

LÍQUIDOS IÔNICOS: PROPRIEDADES E APLICAÇÃO NA DISSOLUÇÃO E REGENERAÇÃO DA CELULOSE

Data de aceite: 02/01/2024

Aline Ferreira Knhis

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brasil

Andrea Cristiane Krause Bierhalz

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brasil

Rita de Cassia Siqueira Curto Valle

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Têxtil, Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau, Blumenau, Brasil

RESUMO: Este estudo apresenta uma análise abrangente sobre os líquidos iônicos (LIs) e seu papel na dissolução da celulose. Os LIs são definidos como sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C e possuem propriedades únicas, como elevada estabilidade térmica e química. São considerados solventes verdes, sendo não inflamáveis, pouco voláteis e

recicláveis. Os LIs à base de imidazol são amplamente estudados e possuem diversas aplicações como solventes, catalisadores, sensores e na área medicinal, as quais serão abordadas neste capítulo. Será dado destaque à capacidade dos LIs na dissolução da celulose em processo envolvendo baixas temperaturas e elevada estabilidade química, o qual é considerado promissor para a produção de fibras têxteis de celulose regenerada.

PALAVRAS-CHAVE: Líquidos iônicos; Dissolução de celulose; Regeneração.

1 | INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (LIs) têm despertado um interesse crescente na área científica devido às suas propriedades únicas e às diversas aplicações que podem ser exploradas. Esses compostos são definidos como sais com um ponto de fusão abaixo de 100 °C e consistem em íons orgânicos e/ou inorgânicos. Desde sua descoberta, os LIs têm sido amplamente estudados e classificados de diferentes maneiras por diversos pesquisadores (HERMANUTZ *et al.*, 2019b; LETHESH *et*

al., 2020).

Uma das características mais promissoras dos LIs é sua capacidade de dissolver e regenerar a celulose, um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica. A dissolução da celulose em LIs oferece uma alternativa verde e de baixa temperatura para o processamento desse material, abrindo caminho para a produção de filmes e fibras celulósicas regeneradas com propriedades ajustáveis (PINKERT *et al.*, 2009; VERMA *et al.*, 2019).

Neste contexto, este capítulo tem como objetivo explorar as propriedades dos líquidos iônicos e suas aplicações na dissolução e regeneração da celulose. Serão abordados aspectos como a estrutura química dos LIs, os diferentes cátions e ânions utilizados, bem como os métodos de síntese e purificação desses compostos. Além disso, serão discutidas as principais aplicações dos LIs, tanto na área química quanto na área medicinal, ambiental e de materiais.

A dissolução da celulose em líquidos iônicos será explorada em detalhes, com ênfase nos mecanismos envolvidos e nas propriedades das fibras celulósicas regeneradas. Serão apresentados estudos recentes que investigam diferentes LIs e suas capacidades de dissolver a celulose, bem como os efeitos do processo de regeneração nas propriedades químicas, mecânicas e superficiais dessas fibras.

Em suma, este estudo pretende oferecer uma visão abrangente das propriedades dos líquidos iônicos e seu potencial na dissolução e regeneração da celulose. Espera-se que essa revisão contribua para o avanço do conhecimento nessa área e estimule pesquisas futuras que explorem ainda mais as aplicações desses compostos em processos sustentáveis de produção de materiais celulósicos.

2 | FIBRAS DE CELULÓSICA REGENERADA

As fibras de celulose regeneradas são aplicadas principalmente no setor têxtil de vestuário, na confecção de vestidos, blusas, calças dentre outras peças (ELSAIED *et al.*, 2020). Wu *et al.* (2019) desenvolveram um têxtil inteligente com a funcionalidade de resfriamento pessoal, a partir de fibras de celulose regeneradas contendo nanotubos de nitreto de boro (BNNS), conferindo um efeito de frescor superiores têxteis de algodão comerciais. Além disso, os filmes de celulose regenerada é um promissor material para embalagens de alimentos. As propriedades deste material podem ser moldadas para atender diferentes requisitos, como embalagens biodegradáveis, ativas ou inteligentes mantendo os alimentos seguros e até aumentando sua durabilidade (HUANG; WANG, 2022).

O processamento químico da celulose é bastante complicado, devido à complexidade da rede biopolimérica, da estrutura semicristalina e das interações não covalentes entre as moléculas. Sendo assim, a celulose não é fundível e nem solúvel em água ou em uma

grande variedade de compostos orgânicos (SINGH *et al.*, 2015). Os métodos de obtenção de celulose regenerada a partir de celulose natural pode se dar pela dissolução por meio de sistemas derivativos ou não derivativos (JIANG *et al.*, 2020).

No processo de derivatização, a celulose é modificada antes da dissolução, formando um composto intermediário. O processo de viscose é o mais utilizado nessa derivatização, enquanto o acetato de celulose também é obtido através desse processo. O processo de viscose foi patenteado em 1892 e envolve várias etapas com soda cáustica (NaOH) e dissulfeto de carbono (CS₂). A fabricação da viscose começa com a extração da celulose de matérias-primas naturais, como a madeira. Em seguida, a celulose passa por tratamentos químicos com soda cáustica, transformando-a em celulose alcalina. Posteriormente, ocorre a xantatização da celulose alcalina com dissulfeto de carbono, formando o xantato de celulose de sódio. Esse xantato é dissolvido em uma solução alcalina, dando origem à viscose, uma substância viscosa. Os fios de celulose regenerada são produzidos pela fiação da viscose. Para torná-los insolúveis, os fios são coagulados em uma solução ácida. Por fim, os fios são esticados e processados para a produção final de produtos têxteis. Em geral, o processo de produção da viscose é relativamente longo e pode levar desde algumas horas até vários dias para ser concluído. As etapas de tratamento químico e a coagulação são especialmente críticas em termos de tempo e exigem controle rigoroso para garantir a qualidade dos produtos finais. Estas etapas resultam na geração de resíduos químicos tóxicos e alta demanda de energia e mão de obra. Além disso, esse processo apresenta riscos de acidentes de trabalho e poluição ambiental (CHEN, 2015; SAYYED; DESHMUKH; PINJARI, 2019; WOODINGS, 2001).

Por outro lado, no processo direto, a celulose é dissolvida diretamente no solvente, sem modificação prévia. Os processos de dissolução direta incluem cupramônio, cloreto de lítio / N,N-dimetilacetamida (LiCl/DMAc) e liocel. O processo de viscose é o dominante na produção de fibras de celulose regenerada, enquanto os processos de liocel e cupro são limitados devido ao custo. O processo liocel, utilizando N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) como solvente, foi desenvolvido como uma alternativa mais ambientalmente correta. No entanto, também apresenta desvantagens, como reações secundárias oxidativas, instabilidade térmica e alta temperatura de dissolução (MEKSI; MOUSSA, 2017; MENDES; PRATES; EVTUGUIN, 2021).

Embora os processos apresentados apresentem uma metodologia já consolidada, ambos apresentam desvantagens durante o procedimento. Deste modo, o líquido iônico tem sido proposto como promissor solvente de dissolução da celulose, sendo este solvente associado ao movimento da química verde.

3 | LÍQUIDOS IÔNICOS

O termo líquido iônico (LI) surgiu em 1914, pela descoberta do pesquisador Paul

Walden, o qual descreveu os líquidos iônicos como sais com um ponto de fusão abaixo de 100 °C (PLECHKOVA; SEDDON, 2008). A partir desta definição, os líquidos iônicos foram definidos de diversas maneiras pelos pesquisadores, como por exemplo, que os líquidos iônicos consistem em íons orgânicos e/ou inorgânicos, podendo ser formado por diferentes cátions ou ânion (SHAMSHINA; ZAVGORODNYA; ROGERS, 2019).

Os líquidos iônicos são solventes de propriedades únicas, como baixa pressão de vapor, estrutura ajustável, pois é possível selecionar os cátions e ânions adequados para cada aplicação; apresentam alta estabilidade térmica e química, não são inflamáveis e voláteis e podem ser recicláveis, tornando-os assim, solventes verdes (GHANDI, 2014; OZOKWELU *et al.*, 2017). Os cátions mais utilizados são os imidazólios, piridínio ou lidínio, sendo cátions orgânicos. Já os ânions inorgânicos populares compreendem haletos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos e em destaque, bis (trifluorometil-sulfonil) imida (SCHRODER, 2016).

Devido à grande variedade de possíveis compostos de LIs, classificar esta classe de material é importante. Os LIs podem ser classificados em várias categorias em diferentes bases. Segundo alguns autores os LIs são classificados em neutros, ácidos, básicos, funcionalizados, próticos, apróticos, quirais, suportados, bio-iônicos, de sais metálicos, polimerizados e energéticos (HAJIPOUR; RAFIEE, 2015; NEGI; PANDEY, 2015; OZOKWELU *et al.*, 2017).

Outro método comum de classificação de LIs é quanto ao tipo de cátion ou ânion utilizado (Figura 1). Em relação ao cátion pode-se distinguir pelos derivados de fósforo, amônio e enxofre. Já em relação ao ânion a classificação é subdividida em orgânica e inorgânica (BUSZEWSKA-FORAJTA; MARKUSZEWSKI; KALISZAN, 2018).

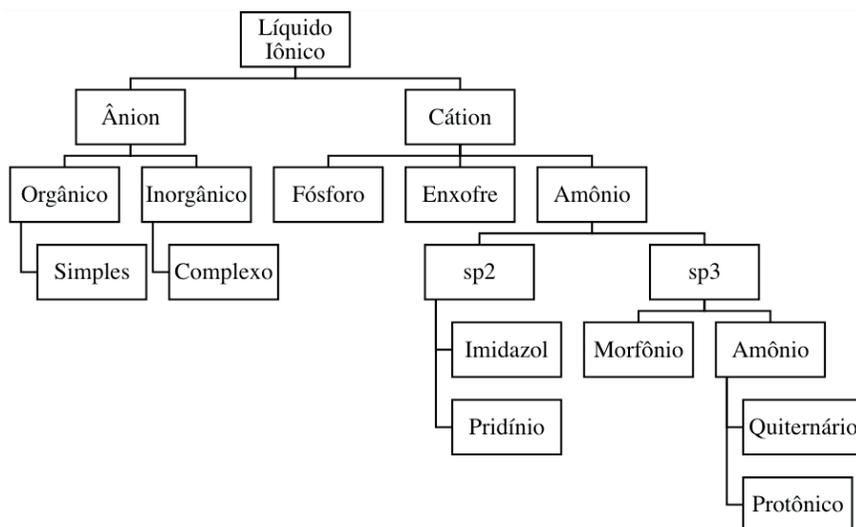


Figura 1 Classificação dos líquidos iônicos.

Fonte: Adaptado de Buszewska-Forajta, Markuszewski e Kalisz, 2018.

É possível dividir os LIs em três gerações, que são dependentes da estrutura química e propriedade. A primeira geração é sensível à umidade e água e apresenta aplicação limitada. A segunda geração não é sensível à água e ar, e possui várias aplicações, como na eletroquímica. E na terceira geração, são empregados íons biodegradáveis e naturais ou com atividades biológicas conhecidas, sendo utilizados na área química, biológica e ecológica (EGOROVA; GORDEEV; ANANIKOV, 2017).

Os líquidos iônicos podem ser obtidos por meio de diversos percussores de cátions/ânions, sendo sintetizados principalmente pela reação de quaternização. No entanto, existem outras técnicas como troca aniônica ou metátese e métodos de neutralização ácido-base (SHAMSHINA; ZAVGORODNYA; ROGERS, 2019). Dependendo do método de síntese utilizados, os LIs podem apresentar impurezas, como aminas terciárias, halidos alquil ou sulfatos alquil. É possível realizar a purificação dos LIs por meio de extração com solvente polares (acetato de etila), extração da solução aquosa de LI com solvente orgânico imiscível (diclorometano), cromatografia de coluna *flash* em solvente orgânico ou tratamento com carvão ativado (PINKERT *et al.*, 2009).

Apesar de haver inúmeras combinações possíveis de cátions e ânions disponíveis para síntese dos LIs, os que possuem o imidazol como base têm sido amplamente relatados e investigados (GREEN; LONG, 2009). Os LIs à base de imidazol são compostos heteroátomos ricos em nitrogênio e propriedades como baixo ponto de fusão, alta estabilidade química e alto desempenho de ionização (NOORHISHAM *et al.*, 2021). Os LIs imidazólicos apresentam elevada estabilidade térmica, sendo que certos cátions de imidazol e ânions nucleofílicos fracos são estáveis a 250 °C. Esta estabilidade está atribuída à natureza aromática do anel, assim como a ligação intermolecular de hidrogênio (PAL; MUKHERJEE; GHOSH, 2021).

De acordo com a Figura 2, o anel de imidazol fornece uma grande variedade para LIs, devido ao fato de o anel aceitar e doar prótons durante as reações de substituições, permitindo reações no átomo de nitrogênio com posição 3 no anel. O outro nitrogênio na posição 1 do anel, pode sofrer diversas reações diferentes, assim como o íon contador pode ser trocado facilmente (DWORAK *et al.*, 2015).

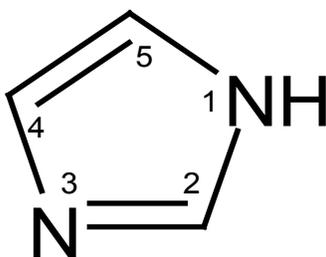


Figura 2 Anel de imidazol com posição numerada

Fonte: Autora, 2023.

Os LIs a base de imidazol oferecem muitas aplicações, como potenciais agentes de tratamento de água, solventes orgânicos verdes, assim como solventes para dissolução de biopolímeros e biomassa s naturais. Podem ainda ser utilizados em processos de catálise adsorção e em sensores (GREEN; LONG, 2009; NOORHISHAM *et al.*, 2021; PAL; MUKHERJEE; GHOSH, 2021).

3.1 Aplicações de líquidos iônicos

Nas últimas duas décadas, houve um aumento acentuado no número de estudos voltados aos líquidos iônicos, podendo esta alta popularidade estar relacionada com as propriedades únicas dos LIs (MARCINKOWSKA *et al.*, 2019). Os LIs possuem uma ampla aplicação como solventes ou co-catalisadores em diversas reações, incluindo catálise orgânica, síntese inorgânica, biocatálise, polimerização e purificação de gases (ZHAOH, 2006). Há uma tendência no aumento do uso de LIs na síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais e biocombustíveis, sendo estes empregados como catalisadores, solventes ou para otimizar o processo de produção. O pré-tratamento da matéria de lignocelulósica ou a dissolução da celulose também é um dos segmentos em destaque (KHRAISHEH *et al.*, 2021).

Além das aplicações na área química, os LIs apresentam aplicação na área medicinal, podendo ser utilizados como matéria-prima de fármacos ativos ou como aditivos para biomateriais (SHAMSHINA; ZAVGORODNYA; ROGERS, 2019). Ademais, há um uso crescente de LIs no processamento industrial, por exemplo nos processos de separação, extração ou purificação e isolamento de diferentes produtos (NASIRPOUR; MOHAMMADPOURFARD; ZEINALI HERIS, 2020).

Uma aplicação adicional dos LIs é em sensores químicos ou fases estacionais de colunas de cromatografia gasosa. Os LIs foram relatados com sucesso na condução de sensores poliméricos, sensores amperométricos, sensores ópticos e em colunas capilares como fase estacionária polar (WASILEWSKI; GĘBICKI; KAMYSZ, 2017).

Embora os LIs sejam relatados em diversas aplicações, como pode ser observado no Quadro 1, há muitas questões sobre algumas de suas propriedades que retardam o desenvolvimento em escala industrial. As principais limitações dos LIs estão relacionadas ao custo, que é elevado em comparação aos solventes orgânicos comuns, e à alta viscosidade, que é comparável à de óleos. Quanto à toxicidade e biodegradabilidade, não existe muitos relatos sobre esta limitação e sua relação com meio ambiente. Por fim, o estudo de LIs ainda requer muitos dados científicos quanto às suas propriedades e aplicações específicas, quando comparados com solventes orgânicos comuns (MEKSI; MOUSSA, 2017).

Área	Subárea
Biológico	Biocida/ Pesticida, entrega de drogas, dissolução de biomassa
Aditivos de Desempenho	Plastificante, agentes dispersantes, lubrificantes, solubilizante
Solventes	Catálise/ síntese, química de microondas, extração, separação/ purificação
Físico-química	Transferência de calor, solventes binários e terciários, termodinâmica
Farmacêutica	Agente anticâncer, antivírus, terapêutico
Química Analítica	Eluente, fases estacionárias (CG e HPLC), matriz para espectrometria de massa, solventes de espaço CG
Eletroquímica	Eleto-óptica, painéis solares, propulsor de íon, chapeamento de metal, eletrólito
Materiais	Gel/ polímero, cristal líquido, líquido hipergólico, supramolecular
Meio Ambiente	Remoção de metal pesado, tratamento de água poluída
Química verde	Síntese orgânica, substituição de solventes orgânicos
Outros	Fluídos de imersão, termômetro, compressores

Quadro 1 Aplicações de LIs em campos industriais.

Fonte: Adaptado de CHO *et al.*, 2021.

4 | DISSOLUÇÃO DA CELULOSE COM LÍQUIDOS IÔNICOS

O processo de dissolução de celulose em líquido iônico foi relatado pela primeira vez em 2002 (HERMANUTZ *et al.*, 2019a). O mecanismo de dissolução de celulose em líquidos iônicos é semelhante ao liocel com NMMO, ou seja se dá pelo método não derivativo (SHUHUA *et al.*, 2018). A celulose dissolvida em líquido iônico pode ser processada por fiação a úmido ou por fiação a úmido com jato seco, permitindo alterações das propriedades da fibra de acordo com a necessidade desejada. Essas propriedades também são influenciadas pela cristalinidade, grau de polimerização e a estabilidade das ligações de hidrogênio (HERMANUTZ *et al.*, 2019a).

Os LIs têm atraído crescentemente o interesse da comunidade científica, para serem utilizados como solventes na extração e dissolução da celulose e outros componentes orgânicos da biomassa lignocelulósica, pois apresenta uma percepção de “solvente verde” e baixas temperaturas de trabalho (RIELAND; LOVE, 2020). Diversos LIs já foram avaliados e relatados na literatura demonstrando eficiência para dissolver a celulose, como por exemplo, LIs a base de imidazol com fortes ânions de ligação de hidrogênio são capazes de dissolver a celulose sob aquecimento (DISSANAYAKE *et al.*, 2018). No entanto, este processo pode ser melhorado pelo aquecimento em forno de micro-ondas ou ultrassônico, acelerando a extração da celulose (LAN *et al.*, 2011; SWATLOSKI *et al.*, 2002).

Por meio da abordagem de simulação de dinâmica molecular para estudar a dissolução de estruturas de rompimento da celulose nos líquidos iônicos, realizadas pelos pesquisadores Rabideau; Agarwal; Ismail (2013) e Uto; Yamamoto; Kadokawa (2018),

demonstrou-se que há rompimento das ligações de hidrogênios intra e intermoleculares utilizando LI com alto poder de dissolução, como Cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([AMIM]Cl) e Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]Cl). Durante a dissolução, os ânions penetram entre os espaços das cadeias moleculares e induzem a quebra das ligações de hidrogênio, formando pares carregados negativamente. Os cátions subsequentemente se orientam entre as cadeias moleculares, devido ao tamanho volumoso dos cátions e estes afastam os pares negativamente carregados, ocorrendo a dispersão das cadeias moleculares e o rompimento dos cristais. Estas simulações sugerem que o ânion e cátion do LI contribuem no processo de rompimento das ligações de hidrogênio. Sendo a capacidade do cátion em penetrar entre as cadeias moleculares essencial na capacidade do LI dissolver a celulose, explicando por que os cátions aromáticos são os mais eficazes. As etapas do processo de dissolução são apresentadas na Figura 3.

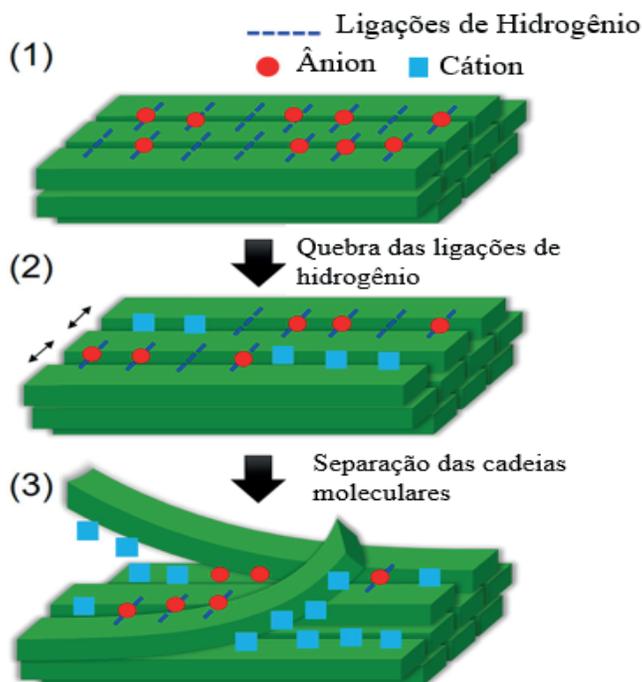


Figura 3 Dissolução de modelos de celulose cristalina em [AMIM]Cl e [EMIM]Cl.

Fonte: Adaptado de Uto; Yamamoto; Kadokawa, 2018 (Copyright © 2017 American Chemical Society).

Estudos relatam que as fibras produzidas a partir da celulose da polpa de eucalipto e de linter de algodão dissolvidas em solvente iônico, apresentam resistência a tração semelhante ao sistema NMMO, mas alongamento inferior. As propriedades das fibras demonstraram boa resistência e retenção de alongamento quando molhadas. E morfologicamente a seção transversal circular das fibras produzidas utilizando LI, é

semelhante aos processos de liocel e viscose (REDDY; YANG, 2015).

Pang e colaboradores (2015) obtiveram filmes de celulose regenerada a partir de diferentes fontes de celulose (algodão, bambu, microcristalina e pinus) empregando o líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [EMIM]Ac como solvente. Após o processo de dissolução e regeneração, foi demonstrada a transição da celulose I para II. O filme preparado com algodão apresentou uma morfologia mais homogênea e suave em comparação com as demais amostras, além de maior estabilidade térmica.

Andanson *et al.* (2014) relataram que o LI acetato de 1-butil-3- metilimidazólio pode dissolver até 25% (massa/volume) de celulose microcristalina a temperaturas abaixo de 100 °C. Para melhorar a dissolução, foi adicionado o cossolvente sulfóxido de dimetila (DMSO), observando um aumento na dissolução, diminuindo o tempo de processo, mesmo em baixas temperaturas. Portanto, o uso do DMSO melhorou a capacidade de solvatação desse líquido iônico, pois este facilita o transporte de massa pela diminuição da viscosidade dos solventes sem afetar as interações específicas entre cátions e ânions ou entre o líquido iônico e a celulose.

De Silva e Byrne (2017) significant cotton waste is generated. Typically only 30% of pre consumer cotton is recycled. Here we use cotton waste lint to produce regenerated cellulose fibres (RCF) utilizaram resíduos de algodão em pluma como possível matéria-prima para a produção de celulose regenerada, realizando a dissolução com o líquido iônico cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio [AMIM]Cl. Foram observadas propriedades de resistência à tração maiores com o uso da fibra de algodão em comparação com a polpa de madeira, devido ao grau de polimerização do resíduo de algodão.

5 | REGENERAÇÃO DA CELULOSE

A regeneração da celulose por coagulação com anti-solventes é um importante caminho para a industrialização de materiais celulósicos. Geralmente, a regeneração da celulose ocorre quando a solução de celulose entra em contato com um banho de coagulação (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A morfologia macroscópica da celulose regenerada irá depender de como a solução de celulose entra em contato com o anti-solvente (banho de coagulação). Deste modo, a mistura rápida da solução celulósica com uma corrente do antissolvente resulta na precipitação da celulose em formato de floco em pó. Para obter fibras finas e hastes, a solução de celulose passa por extrusão finalizando em uma solução anti-solvente. Se a solução for posta em uma placa de vidro, a celulose é regenerada em forma de filmes finos. Ainda é possível regenerar a celulose em aerogéis de celulose nanofibrilares, lavando com carvão líquido de dióxido de carbono (WANG; GURAU; ROGERS, 2012).

Independente do solvente utilizado para dissolver a celulose, a regeneração é baseada no mesmo conceito. A solução de celulose é precipitada com a adição em excesso

de um solvente polar como água, etanol, acetona, diclorometano, acetonitrila ou mistura desses (PINKERT *et al.*, 2009). Ao adicionar o anti-solvente, acontece a troca de moléculas de solvente com moléculas não solvente, iniciando a reestruturação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular na celulose. A regeneração sucede os mesmos passos da cristalização da celulose I, formando mini-folhas pelas forças van der Waals (a), associação dessas folhas por ligação de hidrogênio em mini-cristais (b) e convergência desses cristais para formar os arranjos cristalinos ou amorfos (c), como demonstrado na Figura 4 (EL SEOUD *et al.*, 2019; MEDRONHO; LINDMAN, 2015; MIYAMOTO *et al.*, 2009).

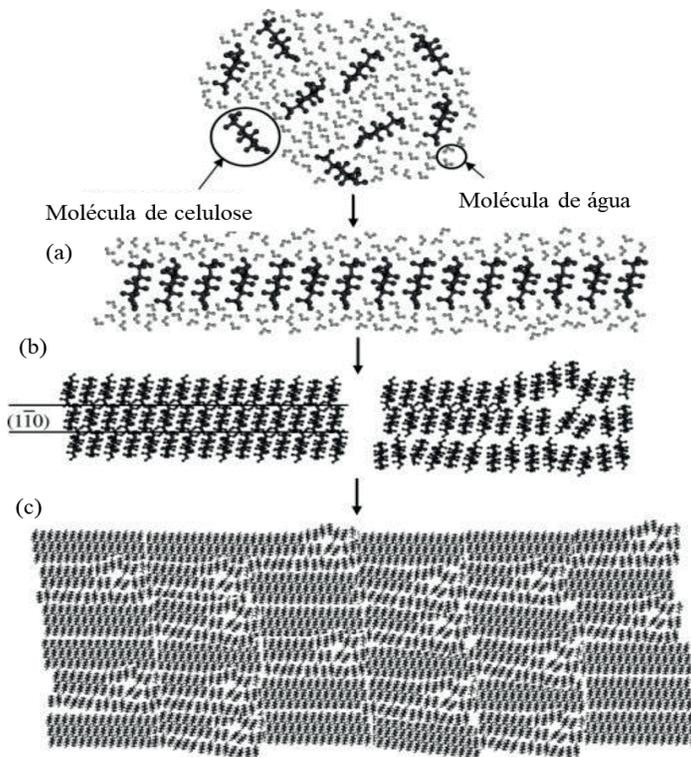


Figura 4 Mecanismo de formação de estruturas durante o processo de regeneração da celulose em solução aquosa

Fonte: Adaptado de Miyamoto *et al.*, 2009.

As propriedades químicas, mecânicas e superficiais da celulose regenerada dependem do tipo de solvente de dissolução e coagulante empregado. Nos sistemas de líquido iônico, a presença de água afeta as propriedades do solvente (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A água é o anti-solvente mais utilizado devido sua maior polaridade em comparação aos álcoois, possibilitando a formação de um maior número de ligações de H entre as cadeias de celulose. A sequência de regeneração de celulose no anti-solvente é de $H_2O > CH_2OH > CH_3CH_2OH$ (JU *et al.*, 2022).

O mecanismo sugerido para as interações entre água, LI e celulose é que, enquanto a água se difunde dentro da primeira camada de solvatação da celulose, o número de ligações de H entre moléculas de água e celulose aumenta e o número de ligações de H entre o ânion e celulose diminui. Com isto, a primeira camada é deslocada devido a rede de ligações formadas, levando à precipitação da celulose. Os cátions são mantidos na segunda camada de solvatação, devido à forte interações eletrostáticas com os ânions presentes. Neste mecanismo, a separação de fase da celulose em função da água é resultado da competição entre as interações água-ânion, celulose-ânion, celulose-água, celulose-cátion e ânion-cátion (MEDRONHO; LINDMAN, 2015). A remoção do LI da celulose regenerada ocorre por meio de consecutivas lavagens com água, obtendo um teor de LI entre 0,1 – 1 %, permitindo assim a após a purificação a reutilização do LI (VAGT, 2010).

6 | CONCLUSÃO

Em conclusão, os líquidos iônicos oferecem um potencial promissor na dissolução e regeneração da celulose, apresentando propriedades únicas e diversas aplicações. Esses compostos representam uma alternativa verde e de baixa temperatura para o processamento da celulose, abrindo caminho para o desenvolvimento de materiais celulósicos com propriedades ajustáveis. Com o avanço do conhecimento e a superação dos desafios, é esperado que os LIs desempenhem um papel importante em processos sustentáveis de produção de materiais celulósicos no futuro.

No entanto, alguns desafios ainda precisam ser superados para o uso em larga escala dos LIs na dissolução e regeneração da celulose. A questão do custo, viscosidade e biodegradabilidade desses compostos é um aspecto que requer atenção e investigação adicional. Além disso, são necessários mais estudos para aprofundar o conhecimento sobre as propriedades específicas dos LIs e suas aplicações em diferentes áreas.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES - Código Financeiro 001), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pela concessão de bolsa de estudos e suporte financeiro (Processo nº 2021TR000327).

REFERÊNCIAS

ANDANSON, Jean Michel *et al.* Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chemistry*, v. 16, n. 5, p. 2528–2538, 2014.

BUSZEWSKA-FORAJTA, Magdalena; MARKUSZEWSKI, Michał J.; KALISZAN, Roman. Free silanols and ionic liquids as their suppressors in liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1559, p. 17–43, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.002>>.

CHEN, J. Synthetic Textile Fibers. In: UNIVERSITY OF TEXAS AT AUSTIN (Org.). . *Textiles and Fashion*. Austin, TX, USA: Elsevier, 2015. p. 79–95.

CHO, Chul Woong *et al.* Review of the toxic effects of ionic liquids. *Science of the Total Environment*, v. 786, p. 147309, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147309>>.

DE SILVA, Rasike; BYRNE, Nolene. Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres: Influence of degree of polymerization on mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 174, p. 89–94, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.042>>.

DISSANAYAKE, Niwanthi *et al.* Substituent effects on cellulose dissolution in imidazolium-based ionic liquids. *Cellulose*, v. 25, n. 12, p. 6887–6900, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-018-2055-1>>.

DWORAK, Claudia *et al.* Imidazole-based ionic liquids for free radical photopolymerization. *Designed Monomers and Polymers*, v. 18, n. 3, p. 262–270, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15685551.2014.999466>>.

EGOROVA, Ksenia S.; GORDEEV, Evgeniy G.; ANANIKOV, Valentine P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 10, p. 7132–7189, 2017.

EL SEOUD, Omar A. *et al.* Cellulose in ionic liquids and alkaline solutions: Advances in the mechanisms of biopolymer dissolution and regeneration. *Polymers*, v. 11, n. 12, p. 1–28, 2019.

ELSAYED, Sherif *et al.* Recycling of Superbase-Based Ionic Liquid Solvents for the Production of Textile-Grade Regenerated Cellulose Fibers in the Lyocell Process. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 8, n. 37, p. 14217–14227, 21 set. 2020. Disponível em: <<https://pubs-acscs.org.ez46.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/acssuschemeng.0c05330>>. Acesso em: 4 dez. 2021.

GHANDI, Khashayar. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 04, n. 01, p. 44–53, 2014.

GREEN, Matthew D.; LONG, Timothy E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies. *Polymer Reviews*, v. 49, n. 4, p. 291–314, 2009.

HAJIPOUR, Abdol R.; RAFIEE, Fatemeh. Recent Progress in Ionic Liquids and their Applications in Organic Synthesis. *Organic Preparations and Procedures International*, v. 47, n. 4, p. 249–308, 2015.

HERMANUTZ, Frank *et al.* Processing of Cellulose Using Ionic Liquids. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 304, n. 2, p. 1–8, 2019a.

HERMANUTZ, Frank *et al.* Processing of Cellulose Using Ionic Liquids. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 304, n. 2, p. 1800450, fev. 2019b.

HUANG, Kehao; WANG, Yixiang. Recent applications of regenerated cellulose films and hydrogels in food packaging. *Current Opinion in Food Science*, v. 43, p. 7–17, 1 fev. 2022.

JIANG, Xiaoya *et al.* A review on raw materials, commercial production and properties of lyocell fiber. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, v. 5, n. 1, p. 16–25, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.002>>.

JU, Zhaoyang *et al.* Theoretical Mechanism on the Cellulose Regeneration from a Cellulose/EmimOAc Mixture in Anti-Solvents. *Materials*, v. 15, n. 3, p. 1–12, 2022.

KHRAISHEH, Majeda *et al.* Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 337, p. 116421, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116421>>.

LAN, Wu *et al.* Ultrasound-assisted dissolution of cellulose in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 672–677, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.013>>.

LETHESH, Kallidanthiyil Chellappan *et al.* Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, v. 229, n. November 2019, p. 115594, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115594>>.

MARCINKOWSKA, Renata *et al.* Application of ionic liquids in microextraction techniques: Current trends and future perspectives. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 119, 2019.

MEDRONHO, Bruno; LINDMAN, Björn. Brief overview on cellulose dissolution/regeneration interactions and mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 222, p. 502–508, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.05.004>>.

MEKSI, Nizar; MOUSSA, Ali. A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. *Journal of Cleaner Production*, v. 161, p. 105–126, 10 set. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.066>>.

MENDES, Inês S.F.; PRATES, António; EVTUGUIN, Dmitry V. Production of rayon fibres from cellulosic pulps: State of the art and current developments. *Carbohydrate Polymers*, v. 273, n. July, 2021.

MIYAMOTO, Hitomi *et al.* Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations. *Carbohydrate Research*, v. 344, n. 9, p. 1085–1094, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2009.03.014>>.

MOHAMMAD FAUZI, Ahmad Hafidz; AMIN, Nor Aishah Saidina. An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 5770–5786, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.022>>.

NASIRPOUR, Niloofar; MOHAMMADPOURFARD, Mousa; ZEINALI HERIS, Saeed. Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 160, n. Lc, p. 264–300, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>>.

NEGI, Sangeeta; PANDEY, Ajay Kumar. Ionic Liquid Pretreatment. *Pretreatment of Biomass: Processes and Technologies*, p. 137–155, 2015.

NOORHISHAM, Nur Athirah *et al.* Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 326, p. 115340, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115340>>.

OZOKWELU, Dickson *et al.* *Preparation and Characterization of Ionic Liquids*. [S.l.: s.n.], 2017.

- PAL, S.; MUKHERJEE, A.; GHOSH, P. Imidazolium-based ionic liquid–assisted processing of natural biopolymers containing amine/amide functionalities for sustainable fiber production. *Materials Today Sustainability*, v. 14, p. 100082, out. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2021.100082>>.
- PANG, Jinhui *et al.* Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, v. 121, p. 71–78, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.067>>.
- PINKERT, André *et al.* Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6712–6728, 2009.
- PLECHKOVA, Natalia V.; SEDDON, Kenneth R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 1, p. 123–150, 2008.
- RABIDEAU, Brooks D.; AGARWAL, Animesh; ISMAIL, Ahmed E. Observed mechanism for the breakup of small bundles of cellulose Ia and Ib in ionic liquids from molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 117, n. 13, p. 3469–3479, 2013.
- REDDY, Narendra; YANG, Yiqi. *Introduction to Regenerated Cellulose Fibers*. [S.l.: s.n.], 2015.
- 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, n. September 2019, p. 104678, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104678>>.
- SAYYED, Anwar J.; DESHMUKH, Niteen A.; PINJARI, Dipak V. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose*, v. 26, n. 5, p. 2913–2940, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-019-02318-y>>.
- SCHROEDER, Christian. Chapter 1 General review of ionic liquids. *Analytical Applications of Ionic Liquids*, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1142/9781786340726_0001>.
- SHAMSHINA, Julia L.; ZAVGORODNYA, Oleksandra; ROGERS, Robin D. *Ionic liquids*. 3. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13931-9>>.
- SHUHUA, Wang *et al.* Recycling of Cotton Fibers Separated from the Waste Blend Fabric Recycling of Cotton Fibers Separated from the Waste Blend Fabric. *Journal of Natural Fibers*, v. 00, n. 00, p. 1–12, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1503130>>.
- SINGH, Poonam *et al.* From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications — Synergism Between Molecular Understanding and Material Development. In: INTECHOPEN (Org.). *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*. Londres, Reino Unido: InTech, 2015. p. 1–44. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects-and-current-trends/from-cellulose-dissolution-and-regeneration-to-added-value-applications-synergism-between-molecular->>.
- SWATLOSKI, Richard P. *et al.* Dissolution of cellose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 18, p. 4974–4975, 2002.

UTO, Takuya; YAMAMOTO, Kazuya; KADOKAWA, Jun Ichi. Cellulose Crystal Dissolution in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 122, n. 1, p. 258–266, 2018.

VAGT, Uwe. Cellulose Dissolution and Processing with Ionic Liquids. *Handbook of Green Chemistry*, v. 6, p. 123–136, 2010.

VERMA, Chandrabhan *et al.* Dissolution of cellulose in ionic liquids and their mixed cosolvents: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 13, n. April, p. 100162, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100162>>.

WANG, Hui; GURAU, Gabriela; ROGERS, Robin D. Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 4, p. 1519–1537, 2012.

WASILEWSKI, Tomasz; GĘBICKI, Jacek; KAMYSZ, Wojciech. Prospects of ionic liquids application in electronic and bioelectronic nose instruments. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 93, p. 23–36, 2017.

WOODINGS, C. *Regenerated Cellulose Fibres*. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2001.

WU, Kai *et al.* Green Production of Regenerated Cellulose/Boron Nitride Nanosheet Textiles for Static and Dynamic Personal Cooling. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 11, n. 43, p. 40685–40693, 30 out. 2019. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.9b15612>>. Acesso em: 4 dez. 2021.