

A UTILIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS NA DISSOLUÇÃO E REGENERAÇÃO DA CELULOSE

Beatriz Barbosa de Brito¹,
Cintia Marangoni², Andrea Cristiane Krause Bierhalz¹

¹Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brasil (brito.engenhariaeconsultoria@gmail.com)

²Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil

Resumo: Os líquidos iônicos representam uma nova classe de solventes de baixa pressão de vapor e elevada estabilidade térmica com grande potencial para a dissolução e regeneração da celulose. Nesta pesquisa, foi realizado um levantamento sobre os líquidos iônicos utilizados para a dissolução e regeneração da celulose nos últimos cinco anos. Além da capacidade de dissolução dos sistemas, foram analisados os aspectos relacionados à alteração de propriedades e capacidade de recuperação destes solventes.

Palavras-chave: Dissolução de Celulose; Líquidos Iônicos; Regeneração de Celulose; Celulose

INTRODUÇÃO

A celulose é o principal constituinte dos vegetais (Wohlhauser *et al.*, 2018) e vem sendo aplicada em diversos segmentos de produção, como papel, têxtil, alimentos e produtos médicos (Barud *et al.*, 2016, Wang; Tavakoli; Tang, 2019). Este polímero pode conter de 2.000 a 14.000 subunidades de glicose (Verma *et al.*, 2019), unidas por meio de ligações β -1,4-glicosídicas (Coseri, 2017), cuja estrutura está apresentada na Figura 1. A unidade de repetição da molécula de celulose é denominada celobiose.

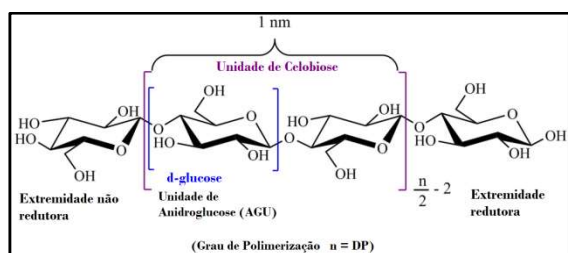


Figura 1. Estrutura da celulose. Fonte: Adaptado de Coseri (2017).

A estrutura linear e fibrosa da celulose, cuja fórmula empírica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, é proveniente das múltiplas ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas das diferentes cadeias justapostas (Chen *et al.*, 2017).

Dentre as propriedades da celulose pode-se destacar biodegradabilidade, baixa polaridade, alta rigidez (Li *et al.*, 2018), insolubilidade em meio aquoso e a hidrofobicidade (Yang; Li, 2018).

A produção de celulose no Brasil teve um crescimento de 7% em 2018, e se destaca entre os

três maiores produtores do mundo, juntamente com os Estados Unidos e Canadá (Food and Agriculture Organization, 2018).

A dissolução da celulose é a quebra das forças intra e intermoleculares existentes nas ligações de hidrogênio dos grupos de hidroxila desse polímero, especificamente, em sua estrutura fibrosa e semicristalina (Ghasemi; Alexandridis; Tsianou, 2017). Após a dissolução, produtos regenerados, como fibras e filmes (Chen *et al.*, 2018), com propriedades desejáveis (Acharya *et al.*, 2017), podem ser obtidos a partir da coagulação da celulose em um sistema antissolvente.

A quebra dessas fortes ligações para obtenção de celulose regenerada tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores, tendo em vista que a celulose é insolúvel na maioria dos solventes (Ghasemi; Tsianou; Alexandridis, 2017) e os sistemas convencionais utilizados para dissolvê-la, diretamente, envolvem produtos químicos agressivos, instáveis, de difícil recuperação, além de provocarem a alteração da celulose (Mai; Koo, 2016).

Nesse contexto, os líquidos iônicos (LIs), são apontados como alternativa de solventes sustentáveis para a dissolução e regeneração da celulose (Griffin *et al.*, 2020). São definidos como sais compostos por íons fundidos com pontos de fusão abaixo de 100 °C (Vekariya, 2017), com propriedades de baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica (Rieland; Love, 2020), baixa viscosidade, baixa toxicidade, recicláveis (Grøssereid *et al.*, 2019), estabilidade química, alta mobilidade iônica e excelente solubilidade com compostos orgânicos, inorgânicos e

poliméricos, além de não serem inflamáveis (Meenatchi; Renuga; Manikandan, 2017).

Diante disso, o objetivo geral do trabalho é analisar o potencial dos líquidos iônicos na dissolução e regeneração da celulose, a partir dos resultados encontrados nas pesquisas realizadas nessa temática.

METODOLOGIA

O presente estudo de revisão bibliográfica foi elaborado a partir de pesquisas realizadas em artigos científicos disponíveis nas bases de dados Scielo, Periódicos Capes, *Web of Science*, *Science Direct* e *Google Scholar*. O critério de seleção adotado foi baseado na inclusão e exclusão das palavras-chave: *dissolution cellulose*, *ionic liquids*, *cellulose e regeneration cellulose*, de artigos completos, revisados por pares e publicados em um período de cinco anos, entre 2016 e 2020.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As pesquisas envolvendo líquidos iônicos como solventes potenciais para dissolução e regeneração da celulose vêm sendo explorada de forma progressiva. A Figura 2 apresenta a evolução das investigações realizadas no período de 10 anos.

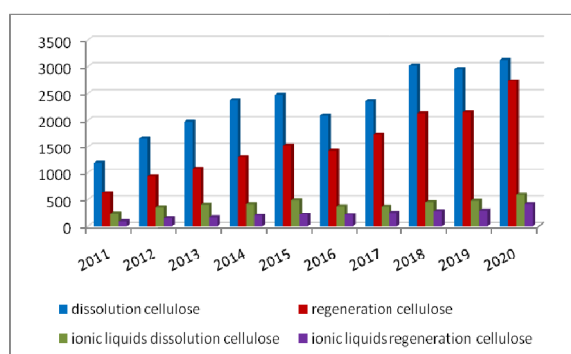


Figura 2. Quantidade de publicações sobre dissolução e regeneração da celulose com líquidos iônicos nos últimos 10 anos

A análise da evolução indica que número de estudos envolvendo as palavras-chave “*dissolution cellulose*” praticamente triplicou entre 2011 e 2018. Um aumento ainda mais expressivo é verificado para o termo “*regeneration cellulose*”, que passou de cerca de 500 trabalhos em 2011 para mais de 2500 trabalhos em 2020. Este aumento recente demonstra a atualidade do tema para as pesquisas científicas. Quando o termo “*ionic liquids*” é incluído na pesquisa, o número de trabalhos reduz, mas também é observada a evolução, sobretudo associada à regeneração da celulose.

As literaturas pesquisadas neste estudo de revisão abordam uma diversidade de experimentos, que resultaram na identificação de líquidos iônicos com grande potencial de dissolução e regeneração da celulose. O Quadro 1 evidencia os tipos de líquidos

iônicos utilizados no processo com maior potencial de dissolução da celulose e seus respectivos autores.

Quadro 1. Líquidos iônicos com potencial de dissolução e regeneração de celulose

Líquidos Iônicos	Referência
Acetato de tetraoctilfosfônio [P ₈₈₈][OAc] com dimetilsulfóxido [DMSO]	Holding <i>et al.</i> (2017)
Cloreto de 1-alil-3,5-dimetilpiridínio [3,5-ADMPy]Cl	Samikannu <i>et al.</i> (2019)
Acetato de 1-benzil-3-metilimidazólio [BnzC ₁ im][OAc]	Dissanayake <i>et al.</i> (2018)
Acetato de N- alil- N-metilmorfolínio [AMMor][OAc]	Ren <i>et al.</i> (2017)
Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [C ₂ mim]Cl ⁺ 1-etil-3 acetato de -metilimidazólio [C ₂ mim][OAc]	Stolarska <i>et al.</i> (2017)
Ácido sólido [Amberlyst®15] e [Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀] com cloreto de 1-butil-3-metilimidizólio (BmimCl)	Meng, Yahui; Pang, Zhiqiang; Dong, Cuihua (2017)
Fenolato [C ₂ mim][OPh]	Lethesh <i>et al.</i> (2020)
[EHMIM]-[EMIM] OAc-água	Hinner <i>et al.</i> (2019)

Líquidos iônicos de fosfônio e DMSO

Na pesquisa de Holding *et al.* (2017) foram estudados dois líquidos iônicos hidrofóbicos, em combinação com o co-solvente molecular dipolar aprótico DMSO e utilizando água como antissolvente para a precipitação da celulose. Estes autores avaliaram sistemas ternários, tendo em vista que em estudos anteriores observaram que os líquidos iônicos puros avaliados não dissolveram a celulose em nenhum grau apreciável.

Os sistemas ternários estudados foram: acetato de trioctil (tetradecil) fosfônio [P₁₄₈₈₈][OAc] e acetato de tetraoctilfosfônio [P₈₈₈₈][OAc], ambos combinados com o co-solvente DMSO, tendo água como antissolvente. Os experimentos foram comparados com os resultados encontrados em estudos anteriores, tendo sido utilizado o líquido iônico [P₈₈₈₁][OAc].

Dentre os dois sistemas ternários estudados, os autores observaram que o líquido iônico acetato de tetraoctilfosfônio ([P₈₈₈₈][OAc]) apresentou um potencial significativo de dissolução da celulose, na presença do co-solvente DMSO, com máximo de 8% em massa de celulose, enquanto que o líquido iônico acetato de trioctil (tetradecil) fosfônio ([P₁₄₈₈₈][OAc]) dissolveu 3% em massa de celulose.

O experimento permitiu inferir que a eficiência da dissolução da celulose com líquidos iônicos de acetato fosfônio somente é possível com a utilização,

em conjunto, de um co-solvente molecular, sendo o DMSO amplamente estudado para esse fim, até o presente momento, em virtude de sua característica de tolerância às altas temperaturas de dissolução da celulose, baixa acidez da ligação de hidrogênio e polaridade muito alta.

Após a síntese do líquido iônico e a pré-mistura de dissolução da celulose, foi realizado o experimento de equilíbrio líquido-líquido na mistura dos dois sistemas ternários $[P_{888}][OAc] + DMSO + \text{água}$ e $[P_{1488}][OAc] + DMSO + \text{água}$, a 25 °C e pressão atmosférica, com a finalidade de avaliar a reciclabilidade dos sistemas de solvente por meio da separação de fases. Foram observados sistemas com água e líquido iônico apresentando grande imiscibilidade mútua e as combinações binárias “DMSO + água” e “DMSO + líquido iônico” sendo totalmente miscíveis em qualquer proporção. A baixa solubilidade do líquido iônico em água, usualmente utilizada como antissolvente para a regeneração da celulose, permite a sua recuperação e, minimiza, dessa forma, a perda do componente líquido iônico.

No processo de regeneração de celulose e recuperação de líquido iônico os autores observaram um rendimento da celulose recuperada de 99% em massa, nos meios baseados em $[P_{888}][OAc]$ e DMSO, enquanto que o rendimento do líquido iônico recuperado foi de 97% em massa.

Vale ressaltar que a celulose recuperada não apresentou sinais de contaminação pelo líquido iônico, assim como o líquido iônico recuperado não apresentou DMSO e água. As limitações deste sistema ternário proposto para uma aplicação em larga escala estariam associadas à separação do DMSO da água residual e, também, à toxicidade apresentada pelo líquido iônico. Além disso, houve perda relativa na cristalinidade da amostra recuperada e a conversão de celulose tipo I (estrutura nativa) para celulose tipo II.

Líquidos iônicos à base de lutidínio

No estudo de Samikannu *et al.* (2019) foram utilizados dois líquidos iônicos, ambos baseados em lutidínio, com o objetivo de estudar a eficiência dos solventes sintetizados, na dissolução da celulose. Os autores assumiram que os referidos solventes apresentavam caráter de biodegradabilidade.

Os dois líquidos iônicos estudados, em diferentes condições de reação, foram o cloreto de 1-alil-3,5-dimetilpiridínio [3,5-ADMPy]Cl e cloreto de 1-alil-3,4-dimetilpiridínio [3,4-ADMPy]Cl.

A síntese e caracterização dos líquidos iônicos à base de lutidínio do experimento de Samikannu *et al.* (2019) revelam a importância da incorporação de um grupo alil no cátion, visto que influencia diretamente na solubilidade da celulose em temperaturas de reação mais baixas.

Os líquidos iônicos foram utilizados para a dissolução de polpa de celulose e de celulose microcristalina (MCC).

O experimento mostrou que o líquido iônico cloreto de 1-alil-3,5-dimetilpiridínio [3,5-ADMPy]Cl, foi capaz de dissolver 26% em massa da polpa de celulose em 34 min., enquanto apenas 19% em massa de MCC pôde ser dissolvido, ambos à temperatura de 118 °C.

Os autores observaram, ainda, a perda da estrutura nativa da celulose após a dissolução no líquido iônico [3,5-ADMPy]Cl e que a ausência de fibras permite confirmar a quebra dessa estrutura cristalina em altas temperaturas, dando-lhe uma característica de natureza amorfa. Assim, o líquido iônico, cloreto de 1-alil-3,5-dimetilpiridínio [3,5-ADMPy]Cl, foi considerado um solvente promissor para a celulose. Suas características de baixo ponto de fusão e baixa viscosidade permitiram considerá-lo um excelente solvente, de componente único e não derivatizante, para a dissolução e regeneração da celulose. Vale ressaltar que a celulose foi dissolvida e regenerada a partir da adição de água como um antissolvente.

A celulose recuperada apresenta mudanças em sua morfologia com aspectos liso, mais denso e mais uniforme, indicando o rearranjo da estrutura cristalina das fibras de celulose após a dissolução.

O monitoramento das reações resultantes do processo de dissolução e regeneração da celulose permitiu observar que o líquido iônico [3,5-ADMPy]Cl reduz a força das interações inter e intramoleculares das ligações de hidrogênio e reduz também sua estabilidade térmica. O referido estudo apontou que os filmes de celulose regenerada possuem um grande potencial para aplicações em embalagens transparentes e biodegradáveis, bem como a substituição do polipropileno e do polietileno para fins agrícolas.

Líquidos iônicos à base de imidazólio

Os estudos realizados por Kuhn *et al.* (2020) revelam que dentre os cátions mais usados, os de base imidazólio são de interesse mundial, tanto em termos de síntese quanto de aplicabilidade, em função de serem menos tóxicos e termicamente mais estáveis. Esses líquidos iônicos surgiram como fortes candidatos em aplicações como catalisadores, lubrificantes, surfactantes, revestimentos de nanopartículas e agentes anticorrosivos. Ainda, a sua alta densidade de armazenamento térmico, leva a uma melhor densidade de carga e, consequentemente, a uma melhor energia eletrostática para esses líquidos iônicos.

A pesquisa de Dissanayake *et al.* (2018) foi realizada com o objetivo de estudar o efeito de diferentes substituintes no anel imidazólio do cátion dos seguintes líquidos iônicos: $[CyhmC_1 im][OAc]$; $[C_7C_1 im][OAc]$, $[BnzC_1 im][OAc]$, $[NapmC_1 im][OAc]$

e $[(\text{Bnz})_2 \text{im}][\text{OAc}]$, os quais foram utilizados na dissolução da celulose de algodão.

No experimento de Dissanayake *et al.* (2018), os autores concluíram que, dentre os cinco líquidos iônicos avaliados, o acetato de 1-benzil-3-metilimidazólio $[\text{BnzC}_1\text{im}][\text{OAc}]$ mostrou-se mais eficaz na dissolução da celulose do algodão, em virtude de sua natureza insaturada e devido à planaridade do grupo benzil. Embora a celulose de algodão, utilizada nos experimentos de dissolução, apresentasse um alto grau de polimerização (DP), os resultados das imagens da microscopia de luz polarizada evidenciaram a dissolução completa da celulose em meio ao líquido iônico $[\text{BnzC}_1\text{im}][\text{OAc}]$, quando da ausência de celulose cristalina.

Na análise espectral, Dissanayake *et al.* (2018) sugerem que os cinco líquidos iônicos estudados, inclusive o $[\text{BnzC}_1\text{im}][\text{OAc}]$, não interferem na estrutura química da celulose, tendo em vista que o espectro de FTIR da celulose regenerada manteve-se semelhante ao da celulose nativa.

É importante acrescentar que a capacidade de dissolução da celulose está relacionada também com o tamanho, a forma e a orientação dos substituintes do cátion.

Líquidos iônicos à base de morfolínio

Os experimentos de Ren *et al.* (2017) foram realizados com o objetivo de desenvolver líquidos iônicos à base de morfolínio biodegradáveis e de baixo custo para dissolver celulose. Para isso, os autores levaram em consideração os seguintes LIs sintetizados: Cloreto de N-alil-N-metilmorfolínio ($[\text{AMMor}][\text{Cl}]$); acetato ($[\text{AMMor}][\text{OAc}]$); ácido fórmico ($[\text{AMMor}][\text{HCOO}]$) e ácido láctico ($[\text{AMMor}][\text{HL}]$).

Vale ressaltar que os resultados foram comparados com as amostras sintetizadas de líquidos iônicos cloridina de 1-alil-3-metilimidazólio ($[\text{AMIm}][\text{Cl}]$) e cloreto de 1-alil-3-metilpiridínio cloridina ($[\text{AMPy}][\text{Cl}]$) de acordo com métodos anteriores.

A pesquisa de Ren *et al.* (2017) demonstrou o potencial de dissolução da celulose existente nos líquidos iônicos à base de morfolínio, também considerados como solventes econômicos e biodegradáveis. A ativação da celulose foi utilizada para reduzir a cristalinidade e facilitar a dissolução da celulose, a partir da solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) saturado assistido por ultrassom. A quebra das interações intramoleculares da celulose foi verificada pela comparação dos espectros de FTIR da celulose original e ativada.

No experimento, os autores apontam uma redução do grau de cristalinidade da celulose original, da celulose ativada com CaCl_2 e da celulose ativada com CaCl_2 assistida por ultrassom em 87,3%, 75,7% e 65,4%, respectivamente. Essa redução do grau de

cristalinidade resultou em parte dos cristais de celulose danificados, com a alteração da superfície para áspera e desordenada, facilitando a interação entre a celulose e o solvente. Os autores sugeriram que a ligação de hidrogênio foi quebrada pelo CaCl_2 com ultrassom, embora o mecanismo não deixasse essa afirmação tão evidente, necessitando aprofundamento no estudo.

Os efeitos dos cátions na dissolução da celulose são destacados na análise da acidez da ligação de hidrogênio dos líquidos iônicos à base de morfolínio. A concentração máxima de celulose em $[\text{AMMor}][\text{Cl}]$ foi de 5,75% em massa, em $[\text{AMIm}][\text{Cl}]$ foi de 4,8% em massa e em $[\text{AMPy}][\text{Cl}]$ foi de 2,21% em massa. Os cátions dos líquidos iônicos agiram com grupos de hidroxila da celulose, rompendo as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares e promovendo o melhor desempenho da dissolução da celulose em $[\text{AMMor}][\text{Cl}]$.

Os efeitos de ânions na dissolução da celulose merecem destaque os resultados encontrados nas características da viscosidade dos LIs e do % em massa de celulose dissolvida. Os valores de viscosidade dos líquidos iônicos $[\text{AMMor}][\text{HL}]$ foi da ordem de 658cP, enquanto que o $[\text{AMMor}][\text{HCOO}]$ foi de 487cP, o $[\text{AMMor}][\text{Cl}]$ foi de 469cP, o $[\text{AMMor}][\text{HSO}_4]$ foi de 314cP e o $[\text{AMMor}][\text{OAc}]$ foi de 290cP. Os valores de percentual em massa de celulose dissolvida $[\text{AMMor}][\text{HSO}_4]$ foi de 6,37% em massa, $[\text{AMMor}][\text{OAc}]$ foi de 6,05% em massa, $[\text{AMMor}][\text{Cl}]$ foi de 5,75% em massa, $[\text{AMMor}][\text{HCOO}]$ foi de 4,2% em massa e $[\text{AMMor}][\text{HL}]$ foi de 2,11% em massa.

Diante desses resultados os autores admitiram que a alta basicidade da ligação de hidrogênio e a baixa viscosidade dos líquidos iônicos favoreceram a dissolução da celulose, sendo os líquidos iônicos $[\text{AMMor}][\text{OAc}]$ e $[\text{AMMor}][\text{Cl}]$ os mais suscetíveis em aumentar o rompimento de ligações de hidrogênio na celulose e atingir uma solubilidade relativamente alta. No entanto, o líquido iônico $[\text{AMMor}][\text{OAc}]$ mostrou menor custo e menos toxicidade e exibiu estabilidade térmica mais forte, sendo considerado, portanto, um líquido iônico ambientalmente correto na dissolução da celulose, tendo em vista a necessidade de considerar o risco potencial de contaminação de ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

Para Ren *et al.* (2018), a importância do líquido iônico $[\text{AMMor}][\text{OAc}]$ se dá não somente na dissolução da celulose, mas também no potencial de regeneração da celulose, considerando os resultados satisfatórios do experimento, sendo facilmente observado na comparação dos espectros de FTIR de celulose original e regenerada. A dissolução da celulose ocorreu diretamente no líquido iônico

[AMMor][OAc], sugerindo a mudança da forma cristalina da celulose. Com a redução do grau de cristalinidade (de 85,4% para 47,7%) foi possível explicar a quebra das pontes de hidrogênio na celulose, resultante da ação conjunta do cátion e do anion. A ausência de poros ou fendas sugere a homogeneidade e a densidade da membrana de celulose regenerada. Não houve mudanças estruturais significativas entre o [AMMor][OAc] original e o regenerado, mostrando o alto potencial de reutilização desse líquido iônico para dissolução de celulose, considerando, inclusive, as questões ambientais, como fator positivo para esse solvente.

Misturas de líquidos iônicos

Na pesquisa realizada por Stolarska *et al.* (2017) foi estudada a dissolução da celulose microcristalina em duas diferentes misturas de líquidos iônicos, com potencial conhecido para a dissolução da celulose, a saber o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂mim]Cl + 1-etil-3 acetato de -metilimidazólio [C₂mim][OAc] e [C₂mim]Cl + cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [C₄mim]Cl. É importante pontuar que os autores investigaram, neste experimento, três diferentes temperaturas: 323K, 348K e 373K, tendo em vista a análise das propriedades físicas como densidade, tensão superficial e viscosidade, da composição selecionada da mistura [C₂mim]Cl + [C₂mim][OAc] a ser comparado com os resultados obtidos para o material de partida.

Os autores observaram que a mistura [C₂mim]Cl + [C₂mim][OAc] resultou em um aumento substancial na densidade do fluido e na tensão superficial, já na viscosidade houve um ligeiro aumento. Além disso, a mistura permaneceu totalmente líquida sob temperaturas abaixo de 319K, o que permitiu a caracterização de suas propriedades líquidas.

Os melhores resultados de solubilidade para a mistura [C₂mim]Cl + [C₂mim][OAc] (30:70 mol/mol) foram obtidos à temperatura de 323K, sendo que a maior capacidade de dissolução foi alcançada na maior temperatura analisada (373K), com uma concentração de 40 g de celulose microcristalina por 100 g da mistura de solvente. Os autores observaram que essa foi a maior concentração relatada de celulose dissolvida em líquidos iônicos à época do estudo (Stolarska *et al.*, 2017).

Os autores utilizaram dimetilsulfóxido (DMSO) como co-solvente, com características de solvente prótico apolar e totalmente solúvel com a mistura de líquidos iônicos, para atuar como agente redutor de viscosidade nesse sistema. Em temperaturas mais baixas, para as quais a viscosidade do meio solvente é maior, há maiores limitações na transferência de massa e, portanto, na dissolução. Foi observado que a adição de DMSO à mistura dos líquidos iônicos promoveu um aumento na capacidade de solubilização. Os valores numéricos correspondentes

a essas solubilidades máximas foram: 21% (24g / 100g de solvente) a 323K; (39g / 100g de solvente) a 348K e (43g / 100g de solvente) a 373K, representando um aumento da capacidade de dissolução de 58%, 11% e 8% para o sistema, com as respectivas temperaturas.

A solubilidade observada para a celulose à temperatura 373K na mistura equimolar de DMSO e 30:70 mol / mol foi de 43g por 100g de solvente, tornando-se a maior solubilidade de celulose relatada até o momento da finalização do estudo em questão, em sistemas baseados na mistura [C₂mim]Cl + [C₂mim][OAc]. O grau de cristalinidade da celulose microcristalina original foi de 76%, ocorrendo a transformação de celulose I em celulose II após a regeneração. Vale ressaltar que essa transformação também pode ocorrer em processos onde não é alcançada uma verdadeira dissolução. É importante salientar que a adição de DMSO, em uma concentração tão alta não leva a um forte efeito no difratograma da celulose regenerada obtida. A influência também é pequena em termos do grau de cristalinidade das amostras: 54% para a amostra regenerada a partir do solvente sem DMSO e 56% para a regenerada a partir do solvente que compreende a mistura de líquidos iônicos somado a DMSO.

A estrutura da celulose regenerada apresentou uma morfologia completamente diferente, quando em comparação com a celulose original. Após a regeneração das soluções baseadas em líquidos iônicos, o material de celulose parece mais homogêneo, refletindo a perda da estrutura específica da parede celular das fibras nativas, após a dissolução.

A dissolução e regeneração da celulose, por tratamento com a mistura de líquidos iônicos, diminuem, em certa medida, a sua estabilidade térmica. O grau de polimerização (DP) da celulose depende, principalmente, da fonte de celulose e do tratamento do polímero, pois a dissolução da celulose torna-se mais difícil à medida que o DP é aumentado. É importante destacar que um aumento na temperatura (363K) da dissolução leva a uma diminuição no DP da celulose regenerada.

Líquido iônico por adição de ácido sólido

A pesquisa de Meng; Pang; Dong (2017) trata da eficiência de um método utilizado para aumentar a dissolução de celulose no líquido iônico BmimCl, por meio da adição de ácido sólido (SA), formando o sistema SA / BmimCl, com adição de Amberlyst®15 e Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀.

No experimento dos autores foi possível observar que a mesma consistência de celulose microcristalina (MCC) foi dissolvida com diferentes tempos de residência na presença e na ausência do ácido sólido Amberlyst®15 no líquido iônico BmimCl. A amostra

de MCC, com concentração de 10% em massa em BmimCl, resultou em total transparência no tempo de residência de 150 min, enquanto que, para a mesma concentração de MCC, adicionando 1% em massa de SA, o tempo de residência necessário foi de 50 min.

O experimento comprova que a adição do ácido sólido Amberlyst®15 ao líquido iônico BmimCl permite um aumento significativo na dissolução da celulose.

Foi também observado que a adição de 2% em massa do ácido sólido $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ potencializa a capacidade de solvência do líquido iônico BmimCl na celulose, a partir da diminuição considerável das partículas de celulose em um tempo de residência de 45 min. Os experimentos consistiram na substituição do cátion Cs^+ , com $x=1$, $x=1,5$ e $x=2,5$.

Para Mengi; Pang; Dong (2017) não resta dúvida de que a capacidade de liberação de prótons de hidrogênio dos ácidos sólidos resultam na eficiência da dissolução de celulose no líquido iônico BmimCl.

Além disso, a referida pesquisa permitiu notar que houve uma mudança na cristalinidade da celulose regenerada, quando comparada com a celulose original, na qual sua estrutura compacta foi desconstruída, em decorrência da extensa quebra da rede de ligações de hidrogênio na celulose mediante as ações sinérgicas entre o próton do hidrogênio, que foi liberado do SA, e o ânion cloreto no BmimCl sobre grupos hidroxila, aumentando assim, a capacidade de dissolução do sistema SA / BmimCl na celulose.

Líquidos iônicos alcalinos

A pesquisa realizada por Lethesh *et al.* (2020) comprovou que o líquido iônico fenolato, $[C_2mim][OPh]$, têm um grande potencial na dissolução da celulose, à temperatura ambiente, em função de alquil mais curto. A eficiência do solvente aumenta quando sua viscosidade diminui a partir da adição de solventes apróticos polares, como o DMF, por exemplo.

O experimento evidenciou um aumento da eficiência de dissolução em 23% em massa de MCC de $[C_2mim][OPh]$ em solução de DMF, em 5 horas de tempo de dissolução. Houve um aumento significativo quando o MCC foi exposto a uma temperatura de 100 °C, elevando a eficiência de dissolução da celulose em 45% em massa de MCC, em um tempo de 3 horas.

Os autores concluíram, ainda, que os líquidos iônicos à base de fenolato são solventes em potencial para a dissolução de celulose com alto grau de polimerização (DP), visto que as fibras de celulose, que possuem uma DP elevada, foram facilmente dissolvidas em solução do sistema DMF / fenolato $[C_2mim][OPh]$, sendo capaz de dissolver 21-40% em

massa de fibra de celulose, a 20-100 °C, em um tempo de 3h de dissolução.

Os resultados dessa pesquisa permitiram que os autores pudessem inferir que a eficiência de dissolução de celulose atribuída aos líquidos iônicos à base de fenolato, em baixas temperaturas, é devido à interação entre o ânion fenolato e as partes hidrofílicas e hidrofóbicas da celulose, bem como à característica alcalina do solvente, em virtude da remoção dos prótons de grupos hidroxilas, deixando as moléculas de celulose carregadas negativamente, promovendo certa capacidade de dissolução da celulose.

O MCC da célula regenerada, após dissolução no líquido iônico $[C_2mim][OPh]$, demonstrou um índice de cristalinidade fortemente reduzido, quando comparado ao MCC da celulose original (93,2% para 31%), indicando que as mudanças na estrutura da celulose, após o tratamento com o referido líquido iônico foram significativamente altas.

Embora altamente promissores do ponto de vista de capacidade de dissolução, informações acerca da recuperação e reuso deste solvente não estão disponíveis.

Nova espécie de líquido iônico em um sistema terciário

No estudo de Hinner *et al.* (2019), o novo líquido iônico sintetizado obteve um tempo de dissolução de celulose reduzido de horas para minutos, por meio de seu sistema terciário 1-etil-3-metilimidazolio ($[EHEMIM]$) – acetato de 1-etil-3-metilimidazolio ($[EMIM]OAc$)-água.

O mecanismo de dissolução de celulose se deu com a adição de água deionizada como antissolvente, buscando a recuperação do líquido iônico por meio da evaporação. Após os quatro ciclos de reciclagem do líquido iônico, foi perceptível o aumento da velocidade de solubilização da celulose.

O experimento de Hinner *et al.* (2019) permitiu observar que o líquido iônico $[EMIM]OAc$ dissolveu a celulose no tempo de 16 horas, à temperatura de 80 °C, e à medida em que ocorria a sua reciclagem e reutilização, esse tempo diminuiu, passando para 8 horas, no primeiro ciclo, em seguida para 30 minutos em seu segundo ciclo e finalizando em 5 minutos em seu terceiro ciclo de reciclagem. Nesse processo, os autores identificaram a formação de $[EHEMIM]$ nos primeiros 30 min. de dissolução da celulose, o que explica a significativa redução no tempo de dissolução de celulose.

Durante a otimização do sistema de solvente, os autores observaram que a presença de água em $[EHEMIM]$ - $[EMIM]OAc$ era essencial para a eficiência na dissolução de celulose, tendo em vista que esse mecanismo de dissolução otimizada de celulose no sistema terciário $[EHEMIM]$ - $[EMIM]$

OAc-água requer interações das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas da celulose.

Hinner *et al.* (2019) chegaram à conclusão de que esse novo sistema otimizado de líquidos iônicos podem ser utilizados na dissolução da celulose para diversas aplicações, inclusive para a produção de fibras de celulose, contribuindo para a sustentabilidade no desenvolvimento de produtos têxteis.

CONCLUSÃO

A celulose é o polímero natural mais abundante na natureza e desempenha um papel muito importante em diversos segmentos industriais. As limitações envolvendo os processos de dissolução, bem como as preocupações ambientais associadas aos solventes tradicionais, no entanto, têm impulsionado a busca por solventes de alta eficiência e baixo impacto ambiental. Neste contexto, os líquidos iônicos representam uma alternativa promissora aos solventes tóxicos e agressivos ao ambiente, pela elevada capacidade de dissolução e possibilidade de reciclabilidade e reuso. Os estudos envolvendo a dissolução da celulose com líquidos iônicos buscam analisar combinações e condições que favoreçam a maior capacidade de dissolução, em condições brandas de temperatura e, preferencialmente, com baixos tempos de processamento. Desafios ainda persistem na manutenção da estrutura nativa da celulose, cristalinidade e grau de polimerização. A partir dos resultados das pesquisas aqui apresentadas pode-se inferir que o aumento da recuperação de líquidos iônicos no processo de dissolução e regeneração de celulose é um avanço significativo na busca por um meio solvente a partir de processos mais sustentáveis. Devido às inúmeras possibilidades de síntese e combinação de líquidos iônicos, há ainda um grande campo de estudo relacionado a este tema.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos.

REFERÊNCIAS

- Acharya, Sanjit *et al.* Preparation and characterization of transparent cellulose films using an improved cellulose dissolution process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 134, 44871, 12 p., 2017.
- Barud, Hélida G. Oliveira *et al.* A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 406-420, 2016.
- Chen, Rong *et al.* Methanogenic degradation of toilet-paper cellulose upon sewage treatment in an anaerobic membrane bioreactor at room temperature. *Bioresource Technology*, v. 228, p. 69-76, 2017.
- Chen, Yang-Lei *et al.* Deep eutectic solvents (DESS) for cellulose dissolution: a mini-review. *Cellulose*, v. 26, p. 205-213, 2018.
- Coseri, Sergiu. Cellulose: To depolymerize... or not to? *Biotechnology Advances*, v. 35, p. 251-266, 2017.
- Dissanayake, Niwanthi *et al.* Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. *Cellulose*, v. 25, p. 6887-6900, 2018.
- Food and Agriculture Organization. Global Forest Products Facts and Figures. 2018. Forestry Policy and Resources Division, p. 1-20, 2018.
- Ghasemi, Mohammad; Alexandridis, Paschalis; Tsianou, Marina. Cellulose dissolution: insights on the contributions of solvent-induced decrystallization and chain disentanglement. *Cellulose*, v. 24, p. 571-590, 2017.
- Ghasemi, Mohammad; Tsianou, Marina; Alexandridis, Paschalis. Cellulose Assessment of solvents for cellulose dissolution. *Bioresource Technology*, v. 228, p. 330-338, 2017.
- Griffin, Preston *et al.* Practical guide to designing safer ionic liquids for cellulose dissolution using a tiered computational framework. *Green Chemistry*, v. 22, p. 3626-3637, 2020.
- Grøssereid, Ingrid *et al.* New dual functionalized zwitterions and ionic liquids: Synthesis and cellulose dissolution studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 292, 11153, 7 p., 2019.
- Hinner, Lars P. *et al.* Efficient cellulose dissolution in a tertiary [EHMIM]-[EMIM]OAc-water system. *Journal of Molecular Liquids*, v. 281, p. 236-242, 2019.
- Holding, Ashley J. *et al.* Efficiency of hydrophobic phosphonium ionic liquids and DMSO as recyclable cellulose dissolution and regeneration media. *RSC Advances*, v. 7, p. 17451-17461, 2017.
- Kuhn, Bruna L. *et al.* Dicationic imidazolium-based dicarboxylate ionic liquids: Thermophysical properties and solubility. *Journal of Molecular Liquids*, v. 308, 112983, 12 p. 2020.
- Lethesh, Kallidanthiyil Chellappan *et al.* Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, p. 1-6, 2020.
- Li, Ya-Yu *et al.* Review of Recent Development on Preparation, Properties, and Applications of Cellulose-Based Functional Materials. *International Journal of Polymer Science*, ano 2018, p. 1-18, 2018.
- Mai, Ngoc Lan; Koo, Yoon-Mo. Computer-Aided Design of Ionic Liquids for High Cellulose

- Dissolution. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 4 (2), p. 541-547, 2016.
- Meenatchi, B.; Renuga, V.; Manikandan. A. Cellulose dissolution and regeneration using various imidazolium based protic ionic liquids. Journal of Molecular Liquids, v. 238, p. 582-588, 2017.
- Meng, Yahui; Pang, Zhiqiang; Dong, Cuihua. Enhancing cellulose dissolution in ionic liquid by solid acid addition. Carbohydrate Polymers, v. 163, p. 317-323, 2017.
- Ren, Hong-wei *et al.* The role and potential of morpholinium-based ionic liquids in dissolution of cellulose. European Polymer Journal, v. 92, p. 204-212, 2017.
- Rieland, Julie M.; Love, Brian J. Ionic liquids: A milestone on the pathway to greener recycling of cellulose from biomass. Resources, Conservation and Recycling, v. 155, 104678, 11 p., 2020.
- Samikannu, Rakesh *et al.* Lutidinium-based ionic liquids for efficient dissolution of cellulose. New Journal of Chemistry, v. 43, p. 2299-2306, 2019.
- Stolarska, Olga *et al.* Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution. Carbohydrate Polymers, v. 178, p. 277-285, 2017.
- Vekariya, Rohit L. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. Journal of Molecular Liquids, v. 227, p. 44-60, 2017.
- Verma, Chandrabhan *et al.* Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. Sustainable Chemistry and Pharmacy, v. 13, 100162, 16 p., 2019.
- Wang, Jing; Tavakoli, Javad; Tang, Youhong. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods-A review. Carbohydrate Polymers, v. 219, p. 63-76, 2019.
- Wohlhauser, Sandra *et al.* Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution. Macromolecules, v. 51 (16), p. 6157-6189, 2018.
- Yang, Jisheng; Li, Jinfeng. Self-assembled cellulose materials for biomedicine: A review. Carbohydrate Polymers, v. 181, p. 264-274, 2018.