

LÍQUIDOS IÔNICOS (LIS) APLICADOS À OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE: UMA REVISÃO

Ionic Liquids (ILs) applied to obtain nanocellulose: a review

Líquidos iônicos(LI) aplicados para obter nanocelulosa: uma revisão



Revista

Desafios

Artigo Original
Original Article
Artículo Original

Fabiane Fernandes da Silva¹, Danylo Bezerra Mendes¹, Patrícia Martins Guarda², Emerson Adriano Guarda^{*1,2}

¹Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e de Biocombustíveis – Lapeq; Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – BIONORTE, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Brasil.

²Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e de Biocombustíveis – Lapeq; Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Tocantins, Palmas, Brasil.

*Correspondência: Av. NS 15, 109 Norte, Lapeq, Bloco da Agroenergia, Sala 2, Palmas, Tocantins, Brasil.
CEP:77.001-090. e-mail emersonprof@mail.uft.edu.br.

Artigo recebido em 19/01/2021 aprovado em 29/04/2022 publicado em 02/05/2022.

RESUMO

Os Líquidos Iônicos (LIs) são considerados solventes “verdes”. Eles são utilizados para uma série de fins no campo da ciência, dentre elas mais recentemente, o pré tratamento da biomassa lignocelulósica. A descrição como solvente ecológico é devido às baixas pressões de vapor e combustibilidade, além de serem facilmente recuperados e reutilizados, tendo recebido muita atenção nos últimos anos por representarem uma alternativa aos solventes convencionais. Dessa forma, a aplicação de diversos LIs para obtenção de nanocristais de celulose têm sido proposta, devido à capacidade de remoção das regiões amorfas como hemicelulose e lignina, mantendo as regiões cristalinas da cadeia. A nanocelulose por sua vez, tem atraído um crescente interesse científico e tecnológico devido ao grande potencial de utilização em áreas como biomedicina, cosméticos e indústria de materiais, por exemplo. Assim sendo, o presente artigo tem como objetivo fazer uma revisão sobre os líquidos iônicos capazes de produzir celulose em nanoescala. A pesquisa foi conduzida mediante a busca de publicações realizadas entre os anos de 2015 e 2020 e que destacam os LIs mais promissores para consecução de nanocelulose. Os LIs mais estudados para este tipo de aplicação são aqueles a base de imidazólio, entretanto, outros tipos demonstraram-se eficazes nesse processo.

Palavras-chave: nanocelulose, líquidos Iônicos, biomassas.

ABSTRACT

Ionic Liquids (ILs) are considered "green" solvents. They are used for a number of purposes in the field of science, among them more recently, the pre-treatment of lignocellulosic biomass. The description as an ecological solvent is due to the low vapor pressures and combustibility, besides being easily recovered and reused, they have received a lot of attention in recent years for representing an alternative to conventional solvents. Thus, the application of several ILs to obtain cellulose nanocrystals has been proposed due to the ability to remove amorphous regions such as hemicellulose and lignin, in order to maintain the crystalline regions of the chain. Nanocellulose, in turn, has attracted growing scientific and technological interest due to the great potential for use in areas such as biomedicine, cosmetics and materials industry, for example. Therefore, this article aims to review ionic liquids capable of producing cellulose at the nanoscale. The research was conducted by searching for publications carried out between the years 2015 and 2020 that highlight the most promising ILs for obtaining nanocellulose. The most studied LIs for this application are those derived from imidazolium, however, other types have shown to be effective in this process.

Keywords: nanocellulose, Ionic Liquids, biomass.

RESUMEN

Los líquidos iónicos (LI) se consideran disolventes “verdes”. E se utilizan para diversos fines en el campo de la ciencia, entre ellos, más recientemente, el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica. La descripción como solvente ecológico se debe a las bajas presiones de vapor y combustibilidad, además de ser fácilmente recuperado y reutilizado, habiendo recibido mucha atención en los últimos años por representar una alternativa a los solventes convencionales. Así, se ha propuesto la aplicación de varios LI para obtener nanocristales de celulosa debido a la capacidad de eliminar regiones amorfas como hemicelulosa y lignina, manteniendo las regiones cristalinas de la cadena. La nanocelulosa, a su vez, ha atraído un creciente interés científico y tecnológico debido al gran potencial de uso en áreas como la biomedicina, la cosmética y la industria de materiales, por ejemplo. Por tanto, este artículo tiene como objetivo revisar los líquidos iónicos capaces de producir celulosa a nanoescala. La investigación se llevó a cabo mediante la búsqueda de publicaciones realizadas entre 2015 y 2020 que destacan los LI más prometedores para lograr la nanocelulosa. Los LI más estudiados para estas aplicaciones son los basados en imidazolio, sin embargo, otros tipos han demostrado ser efectivos en este proceso.

Descriptores: nanocelulosa, Líquidos Iónicos, biomasa.

INTRODUÇÃO

As questões ambientais, sobretudo as que envolvem os recursos naturais, têm sido ao longo de décadas, alvo de discussões e muitas inquietações, uma vez que encontrar um equilíbrio no uso desses recursos representa um ponto indispensável para a qualidade de vida na Terra.

De acordo com Seddighi et al., (2015), o desenvolvimento de métodos ambientalmente benignos, eficientes e econômicos para a síntese de compostos orgânicos interessantes continua sendo um desafio significativo. A utilização de materiais residuais, por exemplo, configura-se como uma meta desejável para a química verde, a fim de manter um ambiente equilibrado.

De forma geral, a química verde pode ser considerada como o contexto científico e econômico no qual se tenta convergir esforços para o desenvolvimento de uma civilização sustentável, objetivando fornecer uma solução sólida para a reorganização dos processos químicos existentes e necessários, visando principalmente a prevenção da poluição, minimização de resíduos, otimização de energia e segurança (VACCARO, 2016).

Existe um interesse crescente em desenvolver produtos de base biológica e tecnologias de processamento inovadoras que ofereçam liberdade da dependência de combustíveis fósseis e produtos à base de petróleo (KARGARZADEH et al., 2017).

Diante disso, a celulose aparece como sendo o material orgânico mais abundante, distribuído uniformemente e facilmente disponível em todo o mundo (BHUTTO et al., 2017), possuindo uma vasta gama de aplicações nas indústrias farmacêuticas, biomédicas, alimentícias, de vestuário, construção, entre outras (NIU et al., 2017), além de ser renovável, biodegradável, quimicamente versátil e possuir baixo custo de produção (FRANCO et al., 2019).

A biomassa lignocelulósica é um biomaterial complexo que consiste principalmente em celulose, hemicelulose e lignina. Nesse contexto, a celulose nanométrica é atualmente objeto de intensa pesquisa científica, principalmente devido à alta disponibilidade e renovabilidade (GRZABKA-ZASADZINSKA et al., 2019).

Conforme relatado por Ng et al., (2015), dois tipos de nanocelulose podem ser obtidos a partir da biomassa vegetal: a celulose nanofibrilada (CNF) e celulose nanocristalina (CNC). Segundo os autores, a primeira tem a forma de “espaguete” e são facilmente entrelaçáveis, destinadas preferencialmente ao reforço em outros materiais. Já os nanocristais de celulose, que medem de 5 a 20 nm de largura e de 100 a 500 nm de comprimento, têm a aparência de grãos de arroz e são considerados materiais mais nobres porque podem ter carga elétrica na superfície e propriedades químicas, ópticas e eletrônicas.

Os Líquidos Iônicos (LIs), por sua vez, representam uma ampla classe de sais orgânicos ou misturas de sais que não cristalizam à temperatura ambiente, configurando-se, como solventes capazes de deslignificar a biomassa, tornando-a propensa à produção de nanocristais de celulose (CHATZIMITAKOS et al., 2016).

Devido às baixas pressões de vapor e combustibilidade, os LIs são considerados solventes "verdes" em comparação aos orgânicos convencionais, (SAJID, 2019). Eles são produtos ecológicos porque podem ser facilmente recuperados e reutilizados após a regeneração da celulose por métodos simples, como evaporação e osmose reversa (TAN, 2015). Além disso, esses líquidos são utilizados para o pré-tratamento de uma grande variedade de biomassas, devido à sua capacidade de dissolver as paredes das células vegetais e/ou remover seletivamente a hemicelulose e a lignina, sem degradar a estrutura da cadeia (YOO et al., 2017).

Este trabalho de revisão tem como objetivo abordar as pesquisas relacionadas à extração de celulose em nanoescala, por meio de líquidos iônicos, visando identificar a ação dos mesmos em biomassas lignocelulósicas.

METODOLOGIA

A presente pesquisa foi realizada mediante a busca por referencial bibliográfico no Portal Periódicos Capes que versam sobre o uso de LIs para obtenção de nanocristais e/ou nanofibras de celulose. As palavras-chave utilizadas na referida busca foram: “nanocelulose”, “líquidos iônicos”, “biomassas”, “nanocristais de celulose” e “nanofibras de celulose”, nos idiomas, português inglês e espanhol. Aplicou-se um filtro de datas para a seleção dos artigos publicados entre os anos de 2015 a 2020. O desenvolvimento da pesquisa foi organizado mediante quatro eixos principais: (I) conceito, morfologia e aplicação da

nanocelulose; (II) Biomassas utilizadas; (III) Considerações importantes sobre os LIs e; (IV) Aplicação dos LIs para obtenção de celulose em nanoescala.

NANOCELULOSE: CONCEITO E MORFOLOGIA

A celulose é um polissacarídeo que compreende unidades repetidas de glicose mantidas unidas por ligações 1-4, tendo a fórmula geral $C_6H_{10}O_5$; suas fibras estão organizadas na parede secundária das células vegetais e servem como um reforço mecânico conferindo rigidez à estrutura da madeira (SAMYN et al., 2018). A nanocelulose, entretanto, pode ser definida como materiais celulósicos em que pelo menos uma das dimensões da fibra encontra-se em nanoescala (ZIMMERMANN, 2016).

Para Jun et. al., (2017), existem dois tipos morfológicos de nanocelulose: os NCCs - Nanocristais de Celulose, e as NFCs - Nanofibrilas de Celulose. O primeiro grupo refere-se a cristais de celulose semelhantes a agulhas de 10 a 20 nanômetros de diâmetro e várias centenas de nanômetros de comprimento; enquanto o segundo, forma longas redes de fibra flexível, com uma ampla distribuição de diâmetro. Ambos carregam numerosos grupos hidroxila em suas superfícies (GARCIA et al., 2017).

Nanofibras de celulose (NFCs), também conhecidas como celulose nanofibrilada (CNF), celulose microfibrilada (CMF) ou nanocelulose (NC) são as fibras de celulose de tamanho nanométrico extraídas da parede celular de uma planta (LIU et al., 2018). No entanto, a nomenclatura encontrada na literatura frequentemente gera ambiguidades (LOBMANN & SVAGANB, 2017).

Recentemente, a TAPPI (Associação Técnica da Indústria de Celulose e Papel) propôs padronizar a terminologia, e abaixo de um determinado grau de

desestruturação, o termo NFC deve ser utilizado (DUFRESNE, 2017). Diante disso, com o objetivo de reduzir essas discrepâncias de nomenclatura, a referida Associação, conceitua NFC como um tipo de nanofibra de celulose que contém regiões cristalinas e amorfas, com dimensões de 5–30 nanômetros de largura e proporção de aspecto, geralmente maior que 50nm. Os Nanocristais de celulose, (NCCs), são nanopartículas de celulose que consistem em celulose cristalina predominantemente pura, com dimensões de 3-10 nm de largura e proporção de aspecto maior que 5nm, mas geralmente menor que 50nm.

A transformação da celulose em nanocelulose geralmente é realizada em duas etapas: a primeira passa pelo pré-tratamento da matéria-prima para a obtenção de fibras celulósicas mais "puras"; enquanto na segunda etapa, as fibras são convertidas em um dos dois tipos morfológicos principais: nanocristais ou nanofibras de celulose (PIRES, 2019).

Os NCCs, portanto, representam um tipo de nanocelulose que na última década se destacaram devido ao grande potencial de utilização, principalmente porque essas nanopartículas apresentam características consideradas únicas, como: elasticidade, rigidez, transparência e biodegradabilidade (DAMÁSIO et al., 2017). Eles são blocos de construção ideais em nanoescala dentro de formulações de compósitos e, portanto, tem atraído um crescente interesse científico e tecnológico (MIAO et al., 2016).

APLICAÇÃO DA CELULOSE EM NANOESCALA

Diversas formas de nanomateriais de celulose, notadamente nanocristais de celulose e nanofibrilas de celulose, exibem propriedades atraentes e são potencialmente úteis para muitas aplicações industriais, incluindo a indústria de papel e papelão (DUFRESNE, 2017). A nanocelulose tem sido

aplicada em muitas áreas da ciência e tecnologia, como por exemplo, em filmes eletrônicos impressos e flexíveis, revestimentos para embalagens, medicamentos, tratamento de água, mídia ótica e filmes de barreira (JULIE CHANDRA, et al., 2016). Além disso, podem ser aplicados para detecção e bio sensores, captação de energia, biomedicina, cosméticos, filtração, dentre outros (PIRES, 2019).

De acordo com Ng et al., (2015), a extração dos NCCs a partir de fontes celulósicas obtidas por tratamento químico é de interesse particular em seu uso como agente reforçador polimérico. Discorrendo sobre o universo desse tema, Zimmermann et al., (2016) destacam que a nanotecnologia aplicada às fibras celulósicas tem se tornado rapidamente um campo interdisciplinar com grande interesse na aplicação como reforço em compósitos poliméricos, principalmente devido à abundância dessas matérias-primas e às suas propriedades mecânicas e multifuncionais. Damásio e colaboradores (2017) utilizaram celulose nanocristalina como agente de reforço, uma vez que se mostraram eficazes para tal finalidade.

A aplicação de NCCs no setor de alimentos tem sido desenvolvida nos últimos anos, e atraído cada vez mais atenção por causa de sua renovabilidade, excelentes propriedades mecânicas, estrutura única em nanoescala, biocompatibilidade e fáceis modificações de superfícies (HUANG et al., 2020). Para os mesmos autores, os NCCs podem ser utilizados como espessantes, estabilizadores de emulsão, sensor de qualidade e imobilização de composto ativo, além de serem aplicados em embalagens de alimentos.

Na área médica, verificou-se que NCCs podem ser usados como materiais promissores para síntese de curativos, com características importantes, como boa resistência mecânica, hidrofobicidade, alta atividade antibacteriana e menor citotoxicidade (DONG & LI, 2018). Nanofibras de celulose associada

ao fosfato de cálcio bifásico foram utilizados na síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados para potencial aplicação como reparo fisiológico do tecido ósseo (FÉLIX et al., 2017).

Na indústria farmacêutica, o interesse nas NFCs como excipiente em formulações de medicamentos aumentou nos últimos anos devido às suas propriedades reológicas, de barreira e físico-químicas únicas, que permitem que as nanofibras de celulose estabilizem as interfaces óleo/água e ar/água (LOBMANN & SVAGANB, 2017).

Nanofibras de celulose também podem ser utilizadas para síntese de filmes transparentes que podem auxiliar em um vasto campo de produtos eletrônicos considerados “verdes” e sua possível aplicação na habilitação de novos dispositivos nanoeletrônicos (ZHU et al., 2017). Além disso, a fabricação de eletrodos de aerogel com nanofibras de celulose podem ter uma aplicação promissora para supercapacitores flexíveis, uma vez que possui baixo custo, leveza, alto desempenho e ambientalmente correto (YAN et al., 2015). Os nanocristais de celulose também podem ser usados no campo ambiental para detecção de íons metálicos (ZHANG et al., 2018).

Os materiais nanocelulósicos, portanto, têm muitas características interessantes, como nano-dimensão (maior área superficial em relação ao volume), não toxicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade, dentre outras (MONDAL, 2017). Entretanto, o uso de diferentes matérias-primas e diferentes métodos de extração são o que determinam suas propriedades e aplicações (GARCIA et al., 2017).

BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS

A biomassa lignocelulósica é uma matéria-prima renovável, de baixo custo e facilmente disponível que tem sido continuamente estudada por pesquisadores na busca pela produção de bioenergia.

Constitui-se principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (ASIM et al., 2019).

Diversas espécies lignocelulósicas têm sido utilizadas para extração de nanocelulose, como por exemplo, pupunha (FRANCO, 2019); eucalipto (LOPES et al., 2018; XU et al., 2017); bambu (YUAN et al., 2019; YANG, et al., 2015); casca de banana (PELLISSARI et al., 2017; TIBOLLA et al., 2018); casca de soja, palha de trigo e farinha de pinheiro (SINCLAIR et al., 2018); cacto (RAMEZANI KAKROODI et al., 2015); pseudocaule da banana (MENG et al., 2019), dentre muitos outros.

Deepa et al., (2015) isolaram com sucesso nanocelulose de várias fontes de fibra vegetal (ráquis da bananeira, sisal, sumaúma, folha de abacaxi e coco) usando hidrólise ácida associada ao processo de explosão a vapor.

Além das matérias-primas tradicionais, como algodão e madeira, a biomassa residual tornou-se a nova matéria-prima dos NCCs (HUANG et al., 2020). A utilização de resíduos agrícolas e agroindustriais reduz a pressão sobre os recursos florestais, possibilitando que locais com baixa produção de madeira possam produzir fibras celulósicas (FRANCO, 2019).

Apesar de todo esse potencial da biomassa, alguns poucos exemplos foram utilizados para obtenção de nanocelulose usando líquidos iônicos como solventes. Angelin vermelho (ABUSHAMMALA et al., 2015.); bagaço de sorgo doce (CHEN et al, 2018); pinheiro silvestre e bétula (MAO, 2015) e algodão (LAZKO et al., 2016) são os exemplos encontrados na literatura.

A biomassa residual possui muitas vantagens. De acordo com Garcia et al., (2017), os bio-resíduos agrícolas são uma fonte mundialmente disponível, barata e inexplorada de celulose, que podem ser usados na produção em larga escala de produtos nanocelulósicos. A casca de arroz, por exemplo,

apresenta formato pequeno (1–2 mm), evitando a necessidade de um pré-tratamento mecânico, além de ser extremamente difundida e ter uma alta disponibilidade anual (BARANA et al., 2016).

O bagaço de sorgo doce é um resíduo agrícola produzido anualmente, com pouco ou nenhum valor, mas que possui potencial para obtenção de nanocelulose devido sua estrutura lignocelulósica recalcitrante (CHEN et al., 2018).

O eucalipto, a madeira de lei mais plantada e com alto índice de produção no mundo, foi empregado como recurso de biomassa lignocelulósica por Xu et al., (2017). O referido estudo, utilizou o pré-tratamento de biomassa com os LIs cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([amim] Cl) e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim] OAc), que quando reciclados tornaram-se uma alternativa potencial para biorrefinaria de baixo custo.

De acordo com Pires et al., (2019), devido às grandes quantidades geradas, a reutilização da biomassa lignocelulósica ainda não está sendo devidamente aproveitada. Para eles, a extração da celulose e posterior produção da nanocelulose fornece uma solução viável, que visa reduzir a quantidade de resíduos gerados pela indústria e, simultaneamente, contribui para reduzir o impacto ambiental associado.

Nesse sentido, é essencial encontrar um destino para essa biomassa amplamente disponível e erroneamente descartada que oferece riscos ao meio ambiente, sendo necessária uma proposta que possa levar à transição de um produto de baixo valor para outro, com alto valor econômico e rico em aplicabilidade (HAFEMANN et al., 2020).

LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs): DEFINIÇÃO E CONSIDERAÇÕES IMPORTANTES

Os Líquidos Iônicos (LIs) podem ser definidos como sais orgânicos que se tornam líquidos quando em temperatura abaixo de 100°C, tendo recebido muita

atenção nos últimos anos, por serem termicamente estáveis, não voláteis e capazes de dissolver vários compostos poliméricos, mesmo em condições amenas (NINOMIYA et al., 2015). De acordo com Sajid, (2019), os LIs são compostos principalmente por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos, possuindo pontos de fusão iguais ou inferiores a 100°C.

Em geral, os LIs desempenham vários papéis como solventes, aditivos quirais e excelentes promotores nas reações. Eles também podem levar a altos rendimentos do produto, excelente seletividade, alta atividade catalítica, tempos de reação menores e procedimentos simples de processamento (NIKOOFFAR & SHARHIYARI, 2020).

Esses líquidos representam uma excelente classe de solventes de extração devido às suas propriedades físico-químicas únicas: baixo ponto de fusão, pressão de vapor desprezível, estabilidade química e térmica excepcional e boa solubilidade para analitos orgânicos e inorgânicos (SAJID, 2019). Além dessas características, outras propriedades podem ser destacadas como alta polaridade, capacidade de solvatação variável, baixa inflamabilidade, não volatilidade, reciclabilidade e propriedades eletrolíticas eficientes (ASIM et al., 2019).

Os métodos tradicionais de pré-tratamento e fracionamento auxiliados por ácidos, álcalis e solventes orgânicos têm muitas desvantagens, como exigir reagentes perigosos e utilizarem grandes quantidades de energia (AN et al., 2015). Dessa forma, o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica com líquidos iônicos parece ser um método eficaz para alterar a estrutura supramolecular de polissacarídeos e melhorar a eficácia de seu processamento subsequente (DOTESENKO et al., 2018).

De acordo com Abushammala et al., (2015), os LIs podem ser utilizados para deslignificar especificamente a madeira, enquanto hidrolisam

seletivamente as frações amorfas e preservam as regiões cristalinas da celulose nativa. Eles têm recebido muita atenção como um processo sustentável e de baixo consumo de energia, pois permite a reciclagem de reagentes e o uso limitado de produtos químicos corrosivos (HUANG et al., 2020).

Assim sendo, desempenham um papel central na conversão de biomassa, possibilitando uma série de processos sustentáveis para futuras tecnologias de biorrefinaria (XU et al., 2017).

Nos últimos anos, os Líquidos Iônicos (LIs) têm sido amplamente utilizados em quase todos os campos de aplicação da química, como sínteses orgânicas e inorgânicas, catálise, eletroquímica e

cromatografia (SEDDIGHI et al., 2015). Além disso, a aplicação desses “solventes verdes” com propriedades únicas para processamento de biopolímeros abriu um novo caminho para a produção de biocombustíveis e biomateriais à base de celulose (MENG et al., 2017). Mais recentemente, eles têm sido usados principalmente para dissolver ou modificar a biomassa celulósica (GRZABKA-ZASADZINSKA et al., 2019).

A tabela abaixo mostra os principais líquidos iônicos utilizados para obtenção de celulose em nanoescala, encontrados nesta pesquisa.

Tabela 1. Líquidos Iônicos (LIs) mais eficazes no processo de obtenção de nanocelulose.

Líquidos Iônicos	Abreviação	Biomassas	Referências
Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio	([EMIM] OAc)	Angelim Vermelho	Abushammala et al., (2015).
		Celulose em pó	Panthong et al., (2017).
		Bagaço de sorgo doce	Chen et al., (2018).
Hidrogenossulfato-1-butil-3-metilimidazólio	([BMIM] HSO ₄)	Pinheiro silvestre e bétula	Mao et al., (2015).
		Celulose Microcristalina	Tan et al., (2015).
		Fibras de algodão	Lazko et al., (2016).
Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	([BMIM] Cl)	Fibras de algodão	Lazko et al., (2016).
		Celulose em pó	Panthong, (2017).
		Celulose Microcristalina	Meng et al., (2017); Iskak, (2017).
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio	[EMIM] [Cl]	Celulose Microcristalina	Babicka et al., (2020).
Cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio	[PMIM] [Cl]		
Hidrogenossulfato de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazólio	([SBMIM] HSO ₄)	Fibras de algodão	Lazko et al., (2016).
Hidrogenossulfato de 3-etoximetil-1-metilimidazólio	(EMM)	Celulose Avicel	GrZabka-Zasadzinska et al., (2019).
Hidrogenossulfato de 3-etoximetil-1,2-dimetilimidazólio	(EMD)		
Hidrogenossulfato de 3-benziloximetil-1-metilimidazólio	(BOM)		
Acetato de 1-alil-3-metilimidazólio	[AMIM] OAc	Bagaço de sorgo doce	Chen et al., (2018).
Formato de 1-etil-3-metilimidazólio	[EMIM] Fmt		

4.2. BIO- LÍQUIDOS IÔNICOS

Além de todas as propriedades promissoras dos LIs de uma forma geral, aqueles derivados de

aminoácidos possuem propriedades especiais, como por exemplo, alta capacidade de ligação de hidrogênio, boa estabilidade térmica, multifuncionalidade, quiralidade, e principalmente, biodegradabilidade e

biocompatibilidade (TROGLER-MULLER et al., 2017). Esses solventes a base de aminoácidos não são apenas biodegradáveis e biologicamente ativos, mas também relativamente baratos quando produzidos em grandes quantidades (MARCINKOWSKI et al., 2019).

Os aminoácidos (AAs) são blocos de construção de proteínas que envolvem um grupo funcional de ácido carboxílico e um grupo amino no carbono alfa (α) com uma cadeia lateral diversa (NIKOOFAR & SHAHRIYARI, 2020). De acordo com Marcinkowski et al., (2019), os aminoácidos, representam um grupo interessante de substâncias que podem ser utilizadas como componentes de LIs (como cátions e ânions).

Recentemente, uma série de Bio-LIs, incluindo o cátion colínico e aminoácidos ([Ch] [AA]) e ácidos colinocarboxílicos ([Ch] [CA]), têm sido relatados como solventes eficazes para o pré-tratamento da biomassa lignocelulósica (AN et al., 2015).

De acordo com uma pesquisa realizada por Asakawa e seus colaboradores (2016), o pré-tratamento do bagaço da cana de açúcar, utilizando o LI [Ch] [OAc], possibilitou um processo com menos gasto de energia, capaz de superar as desvantagens econômicas do método de pré-tratamento convencional. Em 2015, os mesmos autores já haviam realizado uma comparação entre o referido LI e outros métodos de pré-tratamento para aumentar a sacarificação enzimática do bagaço da cana-de-açúcar, e concluíram que o [Ch] [OAc] mostrou-se promissor para aplicações práticas na produção de materiais úteis a partir de lignocelulose.

Da mesma forma, An et al., (2015) utilizaram cinco Bio-LIs a base de colina no pré-tratamento de seis biomassas lignocelulósicas. A maioria dos LIs testados mostraram-se eficazes na dissolução da região amorfa, como lignina, sem afetar a cristalinidade da

celulose. Sobre este assunto, Papa et al., (2017) destacam que o lisinato de colínio ([Ch] [Lys]) é um exemplo de LI sustentável e menos tóxico, relatado como tendo excelente eficiência no pré-tratamento e capacidade de remoção de lignina.

De acordo com Hou et al., (2015), esta característica de dissolução seletiva de lignina tornaria estes LIs candidatos a solventes altamente promissores para pré-tratamento e fracionamento de biomassa lignocelulósica para uma ampla gama de utilização. Os autores realizaram um trabalho com 28 líquidos iônicos a base de colina no pré-tratamento da palha de arroz, sendo que a maioria deles mostraram-se solventes eficazes na dissolução da lignina.

Os Bio-LIs são conhecidos dentre outras características por sua atoxicidade (Hou et al., 2015). Com o objetivo de avaliar essa característica, Baharuddin e seus colaboradores (2016), realizaram testes de ecotoxicidade no peixe *Danio Rerio* com seis LIs derivados de aminoácidos. Observou-se que todos os LIs testados mostraram toxicidade notavelmente baixa.

LÍQUIDOS IÔNICOS APLICADOS À OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE

O uso de LIs na área de processamento de biomassa ganhou atenção acelerada no início da última década (Asim et al., 2019). No entanto, a biorrefinaria de biomassa lignocelulósica para produção de biocombustíveis e produtos químicos é desafiadora, devido à complexa organização química entre os componentes (AN et al., 2015).

Um dos maiores desafios no isolamento da celulose é remover a maior parte do conteúdo de lignina sem afetar demais a estrutura da celulose; assim sendo, novos estudos têm buscado otimizar a obtenção de NCCs, eliminando as estruturas amorfas, melhorando assim o comportamento térmico e

mecânico da nanocelulose produzida (MALUCELLI et al., 2017).

Até o presente momento, poucos trabalhos exploraram o uso de LIs para obtenção de celulose em nanoescala a partir de espécies lignocelulósicas. Uma das pesquisas pioneiras nessa área, foi realizada por Abushammala et al., (2015). Os pesquisadores extraíram de forma inédita, nanocristais de celulose da madeira de Angelim Vermelho (*Dinizia excelsa*) por meio de um tratamento com acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM] [OAc]). No referido trabalho, os autores obtiveram rendimentos de extração de lignina em torno de 89%. Além de obter um bom rendimento de nanocelulose com valores de cristalinidade em torno de 75% e, ao final do processo, conseguir recuperar em torno de 95% dos LIs utilizados. O mesmo autor (2016) extraiu nanocristais de celulose da madeira tropical de Angelim Vermelho, combinando um processo de explosão de vapor leve com o uso acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM] [OAc]).

Em 2015, Mao e seus colaboradores alcançaram bons rendimentos de nanocristais de celulose, além de celulose microcristalina (CMC), usando polpas de madeira de pinheiro silvestre e bétula. Uma hidrólise foi proposta por meio de LI levemente ácido, 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato ([BMIM] HSO₄). Os nanocristais coletados exibiram boa proporção, teor de enxofre insignificante, além de alta dispersibilidade de solvente em comparação com aqueles obtidos com o método tradicional de ácido sulfúrico.

A obtenção de nanocristais de celulose a partir de fibras de algodão puro foi realizada usando líquidos iônicos do tipo ácido de Brønsted, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM] Cl) e hidrogenossulfato de 1-(4-sulfobutil)-3-metilimidazólio ([SBMIM] HSO₄) (LAZKO et al., 2016). A pesquisa foi baseada

no método de inchamento/hidrólise, sem adição de ácido sulfúrico ou qualquer ácido mineral.

Em 2017, Meng e seus colaboradores realizaram uma pesquisa incorporando Sólidos Ácidos (AS) ao LI cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM Cl), uma vez que a adição desse ácido segundo os autores aumentou significativamente a dissolução da celulose.

Além da obtenção de nanocelulose com biomassas lignocelulósicas, como citado nos exemplos acima, também existem exemplos de extração de nanocristais de celulose com celulose microcristalina e bacteriana.

Utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM HSO₄), a partir de celulose microcristalina (CMC), Tan et al., (2015), obtiveram NCCs com diâmetro de 15 a 20 nm e comprimento de 70 a 80 nm, com índice de cristalinidade de 95,8%. Para os pesquisadores, a aplicação de LIs como solvente, amplia o horizonte da química verde, uma vez que o rendimento de recuperação ficou em torno de 90%.

Nanocristais de celulose também foram obtidos utilizando os líquidos iônicos cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM] [Cl] e cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio [PMIM] [Cl], a partir de CMC. Os resultados mostraram que a nanocelulose obtida pelo tratamento com ambos, preservou a estrutura básica da celulose I. Além disso, o cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio [PMIM] [Cl], utilizado pela primeira vez para obter nanocelulose, foi eficaz neste processo (BABICKA et al., 2020).

GrZabka-Zasadzinska et al., (2019), sintetizaram três hidrogenossulfatos de imidazólio: hidrogenossulfato de 3-etoximetil-1-metilimidazólio (EMM); hidrogenossulfato de 3-etoximetil-1,2-dimetilimidazólio (EMD) e; hidrogenossulfato de 3-benziloximetil-1-metilimidazólio (BOM) para obtenção de celulose nanométrica. Esses LIs

apresentaram diferentes estruturas de cátions, verificando-se que o tipo de cátion tem grande influência no tamanho das partículas e na dispersão dos materiais celulósicos produzidos. Segundo Babicka et al., (2020), o tipo de cátion influencia o tamanho das partículas e a morfologia da celulose após o tratamento com líquidos iônicos.

Iskak et al., (2017), produziram, sob o processo de hidrólise catalítica usando o LI, ([BMIM] [Cl]), nanocristais de celulose com rendimento, cristalinidade e tamanho de partículas desejáveis. Neste trabalho, a temperatura e o tempo de reação analisados como parâmetros, afetaram o rendimento e as propriedades térmicas do processo de hidrólise.

Uto e demais colaboradores (2018), adotaram uma abordagem de dinâmica molecular (DM), utilizando métodos computacionais para estudar a dissolução de estruturas de cristais de celulose em LIs à base de imidazólio, demonstrando que tanto os ânions quanto os cátions de líquidos iônicos de alto poder de dissolução como cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, contribuem para a quebra gradativa das ligações de hidrogênio entre as cadeias de celulose.

Chen et al., (2018), propuseram uma abordagem utilizando bagaço de sorgo doce para produzir nanocelulose bacteriana por meio do pré-tratamento com os líquidos iônicos: cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM] Cl), formato de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM] Fmt), acetato de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM] OAc), Cloreto de 1 - etil - 3 - metilimidazólio ([EMIM] Cl), formato de 1 - etil - 3 - metilimidazólio ([EMIM] Fmt) e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM OAc). Os resultados mostraram que três deles, [AMIM] OAc, [EMIM] Fmt e [EMIM] OAc, apresentaram maior capacidade de dissolução da celulose.

NCCs foram produzidos a partir de celulose em pó em dois LIs, em temperatura ambiente, a saber:

cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM Cl) e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM OAc). Os nanocristais extraídos com sucesso apresentaram um rendimento de 93,1% (PANTHONG et al., 2017).

Diante da necessidade de uma tecnologia capaz de extrair NCCs de forma direta da madeira, Abushammala et al., (2015), propuseram um conjunto de três características que essa tecnologia deve apresentar simultaneamente: (I) deslignificação da madeira; (II) hidrólise das regiões amorfas e; (III) deixar intactas as regiões cristalinas da celulose. Para os autores, encontrar um único reagente que possa executar essas múltiplas funções é um desafio, e os líquidos iônicos aparecem como os candidatos mais prováveis.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos seis anos, os NCCs se destacaram no campo científico, ocupando um lugar de destaque devido às suas características atraentes como biodegradabilidade e rigidez, além do vasto potencial de aplicação. As aplicações surgiram nas mais diversas áreas como indústria de materiais para uso no revestimento de embalagens, filmes eletrônicos e agentes de reforço; no setor de alimentos, como espessantes, estabilizantes e sensores de qualidade, além da área médica, na fabricação de curativos e reconstrução do tecido ósseo, por exemplo.

Os líquidos iônicos, por sua vez, têm sido amplamente explorados como modificadores da matéria em celulose nanométrica. Entretanto, apesar de diversas biomassas lignocelulósicas terem sido utilizadas para obtenção de nanocelulose, poucas espécies, incluindo os resíduos agroindustriais foram estudadas utilizando líquidos iônicos como solventes. Portanto, há necessidade de mais pesquisas para identificação dos LIs capazes de extrair celulose em nanoescala a partir de biomassas, incluindo os resíduos de culturas energéticas.

Surge então, nesse contexto, uma nova classe de solventes: os Bio-LIs – solventes a base de aminoácidos - que têm sido relatados como produtos eficazes para o pré-tratamento da biomassa. No entanto, nenhuma pesquisa até o presente momento foi realizada para a obtenção de nanocelulose, o que caracteriza como algo promissor a ser estudado nessa área.

Assim sendo, o uso dos LIs associado aos avanços da biotecnologia e nanociência, tem possibilitado uma perspectiva promissora para a pesquisa científica. Além disso, devido às inquietações a respeito das questões ambientais, o uso dos LIs como solventes verdes representam uma alternativa aos produtos convencionais, configurando-se como uma tendência não apenas atual, mas futura no campo científico e tecnológico, uma vez que o desenvolvimento de métodos ambientalmente benignos continua sendo um desafio constante para a ciência.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade Federal do Tocantins (UFT) pelo apoio.

Todos os autores declaram não haver qualquer potencial conflito de interesses referente a este artigo.

REFERÊNCIAS

ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood. **Carbohydrate Polymers** 134 (2015) 609–616.

ABUSHAMMALA, H.; GOLDSZTAYN, R.; LEO, A.; LABORIE, M. Combining steam explosion with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate treatment of wood yields lignin-coated cellulose nanocrystals of high aspect ratio. **Cellulose** 23, 1813–1823 (2016).

AN, Y.; ZONG, M.; WU, H.; LI, N. Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse **Bioresource technology**, September 2015, Vol.192, pp.165-171. **Bioresource Technology** 192 (2015) 165–171.

ASAKAWA, A.; KOHARA, M.; SASAKI, C.; ASADA, C.; NAKAMURA, Y. Comparison of choline acetate ionic liquid pretreatment with various pretreatments for enhancing the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. **Industrial crops and products**, September 2015, Vol.71, pp.147-152.

ASAKAWA, A.; OKA, T.; SASAKI, C.; ASADA, C.; NAKAMURA, Y. Cholinium ionic liquid/cosolvent pretreatment for enhancing enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. **Industrial crops and products**, August 2016, Vol.86, pp.113-119.

ASIM, A. M.; UROOS, M.; NAZ, S.; SULTAN, M.; GRIFFIN, G.; MUHAMMAD, N.; KHAN, A. S. Acidic ionic liquids: Promising and cost-effective solvents for processing of lignocellulosic biomass. **Journal of molecular liquids**, 01 August 2019, Vol. 287.

BABICKA, M.; WOŹNIAK, M.; DWIECKI, K.; BORYSIK, S.; RATAJCZAK, I. Preparation of Nanocellulose Using Ionic Liquids: 1-Propyl-3-Methylimidazolium Chloride and 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride. **Molecules**, 2020. 25, 1544.

BAHARUDDIN, S. H.; MUSTAHIL, N. A.; ABDULLAH, A. A.; SIVAPRAGASAM, M.; MONIRUZZAMAN, M. Ecotoxicity Study of Amino

Acid Ionic Liquids Towards Danio Rerio Fish: Effect of Cations. **Procedia engineering**, 2016, Vol.148, pp.401-408.

BARANA, D.; SALANTI, A.; ORLANDI, M.; ALI, DANISH S; ZOIA, L. Biorefinery process for the simultaneous recovery of lignin, hemicelluloses, cellulose nanocrystals and silica from rice husk and *Arundo donax*. **Industrial Crops and Products** 86 (2016) 31–39.

BHUTTO, K. Q.; KHANJI, H.; RASHID, A.; TAUQEER A.; AQEEL, A. B.; SADIA, K.; GUANGREN, Y. Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass Abdul Waheed. **Energy** 122 (2017) 724-745.

CHATZIMITAKOS, T.; BINELLAS, C.; MAIDATSI, K.; STALIKAS, C. Magnetic ionic liquid in stirring-assisted drop-breakup microextraction: Proof-of-concept extraction of phenolic endocrine disrupters and acidic pharmaceuticals. **Analytica Chimica Acta** 910 (2016) 53-59.

CHEN, G.; CHEN, L.; WANG, W.; HONG, F.F. (2018). Evaluation of six ionic liquids and application in pretreatment of sweet sorghum bagasse for bacterial nanocellulose production. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 93: 3452–3461.

DAMÁSIO, R. A. P.; CARVALHO, A. G.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. DE C. O.; FERREIRA, J. C.; COLODETTE, J. L. Effect of CNC interaction with urea-formaldehyde adhesive in bonded joints of *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, volume 45, n. 113, 2017.

DEEPA, B.; ABRAHAM, E.; CORDEIRO, N.; MOZETIC, M.; MATHEW, A.; OKSMAN, K.

FARIA, M.; THOMAS, S.; POTHAN, L. Utilization of various lignocellulosic biomass for the production of nanocellulose: a comparative study. **Cellulose** 22, 1075–1090 (2015).

DONG, F. & LI, S. Wound dressings based on chitosan-dialdehyde cellulose nanocrystals-silver nanoparticles: mechanical strength, antibacterial activity and cytotoxicity. **Polymers** 2018; 10 (6):673.

DOTSENKO, A. S.; DOTSENKO, G. S.; SENKO, O. V.; STEPANOV, N.A.; LYAGIN, I. V.; EFREMENKO, E. N.; GUSAKOV, A. V.; ZOROV, I. N.; RUBTSOVA, E. A. Complex effect of lignocellulosic biomass pretreatment with 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid on various aspects of ethanol and fumaric acid production by immobilized cells within SSF. **Bioresource technology**, February 2018, Vol. 250, pp. 429-438.

DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** 29 (2017) 1–8.

FÉLIX, F. T.; MARINHO, J. P. N.; DA SILVA, S. N.; AZEVEDO, D. M. F. S. Síntese e caracterização de compósitos de fosfato de cálcio e nanofibras de celulose visando aplicação no reparo de tecidos ósseos. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1209-1226, 2017.

FRANCO, T. S.; POTULSKIA, D. C.; VIANAB, L. C.; FORVILLEA, E.; DE ANDRADE, A. S.; DE MUNIZ, G. I. B.. Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers** 218 (2019) 8–19.

GARCÍA, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, M.; BRAS, J. The nanocellulose biorefinery: woody versus

herbaceous agricultural wastes for NCC production. **Cellulose**, 2017, Vol. 24(2), pp.693-704.

GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, A.; SKRZYPCZAK, A. & BORYSIK, S. The influence of the cation type of ionic liquid on the production of nanocrystalline cellulose and mechanical properties of chitosan-based biocomposites. **Cellulose** 26, 4827–4840 (2019).

HAFEMANN, E.; BATTISTI, R.; BRESOLIN, D.; MARANGONI, C.; MACHADO, R.A.F. Enhancing Chlorine-Free Purification Routes of Rice Husk Biomass Waste to Obtain Cellulose Nanocrystals. **Waste Biomass Valorization** 11, 6595–6611 (2020).

HOU, X.; XU, J.; LI, N.; ZONG, M.. Effect of anion structures on cholinium ionic liquids pretreatment of rice straw and the subsequent enzymatic hydrolysis. **Biotechnology and Bioengineering**, January 2015, Vol.112 (1), pp.65-73.

HUANG, S.; LIU, X.; CHANG, C.; WANG, Y. Recent developments and prospective food-related applications of cellulose nanocrystals: a review. **Cellulose** (2020) 27: 2991–3011.

ISKAK, N.A.M.; JULKAPLI, N.M.; HAMID, S.B.A. Understanding the effect of synthesis parameters on the catalytic ionic liquid hydrolysis process of cellulose nanocrystals. **Cellulose**, 2017, Vol. 24(6), pp.2469-2481.

Julie Chandra, C.S.; George, N.; Narayanankutty, S.K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers** , 142 (2016), pp. 158 – 166.

JUN, D.; GUOMIN, Z.; MINGZHU, P.; LEILEI, Z.; DAGANG, L.; RUI, Z. Crystallization and mechanical

properties of reinforced PHBV composites using melt compounding: Effect of CNCs and CNFs. **Carbohydrate Polymers** 168 (2017) 255–262.

KARGARZADEH, H.; JOHAR, N.; AHMAD, I. Starch biocomposite film reinforced by multiscale rice husk fiber. **Composites Science and Technology** 151 (2017) 147-155.

LAZKO, J.; SÉNÉCHAL, T.; BOUCHUT, A.; PAINT, Y.; DANGREAU, L.; FRADET, A.; TESSIER, M.; RAQUEZ, J. M.; DUBOIS, P. Acid-free extraction of cellulose type I nanocrystals using Bronsted acid type ionic liquids. **Nanocomposites**, 2016, 2:65–75.

LIU, X.; JIANG, Y.; QIN, C.; YANG, S.; SONG, X.; WANG, S.; LI, K. Enzyme-assisted mechanical grinding for cellulose nanofibers from bagasse: energy consumption and nanofiber. **Cellulose**, 2018, Vol. 25(12), pp.7065-7078.

LÖBMANNA, K. & SVAGANB, A. J. Cellulose nanofibers as excipient for the delivery of poorly soluble drugs. **International Journal of Pharmaceutics** 533 (2017) 285–297.

LOPES, T.A.; BUFALINO L.; JÚNIOR, M.G.;TONOLI, G.H.D.; MENDES, L.M. Eucalyptus wood nanofibrils as reinforcement of carrageenan and starch biopolymers for improvement of physical properties. **Journal of Tropical Forest Science**, 2018, Vol.30 (3), pp.292-303).

MALUCELLI, L.; LACERDA, L.; DZIEDZIC, M.; SILVA C. F. M. Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agro-industrial residues: a review of recent research. **Reviews in**

Environmental Science and Bio/Technology, 2017, Vol.16 (1), pp.131-145.

MAO, J.; HECK, B.; REITER, G.; LABORIE, M.P. (2015) Cellulose nanocrystals' production in near theoretical yields by 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([Bmim]HSO₄)-mediated hydrolysis. **Carbohydrate Polymers** 117:443–451.

MARCINKOWSKI, Ł.; SZEPIŃSKI, E.; MILEWSKA, M. J.; KLOSKOWSKI, A. Density, sound velocity, viscosity, and refractive index of new morpholinium ionic liquids with amino acid-based anions: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. **Journal of molecular liquids**, 2019, Vol. 284, pp.557-568.

MENG, F. ; WANG, G.; DU, X.; WANG, Z.; XU, S.; ZHANG, Y. Extraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. **Composites. Part B, Engineering**, 2019, Vol.160, pp.341-347.

MIAO, J.; YU, Y.; JIANG, Z.; ZHANG, L. One-pot preparation of hydrophobic cellulose nanocrystals in an ionic liquid. **Cellulose**, 2016, Vol. 23(2), pp.1209-1219.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers** 163 (2017) 301–316.

NG, H. M.; SIN, L. T.; TEE, T. T.; BEE, S. T.; HUI, D.; LOW, C. Y.; RAHMAT, A.R. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B**, v. 75, p. 176-200, 2015.

NIKOOFAR, K. & SHAHRIYARI, F. Novel bio-based core-shell organic-inorganic nanohybrid from embedding aspartic acid-guanine ionic liquid on the hydroxylated nano silica surface (nano [(Asp-Gua) IL@PEG-SiO₂]): A versatile nanostructure for the synthesis of bis(2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one) derivatives and tricarboxamides under green media. **Polyhedron** 179 (2020) 114-361.

NINOMIYA, K; KOHORI, A.; TATSUMI, M.; OSAWA, K.; ENDO, T.; KAKUCHI, R.; OGINO C.; SHIMIZU, N.; KENJI TAKAHASHI. Ionic liquid/ultrasound pretreatment and in situ enzymatic saccharification of bagasse using biocompatible cholinium ionic liquid. **Bioresource Technology** 176 (2015) 169–174 17.

NIU, F.; LI, M.; HUANG, Q.; ZHANG, X.; PAN, W.; YANG, J.; LI, J. (2017). The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. **Carbohydrate Polymers**, 165, 197–204.

PAPA, G.; FELDMAN, T.; SALE, K. L.; ADANI, F.; SINGH, S.; SIMMONS, B. A. Parametric study for the optimization of ionic liquid pretreatment of corn stover. **Bioresource technology**, October 2017, Vol. 241, pp.627-63.

PELISSARI, F. M.; ANDRADE-MAHECHA, M. M.; SOBRAL, P. J.A.; MENEGALLI, F. C. Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. **Journal of Colloid and Interface Science** 505 (2017) 154–167.

PHANTHONG, P.; KARNJANAKOM, S.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; ABUDULA, A.; GUAN, G. A facile one-step way for extraction of

nanocellulose with high yield by ball milling with ionic liquid. **Cellulose** (2017) 24:2083–2093.

PIRES, J.R.A.; DE SOUZA, V.G.L.; FERNANDO, A. L. Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production – Current knowledge and future prospects. **Industrial crops and products**, 2019, Vol.140.

RAMEZANI KAKROODI, A.; PANTHAPULAKKAL, S.; SAIN, M.; ASIRI, A. Cellulose nanofibers from the skin of beavertail cactus, *Opuntia basilaris*, as reinforcements for polyvinyl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, 2015, Vol.132(36).

SAJID, M. Magnetic ionic liquids in analytical sample preparation: A literature Review. **Trends in Analytical Chemistry**, 113 (2019) 210-223.

SAMYN, P.; BARHOUM, A.; OHLUND, T.; DUFRESNE, A. Review: nanoparticles and nanostructured materials in papermaking. **Journal of Materials Science** (2018) 53:146–184

SEDDIGHI, M.; SHIRINI, F.; MAMAGHANI, M. Brønsted acidic ionic liquid supported on rice husk ash (RHA-[pmim]HSO₄): A highly efficient and reusable catalyst for the synthesis of 1-(benzothiazolylamino)phenylmethyl-2-naphthols. **Comptes Rendus Chimie** 18 (2015) 573–580.

SINCLAIR, A.; JIANG, L.; BAJWA, D.; BAJWA, S.; TANGPONG, S.; WANG, X. Cellulose nanofibers produced from various agricultural residues and their reinforcement effects in polymer nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, 2018, Vol.135(21).

TAN, X.Y.; HAMID, A.S.B.; LAI, C.W. (2015). Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. **Biomass Bioenergy** 81:584–591.

TIBOLLA, H.; PELISSARI, F.M.; MARTINS, J.T.; LANZONI, E.M.; VICENTE, A.A.; MENEGALLI, F.C.; CUNHA, R.L. Banana starch nanocomposite with cellulose nanofibers isolated from banana peel by enzymatic treatment: In vitro cytotoxicity assessment. **Carbohydrate polymers**, 2019, Vol.207, pp.169-179.

TRÖGER-MÜLLER, S.; BRANDT, J.; ANTONIETTI, M.; LIEDEL, C. Green Imidazolium Ionics–From Truly Sustainable Reagents to Highly Functional Ionic Liquids. **Chemistry – A European Journal**, 2017, Vol. 23(49), pp.11810-11817.

UTO, T.; YAMAMOTO, K.; KADOKAWA, J. Cellulose crystal dissolution in imidazolium-based ionic liquids: A theoretical study. **Journal of Physical Chemistry B**, 2018, 122, 258–266.

VACCARO, L. Green chemistry. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, 2016, Vol.12, p.2763-2765.

MENG Y.; PANG, Z.; DONG, C. Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition. **Carbohydrate Polymers**. 163 (2017) 317–323.

YANG, C.; CHEN, C.; PAN, Y.; LI, S.; WANG, F.; LI, J.; LI, N.; LI, X.; ZHANG, Y.; LI, D. Flexible highly specific capacitance aerogel electrodes based on cellulose nanofibers, carbon nanotubes and polyaniline. **Electrochimica Acta**, 2015, Vol.182, pp.264-271.

YOO, C.G.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.J. Ionic liquids: Promising Green Solvents for Lignocellulosic Biomass Utilization. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry** (2017).

YUAN, Z.; WEIB, W.; WEN, Y. Improving the production of nanofibrillated cellulose from bamboo pulp by the combined cellulase and refining treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology** (2019).

ZHANG, Y.J.; MA, X.Z.; GAN, L.; XIA, T.; SHEN, J.; HUANG, J. Fabrication of fluorescent cellulose nanocrystal via controllable chemical modification

towards selective and quantitative detection of Cu(II) ion. **Cellulose**, 2018a, 25:5831–5842.

ZHU, M.; WANG, Y.; ZHU, S.; XU, L.; JIA, C.; DAI, J.; SONG, J.; YAO, Y.; WANG, Y.; LI, Y.; HENDERSON, D.; LUO, W.; LI, H.; MINUS, M. L.; LI, T.; HU, L. Anisotropic, Transparent Films with Aligned Cellulose Nanofibers. **Advanced Materials**, 2017, Vol. 29(21).

ZIMMERMANN, M.V.G.; BORSOI, C.; LAVORATTI, A. ZANINI, M.; ZATTERA, A. J.; SANTANA, R.M.C. Drying techniques applied to cellulose nanofibers. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2016, Vol. 35(8) 682–697.