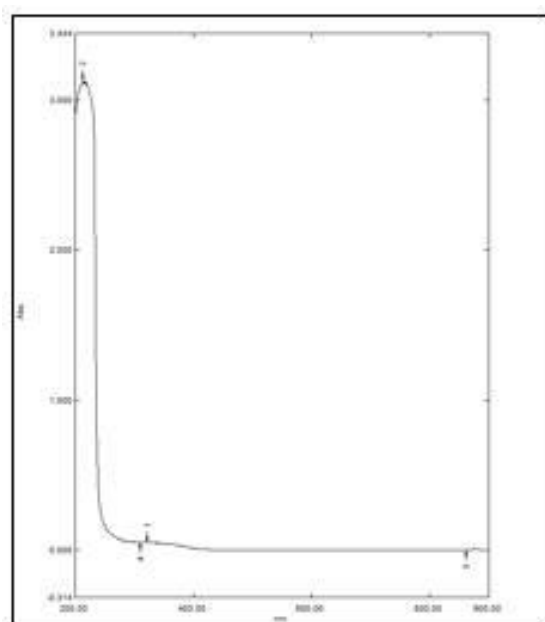
Apéndice D. Tabla de frecuencias características de los grupos presentes en las fibras de celulosa: FP-TA y FP-TAM

Señal	Grupo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	FP-TA	FP-TAM
1	-OH	3340 – 3350	Tensión (estiramiento)	X	SI
2	=C=O	1850 – 1860	Absorción (estiramiento asimétrico)	X	SI
3	=C=O	1770 – 1800	Absorción (estiramiento simétrico)	X	SI
4	C=O	1725 – 1705	Estiramiento	X	SI
5	C=C	1600 – 1680	Absorción del doble enlace del anillo (alqueno)	X	SI
6	CH <sub>2</sub> OH	1460 – 1350	Vibración en el plano	SI	SI
7	R'COOR	1050 – 1300	Estiramiento asimétrico	X	SI
8	C-O-C	1160 – 1170	Tensión asimétrica	SI	SI
9	C-C	1040 – 1030	Vibración del enlace	SI	SI
10	C-H	830 – 835	Vibración fuera del plano	X	SI
11	-O-H	650 - 430	Flexión fuera del plano	SI	SI

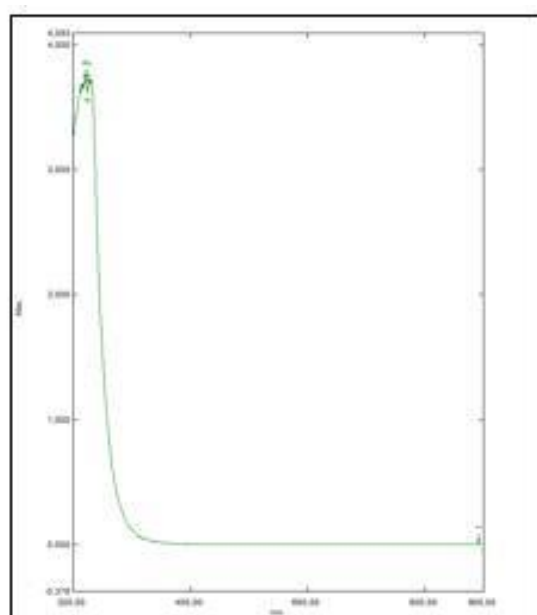
Apéndice E. Tabla de frecuencias características de los grupos presentes en las fibras de celulosa: FP-TAM y FP-LI

Señal	Grupo	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Descripción	FP-TA	FP-TAM
1	-NH-	3380 – 3390	Absorción	X	SI
2	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	2952 – 3060	Estiramiento (asimétrico)	SI	SI
3	H <sub>2</sub> C-CH <sub>3</sub>	2850 – 2900	Estiramiento simétrico	SI	SI
4	C=C, C=N	1630 – 1640	Absorción	X	SI
5	C-N, C-C	1560 – 1570	Absorción	X	SI
6	C-N	1460 – 1470	Vibración en el plano	X	SI
7	C-H	1165 – 1175	Deformación del enlace	X	SI
8	C-N, C-O	1080 – 1095	Banda de huella, fuerte	X	SI
9	C-N	750 – 760	Vibración del enlace	X	SI
10	C-Cl	612 – 625	Banda de huella, fuerte	X	SI

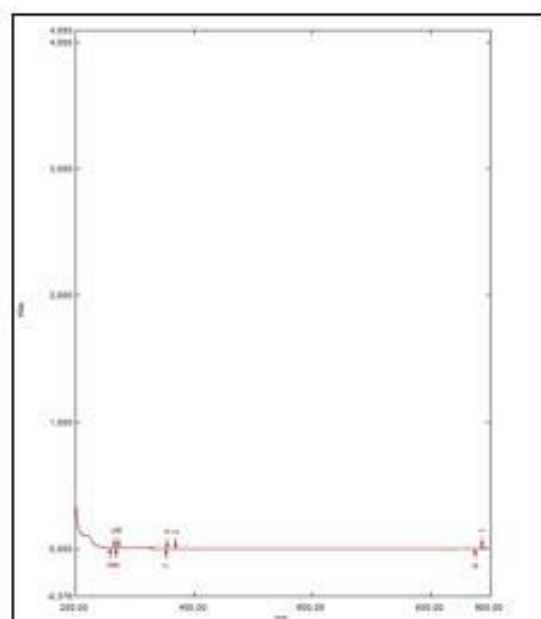
Apéndice F. Espectro ultravioleta visible de una solución de 5760 ppm de [BMIM][Cl]



a)



b)



c)

*Apéndice G. Tabla de los rangos de temperatura y porcentaje de pérdida de meso del material según su tratamiento.*

<b>Muestra</b>	<b>Rango de temperatura (°C)</b>	<b>% Pérdida de peso</b>
Fibra sin tratamiento	30 – 123,84	5,685
	123,84 – 381,19	68,310
	381,19 – 498,66	7,036
	498,66 – 782,90	2,937
FP-TA	30 – 218,15	3,662
	218,15 – 429,77	69,930
	429,77 – 497,20	4,018
	497,20 – 643,54	2,430
FP-TAM	30 – 175,83	6,920
	175,83 – 446,27	71,300
	446,27 – 507,96	3,261
	507,96 – 712,40	2,588
FP-LI	30 – 71,82	2,836
	71,82 – 205,96	9,767
	205,96 – 394,62	69,140
	394,62 – 578,26	5,390

*Apéndice H. Certificado de participación “II Encuentro Nacional e Internacional de Tecnología en Química”.*



**Encuentro Nacional e Internacional  
de Tecnología en Química**  
*De la Investigación a la Práctica*

Certifica que:

**ANGÉLICA MARÍA GIORGI PÉREZ**

Presentó en modalidad oral el trabajo titulado:  
**Desulfuración de gasolina con un compuesto a base del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [Cl] inmovilizado sobre fibras de celulosa de hoja de piña**

**Autores: A.M. Giorgi, L.A. Carreño**

Se expide en la ciudad de Bogotá D.C., el día 27 de octubre del año 2016

  
HERMAN MAURICIO CIFUENTES ARDILA  
Bogotá  
Comisión Nacional Tecnológica de Registro

  
HAROLD DUEAN ARDIAGA BARRANTES  
Bogotá  
Sociedad Colombiana de Química

Organizan:

 **C.T.B.**  
Comisión Nacional Tecnológica de Registro

 **SOCIEDAD COLOMBIANA DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Apéndice I. Certificado de participación “5th Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (IMIL 2017)”.

