



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estrategias para el fraccionamiento de material lignocelulósico en la obtención de productos de valor agregado

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
Doctora en Ciencias Ambientales**

PRESENTA:

M. EN C. BEATRIZ TIMOTEO CRUZ

DIRIGIDA POR:

DRA. ROSA MARÍA GÓMEZ ESPINOSA

DR. RAYMUNDO SÁNCHEZ OROZCO

Dr. FERNANDO UREÑA NUÑEZ



Toluca, Estado de México, Octubre de 2023

ÍNDICE DE TABLAS	VI
-------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS	VII
--------------------------	------------

ABREVIATURAS	VIII
---------------------	-------------

RESUMEN	IX
----------------	-----------

INTRODUCCIÓN	13
---------------------	-----------

1. MARCO TEÓRICO	17
1.1 BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	17
1.1.2 Celulosa	17
1.1.3 Hemicelulosa	18
1.1.4 Lignina	19
1.2 BIORREFINERÍA	20
1.2.2 Biocombustibles a partir de la biomasa lignocelulósica	20
1.3 MATERIAL PRECURSOR	21
1.3.2 Typha Latifolia	21
1.3.1 El Sargazo Pelágico	22
1.4 PRETRATAMIENTO DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA	23
1.5 MÉTODOS DE PRETRATAMIENTO	23
1.5.1 Hidrólisis ácida	23
1.5.2 Hidrólisis alcalina	24
1.5.3 Hidrólisis enzimática	25
1.5.4 Hidrolisis térmica	25
1.5.5 Disolución en líquidos iónicos	25
1.5.6 Irradiación gamma de biomasa lignocelulósica	28
2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	29
2.1 JUSTIFICACIÓN	29
2.2 HIPÓTESIS	31

2.3	OBJETIVOS	31
2.3.1	Objetivo General	31
2.3.2	Objetivos Específicos:	31
3.	METODOLOGÍA	33
3.1	MATERIALES	33
3.2	ACONDICIONAMIENTO DE LA BIOMASA	33
3.3	COMPOSICIÓN DEL SUSTRATO LIGNOCELULÓSICO	34
3.3.1	Composición Fisicoquímica	34
3.3.2	Análisis proximal	34
3.4	PRETRATAMIENTO DE BIOMASA	34
3.4.1	Disolución de BLC con liquido iónico. Regeneración de celulosa disuelta	35
3.4.2	Hidrolisis acida	36
3.4.3	Hidrolisis térmica	36
3.5	OPTIMIZACIÓN POR METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA (MSR)	36
3.6	EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO DE BLC	38
3.6.1	Determinación de azúcares reductores	38
3.6.2	Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	38
3.6.3	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	39
3.6.4	Análisis Termogravimétrico	39
3.6.5	Difracción de Rayos X	39
3.7	SIMULACIÓN COMPUTACIONAL A PARTIR DEL MÉTODO COSMO-RS	40
3.7.1	Especificación de entrada lineal molecular simplificada (SMILES) en COSMO-RS. 40	40
3.8	MODELADO DEL PROCESO DE PRETRATAMIENTO EN ASPEN PLUS	41
4.	RESULTADOS	43
4.1	ARTÍCULO PUBLICADO	43
4.2	ARTICULO ENVIADO	57
4.3	RESULTADOS NO PUBLICADOS	58
4.3.1	Estimación de propiedades termodinámicas.	58

4.3.2	Análisis de solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en líquidos iónicos a través de CSOMOS-RS.	60
4.3.3	Distribución de carga a nivel molecular	63
4.3.4	Estudio de perfiles sigma	64
4.3.5	Pretratamiento de Sagazo pelagico con [Bmim]Cl	66
4.3.6	Modelado del proceso de pretratamiento en ASPEN PLUS	¡Error! Marcador no definido.
5.	CONCLUSIONES	70
	REFERENCIAS	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición promedio de algunos tipos de biomasa lignocelulósica (%p/p) 17

Tabla 2. Variables independientes y sus niveles codificados para el pretratamiento de *Typha latifolia* con líquido iónico utilizando un diseño Box-Behnken de tres factores..... 37

Tabla 3. Diseño experimental Box-Behnken para el pretratamiento de *Typha latifolia* y resultados..... 37

Tabla 4. Fórmula SMILE de líquidos iónicos y de componentes lignocelulósicos. 41

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas estimadas en COSMO-RS de los líquidos iónicos. .. 58

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas estimadas en COSMO-RS de celulosa, hemicelulosa (xilano) y lignina (p-coumarílico) 59

Tabla 7. Comparación de los valores de las propiedades fisicoquímicas reportadas y las estimadas en COSMO-RS para el [Bmim]Cl. 60

Tabla 8. Rendimientos obtenidos del pretratamiento de SP con líquido iónico [Bmim][Cl]. 67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de la celulosa. _____	18
Figura 2. Estructura química de los principales azúcares de la hemicelulosa _____	18
Figura 3. Estructura química de la lignina. _____	19
Figura 4. Typha Latifolia _____	22
Figura 5. Sargazo Pelágico _____	22
Figura 6. Pretratamiento de biomasa lignocelulósica _____	23
Figura 7. Ejemplos de líquidos iónicos comerciales a) cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, b) acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, c) cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio y d) bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio. _____	26
Figura 8. Mecanismo de disolución de biomasa en líquido iónico [Emim]Ac _____	27
Figura 9. Esquema del efecto de la irradiación gamma sobre la biomasa [86]. _____	28
Figura 10. Solubilidad de celulosa en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por gramo de solvente. _____	61
Figura 11. Solubilidad de xilano en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por litro de solvente. _____	62
Figura 12. Solubilidad del alcohol p-coumarílico (Lignina) en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por litro de solvente. _____	63
Figura 13. Diagramas de solvatación generados en COSMO-RS para el LI y celulosa. _	64
Figura 14. Perfiles sigma (σ) de [Emim]Ac, celulosa, xilano, alcohol p-coumarílico. ____	66
Figura 15. Perfiles sigma (σ) de [Bmim]Cl, celulosa, xilano, alcohol p-coumarílico. ____	67

ABREVIATURAS

IL	Líquido iónico
% BD	% Biomasa disuelta
[Amim][Cl]	Cloruro de 1-alil-3-metil-imidazolio
[Bmim][Br]	Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio
[Bmim][Cl]	Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio
[Emim][Ac]	Acetato de 1-etil-3-metilimidazolio
[Emim][Cl]	Cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio
ANOVA	Análisis de varianza
AR	Azúcares reductores
BBD	Box-Behnken Design
BD	Biomasa disuelta
BLC	Biomasa lignocelulósica
BND	Biomasa no disuelta
COSMO-RS	Modelo de cribado tipo conductor para disolventes reales
DMSO:	Dimetilsulfóxido
DNS:	3,4-Dinitrosalicylic acid method
DRX	Difracción de Rayos X
DTG	Derivada termogravimétrica
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MSR	Metodología de superficie de respuesta
SMILE	Especificación de introducción lineal molecular simplificada
SP	<i>Sargazo pelágico</i>
TGA	Análisis termogravimétrico
TL	<i>Typha latifolia</i>
UATR	Reflectancia total atenuada
UV-Vis	Espectroscopia ultravioleta-visible

Resumen

Las biorrefinerías son procesos sustentables de conversión de biomasa para producir combustibles y otros productos de valor agregado. La crisis energética por el agotamiento de los combustibles fósiles, así como la contaminación por los gases de efecto invernadero, demandan la búsqueda de fuentes de energía renovable. Por su abundancia y naturaleza renovable, la biomasa lignocelulósica destaca como materia prima para obtención de productos de valor agregado. Un método de pretratamiento efectivo que permita el acceso a los componentes principales de la BL (celulosa, hemicelulosa y Lignina), es imprescindible para el rendimiento y obtención de bioproductos. Por ello en este trabajo se realizó un estudio de caracterización y pretratamiento de biomasa lignocelulósica y la obtención de azúcares fermentables.

En el primer artículo que lleva por título: **Pretratamiento de biomasa de *Typha latifolia* con líquido iónico imidazolio como estrategia para la producción de azúcar**, se estudió el líquido iónico de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) para la disolución de la biomasa de *Typha latifolia* (TL). Los efectos de la temperatura (X_1 , °C), el tiempo de contacto (X_2 , h) y la carga de sólidos (X_3 , % p/v) sobre la concentración de azúcar reductor (Y, mg/g) se determinaron mediante la respuesta Metodología de superficie (RSM). Las condiciones de pretratamiento se optimizaron mediante el diseño de Box-Behnken, y se encontró que la producción máxima de azúcares reductores fue de 214,14 mg de azúcar/g de biomasa seca, con una temperatura de 120 °C, un tiempo de 1 h y una carga de sólidos del 6%p/v. Además, el análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis térmico (TG-DTG) sugirieron que el pretratamiento de la biomasa con IL podría alterar significativamente la estructura lignocelulósica asociada con la recalcitrancia y, por tanto, promover la disolución de la fracción celulósica.

En el segundo artículo con título: **Evaluación de diferentes métodos de pretratamiento del sargazo pelágico para la obtención de azúcares fermentables**, se realizó un estudio de caracterización con el objetivo de evidenciar la viabilidad del sargazo pelágico como fuente potencial de biomasa para la obtención de azúcares fermentables, a partir de su pretratamiento la evaluación del pretratamiento. Los métodos de pretratamiento elegidos fueron hidrolisis acida, hidrolisis alcalina, hidrolisis térmica y líquido iónico. La

caracterización por MEB-EDS, determino que la biomasa está constituida por 33% C, 33% O, 1% Mg, 3% P, y 8% Ca, lo que se atribuye a la composición de la biomasa, la presencia de Mg y Ca es atribuida a que el alga fue recolectada de la playa. El análisis de espectroscopia de infrarrojo demostró el contenido de carbohidratos, por la presencia de bandas en 1055 y 1033 cm^{-1} de enlace C-O-C característica del enlace 1-4- β -glucosídico. Los ensayos de pretratamiento demostraron que sargazo es fuente potencial de biomasa para la obtención de bioproductos, debido a que presento un rendimiento de 66.5 mgAR/gBS.

ABSTRACT

Biorefineries are sustainable processes for the conversion of biomass to produce fuels and other value-added products. The energy crisis due to the depletion of fossil fuels, as well as the pollution caused by greenhouse gases, demand the search for renewable energy sources. Due to its abundance and renewable nature, lignocellulosic biomass stands out as a raw material for obtaining value-added products. An effective pretreatment method that allows access to the main components of BLC (cellulose, hemicellulose and lignin) is essential for yielding and obtaining bioproducts. Therefore, in this work a study of characterization and pretreatment of lignocellulosic biomass and the obtaining of fermentable sugars was carried out.

In the first article entitled: **Pretreatment of *Typha latifolia* biomass with imidazolium ionic liquid as a strategy for sugar production**, the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) was studied for dissolution of *Typha latifolia* biomass (TL). The effects of temperature (X_1 , °C), contact time (X_2 , h) and solids loading (X_3 , % w/v) on reducing sugar concentration (Y, mg/g) were determined by response surface methodology (RSM). Pretreatment conditions were optimized using the Box-Behnken design, and a maximum reducing sugar production of 214.14 mg sugar/g dry biomass was obtained at a temperature of 120 °C, time of 1 h and solids loading of 6% w/v. In addition, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal analysis (TG-DTG) suggested that pretreatment of biomass with IL could significantly alter the lignocellulosic structure associated with recalcitrance and thus promote dissolution of the cellulosic fraction.

In the second article entitled: **Evaluation of different pretreatment methods of pelagic sargassum to obtain fermentable sugars**, a characterization study was carried out with the objective of demonstrating the viability of pelagic sargassum as a potential source of biomass to obtain fermentable sugars, based on its pretreatment and the evaluation of the pretreatment. The pretreatment methods chosen were acid hydrolysis, alkaline hydrolysis, thermal hydrolysis, and ionic liquid. Characterization by SEM-EDS determined that the biomass is constituted by 33% C, 33% O, 1% Mg, 3% P, and 8% Ca, which is attributed to the composition of the biomass, the presence of Mg and Ca is attributed to the fact that the algae

was harvested from the beach. Infrared spectroscopy analysis demonstrated the carbohydrate content, by the presence of bands at 1055 and 1033 cm^{-1} of C-O-C bond characteristic of the 1-4- β -glucosidic bond. Pretreatment tests showed that sargassum is a potential source of biomass for obtaining bioproducts, since it presented a yield of 66.5 mgAR/gBS.

INTRODUCCIÓN

La vía más económica para la obtención de productos de valor agregado a partir de una fuente renovable es la biomasa lignocelulósica (BLC)[1, 2]. La BLC, por su abundancia y composición posee un alto potencial en la producción de biocombustibles, cogeneración de energía eléctrica y generación de compuestos químicos [3–5]. Generalmente se compone de 38-50 % de celulosa, 23-32% de hemicelulosa y 15-25 % de lignina[6–8]. Un proceso de pretratamiento es de suma importancia para superar la recalcitrancia de la biomasa lignocelulósica y acceder a sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) para su posterior conversión a bioproductos [9, 10]. Para lograr la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica, se han propuesto diferentes métodos de pretratamientos, entre los que mejores resultados han presentado, destacan la hidrólisis acida y la hidrólisis alcalina, además de los líquidos iónicos.

La relevancia de la transformación de biomasa a productos de valor agregado es su origen renovable, sin embargo, la mayoría de los estudios realizados y los que mejores rendimientos han demostrado, se trata de biomasa que son fuente primordial de alimentación, como por ejemplo maíz, caña de azúcar y remolacha [11–14]. En este contexto es necesaria la búsqueda de sustratos lignocelulósicos con alto contenido de carbohidratos, que sean abundantes en la naturaleza pero que además no sean fuente de alimentación.

Actualmente la problemática del arribo incontrolado de sargazo al caribe mexicano y a los innumerables problemas asociados al varamiento de este en las costas y playas, surge la necesidad de una gestión sostenible de estas algas [15, 16]. Se han realizado grandes esfuerzos por contener la acumulación del alga, desde la recolección en el mar hasta limpiar manualmente las playas, sin embargo, estos esfuerzos no son suficientes ya que las enormes cantidades de biomasa marina solo son retiradas de las playas sin una disposición final adecuada. Por otro lado, por su abundancia y rápida proliferación, la *Typha Latifolia* ha llegado a ser considerada como una maleza, que puede favorecer la invasión de canales, reservorios de agua, campos de cultivos, entre otros, llegando a ser responsable de la eutrofización de estos[17, 18]. Por ello, en este trabajo se realizó la evaluación de *Typha Latifolia* y *Sargazo pelágico* como fuentes de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos de azúcares reductores. Tras la evidente necesidad de una transición hacia una

bioeconomía circular basada en la valorización de fuentes de energía renovable, la Typha Latifolia y Sargazo Pelágico ejemplifica un paradigma de economía circular en la bioeconomía actual. Estas plantas acuáticas y algas, a menudo vistas como invasivas o residuos, se convierten en valiosas fuentes de biomasa. Los procesos de conversión de lignocelulosa dentro de estos materiales, como la espadaña y el sargazo, permiten la obtención de azúcares reductores que a partir de hidrolisis enzimática y posterior fermentación, son transformados a bioetanol. Lo que hace que esta estrategia sea aún más poderosa es la aplicación de un enfoque integral. Tras la evaluación de métodos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica que permitan la extracción eficiente de la extracción de los carbohidratos, se realizó el uso de líquidos iónicos como disolventes verdes de biomasa, así como el estudio previo de la eficiencia de estos, a partir del uso de simuladores como COSMO-RS y ASPEN PLUS lo que reduce el desperdicio de reactivos y la contaminación por la generación de residuos.

Capítulo **1**

∞ Marco
Teórico

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es una de las fuentes de energía renovable más abundante en la tierra [19, 20], se ha estimado un rendimiento anual en aumento de 200 mil millones de toneladas [4]. En los últimos años se ha convertido en objeto de estudio de múltiples investigaciones por su composición rica en azúcares, que pueden procesarse para producir biocombustibles de segunda generación y compuestos de origen biológico [1, 21, 22]. La madera, el pasto, los residuos forestales, los residuos agrícolas y los residuos sólidos urbanos son excelentes ejemplos de materiales lignocelulósicos que pueden utilizarse en la producción de biomasa lignocelulósica. Típicamente contienen celulosa (30-50%), hemicelulosa (15-35%) y lignina (10- 30%) de peso seco [23]. En la tabla 1 se muestra la composición promedio de los componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) de algunos tipos de biomasa.

Tabla 1. Composición promedio de algunos tipos de biomasa lignocelulósica (%p/p)

Material Lignocelulósico	% Celulosa	% Hemicelulosa	% Lignina	Referencia
Bagazo de caña de azúcar	36.60	18.70	19.80	Raj et al. [24]
Madera de Eucalipto	46.6	22.1	30.3	Pereira et al. [25]
Olote de maíz	32.20	29.00	15.80	Raj et al. [24]
Paja de maíz	31.7	27.64	18.01	Liu et al. [26]
Aserrín de pino	55.92	15.35	10.55	Mishra and Mohanty [27]
Cascarilla de arroz	34.32	17.87	20.00	V. Sorn, et al. [28]

1.1.2 Celulosa

La celulosa es el carbohidrato dominante en la biomasa y es ciertamente la materia más abundante en el planeta. Este polímero consiste en unidades de glucosa unidas por enlaces glicosídicos $\beta(1\rightarrow4)$ como se muestra en la figura 1 Las cadenas de celulosa se estabilizan mediante enlaces intermoleculares, dando lugar a una estructura fuertemente enlazada y muy resistente a gran variedad de disolventes [29]. El grado de polimerización de la celulosa se

define como el número a repetir de unidades de anhidro glucosa (β -D-glucopiranosas) unidas entre sí mediante un enlace glicosídico entre el carbono 1 y 4 en la cadena polimérica [30]. El promedio del GP depende del origen y el tratamiento de la celulosa.

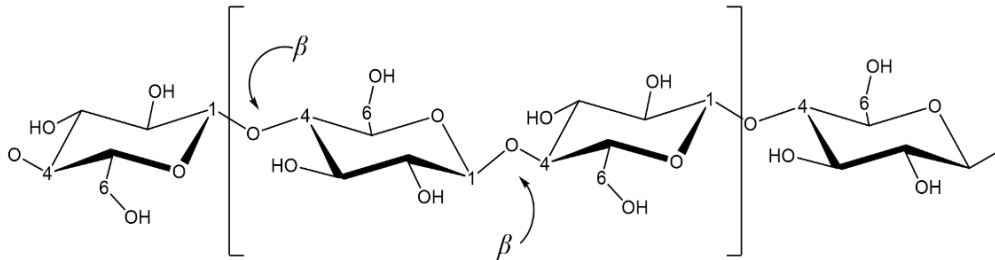


Figura 1. Estructura química de la celulosa.

1.1.3 Hemicelulosa

La hemicelulosa está compuesta por polímeros de diferentes azúcares con cadenas más cortas y ramificadas, lo que la hace más amorfa y fácil de hidrolizar en sus azúcares constituyentes que la celulosa. En estado natural consigue tener un grado de polimerización que no excede a los 200 monómeros [31]. Su papel es suministrar la unión entre la lignina y la celulosa para proporcionar rigidez a la pared celular y son insolubles en agua.

La hemicelulosa es un heteropolisacárido formado por una serie de azúcares, entre los cuales destacan la arabinosa, la galactosa, la glucosa, la manosa y la xilosa; en la figura 2 se muestra la estructura química de estos azúcares.

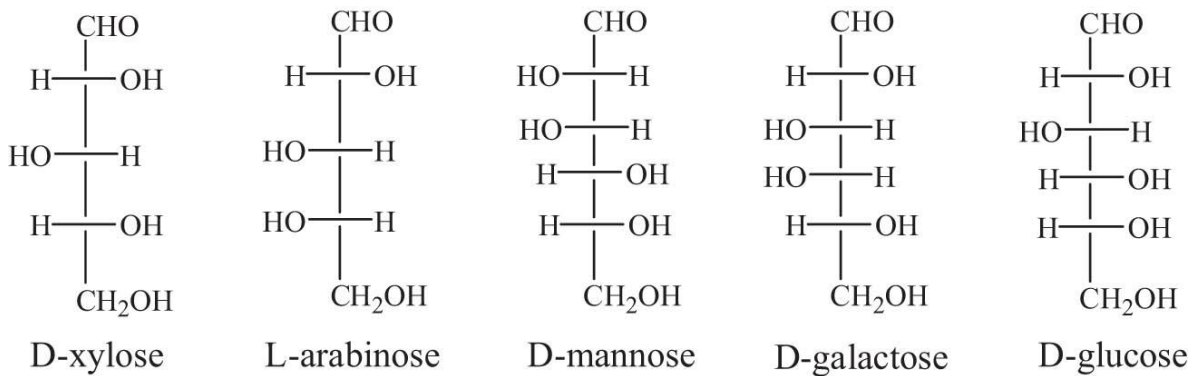


Figura 2. Estructura química de los principales azúcares de la hemicelulosa

La hemicelulosa se caracteriza por ser una molécula con ramificaciones, tal como el ácido urónico, capaz de unirse a las otras moléculas mediante enlaces que constituyen la pared rígida que protege a la célula de la presión ejercida sobre ésta por el resto de las células que la rodea. La hemicelulosa se clasifica en pentosanos y hexosanos. Los pentosanos están constituidos fundamentalmente por aldopentosas (monosacáridos de 5 átomos de carbono) y los hexosanos están formados por aldohexosas (monosacáridos de 6 átomos de carbono) [26, 32–34].

1.1.4 Lignina

La lignina es un polímero orgánico amorfo, insoluble, muy difícil de aislar en su estado natural, que imparte rigidez a la estructura de la pared celular [14, 35]. Una de las características más inusuales de la lignina es que sus monómeros están unidos por distintos tipos de enlaces covalentes, que están irregularmente distribuidos a lo largo de la cadena de la lignina, dando lugar a una estructura muy compleja, como se puede apreciar en la Figura 3. La lignina se encuentra en la biomasa entre un 10 y 30 % dependiendo de la especie vegetal. Detrás de celulosa y hemicelulosa, es el tercer biopolímero más abundante en la Tierra. Se encuentra principalmente en la lámina media de la pared celular y en las capas de la pared celular formando junto con la hemicelulosa una matriz alrededor de las microfibras de la celulosa [29].

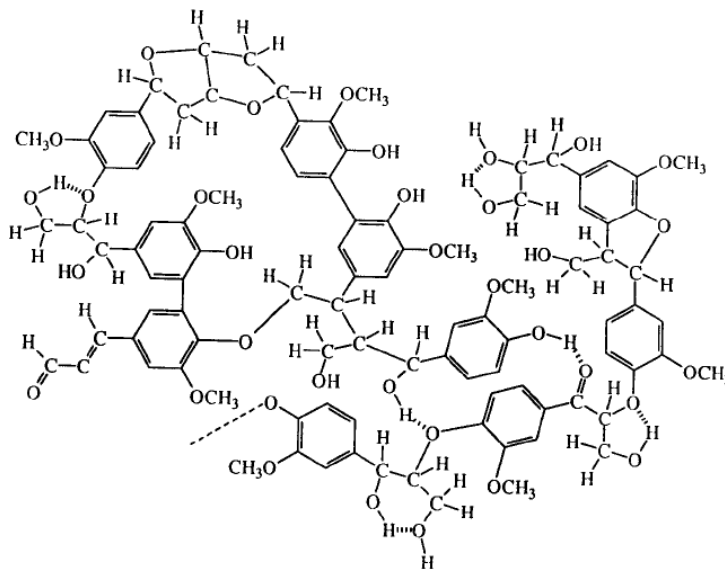


Figura 3. Estructura química de la lignina.

1.2 Biorrefinería

El concepto de biorrefinería refiere a el proceso sostenible de transformación de biomasa para la obtención de combustibles, electricidad y productos químicos [36, 37]. Este concepto a ganado atención en los últimos años debido a que en la actualidad más del 85% de la demanda energética mundial depende los combustibles fósiles (refinería petroquímica), aunado a esto el evidente agotamiento de los recursos no renovables y el aumento poblacional, así como el impacto ambiental por los gases de efecto invernadero (GEI) que se producen por el uso de los combustibles como las gasolinas [38]. La seguridad energética, la economía y el cuidado del medio ambiente son temas de interés social para muchos países, por lo que la biorefinación de biomasa lignocelulósica podría garantizar la demanda energética futura [39].

1.2.2 Biocombustibles a partir de la biomasa lignocelulósica

Se entiende por biocombustible a aquellos combustibles que se obtienen en forma sustentable de biomasa, es decir, de organismos recientemente vivos o sus desechos metabólicos y que son producidos a partir de materias primas de origen principalmente vegetal, siendo éste agropecuario, agroindustrial, desechos orgánicos, desechos forestales, macro y microalgas [1, 5, 12, 40, 41]. Su uso genera una menor contaminación ambiental, ya que el CO₂ generado en la combustión del biocombustible es fijado por la biomasa al crecer, a través del proceso de fotosíntesis. Así, la emisión neta de CO₂ es aproximadamente nula [42]. Es por esto por lo que los biocombustibles son una alternativa viable al agotamiento de energías fósiles, como el gas y el petróleo, teniendo en cuenta que no se agoten los suelos ni se contaminen tanto los campos de cultivo como los ecosistemas acuáticos [43].

Los biocombustibles conocidos hasta ahora son el biodiesel, bioetanol y biogás. El biodiesel es un combustible compuesto por el éster de un ácido graso que es elaborado a partir de aceites vegetales o animales, apto como sustituyente del Petróleo en motores Diesel. El biodiesel se puede extraer del Raps, Soya y otras oleaginosas, como también aceites usados y de la grasa animal [44, 45]. Por su parte, el biogás es una mezcla gaseosa producida por la descomposición de la materia orgánica, compuesto principalmente por metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), que se producen por digestión de la materia orgánica en ausencia de aire por la acción de microorganismos. Finalmente, el bioetanol es un alcohol proveniente

de la fermentación de glucosa que se recupera por medio de un proceso de destilación [46, 47]. Se puede extraer de cereales, papa, caña de azúcar, biomasa forestal, residuos pecuarios, residuos de las cosechas y las agroindustrias [48].

1.3 Material precursor

1.3.2 Typha Latifolia

La *Typha latifolia* es una planta herbácea pertenece del género cosmopolita de aproximadamente 10 especies, que viven generalmente cerca del agua, en pantanos, pozos y lagos. También conocida como espadaña, totora o tule, pertenece a la familia de las *Typhaceae*, en su estado adulto alcanzan alturas entre 3.5-4.0 m. Se le ha considerado como maleza acuática por cubrir grandes extensiones de terreno y obstaculizar el riego, la pesca y la navegación. Es una especie de amplia distribución en América, Asia y África [49].

Son plantas indicadoras por excelencia de la salud de los humedales. Pueden tolerar inundaciones estacionales, pobres condiciones de suelo y salinidad moderada [17]. Con grandes afluentes de nutrientes o aguas naturales, las espadañas son invasoras agresivas. Su distribución en el mundo va desde las zonas boreales hasta las zonas tropicales. La planta puede producir de cientos a miles de semillas que son eficientemente dispersadas y germinan en suelos escasamente húmedos o en aguas muy superficiales [50–52].

Typha latifolia se ha utilizado en la preservación de hábitats y en la restauración de humedales. Sin embargo, el uso de esta planta en sistemas acuáticos preservados puede favorecer la invasión de canales, reservorios, campos de cultivos, etc. La planta puede producir efectos nocivos en lagos con fines de recreación, reducir la biodiversidad y desplazar especies deseables en ciertos hábitats, ya que pueden alcanzar una densidad de 300 y hasta 400 plantas por metro cuadrado [53, 54].



Figura 4. *Typha Latifolia*

1.3.1 El Sargazo Pelágico

El sargazo es un tipo de macroalga color marrón que no está sujeta a un sustrato en el fondo marino, sino que flotan en la superficie del mar, (del género *Sargassum* del tipo holopelágico); es decir, pasa toda su vida flotando en el mar. Algunas especies tienen vesículas llenas de gas para mantenerse a flote y promover la fotosíntesis [55, 56].

A partir de 2011 y sin previo aviso se detectaron en el mar Caribe agregaciones significativas y atípicas de sargazo pelágico o flotante de las especies *Sargassum natans* y *S. fluitans*. Ahora sabemos que esta gran biomasa de sargazo sigue una corriente marina que circula por latitudes tropicales desde las costas del Atlántico oriental, frente a África occidental y la desembocadura del río Congo, para llegar al mar Caribe y el golfo de México después de haber pasado por las costas del noreste de Brasil, frente a la desembocadura del río Amazonas y girar finalmente rumbo al norte [15, 57–60].



Figura 5. *Sargazo Pelágico*

1.4 Pretratamiento de biomasa lignocelulósica

Una de las etapas más importantes para la conversión de biomasa lignocelulósica en productos para los biocombustibles es el tratamiento de la biomasa. Aunque existen numerosos estudios de procesos en los que se realizan hidrólisis y conversión a productos sin pasar por una etapa previa de tratamiento [32, 61–63], es bien sabido que el efecto del tratamiento de estos materiales es más beneficioso en la obtención de mejores resultados. Los objetivos del proceso de tratamiento son principalmente reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad de los materiales lignocelulósicos, además de intentar eliminar la lignina y la hemicelulosa. Todo tratamiento debe cumplir con una serie de requisitos: (1) mejorar la formación de azúcares o la capacidad de formarlos posteriormente en la hidrólisis, (2) evitar la degradación o pérdida de los hidratos de carbono, (3) evitar la formación de subproductos que puedan inhibir etapas posteriores como en los procesos de hidrólisis y finalmente (4) deben de ser rentables [40, 64, 65].

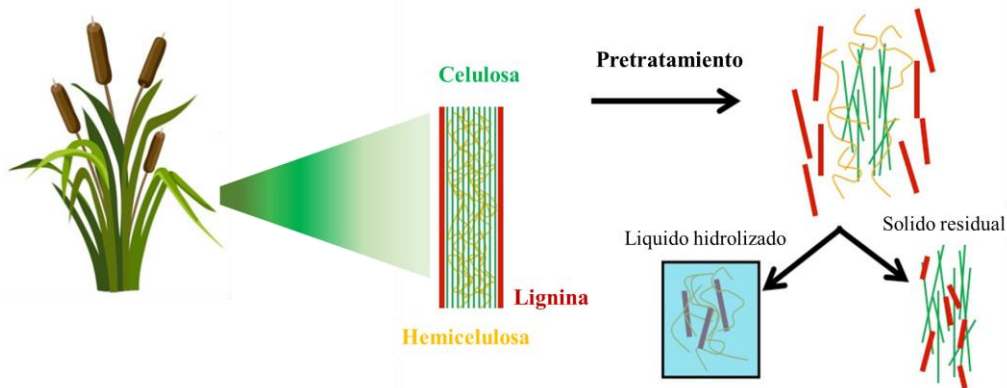


Figura 6. Pretratamiento de biomasa lignocelulósica

1.5 Métodos de Pretratamiento

1.5.1 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida consiste en un proceso químico que, mediante el empleo de catalizadores ácidos, transforma las cadenas de polisacáridos que forman la biomasa (hemicelulosa y celulosa) en sus monómeros elementales. Este tipo de hidrólisis puede realizarse empleando diferentes clases de ácidos como el ácido sulfuroso, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, nítrico y fórmico [66]. Los procesos que implican ácidos concentrados operan a baja temperatura,

pudiendo obtenerse altos rendimientos de hidrólisis (superiores al 90% de la glucosa potencial). A pesar de esto, la gran cantidad de ácido empleado en la impregnación del material a tratar y lo costoso de su recuperación, aunado a los efectos corrosivos de los ácidos concentrados que obliga a altas inversiones en los equipamientos, hacen que el proceso no sea rentable. Además, tiene el problema asociado de que es necesario una costosa etapa de neutralización antes de la fermentación [67–69].

Los procesos que emplean ácidos diluidos tienen su principal ventaja en el relativamente bajo consumo de ácidos. Sin embargo, se requieren relativamente altas temperaturas para alcanzar rendimientos aceptables de conversión de celulosa a glucosa. El máximo rendimiento en glucosa se consigue a altas temperaturas y tiempos de residencia cortos. Este tipo de procesos operan a una temperatura de 240 °C, una concentración de ácido de 1 % (p/v) y un tiempo de reacción de 6-12 segundos. Aun así, bajo estas condiciones los mejores rendimientos alcanzados están en torno al 60% del rendimiento teórico [47]. Las temperaturas que se emplean en estos procesos originan, por un lado, una mayor corrosión de los equipos empleados y, por otro lado, aumenta la tasa de degradación de los azúcares de hemicelulosa los cuales pueden afectar a la posterior etapa de fermentación.

1.5.2 Hidrólisis alcalina

El tratamiento alcalino es capaz de separar tanto la hemicelulosa como la lignina, sin tener grandes efectos sobre los demás componentes. Los reactivos más utilizados son NaOH, NH₃, CaO y Ca(OH)₂, y a diferencia de los tratamientos ácidos, no necesitan temperaturas tan altas, aunque si por lo general, necesitan tiempos más prolongados de reacción, además no degradan tanto los azúcares. El uso de un álcali provoca la degradación del éster y cadenas laterales alterando la estructura de la lignina. De esta manera se provoca una pérdida de la cristalinidad de la celulosa y solvatación parcial de la hemicelulosa. Sin embargo, este tratamiento tiene como desventaja, que algunas bases se convierten a sus sales no pudiendo recuperarlas y algunas de estas sales pueden quedar incorporadas en la biomasa en el proceso del tratamiento [70, 71].

1.5.3 Hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática es un proceso catalizado por un grupo de enzimas denominadas genéricamente celulasas, que son en realidad, una mezcla de distintas actividades enzimáticas cuya acción conjunta produce la degradación de la celulosa. Las plantas superiores, algunos invertebrados y principalmente microorganismos (hongos y bacterias) son productores de este tipo de enzimas. Las celulasas de origen fúngico, principalmente de los géneros *Trichoderma*, *Phanerochaete* y *Fusarium*, han sido las más estudiadas por la capacidad de estos microorganismos de producirlas en grandes cantidades y de forma extracelular, facilitando su separación en los medios de cultivo [72].

1.5.4 Hidrolisis térmica

La hidrolisis térmica es una estrategia eficiente que promueve la digestibilidad enzimática de la biomasa lignocelulósica, básicamente es la cocción del sustrato en agua a altas temperaturas. El pretratamiento con agua caliente (HW) afecta a todas las fracciones de las paredes celulares vegetales que son parcialmente hidrolizadas en el medio de reacción, mientras que la pequeña cantidad de lignina solubilizada puede sufrir condensación y re-deposición en la superficie de las fibras. La hidrolisis del agua promueve la generación de protones, ataca a los grupos acetilo y a las hemicelulosas que son liberadas en forma de oligosacáridos y monosacáridos [73, 74].

1.5.5 Disolución en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos poseen una serie de propiedades que los hacen especialmente interesantes para el tratamiento de los materiales lignocelulósicos. Son sales constituidas por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, tales como piridinio, imidazol, fosfonio, o amonio y cloruro, acetato, bromuro, metilsulfato o trifluoroborato, respectivamente. En la Figura 7 se muestran algunos ejemplos de líquidos iónicos.

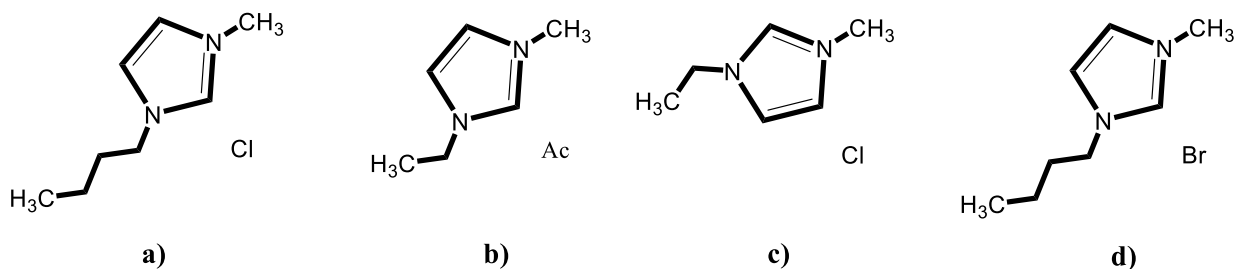


Figura 7. Ejemplos de líquidos iónicos comerciales a) cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, b) acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, c) cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio y d) bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio.

Muchas de estas sales funden a temperaturas por debajo de 100 °C y la mayoría de ellas son líquidas a temperatura ambiente. Estas características, sumadas a su baja presión de vapor y a su posibilidad de reciclaje, hacen que los líquidos iónicos sean muy útiles para gran variedad de aplicaciones y que se consideren disolventes verdes. Pero su gran interés no radica únicamente en estos aspectos. Un factor clave es el hecho de que existen, al menos, un millón de líquidos iónicos simples que se pueden sintetizar de forma relativamente sencilla en el laboratorio [75]. Los líquidos iónicos exhiben propiedades únicas tales como; presión de vapor despreciable, extraordinarias propiedades de disolución, muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente, conductividad eléctrica alta, volatilidad e inflamabilidad bajas. Además, tienen gran estabilidad térmica y química y pueden presentar interacciones iónicas y no iónicas. Otras propiedades son: viscosidad elevada a temperaturas bajas, aunque varía de forma compleja, densidad entre 1-6 g/cm³, aumentando con la longitud de la cadena, capacidad calorífica mayor a la del agua y una conductividad térmica entre el tolueno y el agua [76–78].

La disolución de la celulosa o la biomasa lignocelulósica en líquidos iónicos facilita de una forma extraordinaria la hidrólisis de los biopolímeros (celulosa y hemicelulosa) debido a la eliminación de las barreras de protección estructurales, enlaces de Van der Waals y por puentes de hidrógeno, de los centros de hidrólisis. Así, una vez que se disuelve en líquido iónico, la hidrólisis ácida se produce incluso a temperaturas por debajo de 100 °C [13, 79–81].

La celulosa se puede disolver al romper sus enlaces de hidrogeno inter e intramoleculares. Los líquidos iónicos se han introducido como solventes para celulosa y biomasa

lignocelulósica. Su principal propiedad que favorece la disolución de biomasa es la polaridad, así como la forma básica de los aniones y la capacidad para generar enlaces -H. La figura 5 demuestra el mecanismo de disolución de celulosa en líquido iónico Bmim(Cl), la cual se encuentra asociada a la formación de enlaces de hidrogeno formados entre los protones del grupo hidroxilo de la celulosa y el anión (Cl⁻) del líquido iónico, rompiendo los enlaces de hidrógeno intermoleculares fuertes que existen entre las cadenas de carbohidratos, mientras que los protones el catión imidazol (1-butil-3-metilimidazolio), prefieren asociarse con los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo de la celulosa, rompiendo los enlaces intramoleculares de la celulosa, dando paso a la disolución [32, 82, 83]. Las soluciones de IL se vuelven cada vez más viscosas a medida que aumenta la longitud del oligómero de celulosa disuelto [84]. El empleo de solventes como acetona, etanol y agua, permiten la precipitación de la celulosa disuelta debido a que la celulosa es insoluble en agua y que por el contrario el LI es completamente soluble, lo que una mezcla de estos solventes permite la separación de la celulosa disuelta [85].

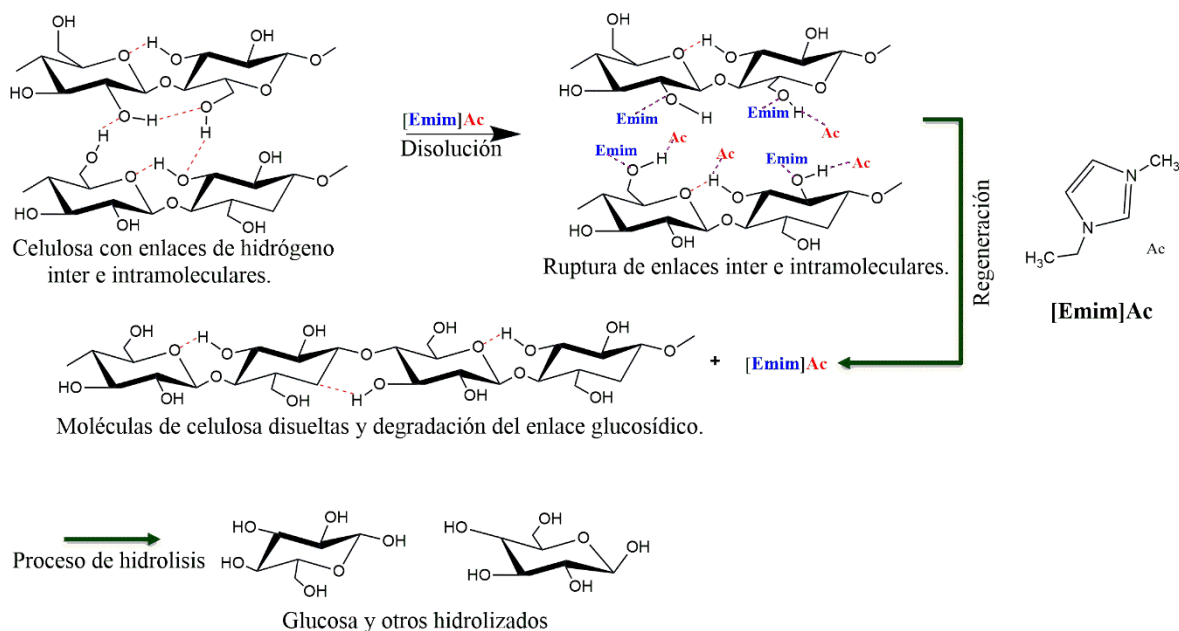


Figura 8. Mecanismo de disolución de biomasa en líquido iónico [Emim]Ac

1.5.6 Irradiación gamma de biomasa lignocelulósica

En las últimas tres décadas ha crecido el uso de la irradiación gamma como una fuente de energía para aplicaciones de procesamiento químico. El hecho de que la radiación pueda iniciar reacciones químicas o destruir microorganismos ha permitido su uso a gran escala en diversos procesos industriales. La irradiación gamma se usa para esterilizar diversos productos como alimentos deshidratados, materiales desechables de uso médico y quirúrgico, entre otros. La radiación gamma (γ) es un tipo de radiación electromagnética de alta energía formada por fotones y producida generalmente por elementos radioactivos [86, 87]. Con la radiación gamma es posible modificar la estructura química de los compuestos a través de tres procesos: escisión o rompimiento de cadenas, entrecruzamiento entre cadenas e injerto. La influencia de cada proceso depende de la tasa de dosis, de la atmósfera y la temperatura a la cual se realiza la irradiación y el tratamiento post-irradiación. En la figura 5, se muestra esquemáticamente el efecto de la irradiación en biomasa.

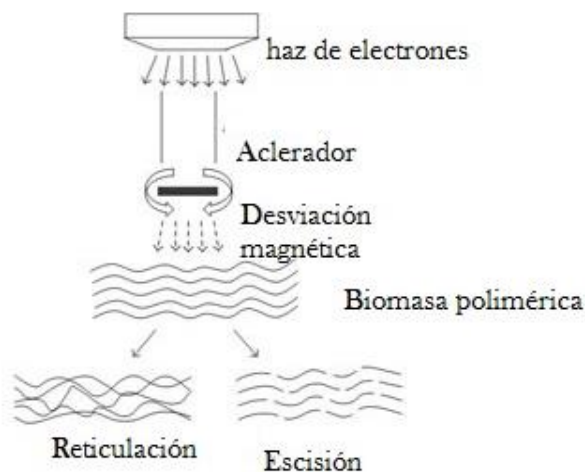


Figura 9. Esquema del efecto de la irradiación gamma sobre la biomasa [86].

El proceso de irradiación gamma es un proceso iónico, sin calor que continuamente es visto como un proceso para preservar compuestos y para sanitizar materiales. Sin embargo, recientemente se ha llevado a su aplicación en polímeros en donde esta técnica presenta resultados satisfactorios, ya que se observaron cambios significativos en los enlaces químicos, obteniéndose propiedades específicas de los mismos. La modificación de la estructura química es a través de la formación de grupos funcionales como carbonilos,

carboxilos, ésteres e hidroxilos; induciendo de forma simultáneamente, tanto la ruptura de las cadenas hidrocarbonadas como el entrecruzamiento entre ellas [11, 88, 89].

La irradiación gamma también se ha aplicado a la modificación de las propiedades de materiales lignocelulósicos como el almidón y chitosan [90]. Los efectos de irradiación en estos polisacáridos implicaron despolimerización y degradación, así mismo la disminución de viscosidad, aumento de la solubilidad en agua y su gelatinización [91–93]. Además, la radiación ionizante conduce la degradación de polisacáridos tales como almidón, celulosa y pectina por la escisión de los enlaces glicosídicos [93]. Las ventajas de esta técnica implican la nula introducción de productos reactivos y sin la necesidad de equipos especiales para controlar la temperatura, o bien la adición de aditivos [87]. Por lo tanto, esta tecnología es sencilla y no presenta efectos medioambientales en comparación con los métodos convencionales, siendo una alternativa prometedora.

Capítulo 2

Justificación, hipótesis y objetivos

2. JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

La biomasa lignocelulósica de desecho puede considerarse como materia prima alternativa para la obtención de bioproductos que puedan satisfacer las necesidades energéticas renovables, sin embargo, aún existen limitaciones tanto de carácter técnico, económico y de tipo ambiental. El *Sargazo pelágico* y la *Typha Latifolia* son excelentes candidatos como sustratos para la obtención de bioproductos, debido a su abundancia y que en el caso del sargazo genera problemas al acumularse de manera excesiva en las costas del caribe mexicano. Los materiales lignocelulósicos deben ser fraccionados en sus componentes de forma económica y medioambientalmente sostenible, es decir empleo de reactivos no tóxicos, reducción del consumo de energía y menor producción de residuos. Sin embargo, el número de disolventes en los que pueden solubilizarse es limitado, lo cual restringe sus aplicaciones. En la actualidad, la celulosa y la lignina contenidas en materiales lignocelulósicos son separadas mediante métodos químicos, ácidos o básicos, altamente contaminantes, en los cuales las fibras son liberadas de la matriz de la biomasa lignocelulósica, mientras que la lignina se retira disolviéndose en solución química a alta temperatura. Los líquidos iónicos se presentan como una solución prometedora al problema que supone disolver y fraccionar la biomasa, imprescindible para que pueda ser aprovechada eficazmente. Por ello, se plantea el evaluar la disolución de biomasa lignocelulósica a partir de líquidos iónicos. Así, una vez que los carbohidratos son aislados del resto de componentes del material lignocelulósico, podrán ser hidrolizados y obtenerse sus correspondientes azúcares. Lo anterior, busca un aprovechamiento más sostenible y eficiente de los materiales lignocelulósicos, como alternativa a los métodos convencionales de separación de sus constituyentes.

Debido a lo anterior, la presente investigación propone seleccionar un conjunto de líquidos iónicos que por medio de la herramienta de simulación molecular COSMO-RS puede determinar cuál es el líquido iónico con mayor potencial para promover el fraccionamiento del material lignocelulósico.

2.2 Hipótesis

Los sustratos lignocelulósicos, *Typha Latifolia* y *Sargazo pelágico*, son excelentes fuentes de biomasa cuando se emplean líquidos iónicos ([Emim][Cl], [Bmim][Cl], [Bmim][Ac], [Amim][Cl], [Bmim][Br]) para hidrolizar sus componentes de la biomasa lignocelulósica del sargazo pelágico (celulosa y hemicelulosa) a azúcares fermentables.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo General

Evaluar el potencial de la *Typha latifolia* y el *Sargazo pelágico* como fuentes de biomasa lignocelulósica para la obtención de productos de valor agregado, a partir de diferentes métodos de pretratamiento y la simulación en COSMO-RS Y ASPEN -PLUS.

2.3.2 Objetivos Específicos:

- Analizar los efectos de la variación de temperatura, tiempo de residencia y concentración de biomasa en los rendimientos de sacarificación empleando los líquidos iónicos cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim] Cl, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim] Cl y acetato de 1-etil-3-metilimidazolio [Emim] OAc.
- Cuantificar la producción de azúcares reductores en la fracción líquida de todos los pretratamientos mediante fotolorimetría (UV/VIS).
- Optimizar el proceso de pretratamiento con líquidos iónicos ([Bmim]Cl, [Emim]Cl, [Emim]OAc) para maximizar el rendimiento de azúcares reductores a través de la metodología de superficie de respuesta Box–Behnken
- Simular la solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en líquidos iónicos mediante COSMO-RS, con el propósito de evaluar el comportamiento de dichos líquidos iónicos como disolventes de lignocelulosa.
- Seleccionar un LI adecuado con base en sus propiedades fisicoquímicas (estructura electrónica y origen de interacciones iónicas) para su empleo en el fraccionamiento de biomasa a nivel laboratorio.
- Analizar la influencia de los líquidos iónicos sobre el sargazo mediante caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja (FTIR) y termogravimetría (TGA).

Capítulo 3

∞ Metodología

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales

Thypha Latifolia y *Sargazo pelágico*, fueron los dos tipos de materiales lignocelulósicos empleados para el desarrollo de esta investigación. La *Typha Latifolia*, fue recolectada en la comunidad de San Pedro de los Baños, Ixtlahuaca, México en octubre de 2020. El *sargazo pelágico* fue recolectado en tres playas (Tulum, Puerto Morelos y Cancún) del caribe mexicano en agosto de 2021. (20°12'53"N 87°25'44"O). Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][Cl] (99% de pureza), celulosa microcristalina y lignina alcalina se adquirieron con Sigma Aldrich, EE. UU. Mientras que el resto de los productos químicos utilizados, ácido sulfúrico (H₂SO₄), hidróxido de sodio, agua desionizada, acetona, acetonitrilo, dimetilsulfóxido (DMSO), ácido 3,5-dinitrosalicílico y tartrato de sodio y de potasio, así como estándares de carbohidratos (fructosa, glucosa y sacarosa), eran de calidad analítica y se utilizaron tal como se recibieron, sin purificación previa.

3.2 Acondicionamiento de la biomasa

La planta (*Typha latifolia* L.), incluyendo tallos y hojas se cortaron en segmentos pequeños y posteriormente se lavó repetidas veces con agua de grifo para eliminar tierra e impurezas adheridas. Enseguida se lavó nuevamente con agua destilada, para asegurar la limpieza del material. Posteriormente la muestra se sometió a secado en horno de convección digital (Memmert, modelo UN75) a la temperatura de 60 °C hasta obtener peso constante. En el caso del sargazo Pelágico, después de la recolección, se lavó con agua de grifo para eliminar residuos de arena e impurezas adheridas, se secó al sol durante 5 días. Una vez secos, ambos sustratos, se molieron en molino de aspas (Yungbang YB-2000A, China) enseguida se hizo pasar por un tamiz de malla 80 para la homogenización del tamaño de partícula. Finalmente, las biomásas fueron colocadas en frascos de vidrio, se etiquetaron y almacenaron a temperatura ambiente para su posterior uso en los diferentes ensayos de pretratamiento y estudios de caracterización.

3.3 Composición del sustrato lignocelulósico

3.3.1 Composición Físicoquímica

El análisis para determinar el porcentaje de humedad se realizó siguiendo los respectivos procedimientos (AOAC, 1998) [94]. las muestras se deshidrataron en un horno de convección digital (Mettler, modelo UN75) a 60 °C hasta obtener un peso constante. El contenido en agua en la muestra se calcula por diferencia de peso y se expresa en % de humedad (g de H₂O/100 g de muestra), y se calculó según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{w_{mh} - w_{ms}}{w_{mh}} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde w_{mh} es el peso de la muestra húmeda y w_{ms} es el peso de la muestra seca.

En seguida, las muestras se colocaron en un horno de mufla a 575 °C durante 2 h para determinar el contenido de cenizas [71]. El porcentaje de humedad y de cenizas se calculó por gravimetría. El contenido de extractivos se obtuvo siguiendo la metodología de Ayeni et al. [95]; se utilizaron 150 mL de acetona como disolvente mediante extracción Soxhlet. Para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se utilizó un analizador elemental por combustión (Elementar Vario Micro Cube), mientras que el contenido de oxígeno se determinó por balance de masas entre carbono, hidrógeno y nitrógeno [27, 71]. Para determinar el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se utilizó un analizador elemental por combustión (Elementar- Vario Micro Cube), mientras que el contenido de oxígeno se determinó por balance de masas entre carbono, hidrógeno y nitrógeno [27, 71].

3.3.2 Análisis proximal

La composición química de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica TL y SP (celulosa, hemicelulosa y lignina) se estimó mediante análisis de fibras utilizando el método de Van Soest [96]. El análisis se realizó por triplicado en un analizador de fibra ANKOM-200 utilizando muestras de biomasa bruta de 0,5 g [97, 98].

3.4 Pretratamiento de Biomasa

3.4.1 Disolución de BLC con líquido iónico.

Se realizó la disolución de biomasa con líquido iónico [Bmim][Cl]. Antes de las pruebas de disolución, el líquido iónico y la biomasa se secaron a 105 °C y 60 °C respectivamente

durante 24 h, asegurando un contenido de humedad < 0,5% para el líquido iónico y la biomasa [99, 100]. En un matraz Erlenmeyer de 50 ml con tapa roscada, se colocaron 5 g de [Bmim][Cl] y una carga de sólidos de 2-6% w/v respecto al líquido iónico. El matraz se sumergió en un baño de aceite de silicona a temperatura constante (90-150 °C), tiempo de reacción (1-3 h) y agitación magnética (300 rpm). Al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla se introdujo en un baño de hielo durante 15 min. Posteriormente, se agregaron 10 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) para reducir la viscosidad [101], Enseguida la mezcla se transfirió a tubos Falcon de 10 mL, y luego se centrifugó durante 15 min a 4500 rpm. El sobrenadante (IL + celulosa disuelta) se recogió en matraces de vidrio para el proceso de regeneración. Los sólidos no disueltos (biomasa no disuelta) se lavaron por triplicado con 50 mL de agua desionizada y luego se secaron durante 24 h a 60 °C para la posterior cuantificación de azúcares reductores totales (TRS) y caracterización por FTIR, SEM y TGA-DTG. Los ensayos experimentales se seleccionaron al azar y se repitieron tres veces para evaluar la reproducibilidad de los datos.

Regeneración de celulosa disuelta

La solución de celulosa disuelta y líquido iónico se diluyó con 20 mL de una mezcla de acetona y agua desionizada (1:1 v/v); esta mezcla actuó como disolvente para la lignina y como antisolvente para la celulosa disuelta [61, 102–104]. Dicha mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h para precipitar la celulosa disuelta. El precipitado de celulosa resultante se centrifugó a 4500 rpm durante 15 min. El sobrenadante que contenía el IL y el antisolvente se colocó en un vaso de vidrio y se secó a 105 °C para recuperar el líquido iónico. Enseguida, el sólido recuperado (celulosa disuelta) se lavó por triplicado con 50 mL de antisolvente para asegurar la eliminación completa del líquido iónico. La celulosa regenerada se secó en un horno a 60 °C durante 24 h, tras lo cual se cuantificaron los azúcares reductores y se caracterizó por FTIR, SEM y TGA-DTG. Los ensayos experimentales se seleccionaron aleatoriamente y se repitieron por triplicado para evaluar la reproducibilidad de los datos. El porcentaje de biomasa disuelta se calculó como se muestra en la Ecuación 2.

$$\%BD = \frac{m_{Bi} - m_{Bf}}{m_{Bi}} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde m_{Bi} representa la masa de biomasa añadida inicialmente y m_{Bf} es la masa de biomasa recuperada al final de la centrifugación.

3.4.2 Hidrolisis acida

El proceso de pretratamiento ácido, se realizó con ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido al 2%. En un reactor de síntesis hidrotermal de 50 mL (modelo RT-100), se agregaron 20 ml de ácido diluido y una carga de sustrato sólido del 5% p/v, enseguida se colocó en un horno de mufla a 120 °C durante 60 minutos. Concluido el tiempo de hidrolisis se centrifugo a 4500 rpm durante 10 minutos, al sólido recuperado se realizó un lavado con 50 ml de agua destilada, enseguida se neutralizo con una solución 2 N de hidróxido de sodio. Una vez neutralizada se centrifugo nuevamente a 4500 rpm durante 10 minutos, el sólido recuperado se secó en un horno de convección digital (Memmert, modelo UN75) a 60 °C durante 24 h.

3.4.3 Hidrolisis térmica

El pretratamiento térmico de sargazo se realizó, agregando 20 ml de agua desionizada y una carga del sustrato sólido del 5%, p/v en reactores de síntesis hidrotermal de 50 mL (modelo RT-100) enseguida se introdujo en un horno de mufla a 120 °C durante 60 minutos. Finalizado el proceso de hidrolisis, la fase acuosa y el sobrenadante se separaron por centrifugación a 4500 rpm durante 10 minutos. La fase acuosa se sometió a deshidratación en un horno de convección digital (Memmert, modelo UN75) a 60 °C durante 24 h.

3.5 Optimización por metodología de superficie de respuesta (MSR)

Para optimizar los parámetros que maximizan la liberación de azúcares reductores a partir del pretratamiento de la biomasa *Typha latifolia* con líquido iónico se estudiaron las variables independientes temperatura (X_1), tiempo de contacto (X_2) y carga del sustrato (X_3), donde los rangos de valores para cada variable se establecieron en 90-150 °C, 1-3 h y 2-6 % w/v respectivamente, cada uno a tres niveles (bajo, medio y alto) como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables independientes y sus niveles codificados para el pretratamiento de *Typha latifolia* con líquido iónico utilizando un diseño Box-Behnken de tres factores.

Parámetro	Notación	Niveles codificados y reales		
		-1	0	1
Temperatura (°C)	X ₁	90	120	150
Tiempo (h)	X ₂	1	2	3
Carga del sustrato (%p/v)	X ₃	2	4	6

Se empleó la metodología por superficie de respuesta (RSM) con el objetivo de determinar los valores óptimos de cada parámetro que permitieran maximizar el rendimiento de azúcares reductores (Y) como variable de respuesta. Para evaluar la interacción entre los factores estudiados se utilizó el diseño de Box-Behnken (BBD), utilizando el software Statistica (Statsoft, EE. UU.) en su versión de prueba. Este estudio consistió en un diseño experimental de quince grupos de experimentos que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental Box-Behnken para el pretratamiento de *Typha latifolia* y resultados.

Run no.	X ₁	X ₂	X ₃	y = Azúcares reductores [mg/g]	
				Observado	Predicho
1	120	2	4	202.36	203.1610
2	120	3	2	180.31	186.2074
3	120	1	2	100.06	119.6480
4	150	2	2	93.35	68.0002
5	150	2	6	84.77	84.8954
6	150	1	4	58.27	64.0408
7	90	3	4	77.83	72.0638
8	120	1	6	214.15	208.2470
9	150	3	4	62.73	82.1872
10	90	1	4	74.78	55.3184
11	120	3	6	196.16	176.5796
12	120	2	4	198.77	203.1610
13	90	2	2	36.11	35.9869
14	120	2	4	208.35	203.1610
15	90	2	6	72.71	98.0628

Se utilizó un modelo polinomial de segundo orden para obtener la respuesta matemática entre la variable de respuesta y las variables independientes como se muestra en la Ecuación 3:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{Ec.3}$$

donde, Y es la respuesta dependiente, β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} son estimaciones de los coeficientes polinomiales y x_i , x_j representan las variables independientes.

Los datos obtenidos se analizaron completamente mediante un análisis de varianza (ANOVA) empleando el mismo software. La significancia estadística fue predicha mediante la prueba F de Fisher. Las variables que afectaron significativamente las respuestas se determinaron utilizando un nivel de confianza superior al 95% con un valor de p menor a 0.05. Además, el ajuste del modelo se evaluó mediante el coeficiente de determinación R^2 y su forma ajustada. Los gráficos tridimensionales de superficie de respuesta obtenidos permitieron estudiar los efectos de la interacción entre los tres factores sobre el rendimiento de azúcares reductores.

3.6 Efecto del pretratamiento de BLC

3.6.1 Determinación de azúcares reductores

El contenido de azúcares reductores (AR) se determinará mediante el método DNS [105]. Inicialmente 1.0 mL de líquido sobrenadante (0.5 g biomasa seca/10 mL de agua) previamente centrifugado a 3000 rpm durante 15 minutos se mezclará con 1.0 mL del reactivo DNS. La mezcla se calentará a 99 °C durante 5 minutos para desarrollar un color rojo-pardo. Después de enfriar a temperatura ambiente, 8.0 mL de agua destilada se añadirán a la mezcla anterior y se agitará vigorosamente hasta homogenizar la solución. La absorbancia de las muestras se medirá en espectrofotómetro UV-Vis a 575 nm. Una curva estándar será preparada usando diferentes concentraciones de glucosa (0 – 1000 mg/L).

3.6.2 Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La estructura química de la materia prima y de las muestras pretratadas se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para observar los cambios en los grupos funcionales en las muestras de biomasa pretratada, frente a la muestra control utilizando un espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer (Spectrum Two) equipado

con un accesorio universal ATR. Se colocaron aproximadamente 3 mg de muestra en una placa de cristal de ZnSe/diamante y se escanearon en modo transmitancia de 4000 a 500 cm^{-1} con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

3.6.3 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los cambios en la morfología superficial de los sustratos empleados se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL JSM-IT100, Japón). Para la obtención de las imágenes MEB, las muestras de BLC fueron preparadas depositando homogéneamente las partículas sobre una cinta conductora de carbono adhesivo en un portamuestras de latón. Antes de obtener las imágenes, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro utilizando la técnica de sputtering (Agar Auto Sputter Coater), para aumentar la conductividad, evitando la acumulación de carga, así como la posible degradación de la muestra. Las micrografías fueron generadas en bajo vacío a 20 kV con una distancia de trabajo de 10mm, usando el detector de electrones retrodispersados.

3.6.4 Análisis Termogravimétrico

La energía aportada por los procesos de pretratamiento produce la ruptura de cadenas, ocasionando variaciones a nivel estructural que se reflejan en cambios de comportamiento en el material. El análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó para determinar la estabilidad térmica de la biomasa empleando un analizador termogravimétrico modelo SDTQ600 de TA Instruments. La velocidad de calentamiento fue de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo una atmósfera de nitrógeno. Las evaluaciones se realizaron pesando aproximadamente 7 mg de muestra, calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 600 $^{\circ}\text{C}$, atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Adicionalmente, para separar las posibles reacciones de solapamiento durante las mediciones, se midió la variación de la masa con respecto a la temperatura de la muestra (DTG).

3.6.5 Difracción de Rayos X

Los patrones de DRX se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Advance Da Vinci, Bruker, EE.UU.) con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$. Las muestras se colocaron en un porta muestras y se escanearon en el intervalo 2θ de 5° - 80° a una velocidad de $0,08^{\circ}/\text{s}$. El voltaje y la corriente de operación se mantuvieron a 40 kV y 35 mA, respectivamente.

3.7 Simulación computacional a partir del método COSMO-RS

Para describir el comportamiento electrostático de los disolventes se eligió el modelo dieléctrico COSMO-RS (Modelo de cribado tipo conductor para disolventes reales). A través del enfoque COSMO-RS se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos (LIs) y de los compuestos lignocelulósicos, además, se estimó la capacidad de disolución de los LIs para la celulosa, xilano y alcohol p-coumarílico, también se determinaron los diagramas de solvatación y se generó el estudio de perfiles y potenciales sigma. Para este trabajo se analizaron 5 líquidos iónicos; cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]Cl), cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (Emim]Cl), acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ([Emim]Ac), cloruro de 1-amino-3-metilimidazolio ([Amim]Cl) y bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]Br) que, de acuerdo con estudios han demostrado mayor eficiencia cuando se han empleado en la disolución de distintos tipos de biomasa [83, 106, 107]. Así mismo, a partir de la SMILE (especificación de introducción lineal molecular simplificada) de cada uno de los compuestos se estimaron las propiedades fisicoquímicas que permitieron analizar la eficacia para el proceso de disolución.

3.7.1 Especificación de entrada lineal molecular simplificada (SMILES) en COSMO-RS.

Las cadenas SMILES (*Simplified Molecular Input Line Entry Specification*) se emplearon como una forma compacta de representar a las moléculas en lugar de sus nombres químicos sistemáticos en COSMO-RS. Por lo tanto, para describir la estructura de las moléculas involucradas de forma tal que fuese manejable computacionalmente fue necesario extrapolar la representación geométrica de las moléculas de interés a cadenas de caracteres (ASCII cortas), en las cuales cada carácter, o grupo de caracteres, representa una característica de la molécula (átomo, enlace, tipo de isomería, propiedad física). Así, para estimar las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos elegidos para este análisis, así como de los componentes lignocelulósicos celulosa, xilano y alcohol p-coumarílico, estos dos últimos correspondientes a las fracciones de hemicelulosa y lignina, fue necesario extraer la estructura molecular de dichos compuestos en las bases de datos PubChem (NCBI, 2021) y NIST Chemistry WebBook (NIST, 2021) para posteriormente convertir a estructuras SMILES canónicas (**Tabla 4**) a través de ACD/ChemSketch 10.0 en su versión de prueba.

Tabla 4. Fórmula SMILE de líquidos iónicos y de componentes lignocelulósicos.

Compuesto	Formula SMILE
[Bmim][Cl]	<chem>CCCCn1cc[n+](C)c1.[Cl-]</chem>
[Emim][Cl]	<chem>CCn1cc[+](c1)c1.[Cl-]</chem>
[Bmim][Ac]	<chem>[O-]C(=O)C.Cn1cc[n+](c1)C</chem>
[Amim][Cl]	<chem>C=CCn1cc[n+](c1)C.[Cl-]</chem>
[Bmim][Br]	<chem>CCCCn1cc[n+](c1)C.[Br-]</chem>
<i>Celulosa</i>	<chem>COC1OC(CO)C(OC2OC(CO)C(OC)C(O)C2O)C(O)CO</chem>
<i>Xilano</i>	<chem>*OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)OC1OCC(C(C1O)O)O*</chem>
<i>Alcohol p-coumarílico</i>	<chem>OC/C=C/c1ccc(cc1)O</chem>

3.8 Modelado del proceso de pretratamiento en ASPEN PLUS

Para simular la solubilización de los componentes lignocelulósicos con líquido iónico, se empleó el simulador de procesos químicos Aspen Plus V11.0 (Versión de prueba). Inicialmente se construyó un diagrama de flujo de procesos que involucró tres etapas: i) pretratamiento; ii) regeneración y iii) recuperación de solvente.

Debido a que la base de datos de Aspen Plus no contiene líquidos iónicos, previamente se evaluaron las propiedades fisicoquímicas a través del simulador molecular COSMO-RS posteriormente, dichas propiedades se trasladaron a la base de datos de Aspen Plus. Enseguida, se establecieron las condiciones de operación de cada unidad de proceso y así mismo, se definió la composición de las corrientes de entrada con base en la información experimental obtenida de forma preliminar. Cabe mencionar que para la simulación se utilizaron compuestos equivalentes a la hemicelulosa (Xilano) y lignina (alcohol p-coumarílico) debido a que son moléculas complejas y tampoco se encuentran definidas en Aspen Plus.

Capítulo 4

∞ Resultados y Discusión

4. RESULTADOS

4.1 Artículo Publicado

SPRINGER LINK

Log in

Find a journal

Publish with us

Search

Cart

Home > Biomass Conversion and Biorefinery > Article

Original Article | Published: 25 April 2022

Pretreatment of *Typha latifolia* biomass with imidazolium ionic liquid as a strategy for sugar production

B. Timoteo-Cruz, R. M. Gómez-Espinosa, R. Sánchez-Orozco, J. J. García-Sánchez, F. Ureña-Núñez & G. Roa-Morales

Biomass Conversion and Biorefinery (2022) | Cite this article

239 Accesses | 1 Citations | Metrics

Access via your institution →

Access options

Buy article PDF

USD 39.95

Price includes VAT (Mexico)

Abstract

The demand for better lignocellulosic solvents has prompted the search for new materials for polysaccharide processing. Ionic liquids have been studied as alternatives to evaluate solubilization mechanisms. In this study, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) ionic liquid has been used for the dissolution of *Typha latifolia* (TL) biomass. The effects of temperature (X_1 , °C), contact time (X_2 , h), and solids loading (X_3 , %w/v) on the reducing sugar concentration (Y , mg/g) were determined by the response surface methodology (RSM). The pretreatment conditions were optimized using the Box-Behnken design, and it was found that the maximum production of reducing sugars was 214.14 mg of sugar/g of dry biomass, with a temperature of 120 °C, a time of 1 h, and a solids loading of 6%w/v. Additionally, analysis by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis (TG-DTG) suggested that pretreatment of biomass with IL could significantly alter the lignocellulosic structure associated with recalcitrance and, therefore, promote the dissolution of the cellulosic fraction.



Pretreatment of *Typha latifolia* biomass with imidazolium ionic liquid as a strategy for sugar production

B. Timoteo-Cruz¹ · R. M. Gómez-Espinosa¹ · R. Sánchez-Orozco² · J. J. García-Sánchez² · F. Ureña-Núñez³ · G. Roa-Morales¹

Received: 13 January 2022 / Revised: 1 April 2022 / Accepted: 12 April 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract

The demand for better lignocellulosic solvents has prompted the search for new materials for polysaccharide processing. Ionic liquids have been studied as alternatives to evaluate solubilization mechanisms. In this study, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) ionic liquid has been used for the dissolution of *Typha latifolia* (TL) biomass. The effects of temperature (X_1 , °C), contact time (X_2 , h), and solids loading (X_3 , %w/v) on the reducing sugar concentration (Y , mg/g) were determined by the response surface methodology (RSM). The pretreatment conditions were optimized using the Box-Behnken design, and it was found that the maximum production of reducing sugars was 214.14 mg of sugar/g of dry biomass, with a temperature of 120 °C, a time of 1 h, and a solids loading of 6%w/v. Additionally, analysis by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermal analysis (TG-DTG) suggested that pretreatment of biomass with IL could significantly alter the lignocellulosic structure associated with recalcitrance and, therefore, promote the dissolution of the cellulosic fraction.

Keywords Ionic liquid · *Typha latifolia* · Lignocellulose · Reducing sugar

1 Introduction

Currently, the generation of energy and the production of chemicals are based on fossil resources. However, the drawbacks of dependence on oil for energy generation are clear. The CO₂ produced during the combustion of gasoline is one of the main precursors of climate change [1–3]. Furthermore, the increase in oil prices and its depletion are increasingly evident, which have promoted a growing interest in the search for renewable technologies to replace fossil sources [4–7].

For its abundance and renewable and ecological nature, lignocellulosic biomass is being studied as a raw material for power generation [8–11]. Lignocellulosic biomass is composed of three biopolymers, cellulose, hemicellulose, and lignin [12–15]. These biopolymers are estimated to contain up to 60–70%w/w carbohydrates [4, 14, 16]. Due to the fact that lignocellulosic biomass is a highly recalcitrant material to chemical and biological modifications, a pretreatment stage is necessary that allows the deconstruction of its main components [17–22]. Pretreatment is a key step [23] in the processing of lignocellulosic biomass for transformation into chemicals and materials of biorenewable origin [24–29]. Several methods of pretreatment of lignocellulosic biomass have been studied, including chemical (acid hydrolysis, alkaline, ozonolysis, organosolv), physical (milling, extrusion, microwave, pyrolysis), and biological (enzymatic hydrolysis, bacteria, and fungi) methods [30, 31]. However, there are several disadvantages associated with the previous methods, such as extreme conditions, expensive equipment, generation of highly polluting waste [32, 33], high energy consumption [18, 34, 35], and lengthy treatment times [7, 8, 36]. These disadvantages have led to the development of more efficient technologies for biomass conversion. Nowadays, the most

✉ R. Sánchez-Orozco
r.sanchez@tesjo.edu.mx

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 14.5, Toluca 50200, Estado de México, Mexico

² División de Ingeniería Química, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, Carretera Toluca-Atlacomulco Km. 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, Jocotitlán 50700, Estado de México, Mexico

³ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca, La Marquesa, Ocoyoacac 52750, Estado de México, Mexico

innovative ways to attain bioproducts from lignocellulosic materials are technologies based on ionic liquids [10, 15, 23, 37–43]. Ionic liquids are organic salts, liquid at room temperature [44–51]; they have very low vapor pressure, which prevents atmospheric emissions due to the zero loss of solvent by evaporation. In addition, they have relatively high thermal stability, low flammability, and the possibility of recycling, which contributes to the reduction of waste [42, 52–56]. Previous studies have shown the efficiency of ionic liquids for dissolving cellulose and lignocellulosic biomass [10, 15, 22, 26, 28, 57, 58]. Swatloki et al. [59] showed that it was possible to dissolve cellulose up to 25% using the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]) at temperatures of 70–100 °C and using acetone, water, or ethanol as antisolvents. On the other hand, Sun et al. [27] evaluated the dissolution of paper and corn residues with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]) and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([Emim][Cl]), achieving 80% glucose and 90% xylose. Liu et al. [7] explored the pretreatment of corn stubble with [Emim][Ac]; they determined that the optimal temperature conditions were 98.5 °C, contact time of 1.3 h, and the solid–liquid ratio of 1:8.7, achieving cellulose and hemicellulose contents of corn stubble of 85.7 and 9.1% respectively. Da Costa Lopes et al. [22] proposed an advanced methodology for the recovery of wheat straw from the use of an aqueous solution of 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Bmim][HSO₄]) in selective hydrolysis with the purpose of fractionating the hemicellulosic content into pentoses, that is, xylose and arabinose, through an experimental design, achieving a maximum pentose yield of 80.5 wt.% at 131.0 °C and 88.0 min. In recent years, a large number of ionic liquids have been assessed with different types of lignocellulosic materials [60, 61], as is the case with wood waste [1, 2, 34, 39, 54, 62], agricultural residues such as straw and corn cob [7, 25, 27, 63, 64], likewise, fruit residues such as orange, walnut, and coconut peels [6, 65, 66]. According to previous studies, imidazolium-based ionic liquids have proved to be the best candidates for the dissolution of lignocellulosic biomass [8, 15, 49, 67–69], including [Bmim][Cl], [Emim][Cl], and [Emim][Ac] which have been the most studied, and have shown better dissolving capacity [32, 58, 70–72]. In this way, it is highlighted that there are no previously published studies regarding the pretreatment of *Typha latifolia* with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([Bmim][Cl]). *Typha latifolia* (TL) is a problematic aquatic weed of water bodies, such as lakes, lagoons, swamps, and rivers, that causes serious ecological problems due to its rapid proliferation [35]. TL biomass has a low lignin content and a significant amount of cellulose and hemicellulose, making it a suitable raw material for conversion into bioproducts and liquid fuels for energy production [73, 74]. In this context, the development of technologies that promote strategies for

the use of lignocellulosic materials through the concept of biorefinery generates a positive environmental impact due to the efficient use of resources in a sustainable manner, enabling biomass by-products to be recovered in order to obtain high value-added bioproducts contributing to the circular bioeconomy [75–77]. In the present study, the influence of the dissolution temperature, contact time, and solids loading on the response pathway concentration of reducing sugars was determined, for which a response surface methodology (RSM) design of experiments was used. The quantification of reducing sugars was carried out by the 3,4-dinitrosalicylic acid (DNS) method. Additionally, the effect of pretreatment with [Bmim][Cl] on biomass was studied using scanning electron microscopy (SEM) to visualize the modification of morphology before and after treatment, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for determining changes in the structure of biomass biopolymers, and thermal analysis (TGA-DTG) to study the thermal stability properties.

2 Materials and methods

2.1 Sample and chemicals

The lignocellulosic biomass *Typha latifolia* was collected in the community of San Pedro de los Baños, Ixtlahuaca, Mexico (19° 49.1' N; 99° 09.7' W). Subsequently, the stems and leaves of the *Typha*, cut into small segments, were washed repeatedly with tap water to remove dirt, and adhering impurities. Then, they were washed one more time with distilled water to ensure the cleanliness of the material. The biomass was dehydrated in a digital natural convection oven (Memmert, model 30–750) at 60 °C until obtaining a constant weight. It was ground and sieved to get 200- μ m dust. The IL 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [Bmim][Cl] (99% purity), microcrystalline cellulose, and alkali lignin were purchased from Sigma Aldrich, EE. UU. While the rest of the chemicals used, deionized water, acetone, acetonitrile, dimethyl sulfoxide (DMSO), 3,5-dinitrosalicylic acid, sodium hydroxide, and potassium tartrate, as well as carbohydrate standards (fructose, glucose, and sucrose), were of analytical quality and used as received, without prior purification.

2.2 Determination of the chemical composition of *Typha latifolia*

The chemical composition of the main components of lignocellulosic biomass TL (cellulose, hemicellulose, and lignin) was estimated by fiber analysis using the Van Soest method [78]. The analysis was performed in triplicate in an ANKOM-200 fiber analyzer using 0.5 g raw biomass samples (UTB) [79, 80]. To determine the moisture percentage,

UTB samples were dehydrated in a digital convection furnace (Memmert, model UN75) at 60 °C until constant weight was obtained. The samples were then placed in a muffle oven at 575 °C for 2 h to determine the ash content [2]. The percentage of moisture and ash was calculated by gravimetry. The content of extractives was obtained following the methodology of Ayeni et al. [81]; 150 mL of acetone was used as solvent through Soxhlet extraction. To determine the content of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur, an elemental analyzer by combustion (Elementar-Vario Micro Cube) was used, while the oxygen content was determined by mass balance between carbon, hydrogen, and nitrogen [2, 82].

2.3 Lignocellulosic biomass dissolution in [Bmim][Cl]

Before dissolution tests, the ionic liquid and the biomass were dried at 105 °C and 60 °C respectively for 24 h, ensuring a moisture content of <0.5% for the ionic liquid and the biomass [15, 65]. In a 50-mL Erlenmeyer flask with threaded lid, 5 g of [Bmim][Cl] and solids loading of 2–6%w/v concerning the ionic liquid were placed. The flask was immersed in a silicone oil bath at constant temperature (90–150 °C), reaction time (1–3 h), and magnetic stirring (300 rpm). At the end of the reaction time, the mixture was quenched in an ice bath for 15 min. Subsequently, 10 mL of DMSO was added to reduce the viscosity [83, 84], and the mixture was transferred to 10-mL Falcon tubes, and then centrifuged for 15 min at 4500 rpm. The supernatant (IL + dissolved cellulose) was collected in glass flasks for the regeneration process. Undissolved solids (undissolved biomass) were washed in triplicate with 50 mL of deionized water and then dried for 24 h at 60 °C for subsequent quantification of total reducing sugars (TRS) and characterization by FTIR, SEM, and TGA-DTG. The experimental trials were randomly selected and repeated three times to assess data reproducibility.

2.4 Regeneration of dissolved cellulose

The dissolved cellulose solution in ionic liquid was diluted with 20 mL of a mixture of acetone and deionized water (1:1 v/v); this mixture acted as a solvent for the lignin and an antisolvent for the dissolved cellulose [32, 59, 65]. The said mixture was kept under stirring for 2 h to precipitate the dissolved cellulose. The resulting cellulose precipitate was centrifuged at 4500 rpm for 15 min. The supernatant containing the IL and antisolvent was placed in a glass beaker and dried at 105 °C for recovery of the ionic liquid. Right away, the recovered solid (dissolved cellulose) was washed in triplicate with 50 mL of antisolvent to ensure complete removal of the ionic liquid. The regenerated cellulose was dried in an oven at 60 °C for 24 h, followed by quantification of reducing

sugars and characterization by FTIR, SEM, and TGA-DTG. The experimental trials were randomly selected and repeated in triplicate to evaluate the reproducibility of the data. The percentage of dissolved biomass was calculated as shown in Eq. 1. Where m_{Bi} represents the mass of biomass initially added and m_{Bf} is the mass of biomass recovered at the end of centrifugation.

$$\%DB = \frac{m_{Bi} - m_{Bf}}{m_{Bi}} \quad (1)$$

2.5 Quantitative analysis of reducing sugars

The total reducing sugar content (TRS) was determined using the 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method [85]. In a test tube, 1.0 mL of the supernatant of the product sample (dissolved biomass and undissolved biomass) and DNS reagent (1.0 mL) were mixed. The above solution was heated in boiling water for 5 min. At the end of the reaction time, the mixture was transferred to an ice bath and then diluted with 5.0 mL of distilled water. After 15 min of repose, the absorbance of the samples was measured with a UV-Vis spectrophotometer (Thermo Scientific-Genesys 10S) at 575 nm. TRS concentration was determined using a calibration curve constructed from glucose standard solutions.

2.6 Morphological characterization

The morphology of the biomass TL treated and untreated was characterized by scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-IT100, Japan). For the SEM images, the biomass in the form of fibers was placed in a brass sample holder using adhesive carbon tape to adhere the sample to the holder. Before obtaining the images, the samples were coated with a thin layer of gold using the sputtering technique (Agar Auto Sputter Coater), to increase conductivity, avoiding charge accumulation, as well as possible sample degradation. The microscope was set to an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of 10 mm.

2.7 Characterization FTIR

Characterization by Fourier transform infrared spectroscopy was performed to study changes in the functional groups of the control sample, pretreated biomass, and the new and recovered ionic liquid, using a Perkin Elmer infrared spectrophotometer (Spectrum Two) equipped with a universal ATR accessory. Samples were placed on a ZnSe/diamond crystal plate and scanned from 4000 to 600 cm^{-1} with a spectral resolution of 4 cm^{-1} . Each spectrum was collected and compared to the background spectrum of the clean crystal surface to plot the spectra in absorbance mode. Three replicas of each sample were recorded at room temperature, obtaining identical spectra in each case.

2.8 Thermal analysis

Thermal analysis was performed on a TA Instruments TGA Q50 thermogravimetric analyzer to determine the thermal stability of the dissolved, undissolved, and untreated biomass samples. Samples of approximately 3 mg were heated from room temperature to 800 °C at a heating rate of 50 °C min⁻¹. All analyses were performed under a nitrogen atmosphere with a gas flow of 60 mL min⁻¹ to avoid any premature thermo-oxidative degradation. Based on the weight loss distributions, thermogravimetric (TGA) and thermogravimetric derivative (DTG) analysis of the samples was carried out.

2.9 Experimental design

To optimize the parameters that maximize the release of reducing sugars from pretreatment of TL biomass with ionic liquid, the independent variables temperature (X_1), contact time (X_2), and solids loading (X_3) were studied, where the ranges of values for each variable were established at 90–150 °C, 1–3 h, and 2–6%w/v respectively, each at three levels (low, medium, and high) as shown in Table 1. Response surface methodology (RSM) was used to determine the optimal values of each parameter that would allow maximizing the yield of reducing sugars (Y) as a response variable. To evaluate the interaction between the studied factors, the Box-Behnken (BBD) design with the Statistica software (StatSoft, EE. UU.) was employed to find the optimum conditions. This study consisted of an experimental design of fifteen groups of experiments shown in Table 2. A second-order polynomial model was used to obtain the mathematical response between the response variable and the independent variables as shown in Eq. 2:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

where Y is the response; β_0 , β_i , β_{ii} , and β_{ij} are estimates of the polynomial coefficients; and x_i and x_j represent the independent variables.

The data obtained were completely analyzed by an analysis of variance (ANOVA) using the same software.

Table 1 Independent variables and their coded levels for ionic liquid pretreatment of *Typha latifolia* using a three-factor Box-Behnken design

Parameter	Notation	Coded and actual levels		
		-1	0	1
Temperature (°C)	X_1	90	120	150
Time (h)	X_2	1	2	3
Substrate loading (%w/v)	X_3	2	4	6

Table 2 Box-Behnken experimental design for the *Typha latifolia* pretreatment and results

Run no	X_1	X_2	X_3	y=Reducing sugars [mg/g]	
				Observed	Predicted
1	120	2	4	202.36	203.1610
2	120	3	2	180.31	186.2074
3	120	1	2	100.06	119.6480
4	150	2	2	93.35	68.0002
5	150	2	6	84.77	84.8954
6	150	1	4	58.27	64.0408
7	90	3	4	77.83	72.0638
8	120	1	6	214.15	208.2470
9	150	3	4	62.73	82.1872
10	90	1	4	74.78	55.3184
11	120	3	6	196.16	176.5796
12	120	2	4	198.77	203.1610
13	90	2	2	36.11	35.9869
14	120	2	4	208.35	203.1610
15	90	2	6	72.71	98.0628

Statistical significance was predicted by Fisher's F test. The variables that significantly affected the response were determined using a confidence level greater than 95% with a P value less than 0.05. In addition, model fit was evaluated using the coefficient of determination R^2 and its fitted form. The three-dimensional response surface plots obtained made it possible to study the interaction between the three factors concerning reducing sugar yield.

3 Results and discussions

3.1 Lignocellulosic composition of raw material

The ultimate analysis and fiber of the components of the *Typha latifolia* biomass are shown in Table 3. It is evident that the content of the elements carbon and oxygen is more abundant compared with that of the hydrogen and nitrogen of the biomass under study. The sulfur content in the sample is negligible. This behavior is consistent with other types of biomasses previously studied [11]. Regarding proximal composition analysis, hemicellulose is the majority component, followed by cellulose and lignin. The hemicellulose content was 43.04%, while the cellulose and lignin contents were 30.13% and 6.31% respectively; this is comparable with the analysis of other materials such as pine sawdust, cane bagasse, and corn cob [82, 86] as shown in Table 3. The amount of extractables and the high moisture content are due to the fact that biomass comes from a natural wetland area. In general, TL has the potential to be used as a raw material in the production of fermentable metabolites due

Table 3 Ultimate and fiber analysis of row material

	<i>Typha latifolia</i> ^a	Sugar cane baggage ^b	Corn cob ^b	Pine sawdust ^c
Ultimate analysis (%wt)				
C	46.72	43.20	44.20	50.30
H	6.88	6.20	5.90	6.00
N	5.34	0.40	0.54	42.99
S	—	0.80	0.08	—
O	41.16	43.20	44.20	0.69
Fiber analysis (%wt)				
Cellulose	30.13	36.60	32.20	55.92
Hemicellulose	43.04	18.70	29.00	15.35
Lignin	6.31	19.80	15.80	10.55
Ash	2.22	4.40	5.70	2.07
Moisture	20.12	10.00	10.20	6.09
Extractive content	14.32	19.40	14.80	10.54

^aThis study^bRaj et al.[75]^cMishra and Mohanty[79]

to its acceptable cellulose and hemicellulose content, as well as low lignin content.

3.2 Effect of the lignocellulosic biomass pretreatment with [Bmim][Cl]

The effect of dissolving TL with the 1-butyl-3-methylimidazolium ionic chloride liquid was studied under different operating conditions, i.e., temperature of 90–150 °C, dissolution time of 1–3 h, and substrate load of 2–6% w/v. The maximum value of reducing sugars (214.14 mg sugar/g dry matter) and cellulose dissolution of 23% w/w were reached under the conditions of replication No. 8 (Table 2). The maximum value of reducing sugars (214.14 mg sugar/g dry matter) and cellulose dissolution of 23% w/w were reached under the conditions of replication No. 8 (Table 2). The maximum dissolution of biomass reached 23% w/w; this value is representative compared to other ionic liquids such as [BPy][Cl], [Amim][Br], [Emim][Ac], [BmPy][Cl], and [Emim][Cl] (Table 4) [28, 47, 62, 87]. Although the ability of IL used to dissolve lignocellulosic biomass is dependent

on its physico-chemical properties, operating conditions may be key to achieving greater dissolution [15, 88, 89]. The effect of each of the experimental conditions assessed is detailed in the subsequent sections.

The dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids is based on the interaction of hydrogen bonds. Several studies have confirmed that the anion of the ionic liquid penetrates the cellulose structure and breaks the native cellulose structure through competitive hydrogen bonds [30, 32, 47, 90, 91]. Figure 1 shows the proposed mechanism for the dissolution of cellulose from TL with [Bmim][Cl] ionic liquid. Cellulose dissolution is associated with the formation of hydrogen bonds formed between the protons of the hydroxyl group of cellulose and the anion [Cl⁻] of the ionic liquid, promoting the breaking of the intermolecular hydrogen bonds that exist between the chains of carbohydrates, while the protons the imidazolium cation (1-butyl-3-methylimidazolium) prefer to associate with the oxygen atoms of the hydroxyl groups of cellulose, breaking the intramolecular bond network of cellulose, giving way to dissolution [92, 93]. In this process, the anion acts as a hydrogen bond acceptor and the

Table 4 Solubility of cellulose in different ionic liquids

Abbreviation	Name	Substrate	Solubility (wt%)	References
[BPy][Cl]	1-Butylpyridinium chloride	Cellulose	15	[47]
[Emim][Ac]	1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate	Eucalyptus	18.6 -19.6	[87]
[BmPy][Cl]	1-Butyl-3-methylpyridinium chloride	Cellulose	28	[47]
[Emim][Cl]	1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride	Microcrystalline cellulose	10	[28]
[Amim][Br]	1-Allyl-3-methylimidazolium bromide	Cotton linters	4	[62]
[Bmim][Cl]	1-Butyl-3-methylimidazolium chloride	<i>Typha latifolia</i>	23	This study

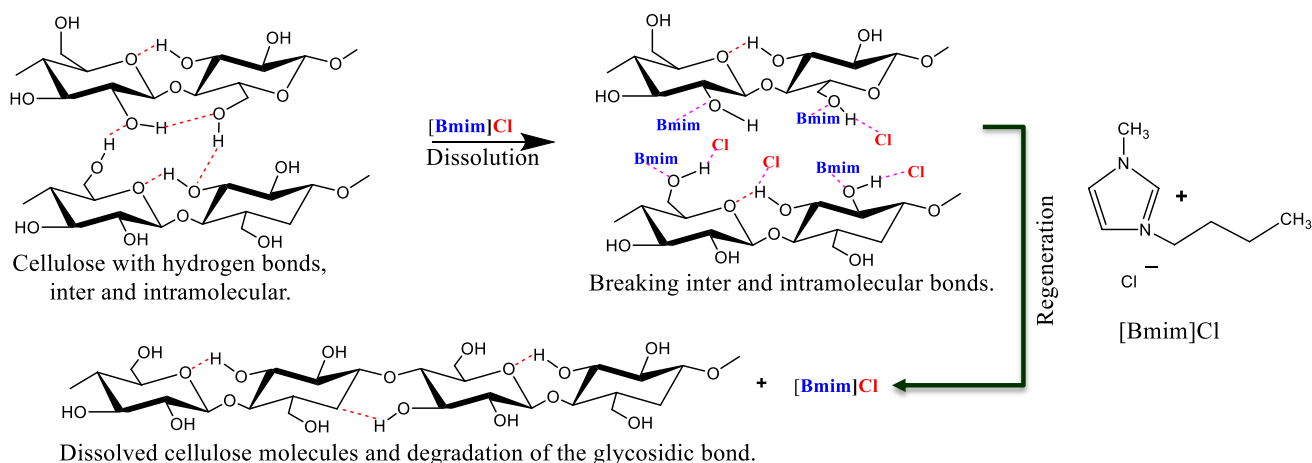


Fig. 1 Mechanism of cellulose dissolution in $[Bmim]Cl$ (adapted from Halder et al. [62])

cation as a hydrogen bond donor. The above is in agreement with that reported by other investigations where it was verified that the ionic liquid was able to lead to cellulose chain cleavage due to the synergistic effect of the anion and cation [15, 24, 50, 62]. A similar mechanism is also applicable for the dissolution of hemicellulose in IL [94].

3.2.1 Characterization SEM

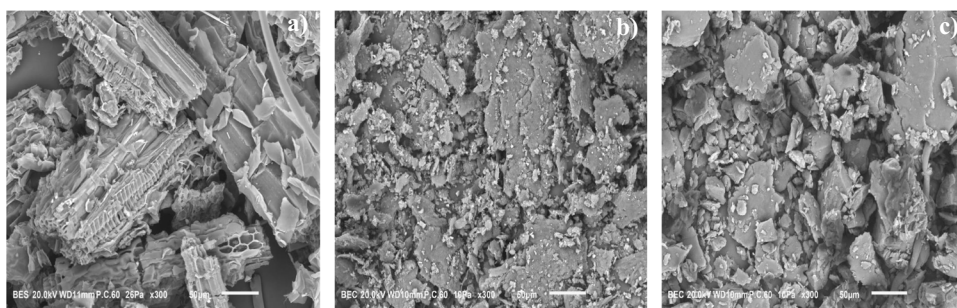
The morphological and structural changes of the biomass caused by pretreatment with $[Bmim][Cl]$ were examined by scanning electron microscopy (SEM). As can be seen in Fig. 2a, the untreated biomass shows a rigid and compact structure of heterogeneous striated fibrils attributed to the physical–mechanical treatment carried out in the biomass conditioning stage. While the lignocellulose dissolved in IL (Fig. 2b) revealed the presence of lignocellulose fibers with compact shapes showing fractures and a more rough and disordered structure. According to Ma et al. [95] and Semerci and Güler [31], this could be attributed to a decrease in crystallinity of cellulose, effect of biomass pretreatment with ionic liquid. Figure 2c shows the biomass not dissolved in the IL; it presents a less rough structure and is larger than the dissolved cellulose; however, the effect of the pretreatment

with $[Bmim][Cl]$ is also evident. In addition, the cell wall cleavage indicates that the ionic liquid was able to promote the partial solubilization of the biomass allowing greater accessibility and penetration of the hydrolysis processes and further saccharification.

3.2.2 Characterization FTIR

FTIR analysis was performed to investigate changes in the structural features and functional groups of the biomass as a result of treatment with $[Bmim][Cl]$ ionic liquid. As shown in Fig. 3, the spectra of UTB (untreated biomass), UDB (undissolved biomass), and DB (dissolved biomass) do not show changes in the main peaks on account of the ionic liquid not leading to significant derivatization of functional groups. However, stronger intensities were obtained for the peaks corresponding to the DB spectrum compared to the UTB spectrum, indicating a higher concentration of cellulose from TL after treatment with the IL. Typically, absorption at 3346 cm^{-1} is associated with O–H stretching. The peak at 2918 cm^{-1} is attributed to C–H stretching. These bands are characteristic of biomass composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, which is demonstrated in previous studies [47, 96, 97]. The

Fig. 2 Micrograph of lignocellulosic biomass: untreated (a), undissolved (b), and dissolved in ionic liquid (c)



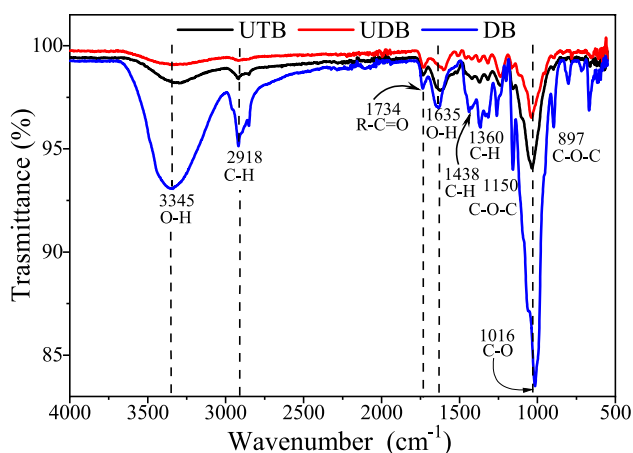


Fig. 3 FTIR spectra of untreated biomass (UTB), undissolved biomass (UDB), and dissolved biomass (DB)

band located at 1734 cm^{-1} is attributed to the stretching vibration of the $\text{C}=\text{O}$ group from acetyl and uronic ester groups of hemicellulose [31, 40, 48]. This confirms that after the reaction with IL, cellulose was released from the biomass matrix. The band located at 1635 cm^{-1} represents the primary and secondary OH groups of the lignin compounds. The absorption at 1360 cm^{-1} is related to the bending of the $\text{C}-\text{H}$ bond. Furthermore, the weakening of the hydrogen bonds caused by the dissolution process in IL changed the vibrational energy of the cellulose chain, affecting the asymmetric $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretch band located at 1150 cm^{-1} . Likewise, the glucose ring is stretched at 1066 cm^{-1} and appears as a very noticeable shoulder in DB. Another difference in the spectra is observed in the bands at 1016 cm^{-1} corresponding to the $\text{C}-\text{O}$ stretching of cellulose and hemicellulose. This signal is found in all samples, but in UTB and UDB, it is less intense because the IL, besides removing hemicellulose, also removed as much of the cellulose contained in the biomass [18, 47, 50]. The sharp, narrow band of the peak at 897 cm^{-1} is mainly observed in DB and is characteristic of the presence of β -(1 \rightarrow 4)-glycosidic bonds between glucose monomers in cellulose, suggesting a modification in the recalcitrant behavior of cellulose, i.e., IL pretreatment significantly affected the portion of cellulose contained in the biomass.

Moreover, Fig. 4 shows the infrared spectrum in the region of 1500 to 900 cm^{-1} (fingerprint) of the regenerated biomass and was compared with a cellulose pattern, where signals with notable differences in peak height were observed, and assigned to specific functional groups [40, 98]. From the above, it is possible to corroborate the presence of characteristic cellulose groups in the regenerated biomass, and this evidenced the selective removal of lignin

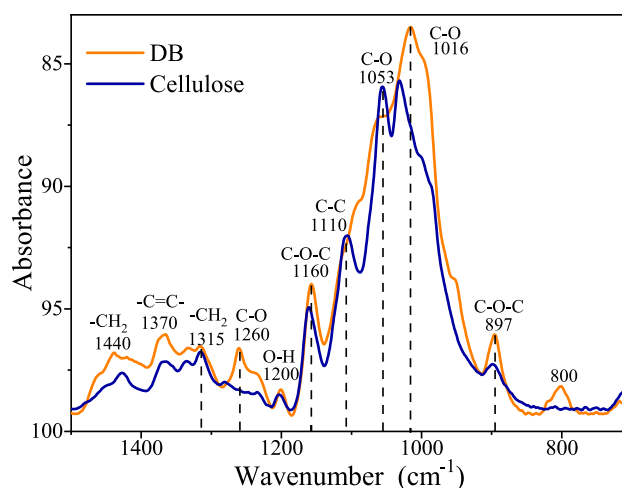


Fig. 4 FTIR spectra of dissolved biomass (DB) and cellulose

and hemicellulose during IL treatment to form a cellulose-rich material [27, 50, 91, 97, 99].

Figure 5 shows the infrared spectrum of the new ionic liquid (NIL) compared to the recovered ionic liquid (RIL). The bands located in the region between 3050 and 2800 cm^{-1} correspond to the $\text{C}-\text{H}$ stretching of the vibrations of the methyl ($-\text{CH}_2-$) and methylene ($-\text{CH}_3$) groups associated with the alkyl groups located on the nitrogen atoms of the imidazolium ring [100], while the band at 3140 cm^{-1} corresponds to the $-\text{CH}$ stretching vibrations of the imidazolium cation (1-butyl-3-methylimidazolium). The bands located in the region of 1461 to 1320 cm^{-1} correspond to $\text{C}=\text{C}$, CN , $\text{C}=\text{N}$, and $\text{N}-\text{H}$ skeletal vibrations of the imidazolium ring [101]. According to the above, Table 5 shows that the characteristic peaks of IL after its use in the TL dissolution process do not present significant changes except for the bands located in the region of 3378 and 1640 cm^{-1} belonging to

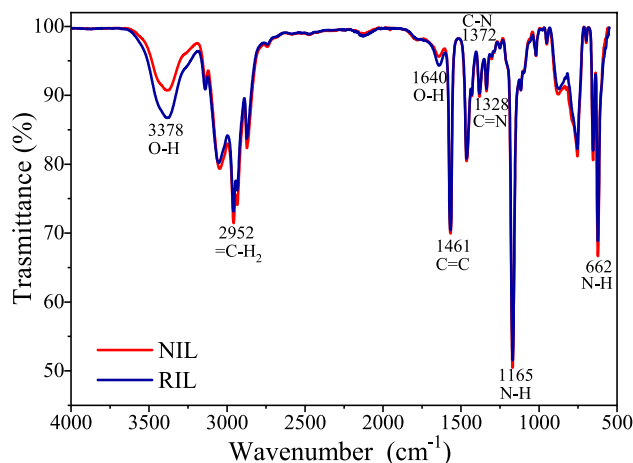


Fig. 5 FTIR spectra of new ionic liquid (NIL) and recycled ionic liquid (RIL)

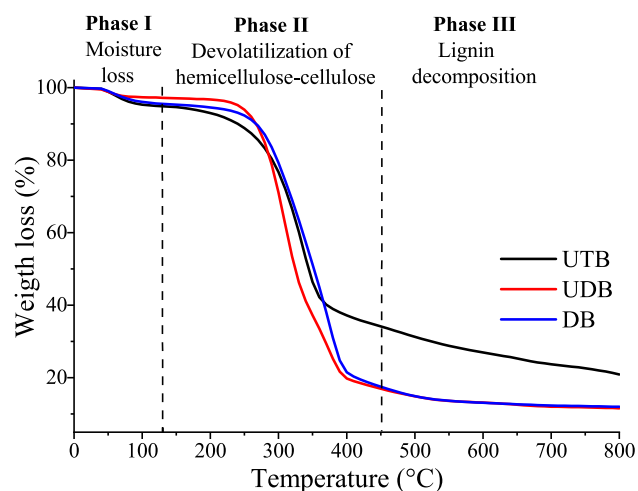
Table 5 Assignment of FTIR bands for functional groups of ionic liquid: [Bmim] Cl

Wavenumber (cm ⁻¹)	Band assignment/functional groups
3382–3378 cm ⁻¹	–OH stretching vibrations
3046–2860 cm ⁻¹	–CH stretch of methyl and methylene groups (CH ₂ and CH ₃) of the alkyl groups of the imidazolium ring
1643–1640 cm ⁻¹	H–O–H valence vibration in adsorbed water
1462–1460 cm ⁻¹	C=C aromatic skeletal vibrations
1372–1371 cm ⁻¹	C–N bending in the plane
1328–1327 cm ⁻¹	C=N asymmetric stretch of imidazolium cation
1165–1164 cm ⁻¹	N–H bending vibrations
662–660 cm ⁻¹	N–H stretching vibrations

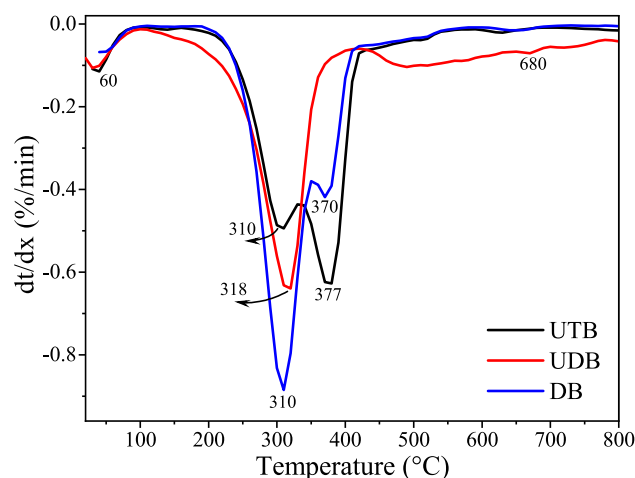
the group OH attributed to the presence of moisture due to the high hygroscopicity of IL, so it can be inferred that the recovered ionic liquid does not lose its chemical and structural characteristics after being used in the pretreatment of lignocellulosic biomass.

3.2.3 Thermal degradation profiles

Thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG) were used to assess the impact of the IL pretreatment on the thermal stability of the biomass. Figure 6 shows the thermal decomposition curves of untreated biomass (UTB), undissolved biomass (UDB), and dissolved biomass (DB) with [Bmim][Cl]. The thermograms clearly showed changes in the slope curves. This dynamic breakdown behavior is attributed to the three main components of the lignocellulosic material (hemicellulose, cellulose, and lignin), as demonstrated in previous studies [82, 102,

**Fig. 6** TGA profile of untreated biomass (UTB), undissolved biomass (UDB), and dissolved biomass (DB)

103]. Thermal degradation of the lignocellulosic biomass was undertaken in at least three stages. Phase I (temperature range ~50–150 °C) is attributed to the removal of moisture and light volatile compounds. Phase II covers a temperature range of 150–450 °C and presents two defined peaks associated with the devolatilization of hemicellulose (first peak) and cellulose (second peak). While phase III, with a temperature range of 450–600 °C, is responsible for the endothermic decomposition of lignin [82, 104]. The zone of lignin decomposition was wider and occurred at a slower rate compared to cellulose and hemicellulose decomposition due to the low reactivity of C–C bonds in lignin. Loss of mass for the sample DB (~72%) was higher than that of UTB (~52%). Furthermore, the thermal decomposition of hemicellulose and cellulose in DB happened at a lower temperature than that in UDB. Additionally, the DTG curves represented in Fig. 7 evidence the temperatures (T_{max}) at which the maximum biomass decomposition rate occurred (310, 318, 370, 377, and 488 °C). It is observed that UTB shows a single peak with a maximum value (T_{max}) of 318 °C. After pretreatment of biomass with [Bmim][Cl], two peaks are perceived in the thermograms due to the partial degradation of hemicellulose, followed by cellulose, where it is evident that the T_{max} value changed to a slightly lower temperature attributed to the depolymerization of the cellulose chains [2, 42, 47, 58]. As a result of pretreatment with IL, it has been documented that the cellulose contained in the biomass is converted to its amorphous form and can be hydrolyzed in small amounts into monomeric and dimeric glucose units [47, 94, 103]. The maximum temperature which mainly accounts for cellulose degradation in DB and UDB was 370 and 377 °C, respectively. Finally, the above results suggest that the treatment of TL with IL contributed to modifying the thermal stability of biomass further

**Fig. 7** DTG profile of untreated biomass (UTB), undissolved biomass (UDB), and dissolved Biomass (DB)

confirming the presence of low molecular weight cellulose oligomers and monomers.

3.3 Optimization of biomass pretreatment process

Once the pretreatment conditions are established, the Box-Behnken design was used to determine the effects of the temperature, contact time, and solids loading on the response variable (concentration of reducing sugars). From a total of 15 trials in random combinations of the independent variables, it was observed that the variation in RS concentration ranged between 36 and 214.14 mg sugar/g dry matter. In agreement with the experimental tests undertaken, the maximum value of reducing sugars was achieved at a temperature of 120 °C, contact time of 1 h, and solids loading of 6%w/v. The results obtained are similar to those found by Xie et al. [72] where they pretreated the cotton stalk with [Bmim][Cl] and the maximum yield of reducing sugars obtained was 297.2 mg/g dry pretreated biomass at a temperature of 120 °C, contact time of 5 h, and liquid/solid ratio of 10:1. Likewise, Mesa et al. [70] studied the pretreatment of cane bagasse with [Bmim][Cl] at different conditions of temperature (80 °C to 150 °C) and solids load (4 to 10%) at two times (20 and 60 min) obtained a maximum sugar yield of 361.9 mg/g dry pretreated biomass at 140 °C and 6%w/w solids load with 20-min process after enzymatic hydrolysis.

Table 2 shows the observed values for RS concentration, as well as those predicted by the polynomial regression equation considering the significant terms (Eq. 3).

$$\begin{aligned}
 Y_{RS} = & -2066 + 32.31x_1 \\
 & + 124.1x_2 + 84.2x_3 \\
 & - 0.1309x_1^2 - 16.9x_2^2 \\
 & - 3.39x_3^2 + 0.012x_1x_2 \\
 & - 0.188x_1x_3 - 12.28x_2x_3
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

where Y_{RS} represents the concentration of reducing sugars (mg/g) and x_1 , x_2 , and x_3 are the values of the factor's temperature, time, and solids loading, respectively in the ranges studied. The coefficient of determination R^2 for the correlation between observed and predicted RS concentration indicates that the model explained 95.1% of the variability in the response with a significance of less than 0.05 in the release of reducing sugars due to pretreatment with [Bmim][Cl].

The analysis of variance (ANOVA) was performed to determine the statistical significance of the quadratic response surface model (Table 6), and it can be observed that the F value corresponds to 10.08, showing a probability value of less than 0.05 ($P = 0.009$), indicating that the model was statistically significant. The coefficient of determination (R^2) was found to be 0.951, showing that there is a good fit between the data predicted by

Table 6 Analysis of variance (ANOVA) of the model for the optimization of the pretreatment of *Typha latifolia* with [Bmim]Cl

Source	SS	DF	MS	F value	P value
Model	58,391.7	9	6488.0	10.84	0.009*
X_1	177.6	1	177.6	0.30	0.609
X_2	608.7	1	608.7	1.02	0.360
X_3	3118.5	1	3118.5	5.21	0.071
X_1^2	51,276.7	1	51,276.7	85.67	0.00025*
X_2^2	1056.1	1	1056.1	1.76	0.241
X_3^2	680.9	1	680.9	1.14	0.335
$X_1 * X_2$	0.5	1	0.5	0.00	0.978
$X_1 * X_3$	510.3	1	510.3	0.85	0.398
$X_2 * X_3$	2412.3	1	2412.3	4.03	0.101
Error	2992.7	5	598.0		
Lack-of-fit	2945.9	3	982.0	41.92	0.023
Pure error	46.8	2	23.4		
Total	61,384.4	14			

SS, sum of squares; DF, degrees of freedom; MS, mean square; X_1 , temperature (°C); X_2 , time (h); X_3 , solids loading (%w/v). *P values less than 0.05 indicates significance at 95% confidence interval; $R^2 = 0.9512$

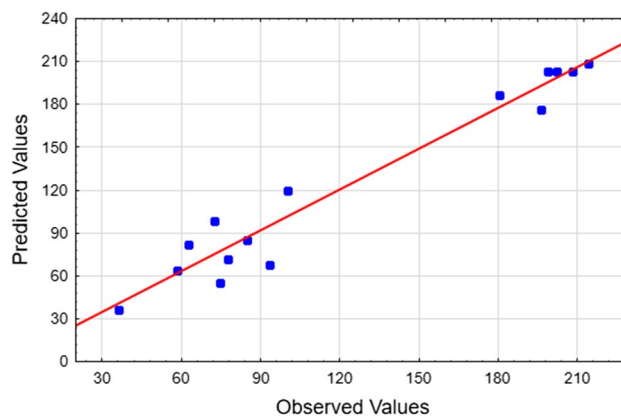


Fig. 8 Distribution of measured values (content of reducing sugars, mg/g) relative to the approximated values—optimization of ionic liquid pretreatment of *Typha Latifolia*

the model and the experimental data (Fig. 8). Also, it could be observed that the quadratic term of dissolution temperature (X_1^2) was statistically significant with P value < 0.00025 . This can be supported by the response surface graphs shown in Fig. 8, where it shows that the three factors analyzed, temperature, time, and solids load, are determinants in obtaining sugars after pretreatment. It is evident that the dissolution temperature directly influences the RS release (Fig. 9a), and the increase in temperature from 90 °C to around 120 °C is related to the increase in RS content [54]. It should be noted that high temperatures decrease the viscosity

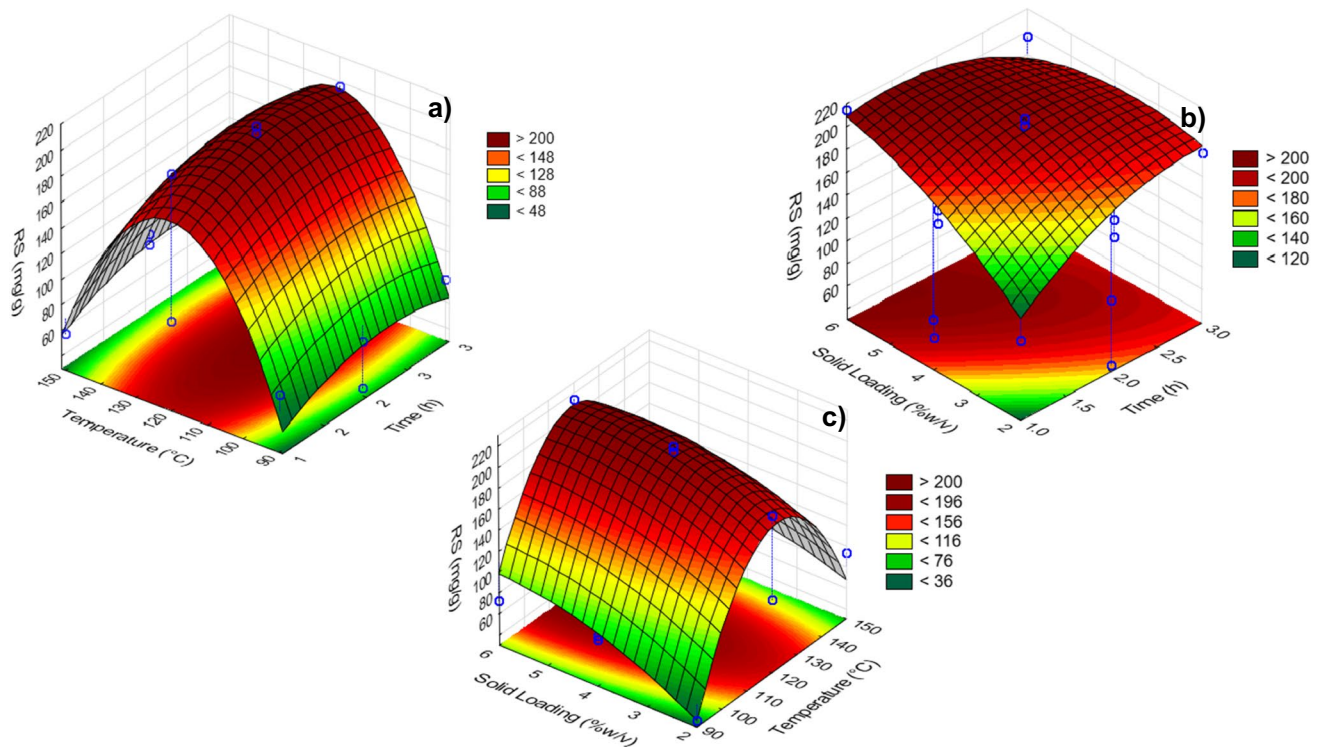


Fig. 9 Surface graph of response of the effect of the pretreatment of *Typha latifolia* with Bmm (Cl) on the content of reducing sugars

of the medium, facilitating the penetration of chloride ions into the matrix of β -(1 \rightarrow 4)-glycosidic bound units and promoting the disruption of intermolecular hydrogen bonds between the monomeric glucose units. When the temperature exceeds 120 °C, there is a significant reduction in the yield of reducing sugars attributed to cellulose degradation [70]. The results obtained from the present study are in accordance with what was reported by Xie et al. [72], where they performed the pretreatment optimization of the native cotton stem and found that the yield of reducing sugars was affected by the temperature increase from 70 to 120 °C.

In this research, the yield of reducing sugars was directly affected by the solids load (Fig. 9c) in the evaluated range (2 to 6%w/w). The response surface graph clearly shows that the sugar yield is proportional to the increase in solids load. In this sense, the maximum yield was achieved when the solids load was 6%w/w. This is consistent with the results found by Mesa et al. [70], where they optimized the pretreatment of sugarcane bagasse with [Bmm][Cl] with solids loads of 5 to 7%w/w, and concluded that the optimal pretreatment conditions, according to the established conditions, were a solids load of 6% (w/w), temperature of 140 °C, and 20-min contact.

The effect of the dissolution time does not show to be a determining factor in the RS concentration. On the

other hand, the interaction with the solids load shows that as the time increases up to 2 h, it favors the increase of RS, this means that the effectiveness of the pretreatment decreases for temperature values of 150 °C and time of 3 h (Fig. 9b). In the study by Da costa Lopes et al. [22], the effect of contact time (60–100 min) on the production of pentose from wheat straw was evaluated and it was demonstrated that the maximum yield was reached with a time of 80 min, which is consistent with the results obtained in this research. Therefore, no prolonged dissolution times are required for the biomass under study.

The optimum pretreatment conditions were determined using Statistica (Statsoft, EE. UU.). The predicted RS concentration was 214.20 mg sugar/g dry biomass at the temperature of 118.40 °C, contact time of 1.16 h, and 6%w/v solids loading. The validation of the optimum concentration was carried out through an experiment with the corresponding conditions. The RS concentration experimentally obtained was 213.6 mg sugar/g dry biomass, demonstrating the usefulness of the model to predict the concentration, as well as the optimization of the pretreatment process of TL with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride according to different combinations of pretreatment conditions with the range of design space.

4 Conclusions

In this work, the effect of pretreatment of TL lignocellulosic biomass with [Bmim][Cl] was evaluated. The change in the structural properties of the biomass promoted the mobility of hydrogen ions to attack and fragment the glycosidic bond. Thermal analysis profiles reveal a higher average decomposition rate and total weight loss, indicating a higher thermal degradation of the ionic liquid-treated biomass. Pretreatment with ionic liquid increased the yield of reducing sugars from TL 4.25-fold compared to the untreated sample. Therefore, the yield of reducing sugars from TL pretreated with ionic liquid under optimal conditions (120 °C, 1 h, and 6%w/v of IL) reached 214.15 mg sugar/g dry biomass. The findings indicate the suitability of TL lignocellulosic biomass pretreated by [Bmin]Cl ionic liquid for obtaining fermentable sugars and biofuels, facilitating a more competitive global economy based on a sustainable industry. The most important challenge in the use of ILs for lignocellulose pretreatment lies in providing economical solutions to IL recycling, so it is necessary to search for innovative strategies for efficient reuse.

Abbreviations IL: Ionic liquid; [Bmim][Cl]: 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride; TL: *Typha latifolia*; RSM: Response surface methodology; SEM: Scanning electron microscopy; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; DNS: 3,4-Dinitrosalicylic acid method; DMSO: Dimethyl sulfoxide; TRS: Total reducing sugars; TGA: Thermogravimetric analysis; DTG: Thermogravimetric derivative analysis; BBD: Box-Behnken design; X_1 : Temperature; X_2 : Contact time; X_3 : Solids loading; ANOVA: Analysis of variance; UTB: Untreated biomass; UDB: Undissolved biomass; DB: Dissolved biomass; NIL: New ionic liquid; RIL: Recovered ionic liquid; RS: Reducing sugars; SS: Sum of squares; DF: Degrees of freedom; MS: Mean square

Acknowledgements The authors acknowledge the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), for grant No. 627098, for the maintenance of graduate studies; the thermal analysis laboratory of the Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS), for carrying out the thermal analyzes; and especially the Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo) for providing the space, equipment, and materials necessary to carry out the tests of this research.

Author contribution BT and RS drafted the manuscript; RMG and GR are responsible for conceptualization and investigation; FU and JGG revised the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Declarations

Ethics approval and consent to participate All the authors have read and agreed to the ethics for publishing the manuscript.

Consent for publication The authors approved the consent for publishing the manuscript.

Competing interests The authors declare no competing interests.

References

- Cheng J, Wang N, Zhao D, Qin D, Si W, Tan Y, Wei S, Wang D (2016) The enhancement of the hydrolysis of bamboo biomass in ionic liquid with chitosan-based solid acid catalysts immobilized with metal ions. *Bioresour Technol* 220:457–463. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.064>
- Kassaye S, Pant KK, Jain S (2017) Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. *Renew Energy* 104:177–184. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.033>
- Haldar D, Purkait MK (2020) Lignocellulosic conversion into value-added products: a review. *Process Biochem* 89:110–133. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>
- Brandt A, Gräsvik J, Hallett JP, Welton T (2013) Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem* 15:550–583. <https://doi.org/10.1039/c2gc36364j>
- Xu J, Hou H, Liu B, Hu J (2017) The integration of different pretreatments and ionic liquid processing of eucalyptus: hemicellulosic products and regenerated cellulose fibers. *Ind Crops Prod* 101:11–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.038>
- Zakaria SM, Idris A, Alias Y (2017) Lignin extraction from coconut shell using aprotic ionic liquids. *BioResources* 12:5749–5774. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774>
- Liu Z, Li L, Liu C, Xu A (2018) Pretreatment of corn straw using the alkaline solution of ionic liquids. *Bioresour Technol* 260:417–420. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.117>
- Chen H, Liu J, Chang X, Chen D, Xue Y, Liu P, Lin H, Han S (2017) A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Process Technol* 160:196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.007>
- Shet VB, Varun C, Aishwarya U, Palan AM, Rao SU, Goveas LC, Raja S, Rao CV, Puttur U (2018) Optimization of reducing sugars production from agro-residue coconut leaflets using autoclave-assisted HCl hydrolysis with response surface methodology. *Agric Nat Resour* 52:280–284. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2018.09.015>
- Sudhakar MP, Arunkumar K, Perumal K (2020) Pretreatment and process optimization of spent seaweed biomass (SSB) for bioethanol production using yeast (*Saccharomyces cerevisiae*). *Renew Energy* 153:456–471. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.032>
- Vu HP, Nguyen LN, Vu MT, Johir MAH, McLaughlan R, Nghiem LD (2020) A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. *Sci Total Environ* 743:140630. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140630>
- Mora-Pale M, Meli L, Doherty TV, Linhardt RJ, Dordick JS (2011) Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnol Bioeng* 108:1229–1245. <https://doi.org/10.1002/bit.23108>
- Kassaye S, Pant KK, Jain S (2016) Synergistic effect of ionic liquid and dilute sulphuric acid in the hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Fuel Process Technol* 148:289–294. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.032>
- Moyer P, Smith MD, Abdoulmoumine N, Chmely SC, Smith JC, Petridis L, Labbé N (2018) Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Phys Chem Chem Phys* 20:2508–2516. <https://doi.org/10.1039/c7cp07195g>
- Halder P, Kundu S, Patel S, Setiawan A, Atkin R, Parthasarthy R, Paz-Ferreiro J, Surapaneni A, Shah K (2019) Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic

- liquids. *Renew Sustain Energy Rev* 105:268–292. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>
16. Oh YH, Eom IY, Joo JC, Yu JH, Song BK, Lee SH, Hong SH, Park SJ (2015) Recent advances in development of biomass pretreatment technologies used in biorefinery for the production of bio-based fuels, chemicals and polymers. *Korean J Chem Eng* 32:1945–1959. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0191-y>
 17. Guarnizo A, Martínez PN, Valencia HA (2009) Pretratamientos De La Celulosa Y Biomasa Para La Sacarificación. *Sci Tech XV*:284–289. <https://doi.org/10.22517/23447214.2655>
 18. Ibrahim F, Moniruzzaman M, Yusup S, Uemura Y (2015) Dissolution of cellulose with ionic liquid in pressurized cell. *J Mol Liq* 211:370–372. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.041>
 19. Aid T, Hyvärinen S, Vaheer M, Koel M, Mikkola JP (2016) Saccharification of lignocellulosic biomasses via ionic liquid pretreatment. *Ind Crops Prod* 92:336–341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.017>
 20. Bajpai P (2016) Pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuel production. In: Sharma SK (ed) *Briefs in molecular science*, 1st edn. Springer, Jaipur, India. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6>
 21. Kumar B, Bhardwaj N, Agrawal K, Chaturvedi V, Verma P (2020) Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: an emerging biorefinery concept. *Fuel Process Technol* 199:106–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
 22. Da Costa Lopes AM, Lins RMG, Rebelo RA, Lukasik RM (2018) Biorefinery approach for lignocellulosic biomass valorisation with an acidic ionic liquid. *Green Chem* 20:4043–4057. <https://doi.org/10.1039/C8GC01763H>
 23. Rodríguez H (2021) Ionic liquids in the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Acta Innov* 38:23–36. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04881>
 24. Chen SS, Maneerung T, Tsang DCW, Ok YS, Wang CH (2017) Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chem Eng J* 328:246–273. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.020>
 25. Zhang J, Feng L, Wang D, Zhang R, Liu G, Cheng G (2014) Thermogravimetric analysis of lignocellulosic biomass with ionic liquid pretreatment. *Bioresour Technol* 153:379–382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.004>
 26. Shen Y, Sun JK, Yi YX, Wang B, Xu F, Sun RC (2015) One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids. *Bioresour Technol* 192:812–816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.080>
 27. Sun N, Xu F, Sathitsuksanoh N, Thompson VS, Cafferty K, Li C, Tanjore D, Narani A, Pray TR, Simmons BA, Singh S (2015) Blending municipal solid waste with corn stover for sugar production using ionic liquid process. *Bioresour Technol* 186:200–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.087>
 28. Hou Q, Ju M, Li W, Liu L, Chen Y, Yang Q, Zhao H (2017) Pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and ionic liquid-based solvent systems. *Molecules* 22:1–24. <https://doi.org/10.3390/molecules22030490>
 29. Naz S, Uroos M, Ayoub M (2021) Cost-effective processing of carbon-rich materials in ionic liquids: an expeditious approach to biofuels. *ACS Omega* 6:29233–29242. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04881>
 30. Elgharabawy AA, Alam MZ, Muhammad M, Goto M (2016) Ionic liquid pretreatment as emerging approaches for enhanced enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Biochem Eng J* 109:252–267. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.01.021>
 31. Semerci I, Güler F (2018) Protic ionic liquids as effective agents for pretreatment of cotton stalks at high biomass loading. *Ind Crops Prod* 125:588–595. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.09.046>
 32. Brandt A, Gschwend F, Fennell P, Lammens TM, Tan B, Weale J, Hallett J (2017) An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. *Green Chem* 19:3078–3102. <https://doi.org/10.1039/c000000x/>
 33. Mood SH, Golfeshan AH, Tabatabaei M, Abbasalizadeh S, Ardjmand M, Jouzani GS (2014) Comparison of different ionic liquids pretreatment for corn stover enzymatic saccharification. *Prep Biochem Biotechnol* 44:451–463. <https://doi.org/10.1080/10826068.2013.833112>
 34. Muhammad N, Man Z, Mutalib MIA, Bustam MA, Wilfred CD, Khan AS, Ullah Z, Gonfa G, Muhammad A (2015) Dissolution and separation of wood biopolymers using ionic liquids. *Chem-BioEng Rev* 2:1–23. <https://doi.org/10.1002/cben.201500003>
 35. Bonanno G, Cirelli GL (2017) Comparative analysis of element concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha domingensis*, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*. *Ecotoxicol Environ Saf* 143:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.021>
 36. Zeng S, Zhang X, Bai L, Zhang X, Wang H, Wang J, Bao D, Li M, Liu X, Zhang S (2017) Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process. *Chem Rev* 117:9625–9673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00072>
 37. Fort DA, Remsing RC, Swatloski RP, Moyna P, Moyna G, Rogers RD (2007) Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chem* 9:63–69. <https://doi.org/10.1039/b607614a>
 38. Zhang ZC (2013) Catalytic transformation of carbohydrates and lignin in ionic liquids. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ* 2:655–672. <https://doi.org/10.1002/wene.67>
 39. Lee LP, Hassan NH, Yusop MR (2015) 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride pretreatment on Malaysia lignocellulosic wastes. *Malaysian J Anal Sci* 19:20–30
 40. Alayoubi R, Mehmood N, Husson E, Kouzayha A, Tabcheh M, Chaveriat L, Sarazin C, Gosselin I (2020) Low temperature ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass to enhance bioethanol yield. *Renew Energy* 145:1808–1816. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.091>
 41. Liu Y, He Z, Shankle M, Tewolde H (2016) Compositional features of cotton plant biomass fractions characterized by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Ind Crops Prod* 79:283–286. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.022>
 42. Meenatchi B, Renuga V, Manikandan A (2017) Cellulose dissolution and regeneration using various imidazolium based protic ionic liquids. *J Mol Liq* 238:582–588. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.008>
 43. Badgujar KC, Wilson LD, Bhanage BM (2019) Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: current scenario, opportunities and challenges. *Renew Sustain Energy Rev* 102:266–284. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.007>
 44. Muhammad N, Man Z, Khalil MAB (2012) Ionic liquid—a future solvent for the enhanced uses of wood biomass. *Eur J Wood Wood Prod* 70:125–133. <https://doi.org/10.1007/s00107-011-0526-2>
 45. Dopico-Ramírez D, Hernández-Corvo Y, León-Fernández V, Bordallo-López E (2013) Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica. *ICIDCA, Sobre los Deriv la Caña Azúcar* 47:26–37
 46. Castillo F (2015) Ionic liquids: methods of synthesis and applications. *Conciencia Tecnológica* 49:52–56
 47. Saher S, Saleem H, Asim AM, Uroos M, Muhammad N (2018) Pyridinium based ionic liquid: a pretreatment solvent and

- reaction medium for catalytic conversion of cellulose to total reducing sugars (TRS). *J Mol Liq* 272:330–336. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.099>
48. Ninomiya K, Inoue K, Aomori Y, Ohnishi A, Ogino C, Shimizu N, Takahashi K (2015) Characterization of fractionated biomass component and recovered ionic liquid during repeated process of cholinium ionic liquid-assisted pretreatment and fractionation. *Chem Eng J* 259:323–329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.122>
 49. Usmani Z, Sharma M, Gupta P, Karpichev Y, Gathergood N, Bhat R, Gupta VK (2020) Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresour Technol* 304:123003. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123003>
 50. Semerci I, Ersan G (2021) Hornbeam pretreatment with protic ionic liquids: cation, particle size, biomass loading and recycling effects. *Ind Crops Prod* 159:113021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.113021>
 51. Liang X, Fu Y, Chang J (2016) Recovery of ionic liquid via a hybrid methodology of electrodialysis with ultrafiltration after biomass pretreatment. *Bioresour Technol* 220:289–296. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.092>
 52. Gonfa G, Bustam MA, Muhammad N, Khan AS (2015) Evaluation of thermophysical properties of functionalized imidazolium thiocyanate based ionic liquids. *Ind Eng Chem Res* 54:12428–12437. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03707>
 53. Farahani SV, Kim YW, Schall CA (2016) A coupled low temperature oxidative and ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass. *Catal Today* 269:2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.022>
 54. Mesa L, Martínez Y, Barrio E, González E (2017) Desirability function for optimization of dilute acid pretreatment of sugarcane straw for ethanol production and preliminary economic analysis based in three fermentation configurations. *Appl Energy* 198:299–311. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.018>
 55. Yoo CG, Pu Y, Ragauskas AJ, Geun C, Pu Y, Ragauskas AJ (2017) Ionic liquids: promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Curr Opin Green Sustain Chem* 5:5–11. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>
 56. Motlagh SR, Harun R, Awang Biak DR, Hussain SA, Omar R, Elgharabawy AA (2020) COSMO-RS based prediction for alpha-linolenic acid (ALA) extraction from microalgae biomass using room temperature ionic liquids (RTILs). *Mar Drugs* 18:108. <https://doi.org/10.3390/md18020108>
 57. Meng Y, Pang Z, Dong C (2017) Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition. *Carbohydr Polym* 163:317–323. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.085>
 58. Weerachanchai P, Lee JM (2017) Recovery of lignin and ionic liquid by using organic solvents. *J Ind Eng Chem* 49:122–132. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.018>
 59. Swatloski R, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD (2002) Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J Am Chem Soc* 124:4974–4975. <https://doi.org/10.1021/ja025790m>
 60. Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, Sjöholm R, Mikkola JP (2010) Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—a review. *Ind Crops Prod* 32:175–201. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.005>
 61. Zhang Q, Hu J, Lee DJ (2017) Pretreatment of biomass using ionic liquids: research updates. *Renew Energy* 111:77–84. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.093>
 62. Xu J, Liu B, Hou H, Hu J (2017) Pretreatment of eucalyptus with recycled ionic liquids for low-cost biorefinery. *Bioresour Technol* 234:406–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.081>
 63. Yang S, Lu X, Zhang Y, Xu J, Xin J, Zhang S (2018) Separation and characterization of cellulose I material from corn straw by low-cost polyhydric protic ionic liquids. *Cellulose* 25:3241–3254. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1785-4>
 64. Glińska K, Gitalt J, Torrens E, Plechkova N, Bengoa C (2021) Extraction of cellulose from corn stover using designed ionic liquids with improved reusing capabilities. *Process Saf Environ Prot* 147:181–191. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.035>
 65. Carneiro AP, Rodríguez O, Macedo EA (2017) Dissolution and fractionation of nut shells in ionic liquids. *Bioresour Technol* 227:188–196. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.112>
 66. Shet V, Sanil N, Bhat M, Naik M, Mascarenhas LN, Goveas LC, Rao CV, Ujwal P, Sandesh K, Aparna A (2018) Acid hydrolysis optimization of cocoa pod shell using response surface methodology approach toward ethanol production. *Agric Nat Resour* 52:581–587. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2018.11.022>
 67. Halder P, Kundu S, Patel S, Ramezani M, Parthasarathy R, Shah K (2019) A comparison of ionic liquids and organic solvents on the separation of cellulose-rich material from River Red Gum. *Bioenergy Res* 12:275–291. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09967-8>
 68. Da Costa Lopes AM, Bogel-Lukasik R (2015) Acidic ionic liquids as sustainable approach of cellulose and lignocellulosic biomass conversion without additional catalysts. *Chemosuschem* 8:947–965. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402950>
 69. Ghandi K (2014) A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green Sustain Chem* 04:44–53. <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
 70. Mesa L, Valerio VS, Soares Forte MB, Santos JC, González E, da Silva SS (2020) Optimization of BmimCl pretreatment of sugarcane bagasse through combining multiple responses to increase sugar production. An approach of the kinetic model. *Biomass Convers Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00792-0>
 71. Da Costa Lopes AM, João KG, Rubik DF, Bogel-Lukasik E, Duarte LC, Andreus J, Bogel-Lukasik R (2013) Pre-treatment of lignocellulosic biomass using ionic liquids: wheat straw fractionation. *Bioresour Technol* 142:198–208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.032>
 72. Xie W, Zhou D, Ren Y, Tang S, Kuang M, Du S (2018) 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride pretreatment of cotton stalk and structure characterization. *Renew Energy* 125:668–674. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.011>
 73. Tolcha T, Gemechu T, Megersa N (2020) Flower of *Typha latifolia* as a low-cost adsorbent for quantitative uptake of multiclass pesticide residues from contaminated waters. *South African Chem Inst* 73:22–29. <https://doi.org/10.17159/0379-4350/2020/v73a4>
 74. Lawrence BA, Bourke K, Lishawa SC, Tuchman NC (2016) *Typha* invasion associated with reduced aquatic macroinvertebrate abundance in northern Lake Huron coastal wetlands. *J Great Lakes Res* 42:1412–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2016.08.009>
 75. Morone P (2020) A paradigm shift in sustainability: from lines to circles. *Acta Innov* 36:5–16
 76. Sheldon RA (2016) Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *J Mol Catal A Chem* 422:3–12. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.013>
 77. Syberg K, Nielsen MB, Westergaard Clausen LP, van Calster G, van Wezel A, Rochman C, Koelmans AA, Cronin R, Pahl S, Hansen SF (2021) Regulation of plastic from a circular economy perspective. *Curr Opin Green Sustain Chem* 29:100462. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100462>
 78. Van Soest PJ, Wine RH (1967) Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. *J AOAC Int* 50:50–55. <https://doi.org/10.1093/jaoac/50.1.50>

79. López-Sosa LB, Alvarado-Flores JJ, Corral-Huacuz JC, Aguilera-Mandujano A, Rodríguez-Martínez RE, Guevara-Martínez SJ, Alcaraz-Vera JV, Rutiaga-Quiñones JG, Zárate-Medina J, Ávalos-Rodríguez ML, Morales-Máximo M (2020) A prospective study of the exploitation of pelagic sargassum spp. As a solid biofuel energy source. *Appl Sci* 10:1–17. <https://doi.org/10.3390/app10238706>
80. Musule R, Alarcón-Gutiérrez E, Houbbron EP, Bárcenas-Pazos GM, del Rosario P-López M, Domínguez Z, Sánchez-Velásquez LR (2016) Chemical composition of lignocellulosic biomass in the wood of *Abies religiosa* across an altitudinal gradient. *J Wood Sci* 62:537–547. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1585-0>
81. Ayeni AO, Adeeyo OA, Oresegun OM, Oladimeji TE (2015) Compositional analysis of lignocellulosic materials: evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass. *Am J Eng Res* 4:14–19
82. Mishra RK, Mohanty K (2018) Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol* 251:63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
83. Hao Y, Peng J, Ao Y, Li J, Zhai M (2012) Radiation effects on microcrystalline cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Carbohydr Polym* 90:1629–1633. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.042>
84. Rahman MBA, Ishak ZI, Jumbri K, Aziz AA, Basri M, Salleh AB (2016) Effect of ionic liquids on oil palm biomass fiber dissolution. *BioResources* 11:7172–7190. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7172-7190>
85. Miller GL (1959) Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal Chem* 31:426–428. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>
86. Raj T, Kapoor M, Gaur R, Christopher J, Lamba B, Tuli DK, Kumar R (2015) Physical and chemical characterization of various indian agriculture residues for biofuels production. *Energy Fuels* 29:3111–3118. <https://doi.org/10.1021/ef5027373>
87. Morais ES, da CostaLopes AM, Freire MG, Freire CSR, Coutinho JAP, Silvestre AJD (2020) Use of ionic liquids and deep eutectic solvents in polysaccharides dissolution and extraction processes towards sustainable biomass valorization. *Molecules* 25:3652. <https://doi.org/10.3390/molecules25163652>
88. Amini E, Valls C, Roncero MB (2021) Ionic liquid-assisted bio-conversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added products. *J Clean Prod* 326:129275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129275>
89. Mohd N, Draman SFS, Salleh MSN, Yusof NB (2017) Dissolution of cellulose in ionic liquid: a review. *AIP Conference Proceedings* 1809:020035. <https://doi.org/10.1063/1.4975450>
90. Tan XY, Abd Hamid SB, Lai CW (2015) Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass Bioenerg* 81:584–591. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.08.016>
91. Liu X, Xu Q, Liu J, Yin D, Su S, Ding H (2016) Hydrolysis of cellulose into reducing sugars in ionic liquids. *Fuel* 164:46–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.086>
92. Tan HT, Lee KT (2012) Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis. *Chem Eng J* 183:448–458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.086>
93. Holm J, Asikkala J, Lassi U (2009) Cellulose fractionation from real sludge samples through ionic liquid [BMIM][Cl]. *Chem Eng Trans* 17:1645–1650. <https://doi.org/10.3303/CET0917275>
94. Mohan M, Viswanath P, Banerjee T, Goud VV (2018) Multi-scale modelling strategies and experimental insights for the solvation of cellulose and hemicellulose in ionic liquids. *Mol Phys* 116:2108–2128. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1447152>
95. Ma HH, Zhang BX, Zhang P, Li S, Gao YF, Hu XM (2016) An efficient process for lignin extraction and enzymatic hydrolysis of corn stalk by pyrrolidonium ionic liquids. *Fuel Process Technol* 148:138–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.038>
96. Parab H, Devi PSR, Shenoy N, Kumar SD, Bhardwaj YK, Reddy AVR (2015) Gamma irradiation stability studies of coir pith: a lignocellulosic biosorbent for strontium. *J Radioanal Nucl Chem* 308:323–328. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4569-4>
97. Reddy KO, Maheswari CU, Dhlamini MS, Mothudi BM, Zhang J, Zhang J, Nagarajan R, Rajulu AV (2017) Preparation and characterization of regenerated cellulose films using borassus fruit fibers and an ionic liquid. *Carbohydr Polym* 160:203–211. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.051>
98. Liu Y, Zhou H, Wang S, Wang K, Su X (2015) Comparison of γ -irradiation with other pretreatments followed with simultaneous saccharification and fermentation on bioconversion of microcrystalline cellulose for bioethanol production. *Bioresour Technol* 182:289–295. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.009>
99. Sangian HF, Kristian J, Rahma S, Dewi HK, Puspasari DA, Agnesty SY, Gunawan S, Widjaja A (2015) Preparation of reducing sugar hydrolyzed from high-lignin coconut coir dust pretreated by the recycled ionic liquid [mmim][dmp] and combination with alkaline. *Bull Chem React Eng Catal* 10:8–22. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.1.7058.8-22>
100. Yassin FA, El Kady FY, Ahmed HS, Mohamed LK, Shaban SA, Elfadaly AK (2015) Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils. *Egypt J Pet* 24:103–111. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.011>
101. Cha S, Ao M, Sung W, Moon B, Ahlström B, Johansson P, Ouchi Y, Kim D (2014) Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 16:9591–9601. <https://doi.org/10.1039/c4cp00589a>
102. Asadieraghi M, Wan Daud Ashri WM (2014) Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physicochemical structure: effects of demineralization by diverse acid solutions. *Energy Convers Manag* 82:71–82. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>
103. Galina NR, Romero Luna CM, Arce GLAF, Ávila I (2019) Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. *J Energy Inst* 92:741–754. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.02.008>
104. Balasundram V, Ibrahim N, Samsudin MDH, Kasmani RM, Hamid MKA, Isha R, Hasbullah H (2017) Thermogravimetric studies on the catalytic pyrolysis of rice husk. *Chem Eng Trans* 56:427–432. <https://doi.org/10.3303/CET1756072>

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

4.2 Artículo enviado

4.3 Resultados no publicados

4.3.1 Estimación de propiedades termodinámicas.

La predicción de propiedades específicas de los líquidos iónicos y componentes lignocelulósicos fue estimada por el método COSMO-RS (Modelo de cribado tipo conductor para disolventes reales) las cuales se muestran en las Tablas 5 y 6 respectivamente. Estas propiedades permitieron generar los datos que dieron paso al análisis de la solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en los diferentes líquidos iónicos y una vez seleccionado el disolvente por medio de sus propiedades fisicoquímicas, se propuso la simulación del proceso en el software ASPEN PLUS.

Tabla 5. Propiedades fisicoquímicas estimadas en COSMO-RS de los líquidos iónicos.

Propiedad	Compuesto					Unidades
	[Bmim][Cl]	[Emim][Cl]	[Emim][Ac]	[Amim][Cl]	[Bmim][Br]	
Peso molecular	174.09	146.06	170.10	128.06	218.04	g/mol
Punto de ebullición	223.87	184.80	228.736	201.394	237.53	°C
Presión de vapor	1	1	1	1	1	atm
Presión crítica	29.35	36.63	29.50	34.35	29.92	atm
Temperatura crítica	450.93	405.96	516.04	398.87	478.78	°C
Volumen crítico	571	440	534	488	595	cm ³ /mol
Densidad	1.04	1.10	1.06	1.10	1.27	g/cm ³
Constante dieléctrica	5.7	5.96	6.68	5.51	4.05	-
Entalpía de formación (gas ideal)	-31.13	11.05	-308.38	107.91	22.58	KJ/mol
Entalpía de sublimación	81.06	67.73	88.54	67.96	86.73	KJ/mol

Punto de fusión	38.94	27.25	31.51	15.78	41.65	°C
Volumen molar del líquido	0.16	0.13	0.16	0.144	0.171	L/mol
Parámetro de solubilidad	10.41	10.53	10.48	10.52	10.18	$\sqrt{(\text{Mpa})}$
Área superficial Cosmo	254.68	212.72	249.55	231.49	261.50	A ²
Energía de enlace	-5.262	-4.069	-5.551	-4.366	-5.169	A.U.
Energía de enlace de la fase vapor	-5.250	-4.057	-5.534	-4.353	-5.156	A.U.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas estimadas en COSMO-RS de celulosa, hemicelulosa (xilano) y lignina (p-coumarílico)

Propiedad	Compuesto			Unidades
	Celulosa	Xilano	Alcohol p-coumarílico	
Peso molecular	342.116	808.248	150.068	g/mol
Punto de ebullición	550.89	710.124	316.78	°C
Presión de vapor	1	1	1	atm
Presión crítica	33.862	13.553	42.199	atm
Temperatura crítica	737.668	1218.787	444.122	°C
Volumen crítico	0.837	1997	0.437	cm ³ /mol
Densidad	1.451	1.468	1.095	g/cm ³
Contante dieléctrica	71.088	136.151	17.513	-
Entalpía de formación (gas ideal)	-1965.315	-4314.563	-207.501	KJ/mol
Entalpía de sublimación	295.278	540.118	105.657	KJ/mol
Punto de fusión	408.316	864.784	83.771	°C
Volumen molar del líquido	0.236	0.55	0.137	L/mol

Parámetro de solubilidad	21.284	19.202	12.524	$\sqrt{(\text{Mpa})}$
Área superficial Cosmo	361.990	820.291	178.525	A ²
Energía de enlace	-9.3308	-21.6469	-4.7514	A.U.
Energía de enlace de la fase vapor	-9.2793	-21.6469	-4.7355	A.U.

Algunas de las propiedades estimadas fueron comparadas con datos previamente reportados. La Tabla 7 muestra las propiedades fisicoquímicas del líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metimidazolio, así como los datos obtenidos por Valderrama et al. (2009).

Tabla 7. Comparación de los valores de las propiedades fisicoquímicas reportadas y las estimadas en COSMO-RS para el [Bmim]Cl.

<i>Propiedad</i>	[Bmim]Cl		<i>Unidades</i>
	Valderrama et al., 2009 [108]	Este trabajo	
Peso molecular	174.67	174.09238	g/mol
Punto de ebullición	284.85	223.877	°C
Presión vapor	-	1	atm
Presión crítica	27.4364	29.3599	atm
Temperatura crítica	515.85	450.934	°C
Factor acéntrico	0.4908	-	-
Volumen crítico	568.8	571	cm ³ /mol
Densidad del líquido	0.9998	1.0408	g/cm ³

4.3.2 Análisis de solubilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en líquidos iónicos a través de CSOMOS-RS.

La Figura 10 muestra el comportamiento de solubilidad de la celulosa, esta evaluación se estimó en un intervalo de temperatura de 25 a 120 °C. De acuerdo con la modelación, se generó un intervalo de solubilidad de 0 a 0.0131 gramos de soluto por litro de disolvente. Se puede observar que el líquido iónico que presenta mayor grado de solubilidad de celulosa a una temperatura de 120 °C es el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio con un grado de solubilidad de 0.0131 gramos de soluto por litro de disolvente, en comparación con el

bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio que presenta menor grado de solubilidad con un valor de 0.00262 gramos de soluto por litro de disolvente evaluado a la misma temperatura.

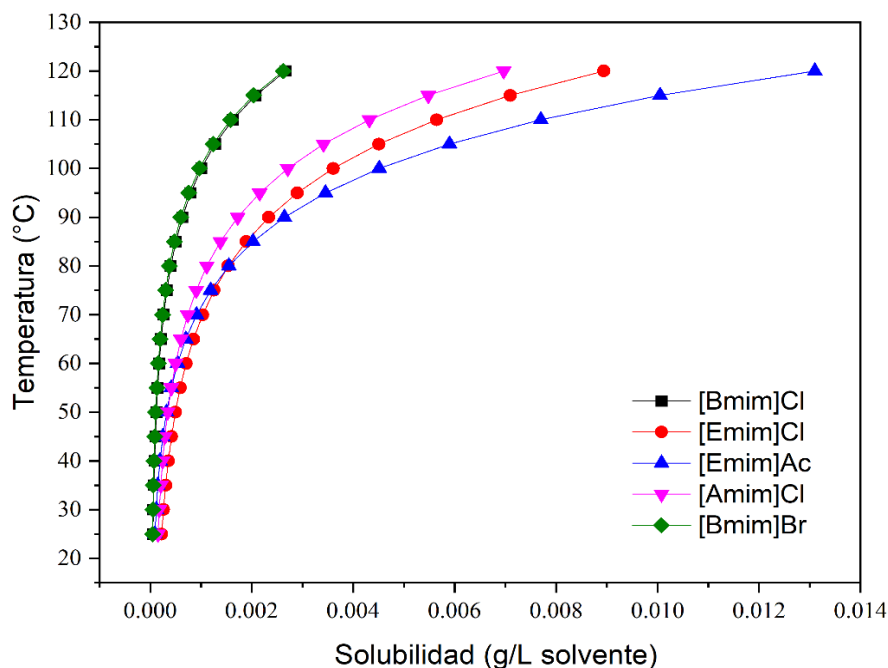


Figura 10. Solubilidad de celulosa en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por gramo de solvente.

La Figura 11 muestra el grado de solubilidad del xilano en los líquidos iónicos seleccionados. La evaluación se realizó en el rango de temperatura de 25 a 120 °C con valores de solubilidad de 0 a 7.5×10^{-12} gramos de soluto por litro de disolvente. Como se puede observar, los valores de solubilidad son muy pequeños en comparación con la celulosa, a pesar de ello se tiene que el líquido iónico que tiene la capacidad para disolver xilano es el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio con un valor de 6.6764×10^{-12} gramos de soluto por litro de disolvente a una temperatura de 120 °C mientras que el bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio a la misma condición de temperatura tiene una solubilidad de 3.8453×10^{-13} gramos de soluto por litro de disolvente.

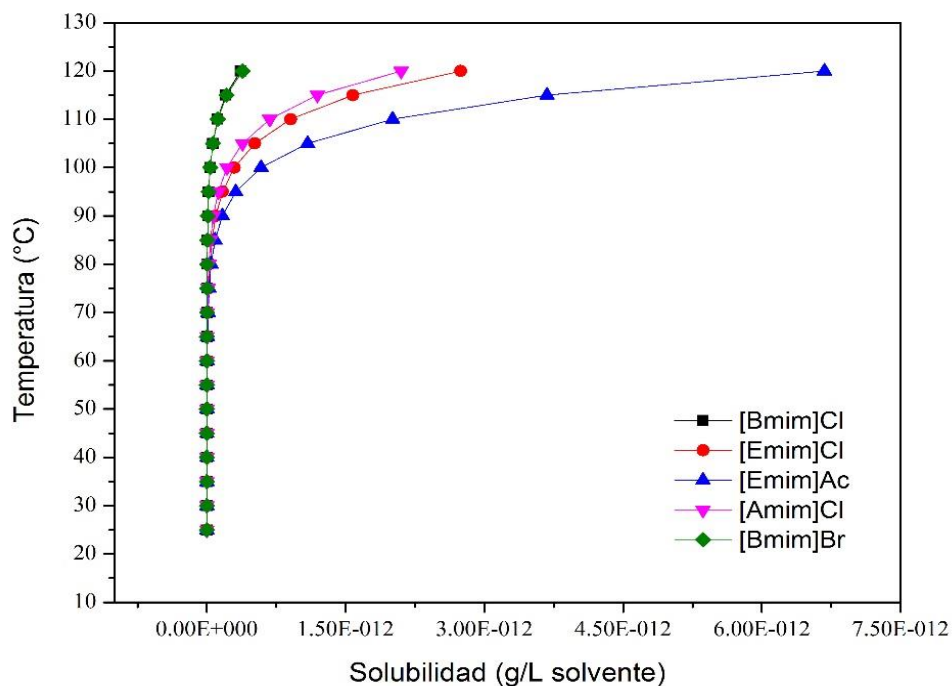


Figura 11. Solubilidad de xilano en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por litro de solvente.

Finalmente en la Figura 12, se observa la afinidad que tiene cada uno de los líquidos iónicos para disolver al alcohol p-coumarílico en un rango de temperatura de 25 a 120 °C y a valores de solubilidad de 0 a 0.90927 gramos de soluto por litro de disolvente, se tiene que nuevamente el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio muestra ser más eficiente en la dilución del alcohol p-coumarílico a una temperatura de 120 °C con un solubilidad de 0.90927gramos de soluto por litro de disolvente, mientras que a esa misma temperatura el líquido iónico con menor capacidad para disolver al alcohol p-coumarílico es el bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio con un valor de 0.33976 gramos de soluto por litro de disolvente.

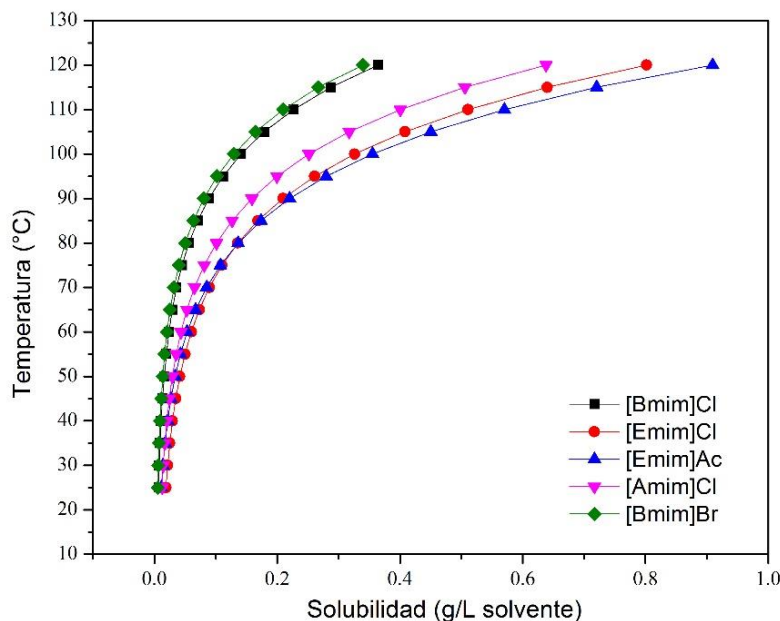


Figura 12. Solubilidad del alcohol p-cumarílico (Lignina) en los líquidos iónicos, en unidades de gramos de soluto por litro de solvente.

Se realizó las estimaciones de la solubilidad de celulosa, xilano y alcohol p-cumarílico, donde los dos últimos son representativos de la hemicelulosa y lignina respectivamente. En los diferentes líquidos iónicos se observa que el grado de solubilidad en los tres casos incrementa a medida que la temperatura lo hace, indicando que la temperatura favorece la solubilidad de los compuestos lignocelulósicos en el líquido iónico. Los líquidos iónicos muestran el mismo comportamiento para los tres solutos, es decir, la celulosa y la lignina son más solubles en el líquido iónico en comparación con la hemicelulosa, y en general se concluye que la eficiencia de los líquidos iónicos para el solubilizar celulosa, hemicelulosa y lignina tiene el siguiente orden [Emim]Ac > [Emim]Cl > [Amim]Cl > [Bmim]Cl > [Bmim]Br.

4.3.3 Distribución de carga a nivel molecular

La Figura 13 muestra el diagrama de solvatación en 3D de la celulosa y del líquido iónico *acetato de 1-etil-3-metilimidazolio*. La distribución de carga se analiza de forma cualitativa debido a que simplemente es posible observar la capacidad que tiene cada uno de los compuestos de manera independiente para ceder o recibir enlaces de hidrógeno. Para definir con más detalle la formación de nuevos enlaces hidrógeno entre disolvente y soluto, se cuantificó en términos de perfiles sigma como se muestra en la Figura 14, donde se observa

las bondades de cada uno de los compuestos para ceder o recibir enlaces de hidrógeno. En dichos diagramas se observó que la distribución de carga va de $-0.01 \text{ e}/\text{Å}^2$ para el color azul (carga negativa) a $+0.01 \text{ e}/\text{Å}^2$ color rojo (carga positiva), mientras que la parte no polar se muestra en los colores verde y amarillo. La carga negativa se debe a la capacidad del compuesto para donar enlaces de hidrógeno a la región de carga positiva de la molécula considerada como soluto (celulosa y/o hemicelulosa) dando como resultado la formación de nuevos encajes. Así mismo es posible observar que la celulosa presenta una mayor región de carga positiva, lo que evidencia una alta capacidad para ceder enlaces de hidrógeno, esto debido a la composición de su estructura molecular, la cual está conformada por cadenas de monosacáridos unidas por puentes de hidrógeno. Es evidente que el líquido iónico, presenta una región con mayor carga negativa, convirtiéndose en el receptor de enlaces de hidrógeno provenientes de la biomasa y promoviendo de esta manera la separación de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

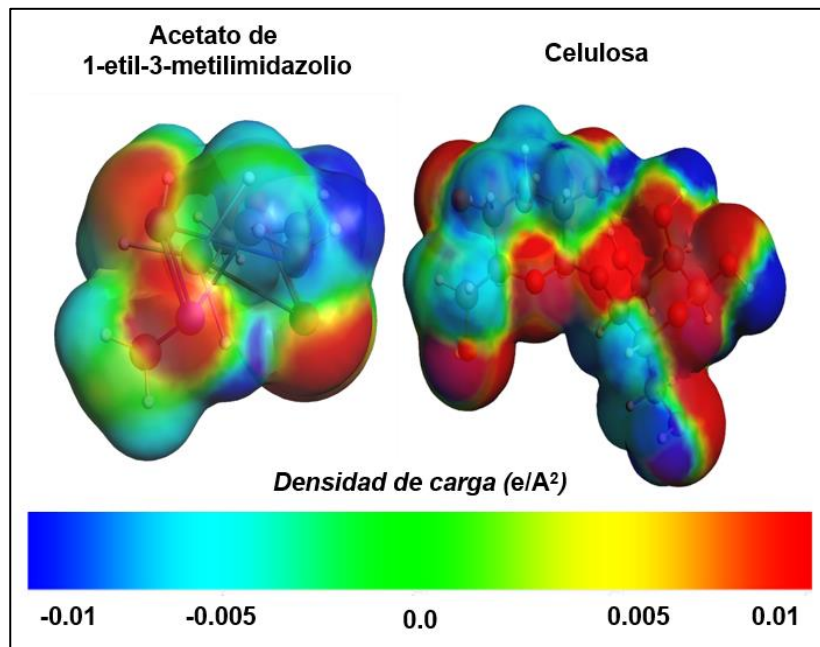


Figura 13. Diagramas de solvatación generados en COSMO-RS para el LI y celulosa.

4.3.4 Estudio de perfiles sigma

Los perfiles sigma son una herramienta de análisis para interpretar cualitativamente las interacciones soluto–disolvente a través de la distribución de carga superficial asociada a la estructura molecular de cada uno de los compuestos. De esta manera, fue posible ampliar el análisis cuantitativo de selectividad y coeficiente de distribución proporcionado por

COSMO-RS.

En este trabajo se ha evaluado la capacidad predictiva de COSMO-RS, un modelo basado en cálculos de química cuántica unimolecular, para la descripción de los equilibrios líquido-líquido y vapor-líquido de mezclas binarias de alcoholes y varios ILs basados en imidazolio y piridinio.

A partir del análisis computacional COSMO-RS, basado en cálculos de química cuántica unimolecular, se pudo verificar que el líquido iónico [Emim]Ac demostró mayor capacidad de disolución. Tal como se muestra en la Figura 14, los perfiles sigma de los solutos celulosa, xilano y alcohol p-coumarílico, así como del líquido iónico [Emim]Ac empleado como disolvente. Dicha figura se divide en tres regiones y están delimitadas por los valores:

- I) $\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{Å}^2$ (Región dadora de enlaces de hidrógeno)
- II) $-0.0082 < \sigma < +0.0082 \text{ e}/\text{Å}^2$ (Región apolar)
- III) $\sigma < +0.0082 \text{ e}/\text{Å}^2$ (Región aceptora de enlaces de hidrógeno)

Se observa que el líquido iónico [Emim]Ac tiene dos picos, el pico más marcado corresponde a la zona de la carga positiva, lo que lleva a inferir que el [Emim]Ac tiene mejor capacidad para formar enlaces de hidrógeno, ya que en la región dadora de enlaces de hidrógeno el pico es menos intenso. La buena capacidad que presenta este compuesto para formar enlaces de hidrógeno se debe a que en su estructura presenta el anión Ac^- . Mientras que por el otro lado la celulosa, xilano y el alcohol p-coumarílico de acuerdo con la ubicación de los picos, se encuentran tanto en la parte positiva como negativa, es decir, son compuestos con la capacidad de tanto de ceder como de recibir enlaces de Hidrógeno. Al comparar la capacidad de los compuestos para ceder o recibir enlaces de Hidrógeno de acuerdo con los perfiles sigma y los diagramas de solvatación, se tiene que el líquido iónico [Emim]Ac es un buen disolvente para la extracción de la celulosa, hemicelulosa y lignina.

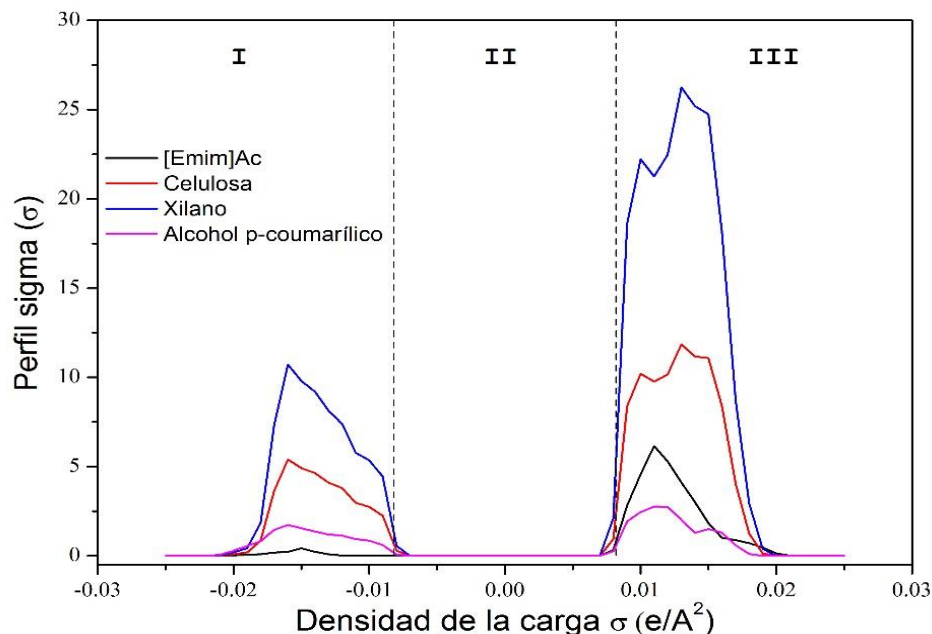


Figura 14. Perfiles sigma (σ) de [Emim]Ac, celulosa, xilano, alcohol p-coumarílico.

4.3.5 Pretratamiento de Sagazo pelagico con [Bmim]Cl

De acuerdo con el análisis realizado a través del método COSMO-RS se identificó que el [Emim][Ac] fue el líquido iónico que presentó una mejor capacidad de disolución de lignocelulosa, sin embargo, este reactivo no se encontró disponible en el laboratorio, por lo que decidió emplear [Bmim][Cl] para el pretratamiento del material lignocelulósico. Así, por medio de los perfiles sigma (Figura 15) de este líquido iónico se determinó que tiene la capacidad de recibir enlaces hidrógeno, los cuales son obtenidos de los compuestos de la biomasa fraccionada, por lo que resulta una opción viable para el presente trabajo a pesar de que no es el líquido iónico con el mayor poder de disolución.

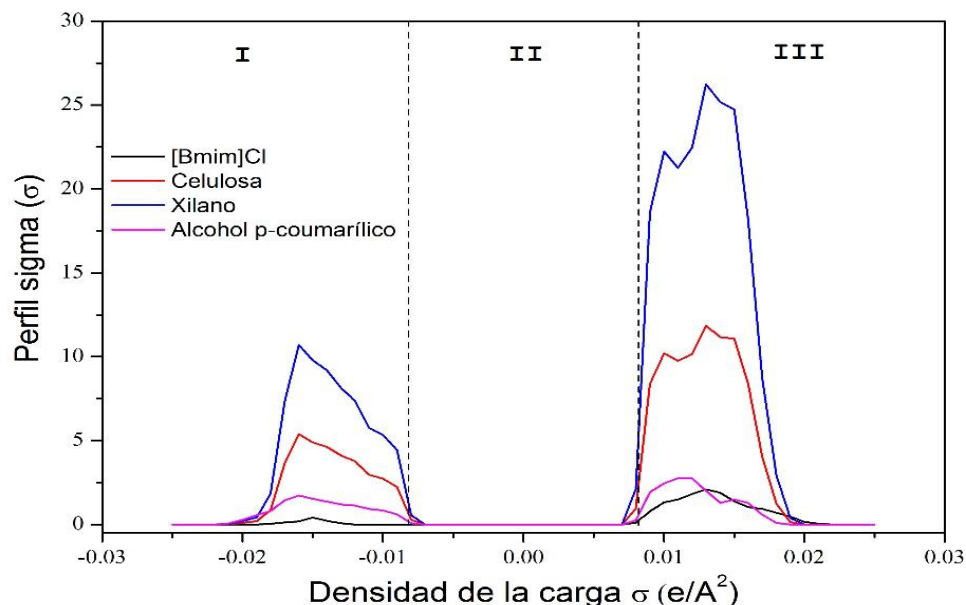


Figura 15. Perfiles sigma (σ) de [Bmim]Cl, celulosa, xilano, alcohol p-coumarílico.

Se realizaron ensayos de disolución bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1 para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica *Sargazo pelágico* con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, donde se evaluó el % de solubilidad de acuerdo con la ecuación 2.

Se realizaron ensayos de disolución bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1 para el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica *Sargazo pelágico* con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, donde se evaluó el % de solubilidad de acuerdo con la ecuación 2 y la obtención de azúcares reductores totales.

Tabla 8. Rendimientos obtenidos del pretratamiento de SP con líquido iónico [Bmim][Cl].

Ensayo	Temperatura (°C)	BD (g)	BND (g)	%BD	Azúcares reductores (mg/g)
1	80	0.022	0.756	2.2	35.148
2	100	0.0375	0.7005	3.7	64.121
3	120	0.038	0.67	3.8	66.583

Los resultados experimentales del pretratamiento demuestran el % de disolución de biomasa, así como los miligramos de azúcares reductores por gramo de biomasa seca utilizada (mg/g).

Cabe mencionar que los azúcares reductores calculados corresponden a las fracciones de BD y BND recuperadas del proceso de disolución con líquido iónico. Así mismo la biomasa disuelta que se recupera de la etapa de regeneración, corresponde a la fracción de celulosa contenida en el sustrato empleado. Adicionalmente, los resultados obtenidos mostraron que a 80 °C se logró disolver 2.9% de biomasa, mientras que a 120 °C se disolvieron 5.6 %, lo que es acorde a lo predicho por el método COSMO-RS, es decir, el grado de disolución es directamente proporcional a la temperatura, por lo que se deduce que a mayor temperatura existe una mayor disolución de la biomasa lignocelulósica, tal como se muestra en las gráficas de solubilidad (Figuras 10 - 12).

En los ensayos 2 y 3 efectuados a 100 y 120 °C respectivamente, no se tiene una amplia diferencia en % de biomasa disuelta. Mientras que en el ensayo 2 se disolvió el 5.3% de biomasa y en el ensayo 3 fue de 5.6 %. Por lo anterior, se decidió trabajar con las condiciones y resultados del ensayo 2 y, así mismo para la simulación desarrollada en ASPEN PLUS.

Capítulo 5

∞ Conclusiones

5. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, el análisis proximal y con respecto al contenido de celulosa (30 %) y hemicelulosa (43 %) para la *Typha latifolia*, es posible concluir que la TL puede ser utilizada como materia prima potencial para la obtención de azúcares reductores.

El pretratamiento con líquido iónico aumentó el rendimiento de azúcares reductores de TL 4,25 veces en comparación con la muestra no tratada. Por lo tanto, el rendimiento de azúcares reductores de TL pretratada con líquido iónico en condiciones óptimas (120°C, 1h, y 6% w/v de IL) alcanzó los 214,15mg de azúcar/g de biomasa seca. Los resultados indican la idoneidad de la biomasa lignocelulósica TL pretratada con líquido iónico [Bmin]Cl para la obtención de azúcares fermentables y biocombustibles, facilitando una economía global más competitiva basada en una industria sostenible. El reto más importante en el uso de ILs para el pretratamiento de lignocelulosa radica en proporcionar soluciones económicas para el reciclaje de ILs, por lo que es necesario buscar estrategias innovadoras para su reutilización eficiente.

El cambio en las propiedades estructurales de la biomasa, efecto del pretratamiento de biomasa lignocelulósica con [Bmim][Cl], promovió la movilidad de los iones hidrógeno para atacar y fragmentar el enlace glicosídico.

La eficiencia del pretratamiento de biomasa lignocelulósica con líquidos iónicos radica en la elección del líquido iónico adecuado, además que en términos de economía permite reducir el tiempo y gasto de reactivos, por lo cual el método COSMO-RS demostró ser una herramienta muy útil para seleccionar el líquido iónico que potencialmente podría ser capaz de disolver materiales lignocelulósicos. De acuerdo con el análisis realizado, de los cinco Lis estudiados en líquido iónico con mayor potencial para disolver biomasa fue el [Emim][Ac], sin embargo no fue posible realizar ensayos de disolución porque no se pudo conseguir el reactivo, por lo que se vio e la necesidad de sustituirlo por [Bmim][Cl], sin embargo experimentalmente se demostró la eficiencia de este líquido iónico para disolver biomasa, tal como se predijo con el método COSMO-RS.

El mayor contenido de azúcares reductores se obtuvo a partir del pretratamiento de TL, en 2 horas a 120 °C con una concentración de 6 % w/v de LI, con un contenido de 214.15 mg AR/g BS, lo que permite comparar con los resultados obtenidos con pretratamientos

convencionales de hidrolisis acida e hidrolisis alcalina, sin embargo, presenta una ventaja superior ya que este proceso no genera residuos contaminantes.

REFERENCIAS

1. Kumar B, Bhardwaj N, Agrawal K, et al (2020) Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. *Fuel Processing Technology* 199:106–244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
2. Haldar D, Purkait MK (2020) Lignocellulosic conversion into value-added products: A review. *Process Biochemistry* 89:110–133. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.001>
3. Piñeros-Castro Y (2014) Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia, 1st ed. Bogotá, Colombia
4. Luzardo Gorozabel BP, Ruíz Reyes E, Pérez Parra JC (2023) Transformación de Biomasa Lignocelulósica en Biocombustible de segunda generación: Estado del Arte del Pretratameinto. *Revista Bases de la Ciencia* 7:3–22. <https://doi.org/10.33936/revbasdelaciencia.v7i3.4243>
5. Mesa L, Valerio VS, Soares Forte MB, et al (2020) Optimization of BmimCl pretreatment of sugarcane bagasse through combining multiple responses to increase sugar production. An approach of the kinetic model. *Biomass Convers Biorefin.* <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00792-0>
6. Xu F, Wang D (2015) Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Methodology. *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies* 7–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800080-9.00002-5>
7. Bajpai P (2016) *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*, 1st ed. Routledge, Sanjay K. Sharma, Jaipur, India
8. Zhang J, Zhou H, Liu D, Zhao X (2020) Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification of cellulose. *INC*
9. Yoo CG, Pu Y, Ragauskas AJ, et al (2017) Ionic liquids : Promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization. *Curr Opin Green Sustain Chem* 5:5–11. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.003>

10. Brandt A, Gschwend F, Fennell P, et al (2017) An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* 19:3078–3102. <https://doi.org/10.1039/c000000x/>
11. Kapoor K, Tyagi AK, Diwan RK (2020) Effect of gamma irradiation on recovery of total reducing sugars from delignified sugarcane bagasse. *Radiation Physics and Chemistry* 170:. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108643>
12. Mood SH, Golfeshan AH, Tabatabaei M, et al (2014) Comparison of different ionic liquids pretreatment for corn stover enzymatic saccharification. *Prep Biochem Biotechnol* 44:451–463. <https://doi.org/10.1080/10826068.2013.833112>
13. Glińska K, Gitalt J, Torrens E, et al (2021) Extraction of cellulose from corn stover using designed ionic liquids with improved reusing capabilities. *Process Safety and Environmental Protection* 147:181–191. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.035>
14. Ma HH, Zhang BX, Zhang P, et al (2016) An efficient process for lignin extraction and enzymatic hydrolysis of corn stalk by pyrrolidonium ionic liquids. *Fuel Processing Technology* 148:138–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.038>
15. Aurora Nava-Jiménez I, Tejada-Vega S, Emelí Cortina-Ramírez G, et al (2019) Macro and microelement analysis of *Sargassum fluitans* and *Sargassum natans* arriving in the coastal zone of Cancun, Quintana Roo, Mexico. <https://doi.org/10.22370/rbmo.2022.57.1.3358>
16. Mohammed A, Gaduan A, Chaitram P, et al (2023) *Sargassum* inspired, optimized calcium alginate bioplastic composites for food packaging. *Food Hydrocoll* 135:. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108192>
17. Bonanno G, Cirelli GL (2017) Comparative analysis of element concentrations and translocation in three wetland congener plants: *Typha domingensis*, *Typha latifolia* and *Typha angustifolia*. *Ecotoxicol Environ Saf* 143:92–101. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.05.021>
18. Rubio-Santiago J, Hernández-Morales A, Rolón-Cárdenas GA, et al (2023) Characterization of Endophytic Bacteria Isolated from *Typha latifolia* and Their Effect

- in Plants Exposed to Either Pb or Cd. *Plants* 12:..
<https://doi.org/10.3390/plants12030498>
19. Romero Uscanga E, Montero Alpírez G, Toscano Palomar L, et al (2014) Determinación de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico. *Agricultura sustentable: Uso eficiente del agua, suelo y fertilizantes* 114–118
 20. Halder P, Kundu S, Patel S, et al (2019) TGA-FTIR study on the slow pyrolysis of lignin and cellulose-rich fractions derived from imidazolium-based ionic liquid pretreatment of sugarcane straw. *Energy Convers Manag* 200:112067. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112067>
 21. Amini E, Valls C, Roncero MB (2021) Ionic liquid-assisted bioconversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added products. *J Clean Prod* 326:129275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129275>
 22. Aid T, Hyvärinen S, Vaher M, et al (2016) Saccharification of lignocellulosic biomasses via ionic liquid pretreatment. *Ind Crops Prod* 92:336–341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.017>
 23. Jatoi AS, Abbasi SA, Hashmi Z, et al (2023) Recent trends and future perspectives of lignocellulose biomass for biofuel production: a comprehensive review. *Biomass Convers Biorefin* 13:6457–6469
 24. Raj T, Kapoor M, Gaur R, et al (2015) Physical and chemical characterization of various Indian agriculture residues for biofuels production. *Energy and Fuels* 29:3111–3118. <https://doi.org/10.1021/ef5027373>
 25. Pereira BLC, De A, Carneiro CO, et al (2013) Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. *Bioresources* 8:4574–4592

26. Liu Z, Li L, Liu C, Xu A (2018) Pretreatment of corn straw using the alkaline solution of ionic liquids. *Bioresour Technol* 260:417–420. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.117>
27. Mishra RK, Mohanty K (2018) Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresour Technol* 251:63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>
28. Sorn V, Chang K-LL, Phitsuwan P, et al (2019) Effect of microwave-assisted ionic liquid/acidic ionic liquid pretreatment on the morphology, structure, and enhanced delignification of rice straw. *Bioresour Technol* 293:121929. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121929>
29. Liu X, Xu Q, Liu J, et al (2016) Hydrolysis of cellulose into reducing sugars in ionic liquids. *Fuel* 164:46–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.086>
30. Mood SH, Golfeshan AH, Tabatabaei M, et al (2014) Comparison of different ionic liquids pretreatment for corn stover enzymatic saccharification. *Prep Biochem Biotechnol* 44:451–463. <https://doi.org/10.1080/10826068.2013.833112>
31. Brandt A, Gschwend FJV, Fennell PS, et al (2017) An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. *Green Chemistry* 19:3078–3102. <https://doi.org/10.1039/c7gc00705a>
32. Tan HT, Lee KT (2012) Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis. *Chemical Engineering Journal* 183:448–458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.086>
33. Sangian HF, Kristian J, Rahma S, et al (2015) Preparation of Reducing Sugar Hydrolyzed from High-Lignin Coconut Coir Dust Pretreated by the Recycled Ionic Liquid [mmim][dmp] and Combination with Alkaline. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 10:8–22. <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.1.7058.8-22>
34. Mohan M, Viswanath P, Banerjee T, Goud V V. (2018) Multiscale modelling strategies and experimental insights for the solvation of cellulose and hemicellulose in

- ionic liquids. *Mol Phys* 116:2108–2128. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1447152>
35. Dopico-Ramírez D, Hernández-Corvo Y, León-Fernández V, Bordallo-López E (2013) Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica. *ICIDCA, Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar* 47:26–37
36. Rajesh Banu J, Preethi, Kavitha S, et al (2021) Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy. *Fuel* 302:.. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121086>
37. Awasthi MK, Sindhu R, Sirohi R, et al (2022) Agricultural waste biorefinery development towards circular bioeconomy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 158:112122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112122>
38. Seo MW, Lee SH, Nam H, et al (2022) Recent advances of thermochemical conversion processes for biorefinery. *Bioresour Technol* 343:126109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126109>
39. Singh N, Singhanian RR, Nigam PS, et al (2022) Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives. *Bioresour Technol* 344:126415. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>
40. Shen Y, Sun JK, Yi YX, et al (2015) One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids. *Bioresour Technol* 192:812–816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.080>
41. Da osta Lopes AM, Lins RMG, Rebelo RA, Lukasik RM (2018) Biorefinery approach for lignocellulosic biomass valorisation with an acidic ionic liquid. *Green Chemistry* 20:4043–4057. <https://doi.org/10.1039/C8GC01763H>
42. Galina NR, Romero Luna CM, Arce GLAF, Ávila I (2018) Comparative study on combustion and oxy-fuel combustion environments using mixtures of coal with sugarcane bagasse and biomass sorghum bagasse by the thermogravimetric analysis. *Journal of the Energy Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.02.008>

43. Qidong H, Meiting J, Weizun L, et al (2017) Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Solvent Systems. *Molecules* 22:1–24. <https://doi.org/10.3390/molecules22030490>
44. Yassin FA, El Kady FY, Ahmed HS, et al (2015) Highly effective ionic liquids for biodiesel production from waste vegetable oils. *Egyptian Journal of Petroleum* 24:103–111. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.02.011>
45. Wahidin S, Idris A, Yusof NM, et al (2018) Optimization of the ionic liquid-microwave assisted one-step biodiesel production process from wet microalgal biomass. *Energy Convers Manag* 171:1397–1404. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.083>
46. Sebayang AH, Hassan MH, Ong HC, et al (2017) Optimization of reducing sugar production from *Manihot glaziovii* starch using response surface methodology. *Energies (Basel)* 10:. <https://doi.org/10.3390/en10010035>
47. Shet V, Sanil N, Bhat M, et al (2018) Acid hydrolysis optimization of cocoa pod shell using response surface methodology approach toward ethanol production. *Agriculture and Natural Resources* 52:581–587. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2018.11.022>
48. Lee LP, Hassan NH, Yusop MR (2015) 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Pretreatment on Malaysia Lignocellulosic Wastes. *Malaysian Journal of Analytical Sciences* 19:20–30
49. Ciotir C, Kirk H, Row JR, Freeland JR (2013) Intercontinental dispersal of *Typha angustifolia* and *T. latifolia* between Europe and North America has implications for *Typha* invasions. *Biol Invasions* 15:1377–1390. <https://doi.org/10.1007/s10530-012-0377-8>
50. Lawrence BA, Bourke K, Lishawa SC, Tuchman NC (2016) *Typha* invasion associated with reduced aquatic macroinvertebrate abundance in northern Lake Huron coastal wetlands. *J Great Lakes Res* 42:1412–1419. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2016.08.009>

51. Carranza-Álvarez C, Alonso-Castro AJ, Alfaro-De La Torre MC, García-De La Cruz RF (2008) Accumulation and distribution of heavy metals in *Scirpus americanus* and *Typha latifolia* from an artificial lagoon in San Luis Potosí, México. *Water Air Soil Pollut* 188:297–309. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9545-3>
52. Lin YC, Shangdiar S, Chen SC, et al (2021) A study on different parameters affecting the saccharification rate of *Typha orientalis* pretreated with Ionic Liquids (ILs) and microwave irradiation for bioethanol production by using response surface methodology. *Catal Commun* 150:106–265. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106265>
53. Tolcha T, Gemechu T, Megersa N (2020) Flower of *Typha latifolia* as a Low-cost Adsorbent for Quantitative Uptake of Multiclass Pesticide Residues from Contaminated waters. *South African Chemical Institute* 73:22–29. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17159/0379-4350/2020/v73a4>
54. Ferniza-García F, Amaya-Chávez A, Roa-Morales G, Barrera-Díaz CE (2017) Removal of Pb, Cu, Cd, and Zn Present in Aqueous Solution Using Coupled Electrocoagulation-Phytoremediation Treatment. *International Journal of Electrochemistry* 2017:1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/7681451>
55. Valls M (2019) Sargazo. La nueva emergencia ambiental que amenaza las paradisíacas playas del Caribe.pdf. elDial.com 1–8
56. Wang M, Hu C, Barnes BB, et al (2019) The great Atlantic Sargassum belt. *Science* (1979) 364:83–87. <https://doi.org/10.1126/science.aaw7912>
57. Aguirre Muñoz A (2019) El Sargazo En El Caribe Mexicano: De La Negación Y El Voluntarismo a La Realidad. *Sustentabilidad, Gaceta Digital del Centro Interdisciplinario de Biodiversidad y Ambiente, AC CeIBA* 2:1–12
58. López Miranda JL, Celis LB, Estévez M, et al (2021) Commercial Potential of Pelagic *Sargassum* spp. in Mexico. *Front Mar Sci* 8:. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.768470>

59. Paraguay-Delgado F, Carreño-Gallardo C, Estrada-Guel I, et al (2020) Pelagic Sargassum spp. capture CO₂ and produce calcite. *Environmental Science and Pollution Research* 27:25794–25800. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08969-w>
60. Mendozal MA, Serviere E, Mazariegosl A, et al (2020) Epibiont hydroids on beachcast Sargassum in the Mexican Caribbean. *PeerJ* 8:1–21. <https://doi.org/10.7717/peerj.9795>
61. Sun N, Xu F, Sathitsuksanoh N, et al (2015) Blending municipal solid waste with corn stover for sugar production using ionic liquid process. *Bioresour Technol* 186:200–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.087>
62. Weerachanchai P, Lee JM (2017) Recovery of lignin and ionic liquid by using organic solvents. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 49:122–132. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.018>
63. Hou Q, Ju M, Li W, et al (2017) Pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and ionic liquid-based solvent systems. *Molecules* 22:1–24. <https://doi.org/10.3390/molecules22030490>
64. Rodríguez MD, Castrillo ML, Velázquez JE, et al (2017) Obtención de azúcares fermentables a partir de aserrín de pino pretratado secuencialmente con ácido-base. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental* 33:317–324. <https://doi.org/10.20937/RICA.2017.33.02.12>
65. Xu J, Liu B, Hou H, Hu J (2017) Pretreatment of eucalyptus with recycled ionic liquids for low-cost biorefinery. *Bioresour Technol* 234:406–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.081>
66. Jian L, Meiqiang C, Tingyue G (2013) Pretreatment of Lignocellulosic Biomass Using Green Ionic Liquids. In: Production GBP for B (ed) Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production, T. Gu. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, Beijing, China, pp 127–153

67. Sun N, Xu F, Sathitsuksanoh N, et al (2015) Blending municipal solid waste with corn stover for sugar production using ionic liquid process. *Bioresour Technol* 186:200–206. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.087>
68. Procentese A, Johnson E, Orr V, et al (2015) Deep eutectic solvent pretreatment and subsequent saccharification of corncob. *Bioresour Technol* 192:31–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.053>
69. Cheng J, Wang N, Zhao D, et al (2016) The enhancement of the hydrolysis of bamboo biomass in ionic liquid with chitosan-based solid acid catalysts immobilized with metal ions. *Bioresour Technol* 220:457–463. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.064>
70. Morales de la Rosa S, Campos Martin JM, Fierro JLG (2012) High glucose yields from the hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* 181:538–541. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.061>
71. Kassaye S, Pant KK, Jain S (2017) Hydrolysis of cellulosic bamboo biomass into reducing sugars via a combined alkaline solution and ionic liquid pretreatment steps. *Renew Energy* 104:177–184. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.12.033>
72. Xu J, Hou H, Liu B, Hu J (2017) The integration of different pretreatments and ionic liquid processing of eucalyptus : Hemicellulosic products and regenerated cellulose fibers. *Ind Crops Prod* 101:11–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.038>
73. Imman S, Laosiripojana N, Champreda V (2018) Effects of Liquid Hot Water Pretreatment on Enzymatic Hydrolysis and Physicochemical Changes of Corncobs. *Appl Biochem Biotechnol* 184:432–443. <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2541-1>
74. Herbaut M, Zoghalmi A, Habrant A, et al (2018) Multimodal analysis of pretreated biomass species highlights generic markers of lignocellulose recalcitrance. *Biotechnol Biofuels* 11:. <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1053-8>
75. Xu J, Liu B, Hou H, Hu J (2017) Pretreatment of eucalyptus with recycled ionic liquids for low-cost biorefinery. *Bioresour Technol* 234:406–414. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.081>

76. Mäki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, et al (2010) Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids-A review. *Ind Crops Prod* 32:175–201. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.04.005>
77. Naz S, Uroos M, Ayoub M (2021) Cost-Effective Processing of Carbon-Rich Materials in Ionic Liquids: An Expeditious Approach to Biofuels. *ACS Omega* 6:29233–29242. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04881>
78. Rodríguez H (2021) Ionic liquids in the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Acta Innovations* 38:23–36
79. Zakaria SM, Idris A, Alias Y (2017) Lignin extraction from coconut shell using aprotic ionic liquids. *Bioresources* 12:5749–5774. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5749-5774>
80. Liu Z, Li L, Liu C, Xu A (2017) Saccharification of cellulose in the ionic liquids and glucose recovery. *Renew Energy* 106:99–102. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.023>
81. Chu Y, He X (2019) MoDooop: An Automated Computational Approach for COSMO-RS Prediction of Biopolymer Solubilities in Ionic Liquids. *ACS Omega* 4:2337–2343. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03255>
82. Holm J, Lassi U (2009) Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *ResearchGate* 544–560. <https://doi.org/10.5772/1782>
83. Mohd N, Draman SFS, Salleh MSN, Yusof NB (2017) Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. In: *AIP Conference Proceedings*. p 020035
84. Hao Y, Peng J, Ao Y, et al (2012) Radiation effects on microcrystalline cellulose in 1-butyl-3- methylimidazolium chloride ionic liquid. *Carbohydr Polym* 90:1629–1633. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.042>
85. Gutowski KE (2018) Industrial uses and applications of ionic liquids. *Physical Sciences Reviews* 1:43–58. <https://doi.org/10.1515/9783110562781-004>

86. Saini A, Aggarwal NK, Sharma A, Yadav A (2015) Prospects for Irradiation in Cellulosic Ethanol Production. *Biotechnol Res Int* 2015:1–13. <https://doi.org/10.1155/2015/157139>
87. Wu X, Chen L, He W, et al (2020) Characterize the physicochemical structure and enzymatic efficiency of agricultural residues exposed to γ -irradiation pretreatment. *Ind Crops Prod* 150:. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112228>
88. Madrid JF, Abad L V. (2015) Modification of microcrystalline cellulose by gamma radiation-induced grafting. *Radiation Physics and Chemistry* 115:143–147. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2015.06.025>
89. Parab H, Devi PSR, Shenoy N, et al (2015) Gamma irradiation stability studies of coir pith: a lignocellulosic biosorbent for strontium. *J Radioanal Nucl Chem* 308:323–328. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4569-4>
90. Hiroki A, Tran HT, Nagasawa N, et al (2009) Metal adsorption of carboxymethyl cellulose/carboxymethyl chitosan blend hydrogels prepared by Gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 78:1076–1080. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.05.003>
91. Severiano LC, Lahr FAR, Bardi MAG, et al (2010) Influence of gamma radiation on properties of common Brazilian wood species used in artwork. *Progress in Nuclear Energy* 52:730–734. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2010.04.008>
92. Furusawa K, Terao K, Nagasawa N, et al (2004) Nanometer-sized gelatin particles prepared by means of gamma-ray irradiation. *Colloid Polym Sci* 283:229–233. <https://doi.org/10.1007/s00396-004-1211-3>
93. Nurfadila N, Maddu A, Winarti C, Kurniati M (2019) Cellulose-based nano hydrogel from corncob by gamma irradiation. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Institute of Physics Publishing
94. Helrich K (1990) *AOAC: Official Methods of Analysis*. In: Association of Official Analytical Chemists

95. Ayeni AO, Adeeyo OA, Oresegun OM, Oladimeji TE (2015) Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass. *American Journal of Engineering Research* 4:14–19
96. Van Soest PJ, Wine RH (1967) Use of Detergents in the Analysis of Fibrous Feeds. IV. Determination of Plant Cell-Wall Constituents. *J AOAC Int* 50:50–55. <https://doi.org/10.1093/jaoac/50.1.50>
97. López-Sosa LB, Alvarado-Flores JJ, Corral-Huacuz JC, et al (2020) A prospective study of the exploitation of pelagic sargassum spp. As a solid biofuel energy source. *Applied Sciences* 10:1–17. <https://doi.org/10.3390/app10238706>
98. Musule R, Alarcón-Gutiérrez E, Houbbron EP, et al (2016) Chemical composition of lignocellulosic biomass in the wood of *Abies religiosa* across an altitudinal gradient. *Journal of Wood Science* 62:537–547. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1585-0>
99. Halder P, Kundu S, Patel S, et al (2019) A Comparison of Ionic Liquids and Organic Solvents on the Separation of Cellulose-Rich Material from River Red Gum. *Bioenergy Res* 12:275–291. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09967-8>
100. Carneiro AP, Rodríguez O, Macedo EA (2017) Dissolution and fractionation of nut shells in ionic liquids. *Bioresour Technol* 227:188–196. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.112>
101. Rahman MBA, Ishak ZI, Jumbri K, et al (2016) Effect of ionic liquids on oil palm biomass fiber dissolution. *Bioresources* 11:7172–7190. <https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7172-7190>
102. Swatloski R, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD (2002) Dissolution of cellulose with ionic liquids. *J Am Chem Soc* 124:4974–4975. <https://doi.org/10.1021/ja025790m>
103. Carneiro AP, Rodríguez O, Macedo EA (2012) Solubility of monosaccharides in ionic liquids - Experimental data and modeling. *Fluid Phase Equilib* 314:22–28. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.10.011>
104. Morais ES, Da Costa Lopes AM, Freire MG, et al (2020) Use of ionic liquids and deep eutectic solvents in polysaccharides dissolution and extraction processes towards

- sustainable biomass valorization. *Molecules* 25:..
<https://doi.org/10.3390/molecules25163652>
105. Miller G (1959) Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Anal Chem* 31:426–428. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(08\)60884-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(08)60884-3)
106. Badgajar KC, Wilson LD, Bhanage BM (2019) Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 102:266–284. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.007>
107. Halder P, Kundu S, Patel S, et al (2019) Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 105:268–292. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.052>
108. Valderrama JO, Rojas RE (2009) Critical properties of ionic liquids. Revisited. *Ind Eng Chem Res* 48:6890–6900. <https://doi.org/10.1021/ie900250g>