



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS – UFT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE
E BIOTECNOLOGIA – REDE BIONORTE**



**NANOCELULOSE:
obtenção de celulose em nanoescala utilizando Líquidos Iônicos de
Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch])**

FABIANE FERNANDES DA SILVA

**Palmas – TO
2023**

FABIANE FERNANDES DA SILVA

**NANOCELULOSE:
obtenção de celulose em nanoescala utilizando Líquidos Iônicos de
Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch])**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Martins Guarda

**Palmas – TO
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

F363n Fernandes da Silva, Fabiane.

NANOCELULOSE: obtenção de celulose em nanoescala utilizando Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch]). / Fabiane Fernandes da Silva. – Palmas, TO, 2023.

80 f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Doutorado) em Biodiversidade e Biotecnologia, 2023.

Orientador: Emerson Adriano Guarda

Coorientadora : Patrícia Martins Guarda

1. Nanocelulose. 2. Líquidos Iônicos. 3. Biomassas. 4. Pré-tratamento. I.
Título

CDD 660.6

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FABIANE FERNANDES DA SILVA

**NANOCELULOSE: obtenção de celulose em nanoescala utilizando
Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch])**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de
Doutorado do Programa de Pós-graduação em
Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE,
na Universidade Federal do Tocantins, como
requisito parcial para a obtenção do Título de
Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia.

Banca Examinadora

Aprovada em 01/09/2023

Documento assinado digitalmente
 EMERSON ADRIANO GUARDA
Data: 26/10/2023 10:00:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Emerson Adriano Guarda (Orientador)
Universidade Federal do Tocantins – UFT

Documento assinado digitalmente
 ANSELMO FORTUNATO RUIZ RODRIGUEZ
Data: 25/10/2023 12:06:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez
Universidade Federal do Acre – UFAC

Documento assinado digitalmente
 GERSON PEREIRA ALEXANDRE
Data: 25/10/2023 09:46:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gerson Pereira Alexandre – IFTO
Instituto Federal do Tocantins

Documento assinado digitalmente
 GLENDARA APARECIDA DE SOUZA MARTINS
Data: 25/10/2023 05:58:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a Dr^a. Glêndara Aparecida de Souza Martins – UFT
Universidade Federal do Tocantins – UFT

Documento assinado digitalmente
 GUILHERME NOBRE LIMA DO NASCIMENTO
Data: 24/10/2023 07:08:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Nobre L. do Nascimento - UFT
Universidade Federal do Tocantins – UFT

TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO

Eu, Fabiane Fernandes da Silva, (x) autorizo a publicação da versão final aprovada de minha Tese de Doutorado intitulada “NANOCELULOSE: obtenção de celulose em nanoescala utilizando Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch])” no Portal do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE (PPG-BIONORTE), bem como no repositório de Teses da CAPES ou junto à biblioteca da Instituição Certificadora.

Palmas, 07 de Fevereiro de 2024.

Discente

CPF: 941.122.53-04
RG: 3491972-2000/ SSP-CE

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor, pela graça de me proporcionar muito além do que pedi, imaginei ou mereci. Por poupar minha vida e da minha família, mesmo em meio ao aparante caos, causado pela pandemia (COVID-19), Ele me permitiu passar por ela, concluir minha pesquisa e chegar até aqui!

Aos meus pais José Ernandes Pereira da Silva (*in memoriam*) e Aldenoura Fernandes da Silva, que apesar de todas as condições aparentemente desfavoráveis, me ensinaram a persistir na busca pelo conhecimento;

Ao meu esposo Danylo Bezerra Mendes e meus filhos Mateus Fernandes Bezerra e Ícaro Fernandes Bezerra por serem hoje a base necessária que me permite percorrer caminhos e alcançar objetivos;

Ao meu orientador professor Dr. Emerson Adriano Guarda, incentivador deste projeto, pela disponibilidade de orientação, pela confiança em meio às condições adversas e pelo apoio em todas as etapas da pesquisa científica;

À minha coorientadora Dra. Patrícia Martins Guarda pela agilidade nas respostas e apoio essencial na parte final deste trabalho;

Ao professor Dr. Anselmo Fortunato Ruiz Rodriguez, da Universidade Federal do Acre – UFAC - pela disponibilidade sempre presente e auxílio com os dados de DRX.

A todos que fazem parte do LAPEQ – Laboratório de Pesquisas em Química Ambiental e B combustíveis da UFT – pelos momentos de descontração e alegria que deixaram a pesquisa mais leve; ao técnico Álvaro Alves Martins e ao Fabrício de Oliveira Ramos pela atenção e apoio em muitas etapas; em especial à Larissa Gualberto, que foi além de tudo, minha amiga e companheira não apenas durante o dia, sobretudo, em muitas noites na UFT.

À minha colega de pesquisa Rosinete Nogueira de Sousa, pelas muitas horas de análise química das biomassas, pela companhia agradável e pelas risadas mesmo quando tudo parecia muito mais que desafiador.

Aos Laboratórios de Instrumentação Científica (LabIC), em especial à técnica Gabriela Lacerda pela confiança no manuseio do equipamento utilizado no pré-tratamento e ao Laboratório LabLed da UFT pela realização das análises de TGA.

Ao meu ex-professor de Química, José Carlos Vieira de Miranda (Miranda) da Universidade Estadual do Ceará (UECE), pelas muitas dúvidas sanadas, pela disponibilidade no auxílio de cálculos e pela sempre presente contribuição em muitas etapas;

Aos membros da banca, pelas sugestões e críticas, que desde a qualificação contribuíram para aprimorar a presente pesquisa.

À Universidade Federal do Tocantins; ao Programa de Pós-graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE e; à FAPTO (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Tocantins), que tornaram possível a realização desta pesquisa.

**“Aquele que sai andando e chorando
enquanto lança as suas sementes,
voltará com júbilo trazendo seus
feixes”.**

Salmos 126:6

Silva, Fabiane Fernandes. **NANOCELULOSE: obtenção de celulose em nanoescala utilizando Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch])**. 2023. 73 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade e Biotecnologia) – Universidade Federal do Tocantins, Palmas, 2023.

RESUMO

A nanocelulose (NC) tem se destacado na última década como matéria-prima promissora em diversas áreas no âmbito científico, como biomedicina, indústria de cosméticos, indústria farmacêutica, dentre outras. Metodologias têm sido desenvolvidas para extração deste biopolímero, surgindo dentro desse contexto, o uso de Líquidos Iônicos (LIs) - solventes com capacidade de solubilizar a biomassa lignocelulósica, tornando-a propensa a produzir NC. A presente pesquisa teve como objetivo principal, obter nanocristais ou nanofibras de celulose a partir da casca de arroz (*Oryza sativa*) e pseudocaule da bananeira (*Musa cavendishii*) - utilizando Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch]). A metodologia consistiu na caracterização química das biomassas para identificação dos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose; síntese de três LIs: Arginato de Colina ([Arg][Ch]), Glicinato de Colina ([Gly][Ch]) e Lisinato de Colina ([Lys][Ch]), analisados por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e; pré-tratamento das biomassas utilizando os solventes sintetizados. As amostras resultantes do processo foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA). Obtiveram-se percentuais de celulose - principal polímero - de $49,64 \pm 0,92\%$ e $35,86 \pm 0,70\%$ para a casca de arroz e pseudocaule da bananeira, respectivamente. Os espectros de FT-IR demonstraram eficiência na síntese dos LIs. As micrografias de MEV revelaram que o ([Arg][Ch]) causou maior ruptura nas fibras que ([Gly][Ch]) e ([Lys][Ch]). As imagens de MET permitiram a visualização de nanofibras de celulose com diâmetro de 2 a 16 nm. As curvas de termogravimetria demonstraram que as amostras pré-tratadas com ([Arg][Ch]) apresentaram maior estabilidade térmica. Dessa forma, o pré-tratamento em estudo demonstrou-se eficaz na desestruturação dos componentes amorfos, e a atuação do ([Arg][Ch]) sobre as fibras foi capaz de gerar Celulose Nanofibrilada (CNF).

Palavras-chave: Nanocelulose; Líquidos Iônicos; Biomassas; Pré-tratamento.

Silva, Fabiane Fernandes. **NANOCELLULOSE: obtaining cellulose at the nanoscale using Choline Amino Acid Ionic Liquids (LIs[AA][Ch]).** 2023. 73 f. Thesis (Doctorate in Biodiversity and Biotechnology) – Federal University of Tocantins, Palmas, 2023.

ABSTRACT

Nanocellulose (NC) has stood out in the last decade as a promising raw material in several areas in the scientific field, such as biomedicine, the cosmetics industry, the pharmaceutical industry, among others. Methodologies have been developed for the extraction of this biopolymer, arising within this context, the use of Ionic Liquids (LIs) - solvents with the ability to solubilize lignocellulosic biomass, making it prone to produce NC. The main objective of this research was to obtain cellulose nanocrystals or nanofibers from rice husks (*Oryza sativa*) and pseudostems of banana (*Musa cavendishii*) - using Choline Amino Acid Ionic Liquids (LIs[AA][Ch]). The methodology consisted of the chemical characterization of the biomasses to identify the contents of moisture, ash, extractives, lignin, hemicellulose and cellulose; synthesis of three LIs: Choline Arginate ([Arg][Ch]), Choline Glycinate ([Gly][Ch]) and Choline Lysinate ([Lys][Ch]), analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and; Pre-treatment of biomass using synthesized solvents. The samples resulting from the process were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). Cellulose percentages - the main polymer - were $49.64 \pm 0.92\%$ and $35.86 \pm 0.70\%$ for rice husk and banana pseudostem, respectively. The FT-IR spectra demonstrated efficiency in the synthesis of LIs. SEM micrographs revealed that ([Arg][Ch]) caused greater disruption in the fibers than ([Gly][Ch]) and ([Lys][Ch]). The TEM images allowed the visualization of cellulose nanofibers with a diameter of 2 to 16 nm. The thermogravimetry curves showed that the samples pretreated with ([Arg][Ch]) showed higher thermal stability. Thus, the pre-treatment under study proved to be effective in the destructuring of the amorphous components, and the action of ([Arg][Ch]) on the fibers was able to generate Nanofibrillated Cellulose (CNF).

Keywords: Nanocellulose; Ionic Liquids; Biomasses; Pre-treatment.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO II

Figura 1. Matérias-primas e parâmetros analisados	40
Figura 2. Espectro de infravermelho das biomassas lignocelulósicas	48

CAPÍTULO III

Figure 1. Conditions of the pre-treatment of the raw materials	60
Figure 2. Infrared spectra of the three ILs	61
Figure 3. SEM micrographs of rice husk	63
Figure 4. SEM micrographs of banana pseudostem	63
Figure 5. TEM micrographs and histograms of nanofibers diameter distribution	65
Figure 6. Diffractograms of the biomasses	67
Figure 7. Thermal decomposition of crude and pretreated BP	68
Figure 8. Thermal decomposition of fresh and pretreated RH	69

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1. Líquidos Iônicos (LIs) mais eficazes no processo de obtenção de nanocelulose	25
---	----

CAPÍTULO II

Tabela 1. Caracterização química das biomassas lignocelulósicas	44
--	----

CAPÍTULO III

Table 1. Chemical composition of the biomasses	58
Table 2. Structure of the reagents used in the synthesis of the ILs	59
Table 3. Temperatures and mass losses of the sharpest curve in the banana pseudostem	69
Table 4. Temperatures and mass losses of the sharpest curve in rice husk	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1. OBJETIVO GERAL	15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
2 CAPÍTULO I.....	16
Revisão bibliográfica: Líquidos Iônicos (LIs) aplicados à obtenção de nanocelulose	
2.1. INTRODUÇÃO	18
2.2. METODOLOGIA.....	19
2.3. RESULTADOS.....	19
2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	29
2.5. REFERÊNCIAS.....	30
3 CAPÍTULO II.....	38
Determinação de teores químicos da casca de arroz (<i>oryza sativa</i>) e pseudocaule da bananeira (<i>musa cavendishii</i>) no tocantins: análise comparativa	
3.1. INTRODUÇÃO.....	39
3.2. METODOLOGIA.....	40
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
3.4. CONCLUSÃO.....	49
3.5. REFERÊNCIAS.....	50
4 CAPÍTULO III.....	53
Pretreatment of <i>oryza sativa</i> (rice) and <i>musa cavendishii</i> (banana) waste biomass using ionic liquids of choline amino acid for nanoscale cellulose production	
4.1. INTRODUCTION.....	57
4.2. MATERIALS AND METHODS.....	58
4.3. RESULTS AND DISCUSSION.....	61
4.4. CONCLUSION.....	70
4.5. REFERENCES.....	71
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
6 ANEXOS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A Nanocelulose (NC) tem atraído nas últimas décadas grande interesse científico devido à sua incrível versatilidade, referindo-se o termo a materiais celulósicos que têm pelo menos uma dimensão em nanoescala (SOLHI et al. 2023). NC inclui o conjunto de fibras nanoestruturadas, compreendendo dentre elas, nanofibras de celulose (NFC) e nanocristais de celulose (NCC), podendo ser obtida a partir de várias matérias-primas vegetais (DAS et al. 2022), sendo a lignocelulose uma das partes mais importantes da biomassa, uma vez que após o processo de refino, pode ser convertida em uma variedade de compostos de base biológica que podem substituir produtos à base de petróleo (QI et al. 2023).

Características como alta resistência mecânica, flexibilidade estrutural, capacidade de reforço e comportamento de automontagem ajustável tornam a NC altamente atraente na fabricação de materiais flexíveis para diversas aplicações (CHEN et al. 2023). Os processos de extração deste biopolímero são realizados utilizando uma infinidade de tratamentos químicos, mecânicos e biológicos, associados a processos de desfibrilação mecânica (DAS et al. 2022). Os Líquidos Iônicos (LIs) têm sido extensivamente estudados como novos sistemas de solventes de celulose na última década (ROY & CHANDAWAT, 2022), incluindo a extração de nanocristais e nanofibras de celulose.

Os Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch]) também relatados na literatura científica como Líquidos Iônicos Biocompatíveis (Bio-LIs) representam uma nova classe de solventes, apresentando grande potencial para aplicação em diversas áreas da química, com propriedades físico-químicas semelhantes às dos LIs convencionais, mas com a vantagem de serem solventes ecológicos (DHATTARWAL & KASHYAP, 2023). Eles têm recebido atenção considerável recentemente (BEHBOUDI et al. 2023), apresentando excelente capacidade de extração e pré-tratamento de biomassas (MIAO et al. 2022).

A presente pesquisa justifica-se mediante a importância e atualidade do tema percorrido, associado ao fato de que mesmo possuindo potencial para pré-tratamento em espécies lignocelulolósicas, nenhuma pesquisa foi realizada com os Bio-LIs para fins de investigação na obtenção de celulose em nanoescala. Além disso, a extensa variedade de resíduos vegetais gerados anualmente aponta para a necessidade de mais estudos com essas biomassas visando à utilização das mesmas como material alternativo.

Esta tese encontra-se organizada na forma de artigos científicos de acordo com as normas estabelecidas por cada revista à qual o artigo foi submetido. O capítulo I apresenta uma revisão bibliográfica abordando de forma sucinta os principais pontos do tema proposto. No capítulo II são apresentados os resultados iniciais da tese, referentes à caracterização

química das biomassas lignocelulósicas. O capítulo III é composto pelo conjunto de investigações realizadas nas amostras *in natura* e pré-tratadas. Por fim, são relatadas as considerações finais desta pesquisa.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obter nanocristais ou nanofibras de celulose a partir de biomassas residuais utilizando Líquidos Iônicos de Aminoácidos de Colina (LIs[AA][Ch]) no pré-tratamento.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar duas biomassas residuais oriundas de *Oryza sativa* (arroz) e *Musa cavendishii* (banana);
- Caracterizar quimicamente os resíduos lignocelulósicos;
- Sintetizar LIs à base de aminoácidos (Glicinato de Colina, Arginato de Colina e Lisinato de Colina);
- Realizar pré-tratamento nas biomassas utilizando os LIs sintetizados;
- Avaliar as características das fibras pré-tratadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET); Difração de Raios-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA).

2 CAPÍTULO I

Líquidos Iônicos (LIs) aplicados à obtenção de nanocelulose: uma revisão

Artigo de revisão publicado no periódico da Revista Desafios

DOI: <https://doi.org/10.20873/driuft.v9i1.11423>

2022, 9(1): 113–128

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, no 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 entre os anos de 2015 e 2020, destacando 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.

2.1. 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 de 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 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.

2.2. 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 e 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.

2.3. RESULTADOS

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 - Nanofibras 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 nm de largura e proporção de aspecto, geralmente maior que 50 nm. 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 5 nm, mas geralmente menor que 50 nm.

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 facilidade de modificação de sua superfície (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 de forma ecologicamente correta, como, por exemplo, sua possível aplicação em 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 (YANG 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 (PELISSARI et al., 2017; TIBOLLA et al., 2019); 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 solubilizar 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 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 (NIKOO FAR & 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 (DOTSENKO 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.

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

Fonte: autores, 2020.

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 (NIKOO FAR & 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). Eles consistem em um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) e um grupo funcional amina primária ($-\text{NH}_2$). Além disso, têm baixo impacto ambiental, alta biodegradabilidade, volatilidade insignificante e alta resistência à degradação oxidativa (SISTLA & KHANNA, 2015).

Recentemente, uma série de Bio-LIs, incluindo o cátion colínio 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 et al., (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 (ASAKAWA et al., 2015).

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 ([Lys][Ch]) 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%, ao final do processo, conseguiram 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 a vapor leve com o uso acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM][OAc]).

Em 2015, Mao et al., alcançaram bons rendimentos de nanocristais de celulose, além de celulose miocristalina (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 et al., realizaram uma pesquisa incorporando Ácidos Sólidos (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 et al., (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.

Utilizando bagaço de sorgo doce para produzir nanocelulose bacteriana, Chen et al., (2018) propuseram uma abordagem 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.

2.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos cinco anos, a nanocelulose se destacou no campo científico, ocupando um lugar de evidência 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.

2.5. REFERÊNCIAS

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**, v. 23, pp.1813–1823, (2016).

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

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**, v.192, pp.165-171, (2015).

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**, v.71, pp.147-152, (2015).

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**, v.86, pp.113-119, (2016).

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**, v. 287, p. 110943, (2019).

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**, v. 25, p.1544, (2020).

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**, v.148, pp.401-408, (2016).

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**, v. 86, pp. 31–39, (2016).

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**, v. 122, pp. 724-745, (2017).

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**, v. 910, pp. 53-59, (2016).

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

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**, v. 45, pp. 169-176, (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**, v 22, pp.1075–1090, (2015).

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

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**, v. 250, pp. 429-438,(2018).

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

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**, v. 218, pp. 8–19, (2019).

GARCÍA, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, M.; BRAS, J. The nanocellulose biorefinery: woody versus herbaceous agricultural wastes for NCC production. **Cellulose**, v. 24(2), pp.693-704, (2017).

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**, v. 26, pp.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**, v.11, pp.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**, v.112 (1), pp.65-73, (2015).

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

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**, v. 24(6), pp.2469-2481,(2017).

JULIE CHANDRA, C.S.; GEORGE, N.; NARAYANANKUTTY, S.K. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. **Carbohydrate Polymers**, v.142, pp. 158 – 166, (2016).

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**, v. 168, pp. 255–262, (2017).

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

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**, v.2, pp.65–75, (2016).

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**, v.25(12), pp.7065-7078,(2018).

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

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**, v.30 (3), pp.292-303, (2018).

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**, v.16 (1), pp.131-145, (2017).

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

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**, v. 284, pp.557-568, (2019).

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**, v.160, pp.341-347 (2019).

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

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

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).

NIKOO FAR, 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**, v. 179, pp. 114-361, (2020).

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**, v. 176, pp. 169–174, (2015).

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

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**, v. 241, pp.627-637, (2017).

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**, v. 505, pp.154–167, (2017).

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**, v. 24, pp. 2083–2093, (2017).

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**, v.140, (2019).

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**, Vol.132(36), (2015).

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

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

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** v.18, pp.573–580, (2015).

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**, v.135 (21), (2018).

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

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**, v.207, pp.169-179, (2019).

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**, v. 23(49), pp.11810-11817, (2017).

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

VACCARO, L. Green chemistry. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v.12, pp.2763–2765, (2016).

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**, v.182, pp.264–271, (2015).

YOO, C.G.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A.J. Ionic liquids: Promising Green Solvents for Lignocellulosic Biomass Utilization. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v.5, pp. 5–11, (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**, v. 94, pp. 2178–2186, (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**, v.25, pp.5831–5842, (2018).

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**, v. 29(21), 2017.

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**, v. 35(8), pp. 682–697, (2016).

3 CAPÍTULO II

Determinação de teores químicos da casca de arroz (*Oryza sativa*) e pseudocaule da bananeira (*Musa cavendishii*) no Tocantins: análise comparativa

Artigo publicado na Revista Observatorio de la Economía Latinoamericana

<https://doi.org/10.55905/oelv21n8-098>

2023, 21(8), 9654–9674.

RESUMO

Oryza sativa (arroz) e *Musa cavendishii* (banana) são espécies importantes nas plantações no Estado do Tocantins, configurando-se como fontes de biomassas residuais lignocelulósicas. A presente pesquisa teve como objetivo comparar parâmetros químicos presentes nas duas fibras, visando identificar qual delas possui maior potencial para extração de nanocelulose. Amostras *in natura* foram caracterizadas quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose, verificadas por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Os resultados permitiram verificar que a casca de arroz apresentou valores superiores para teores de cinzas, lignina e celulose, enquanto os valores de umidade, extrativos e hemicelulose se apresentaram em maior percentual no pseudocaule da bananeira. Ambas as biomassas apresentaram teores de celulose (principal polímero) elevados, em torno de $49,64 \pm 0,92\%$ e $35,86 \pm 0,70\%$, respectivamente. O teor de lignina apresentou-se bem inferior no pseudocaule ($8,58 \pm 0,64\%$). As bandas de FT-IR confirmaram os espectros correspondentes aos grupos lignocelulósicos em cada resíduo. Diante disso, permitiu-se inferir que as referidas biomassas configuram-se como matérias-primas importantes para produção de celulose em nanoescala.

Palavras-chave: biomassas, caracterização química, FT-IR.

ABSTRACT

Oryza sativa (rice) and *Musa cavendishii* (banana) are important species in the plantations in the State of Tocantins, configuring themselves as sources of lignocellulosic residual biomass. The present research aimed to compare chemical parameters present in the two fibers, aiming to identify which of them has greater potential for extraction of nanocellulose. *In natura* samples were characterized for moisture, ash, extractive, lignin, hemicellulose and cellulose contents, verified by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The results showed that the rice husk presented higher values for ash, lignin and cellulose contents, while the moisture, extractive and hemicellulose values were presented in higher percentage in the banana pseudostem. Both biomasses presented high cellulose contents (main polymer), around $49.64 \pm 0.92\%$ and $35.86 \pm 0.70\%$, respectively. The lignin content was much lower in the pseudostem ($8.58 \pm 0.64\%$). The FT-IR peaks confirmed the spectra corresponding to the lignocellulosic groups in each residue. Therefore, it was possible to infer that these biomasses are important raw materials for the production of cellulose at the nanoscale.

Keywords: biomass, chemical characterization, FT-IR.

3.1. INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é uma valiosa fonte renovável, usada direta ou indiretamente na produção de moléculas ou bioprodutos em diversas áreas como alimentos, saúde, medicina, energia, materiais e indústria química (RODRIGUEZ & ESPINOSA, 2021). Os resíduos lignocelulósicos contêm vários polímeros, como polissacarídeos (celulose e hemicelulose), lignina, além de substâncias polares e apolares que estão entrelaçadas (AZZOUZ et al. 2022), sendo a celulose, a matéria-prima renovável mais abundante na Terra (LI et al. 2019). Esse biopolímero pode ser derivado de uma variedade de resíduos agrícolas como casca de arroz, banana, dentre outros (MERAIS et al. 2022).

O cultivo da banana no Tocantins ocupa o segundo lugar entre as frutíferas comercializadas, configurando-se como atividade de grande importância em 102 dos 139 municípios do Estado (MATOS et al. 2019). Ainda para os mesmos autores, a bananicultura tocaninense vem crescendo de maneira significativa nos últimos anos, principalmente nos perímetros irrigados do Projeto Manoel Alves, situado na cidade de Dianópolis, sendo a banana nanica (*Musa cavendishii*) uma das espécies cultivadas. Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística -IBGE (2022) indicam que na safra de 2022 foram plantados 3,428 mil hectares, com produção de 31,986 mil toneladas de banana no Estado.

Com relação à produção de arroz (*Oryza sativa*), o Tocantins tem se destacado também no cenário nacional, sendo considerado o terceiro maior produtor, superado apenas pelo Rio Grande do Sul e Santa Catarina (FRAGOSO et al. 2021). De acordo com a Conab (2021), foram cultivados na safra de 2020/2021, 111,2 mil hectares, com produção de 636,2 mil toneladas de arroz em casca no Estado.

O pseudocaule da bananeira é responsável por fornecer e transportar os nutrientes do solo para os frutos. Entretanto, depois que a banana cresce e é processada, torna-se biomassa residual, o que torna a planta inutilizável para a colheita seguinte (SUBAGYO & CHAFIDZ, 2020). Dessa forma, de acordo com Merais et al. (2022), são descartados 10% de cada tonelada de banana, resultando em uma grande quantidade de resíduos de biomassa. Uma fábrica de arroz, por sua vez, dos 100% da planta total, 78% constitui-se de arroz e 20% representa a casca, além dos 2% que são perdidos durante o processo (HADIPRAMANA et al. 2016).

Essa expressiva quantidade de resíduos gerada nas plantações alerta para a necessidade de aprofundamento de pesquisas que possam trazer resultados benéficos, viabilizando o uso desses resíduos como uma alternativa ao uso das fibras sintéticas (SILVA et al. 2020). De acordo com Uchôa et al. (2021), pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de aproveitamento desses resíduos, evitando assim, o desperdício e reduzindo os impactos

ambientais. A nanocelulose, por exemplo, é obtida a partir de recursos abundantes e renováveis de biomassa vegetal (ISOGAI, 2021), entretanto, algumas espécies são mais adequadas para extração de nanocelulose do que outras (DAS et al. 2022).

Dessa forma, a presente pesquisa objetiva comparar parâmetros químicos encontrados na casca de arroz e no pseudocaule da bananeira, buscando identificar qual dessas biomassas residuais possui maior potencial para extração de celulose em nanoescala.

3.2. METODOLOGIA

MATÉRIA-PRIMA E PROCESSAMENTO DAS BIOMASSAS

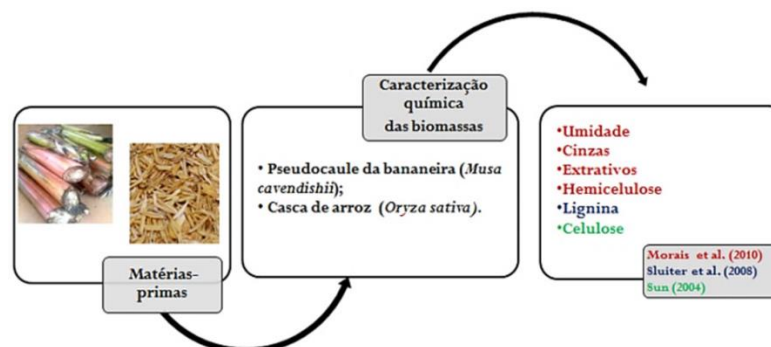
A casca de arroz (*Oryza sativa*) *in natura* foi cedida pela Empresa Camil Alimentos situada em Paraíso do Tocantins-TO. O pseudocaule da bananeira (*Musa cavendishii*) foi doado pelo Projeto Manoel Alves, na cidade de Dianópolis-TO.

Inicialmente, foram determinados os teores de umidade das biomassas. Em seguida, a casca de arroz foi seca em estufa a 65 °C por 48 h, enquanto o pseudocaule da bananeira, após destacadas as bainhas foliares, permaneceu secando em temperatura ambiente por um período de dois dias, e na sequência, colocado em estufa a 60 °C por 72 h. Posteriormente, as biomassas foram submetidas a um processo de moagem utilizando moinho de facas acoplado com peneira de 20 mesh e armazenadas em sacos herméticos.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química foi realizada para determinação dos teores de umidade, cinzas, extrativos, lignina, hemicelulose e celulose. Para identificação dos valores de lignina utilizou-se a metodologia adaptada de Sluiter et al. (2008). O teor de celulose foi determinado de acordo com os procedimentos metodológicos de Sun (2004), os demais parâmetros tiveram como base os métodos utilizados por Morais et al. (2010), conforme figura 1.

Figura 1. Matérias-primas e Parâmetros analisados.



Fonte: Autores, 2023.

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados das repetições ($n = 3$) foram expressos em média $\pm$ desvio padrão.

Determinação do teor de umidade

Utilizou-se para essa análise, cadinhos de porcelana contendo 2 g de cada uma das biomassas e levadas à estufa permanecendo a 105 ± 2 °C por 3 h. Após o resfriamento até a temperatura ambiente em um dessecador, os cadinhos contendo as biomassas foram pesados até massa constante.

De posse dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra úmida (MAU), da massa do conjunto recipiente/amostra úmida (MRAU) e da massa do conjunto recipiente/amostra seca (MRAS), foi possível a determinação do teor de umidade (TU%), de acordo com a Equação 1:

$$\%TU = \frac{(MRAU - MRAS)}{MAU} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Determinação do teor de cinzas

Para determinação do teor de cinzas, cadinhos de porcelana foram calcinados a 600 °C em mufla por 30 minutos e levados ao dessecador. Após o resfriamento, os cadinhos contendo 2 g das biomassas foram calcinados a 600 °C por 3 h. Logo após, a temperatura foi reduzida para 200 °C e mantida por mais 1 h.

De posse dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA) e da massa do conjunto recipiente/amostra calcinada (MRAC), foi possível o cálculo da determinação do teor de cinzas totais (TC%), de acordo com a Equação 2:

$$\%TC = \frac{MRAC - MR}{MA} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Determinação do teor de extrativos

Em extrator de Soxhlet foram colocadas 4 g de cada uma das biomassas em cartucho de papel filtro e 150 mL de etanol 80% v/v como solvente extrator. A extração foi feita por 5 h a 90 °C. Os extratos foram evaporados em estufa a 105 °C até o dia seguinte para pesagem. As amostras livres de extrativos foram separadas para a análise de lignina total, bem como hemicelulose e celulose.

Com o conhecimento dos valores da massa do recipiente (MR), da massa da amostra (MA), da massa do conjunto recipiente/extrativos (MRE) e da massa do conjunto

recipiente/resíduo de solvente (MRRS), foi possível o cálculo da determinação do teor de extrativos (TE%), de acordo com a Equação 3:

$$\%TE = \frac{MRE - MRRS}{MA} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel

Para essa análise, foram misturados 300 mg de cada amostra a 3 mL de ácido sulfúrico (72%) em tubos de ensaio e incubadas em banho-maria a 30 °C por 60 min, sendo agitada com bastões de vidro. Posteriormente, o ácido foi diluído com 84 mL de água destilada e a mistura submetida à autoclavagem em frascos de vidro fechados hermeticamente a 121 °C por 1 h.

A análise da amostra para lignina insolúvel em ácido foi realizada a partir da filtração a vácuo da solução de hidrólise autoclavada. Os sólidos restantes da filtração (papel filtro e amostras) foram lavados com 50 mL de água destilada aquecida. O resíduo insolúvel e o papel filtro foram levados à estufa para secagem a 60 °C até peso constante.

Com as informações dos valores de $M_p + m =$ Massa da placa (g) + massa final da amostra (g), $M_c =$ Massa de cinzas (g) e $M_{am} =$ Massa inicial de amostra (g), a massa de lignina insolúvel em ácido (g/amostra) foi calculada a partir da Equação 4:

$$\% \text{Lig}_{\text{insolúvel}} = \frac{M_p + m - M_c}{M_{am}} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

A análise da amostra para lignina solúvel em ácido foi realizada a partir da leitura da absorbância do filtrado hidrolisado, em espectrofotômetro UV-vi Eq. 5 comprimento de onda de 240 nm. O teor de lignina solúvel em ácido foi calculado pela Equação 5, onde ABS = Absorbância a 240 nm, $V_f =$ Volume de filtrado, $F_d =$ Fator de diluição, $\epsilon =$ Constante de absorvidade para biomassa versus comprimento de onda e $M_{am} =$ Massa inicial de amostra (g):

$$\% \text{Lig}_{\text{solúvel}} = \frac{ABS \cdot V_f \cdot F_d}{\epsilon \cdot M_{am}} \times 100$$

A quantidade de lignina total foi calculada conforme a Equação 6.

$$\% \text{Lig}_{\text{total}} = \% \text{Lig}_{\text{insolúvel}} + \% \text{Lig}_{\text{solúvel}} \quad \text{Eq. 6}$$

Determinação do teor de holocelulose

Em um Erlenmeyer de 500 mL, foram adicionadas 3 g de cada uma das biomassas, 120 mL de água destilada, 2,5 g de clorito de sódio (NaClO_2) com pureza aproximada de 80% e 1 mL de ácido acético glacial, com pureza $\geq 99,85\%$. A mistura foi levada a banho-maria, com agitação e temperatura de 70 °C, por 60 minutos. Na sequência, foram adicionados mais 2,5 g de clorito de sódio e 1 mL de ácido acético, mantendo a temperatura de 70 °C por mais 1 h, repetindo esse processo. Logo após, as misturas foram submetidas ao banho de gelo, por 30 minutos.

Em seguida, a amostra foi filtrada a vácuo. Para que não houvesse perdas, o Erlenmeyer foi lavado com água destilada e o líquido transferido ao funil. O funil foi levado para uma estufa a 60 °C $\pm$ 2 °C até temperatura constante. Em seguida, resfriado em dessecador por 30 minutos.

Com base na massa do funil limpo e seco, na massa da amostra e na massa do funil somada à massa de holocelulose, após a secagem em estufa, calculou-se o teor de holocelulose pela Equação 7:

$$\%TH = \frac{MFH - MF}{MA} \times 100 \quad \text{Eq. 7}$$

Em que: TH % = teor de holocelulose; MF = massa do funil limpo e seco; MA = massa da amostra; MFH = massa do funil somada à massa de holocelulose, após secagem em estufa.

Determinação do teor de hemicelulose

A determinação do teor de hemicelulose foi obtida com base na diferença entre os valores dos teores de holocelulose (TH %) e celulose (Tcel %).

Determinação do teor de celulose

Inicialmente pesou-se 5 g de amostra seca, a qual se adicionou 100 mL de ácido acético aquoso (80%) e 10 mL de ácido nítrico (70%). A mistura foi colocada em tubos vedados e submetidos a banho de óleo na temperatura de 110 °C por 20 minutos. Após esse período, os frascos contendo a mistura foram resfriados em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 60 mL de água destilada e filtrou-se a vácuo o conteúdo do tubo, sendo o resíduo decantado, lavado várias vezes com água destilada e etanol 95%. Os resíduos da amostra retidos no papel filtro foram submetidos à secagem em estufa a 60 °C por aproximadamente 4 h.

O teor de celulose foi calculado de acordo com a Equação 8, onde M_{p+am} = Massa da placa (g) + massa final da amostra (g), M_p = Massa da placa vazia e tarada (g) e M_{am} = Massa inicial de amostra (g).

$$\% \text{Celulose} = \frac{M_{p+am} - M_p}{M_{am}} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FT-IR

Os dados das amostras *in natura* foram verificados por meio de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), realizada no Laboratório de Pesquisa em Química na Universidade Federal do Tocantins (Lapeq – UFT), utilizando o aparelho da Agilent Technologies modelo FT-IR CARY 630, com os seguintes parâmetros: 8 varreduras; resolução: 4cm^{-1} ; faixa analítica: 3.600 cm^{-1} - 800 cm^{-1} . Utilizou-se célula de Reflexão Total Atenuada (RTA).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Os resultados referentes à caracterização química das biomassas residuais (pseudocaule da bananeira e casca de arroz) são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Caracterização química das biomassas lignocelulósicas

Componente	Pseudocaule da	
	bananeira	Casca de arroz
	Teor percentual (médio ± desvio padrão)	
Umidade (%)	90,98 ± 0,80	2,73 ± 0,26
Cinzas (% MS)	6,97 ± 0,013	9,42 ± 0,061
Extrativos (%MS)	24,35 ± 0,94	3,28 ± 1,16
Lignina (% MS)	8,58 ± 0,64	24,26 ± 1,46
Hemicelulose (% MS)	24,02 ± 1,18	22,15 ± 0,39
Celulose (% MS)	35,86 ± 0,70	49,64 ± 0,92

MS – Massa Seca. Fonte: Autores, (2023).

Umidade

De acordo com os resultados, o teor de umidade obtido nos dois resíduos difere significativamente nos valores percentuais. Enquanto a casca de arroz apresentou $2,73 \pm 0,26\%$, verificou-se no pseudocaule da bananeira um valor muito superior, de $90,98 \pm 0,80\%$.

Teores baixos de umidade na casca de arroz também foram relatados por Ponce et al. (2021). Durante a investigação, os autores identificaram valores iguais a 3,12%. O alto percentual observado no resíduo da bananeira corrobora com os dados encontrados por Brissac et al. (2018) (95,2%). O elevado teor de umidade no pseudocaule da bananeira é devido à própria fisiologia desse órgão, composto por parênquima esponjoso, capaz de armazenar água em grandes quantidades.

Para Ayeni et al. (2018), baixos valores de umidade na casca de arroz indicam essa biomassa como promissora para a produção de combustíveis e outros produtos químicos. Além disso, os teores encontrados nesse resíduo podem variar dependendo das condições do equipamento usado para secar os grãos (BRAND et al. 2017). A composição da fibra da bananeira, por sua vez, pode diferenciar em função das condições climáticas, da região geográfica de cultivo e do tipo de espécie de bananeira (JAYAPRABHA, et al. 2011).

Cinzas

A casca de arroz apresentou teores de cinzas um pouco superior ao pseudocaule da bananeira ($9,42 \pm 0,061\%$ e $6,97 \pm 0,013\%$) respectivamente. Pesquisa realizada por Ayeni et al. (2018) relatou valores de 7,67% de cinzas na casca de arroz. Entretanto, teores mais altos foram encontrados por Brand et al. (2017) (14,23%) e Khandanlou et al. (2016) (13,9%). O resultado obtido para essa biomassa encontra-se, portanto, dentro da faixa relatada nos referidos estudos. De acordo com Barana et al. (2016), esse resíduo é um substrato naturalmente rico em cinzas.

Valores superiores aos encontrados na presente pesquisa no pseudocaule da bananeira foram relatados por Díaz et al. (2021). Durante o trabalho os autores identificaram um teor de $9,05 \pm 0,10\%$ de cinzas. Fiorese et al. (2020) destaca que quanto menor o valor de cinzas, melhor e mais vantajoso é o aproveitamento da biomassa, devido ao pouco volume de resíduos. A diferença entre os teores avaliados e comparados nesta pesquisa com os da literatura científica pode estar associada à origem, constituição do solo, clima, época da colheita, infecções e pragas, método de plantio, além de diferenças nas técnicas de caracterização (PINO et al. 2007).

De acordo com Baetge & Kaltschmitt (2018), o alto teor de cinzas presente nas espécies resulta em baixa biodegradabilidade da biomassa, oferecendo, dessa forma, potencial dano ambiental ao ser descartada no solo. Dessa forma, a utilização desses resíduos para fins científicos faz-se cada vez mais necessário.

Extrativos

Os extrativos são compostos que não fazem parte dos componentes estruturais da parede celular e podem ser extraídos de materiais lignocelulósicos, tanto por solventes polares quanto por apolares (MORAIS et al. 2010).

A casca de arroz na presente pesquisa apresentou teor de extrativos de $3,28 \pm 1,16\%$, enquanto no pseudocaule da bananeira observou-se um percentual superior ($24,35 \pm 0,94\%$). Ao realizar seu trabalho, Brand et al. (2017) obtiveram diferentes resultados para a casca de arroz utilizando diferentes solventes: etanol (0,47%), etanol-tolueno (2,14%), água quente (2,74%). Ayeni et al. (2018) usando acetona, encontraram teor de 6,1%, demonstrando que valores de extrativos podem variar de acordo com o solvente utilizado.

O teor desse composto no pseudocaule da bananeira foi semelhante ao identificado na pesquisa de Rosa et al. (2021), na ocasião, os pesquisadores obtiveram um percentual de 24,6%. Entretanto, valor um pouco inferior também foi relatado na pesquisa de Díaz et al. (2021) ($21,11 \pm 0,79\%$). O alto teor de extrativos no pseudocaule também tem sido destacado na literatura científica quando comparado com outras plantas anuais (CORDEIRO et al. 2004).

Lignina Total

A lignina é uma molécula muito complexa, pois sua estrutura e ligação entre várias unidades variam de acordo com a espécie, idade, tipo e condições de crescimento da planta como temperatura, umidade, qualidade do solo e tempo (SINGH & DHEPE, 2016).

A quantidade total desse composto foi calculada com a soma do teor de lignina insolúvel e solúvel em ácido. O teor obtido nesta pesquisa para a casca de arroz foi de $24,26 \pm 1,46\%$, enquanto o valor identificado no pseudocaule foi de $8,58 \pm 0,64\%$. Ponce et al. (2021) já haviam observado que a casca de arroz se destaca entre outras biomassas por apresentar o maior teor de lignina.

A casca de arroz apresentou valores semelhantes aos encontrados por Shahabazuddin et al. (2018) (26,68%) e superior aos valores encontrados por Barana et al. (2016) (21,8%). A lignina encontrada no pseudocaule da bananeira teve valor semelhante ao obtido por Rosa et al. (2021) (8,4%). O percentual encontrado nessa última biomassa é considerado baixo quando comparado a outras espécies, o que pode ser um fator importante, uma vez que essa característica pode facilitar o acesso à celulose.

De acordo com Das et al. (2022), geralmente, as fontes de biomassa com menor teor de lignina e estrutura de parede celular mais porosa, como a maioria das plantas não lenhosas, são as mais adequadas para a produção de nanocelulose. Corroborando com essas

informações, Dube (2022) relata que as espécies que apresentam alto teor de celulose associado a baixos teores de lignina tem maior potencial para a produção de nanocristais de celulose.

Hemicelulose

A hemicelulose ocupa o espaço na matriz de celulose entre as microfibrilas e as macrofibrilas (KOSTETSKYY et al. 2020). Os valores encontrados nesta pesquisa foram próximos entre os dois resíduos: $24,02 \pm 1,18\%$ no pseudocaule da bananeira e $22,15 \pm 0,39\%$ na casca de arroz.

O percentual no pseudocaule foi superior aos relatados no trabalho de Rosa et al. (2021) (11,3%). Díaz et al. (2021) identificaram valores que variaram entre 15-19%. Os referidos autores observaram que o teor de hemicelulose no pseudocaule da bananeira é relativamente baixo em comparação com a casca de arroz. As diferenças observadas podem ser atribuídas à espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas, dentre outros fatores (DE OLIVEIRA et al. 2019). De acordo com Díaz et al. (2021), um outro fator que pode influenciar em resultados distintos desse componente são os procedimentos utilizados para a caracterização.

De acordo com Sarala (2020), o alto percentual de hemicelulose indica que a biomassa necessita de um pré-tratamento que solubilize esse composto, uma vez que a desestruturação da hemicelulose diminui a resistência da fibra.

Celulose

A celulose, principal polímero da presente pesquisa, foi encontrada em grande quantidade em ambas as biomassas. Os percentuais identificados no presente trabalho foram de $49,64 \pm 0,92\%$ na casca de arroz e $35,86 \pm 0,70\%$ no pseudocaule da bananeira. Khandanlou et al. (2016) encontraram em sua pesquisa valores semelhantes na casca de arroz, sendo o teor de celulose de 53%. Entretanto, teores bem inferiores a estes também foram relatados, como por exemplo, na pesquisa de Shahabazuddin et al. (2018) (32,65%).

O percentual observado no pseudocaule na presente investigação ($35,86 \pm 0,70\%$) foi superior aos valores encontrados nos pseudocaulos estudados por Guerrero et al. (2018) (20,1%) e Díaz et al. (2021) ($26,29 \pm 2,1\%$). Entretanto, a composição química da fibra de bananeira pode diferir dependendo de sua espécie, localização geográfica, condições agroclimáticas, nutrientes do solo, idade da planta e condições de extração (PRATIKHYA et al. 2023).

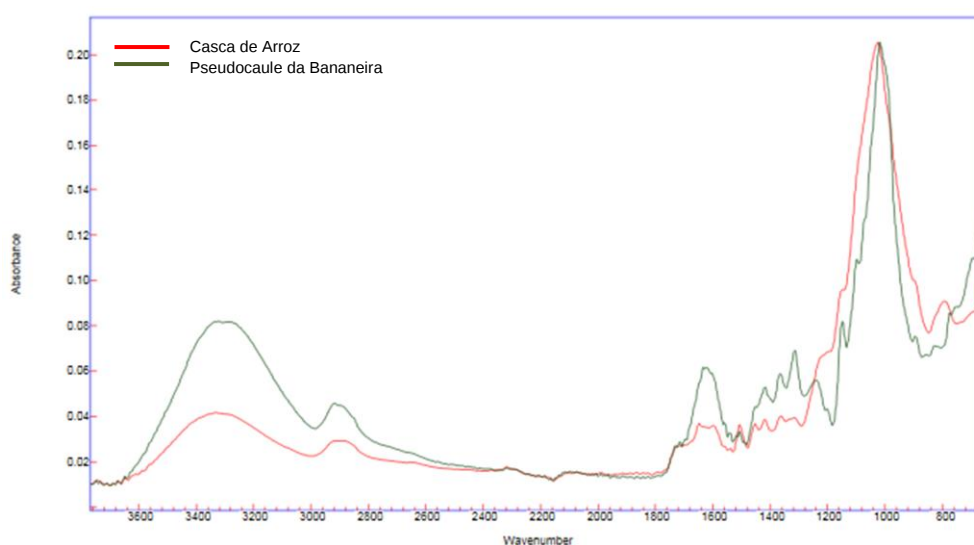
Para Khandanlou et al. (2016), a casca de arroz é uma das biomassas lignocelulósicas mais disponíveis e possui maior conteúdo de celulose quando comparada com outros subprodutos, tornando-se, portanto, uma boa fonte de isolamento deste polímero. Altos teores desse biopolímero no pseudocaule da bananeira fornecem tenacidade, resistência, rigidez e constância estrutural (SARALA, 2020), ou seja, como principal constituinte da banana, a celulose fornece integridade estrutural à fibra (PRATIKHYA et al. 2023).

Conforme apresentado nos resultados referentes à caracterização química, as frações de celulose, hemicelulose e lignina correspondem aos principais constituintes das fibras analisadas. Isso porque esses biopolímeros são constituídos por uma complexa estrutura polimérica de carboidrato (ARNI, 2018) e dependendo de sua origem e espécie, a biomassa lignocelulósica possui uma composição extremamente diversa e variável (HALBA et al. 2023).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros de absorção referentes à casca de arroz e pseudocaule da bananeira são apresentados na figura 2. Não foram obtidas diferenças nos grupos funcionais entre as duas biomassas ao longo dos intervalos de números de onda. Ambas apresentaram uma banda de maior intensidade na região em torno de $1028\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ para a casca de arroz e pseudocaule respectivamente. Esse espectro representa um forte sinal de alongamento de CO, típico de materiais lignocelulósicos (WIERCIGROCH et al. 2017).

Figura 2. Espectros de infravermelho das biomassas lignocelulósicas.



Fonte: autores, 2023

Foram identificados espectros de absorção largos entre $3336\text{--}3332\text{ cm}^{-1}$, característica semelhante à de diversas fibras naturais, correspondendo ao alongamento do grupo hidroxila (OH) da celulose. A banda larga observada na região $3700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ é comumente atribuída às vibrações de estiramento O–H, podendo estar associada à estrutura das moléculas de celulose, bem como a grupos hidroxila aromáticos e alifáticos (EL ACHABY, 2018).

Uma banda em torno de 2950 cm^{-1} foi observada nas fibras em questão. Segundo Wiercigroch et al. (2017) essa absorção corresponde ao alongamento C–H nos grupos metil e metileno. Além disso, espectros em torno de 1650 , 1624 e 1508 cm^{-1} também foram identificados. De acordo com Derkacheva & Sukhov, (2008), bandas que variam de 1600 a 1500 cm^{-1} indicam a presença de lignina na fibra natural. De acordo com Andalia et al. (2020), bandas de absorção nos números de onda em torno de 3316 , 2930 e 1015 cm^{-1} também indicam a presença de OH, CH_2 e grupos funcionais de CO da celulose, respectivamente

A pequena banda centrada em 1242 cm^{-1} corresponde ao estiramento do CO e é característica das frações hemicelulósica e lignina (AMINI et al. 2021). Celulose, Hemicelulose e lignina configuram-se como componentes fundamentais que distinguem os vários tipos de biomassa encontrados na natureza (CAMPBELL & EVITTS, 2018), sendo, portanto, todas identificadas nos espectros na presente pesquisa.

3.4. CONCLUSÃO

Os percentuais dos teores químicos avaliados nas duas biomassas residuais permitiram concluir que ambas apresentam uma alta taxa de celulose, constituindo-se como principal polímero.

O pseudocaule da bananeira embora tenha apresentado um menor teor de celulose em comparação com a casca de arroz, o teor de lignina foi inferior, configurando-se como um fator positivo, pois essa característica pode permitir maior acessibilidade às cadeias de celulose.

Os espectros de FT-IR confirmaram os componentes amorfos (lignina e hemicelulose) e cristalinos (celulose) nos dois resíduos analisados.

Conclui-se, portanto, que ambos representam uma fonte alternativa adequada para a produção de nanocristais e/ou nanofibras de celulose, com potencial de utilização em diversas áreas da pesquisa. O pseudocaule da bananeira, por apresentar baixo teor de lignina quando comparado à casca de arroz, pode representar uma biomassa mais viável para tal finalidade.

3.5. REFERÊNCIAS

AMINE, D.; ABDELTIF, A.; TOUNSIA, A. Characterization of cardinal vine shoot waste as new resource of lignocellulosic biomass and valorization into value-added chemical using Plackett–Burman and Box Behnken. **Biomass Conv. Bioref.** (2021).

ANDALIA, R.; JULINAWATI, R.; HELWATI, H. Isolation and characterization of cellulose from rice husk waste and sawdust with chemical method. **Journal Natural**, v. 20 (1), (2020).

ARNI, S. A. Extraction and isolation methods for lignin separation from sugarcane bagasse: A review. **Industrial Crops & Products**, v. 115, pp. 330–339, (2018).

AYENI, A.; DARAMOLA, M.; SEKOAI, P.; ADEEYO, O.; GARBA, M.; AWOSUSI, A. Statistical modelling and optimization of alkaline peroxide oxidation pretreatment process on rice husk cellulosic biomass to enhance enzymatic convertibility and fermentation to ethanol. **Cellulose**, v. 25(4), pp. 2487-2504, (2018).

AZZOUZ Z, BETTACHE A, DJINNI I. Produção biotecnológica e otimização estatística de xilanase fúngica por bioconversão dos resíduos de biomassa lignocelulósica em fermentação em estado sólido. **Biomassa Conv Bioref.** (2020).

BARANA, D.; SALANTI, A.; ORLANDI, M.; ALI, D. 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**, v. 86, pp. 31–39, (2016).

BRAND, M. A.; JACINTO, R. C.; ANTUNES, R.; DA CUNHA, A. B. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. **Renewable energy**, v.111, pp.116-123, (2017).

BRISSAC, D. C. O.; DALONSO, N.; SOUZA, O.; SELLIN, N.; WISBECK, E.; GERN, R. M. M. Deslignificação do pseudocaule da bananeira pelo caldo de cultivo enzimático de *Pleurotus sajor-caju*. **Revista Matéria**, v. 23, n.4, p. 1-10, (2018).

CAMPBELL, W. A.; EVITTS, R. W. Determining the Severity of Torrefaction for Multiple Biomass Types Using Carbon Content. **Energy Fuels**, v. 32 (9), pp. 9448–9458, (2018).

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT B. A. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. **Carbohydrate polymers**, v.191, pp.205-215, (2018).

CONAB - Companhia Nacional De Abastecimento (Conab). (2021). **Acompanhamento safra brasileira: grãos**. Safra 2020/21 6º levantamento. Vol.8–, n.6 Brasília: Conab, p. 1-106.

CORDEIRO, N.; BELGACEM, M.; TORRES, I.; MOURA, J.C.V. Chemical composition and pulping of banana pseudo-stems. **Ind. Crops Prod.** v19, pp.147-154 (2004).

DAS, R.; LINDSTRÖM, T.; PRIYANKA, R.; CHI, K.; HSIAO, B. S. Nanocellulose for Sustainable Water Purification. **Chem. Rev.** v. 122 (9), pp. 8936–9031 (2022).

DE OLIVEIRA, A.V. B.; RIZZATO, T. M.; BARROS, B. C. B.; FAVARO, S. L.; CAETANO, W.; HIOKA, N.; BATISTELA, V. R. Physicochemical modifications of sugarcane and cassava agro-industrial wastes for applications as biosorbents. **Bioresource Technology**, v.7, p. 100294 (2019).

DERKACHEVA, O. & SUKHOV D. Investigation of Lignins by FTIR Spectroscopy. **Macromolecular. Symposia**, v. 265, pp. 61–68, (2008).

DÍAZ, S.; ORTEGA, Z.; BENÍTEZ, A. N.; COSTA, D.; CARVALHEIRO, F.; FERNANDES, M. C.; DUARTE, L. C. Assessment of the effect of autohydrolysis treatment in banana's pseudostem pulp. **Waste Management**, v. 119, pp. 306-314, (2021).

DUBE, A. M. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from *Ensete ventricosum* pseudo-stem fiber using acid hydrolysis. **Biomass Conv. Bioref.** (2022).

EL ACHABY M.; EL MIRI N.; HANNACHE H. Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the **development of nanocomposite materials**. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 117:592–600, (2018).

FIGLIARESE, C. H. U.; DE FREITAS, R. A.; BELONE, R. P.; AZEVEDO, O. A.; BINDELI. G. M.; SILVA-FILHO, G. Aferição do pseudocaule dos resíduos da bananicultura para a produção de biocombustível. **Multidisciplinary Science Journal**, v. 2, p.2020001, (2020).

FRAGOSO, D. DE B.; RANGEL, P. H. N.; CARVALHO, R. N.; CARDOSO, E. A., Contribuição das cultivares de arroz da EMBRAPA na produção de arroz irrigado no estado do Tocantins. **Revista Agri-Environmental Sciences**, v. 7, Ed. Especial, (2021).

GUERRERO, A. B.; BALLESTEROS, I.; BALLESTEROS, M. The potential of agricultural banana waste for bioethanol production. **Fuel**, v. 213, p. 176-185, (2018).

HADIPRAMANA, J.; RIZA, F. V.; RAHMAN, I. A.; LOON, L. Y.; ADNAN, S. H.; ZAIDI, A. M. A. Pozzolanitic Characterization Of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia. IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**, v. 160, p. 012066, (2016).

HALBA, A.; THENGANE, S. K.; ARORA, P. Critical Outlook on Lignocellulosic Biomass and Plastics Co-Gasification: A Mini-Review. **Energy Fuels**, v. 37, 1, pp.19–35, (2023).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**: Estatística da Produção Agrícola. Banana. Área plantada, área colhida e produção de banana, (2022).

ISOGAI, A. Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments. **Advanced materials**, v.33 (28), p.2000630, (2021).

JAYAPRABHA, J. S.; BRAHMAKUMAR. M.; MANILAL. V. B. Banana Pseudostem Characterization and Its Fiber Property Evaluation on Physical and Bioextraction. **Journal of Natural Fibers**, v. 8, pp. 149-160, (2011).

KHANDANLOU, R.; NGOH, G. C.; CHONG, W. T. Feasibility Study and Structural Analysis of Cellulose Isolated from Rice Husk: Microwave Irradiation, Optimization, and Treatment Process Scheme. **BioResources**, v. 11(3), pp. 5751-5766, (2016).

KOSTETSKYY, P.; BROADBELT, L. J. Progress in Modeling of Biomass Fast Pyrolysis: A Review. **Energy Fuels**, v. 34 (12), pp. 15195–15216, (2020).

LI, M.; HE, B.; LI, J.; ZHAO, L. "Physico-chemical characterization and comparison of microcrystalline cellulose from several lignocellulosic sources, **BioRes.** v.14(4), pp.7886-

7900, (2019).

MATOS, A. P. DE.; VASCONCELOS, J. A. R.; SIMÃO, A. H. **Práticas de cultivo para a cultura da banana no Estado do Tocantins**. Cruz das Almas, BA: Embrapa Mandioca e Fruticultura, p. 41 (2019).

MERAIS, M. S.; KHAIRUDDIN, N.; SALEHUDIN, M. H.; MOBIN SIDDIQUE, M. B.; LEPUN, P.; CHUONG, W. S. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Banana Pseudostem by Acid Hydrolysis: Physico-Chemical and Thermal Properties. **Membranes**, v. 12(5), p. 451, (2022).

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. de F.; PINO MARCONCINI, J. M. Procedimentos para análise lignocelulósica. **Embrapa Algodão**, p. 54, (2010).

PRATIKHYA, B.; SEIKO, J.; GAUTAM,.B. Banana pseudostem fiber: A critical review on fiber extraction, characterization, and surface modification. **Journal of natural fibers**, v. 20(1), (2023).

PINO, V.; AYALA, J. H.; GONZÁLEZ, V.; AFONSO, A. M. Determination of the alkyl- and methoxy-phenolic content in wood extractives by micellar solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 73, n. 3, p. 505–513, (2007).

PONCE, J.; ANDRADE, J. G. DA S.; DOS SANTOS, L. N.; BULLA, M. K.; BARROS, B. C. B.; FAVARO, SILVIA, L.; HIOKA, N.; CAETANO, W.; BATISTELA, V. R. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 25, p. 100061, (2021).

RODRÍGUEZ, A. & ESPINOSA, E. Special Issue "Lignocellulosic Biomass". **Molecules**, v.26 (5), p.1483, (2021).

ROSA, M. de F.; PEREIRA, L. S. P.; MORAIS, J. P. S. Processo de obtenção de nanocristais de celulose a partir do pseudocaule de bananeira. **Embrapa Agroindústria Tropical- Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, (2021).

SARALA, R. Characterization of a new natural cellulosic fiber extracted from *Derris scandens* stem. **Int. J. Biol. Macromol**, v.165, pp. 2303–2313, (2020).

SHAHABAZUDDIN, M.D.; SARAT CHANDRA, T.; MEENA, S.; SUKUMARAN, R.K.; SHETTY, N.P.; MUDLIAR, S.N. Thermal assisted alkaline pretreatment of rice husk for enhanced biomass deconstruction and enzymatic saccharification: Physico-chemical and structural characterization. **Bioresource technology**, v.263, pp.199-206, (2018).

SILVA, F. S.; RIBEIRO, C. E. G.; DEMARTINI, T. J. DA C.; RODRÍGUEZ, R. J. S. Physical, Chemical, Mechanical, and Microstructural Characterization of Banana Pseudostem Fibers from *Musa Sapientum*. **Macromolar. Symposia**, v. 394, p. 2000052, (2020).

SINGH, S. K. & DHEPE, P. L. Isolation of lignin by organosolv process from different varieties of rice husk: Understanding their physical and chemical properties. **Bioresource technology**, v. 221, pp.310-317, (2016).

SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SACARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D.; CROCKER, D. **Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass**. National renewable Energy Laborator of Analytical procedure, (2008).

SUBAGYO, A. & CHAFIDZ, A. Banana Pseudo-Stem Fiber: Preparation, Characteristics, and Applications. In *Banana Nutrition - Function and Processing Kinetics*; **IntechOpen**, pp. 1–19 (2020).

SUN, X. Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 55, n. 4, pp. 379-391, (2004).

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**, v.207, pp.169-179, (2019).

UCHÔA, P. Z.; PORTO, R. C. T.; BATTISTI, R.; MARANGONI, C.; SELLIN, N.; SOUZA, O. Ethanol from residual biomass of banana harvest and commercialization: A three-waste

simultaneous fermentation approach and a logistic-economic assessment of the process scaling-up towards a sustainable biorefinery in Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 174, pp. 114-170, (2021).

WIERCIGROCH, E.; SZAFRANIEC, E.; CZAMARA, K.; PACIA, M. Z.; MAJZNER, K.; KOCHAN, K.; KACZOR, A.; BARANSKA, M.; MALEK, K. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. **Spectrochimica Acta Part A**: v. 185, pp. 317–335, (2017).

4 CAPÍTULO III

Pretreatment of *Oryza sativa* (rice) and *Musa cavendishii* (banana) waste biomass using Ionic Liquids of Choline Amino Acid for nanoscale cellulose production

Artigo submetido na Revista Chemical Papers

Abstract

The species *Oryza sativa* (rice) and *Musa cavendishii* (banana) are sources of cellulose-rich waste biomass in the Amazon region, Tocantins State. This research investigates the nanoscale production of cellulose through the interactions between three Choline Amino Acid Ionic Liquids Ch[AA]IL and the respective fibers by pretreatment. To this end, the synthesis of three ILs was carried out: Choline Arginate Ch[Arg], Choline Glycinate Ch[Gly] and Choline Lysinate Ch[Lys], characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The samples resulting from the pretreatment were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Diffraction (XRD) and Thermogravimetric Analysis (TGA). It was possible to infer from the SEM micrographs that Ch[Arg] caused greater fiber breakage than the other ILs. The TEM analyses identified fibers up to 16 nm in diameter. Positive effects were observed in the diffractograms, although no crystallinity was obtained in the pretreated samples. Thermogravimetry curves showed that the fibers treated with Ch([Arg] showed higher thermal stability.

Keywords: nanocellulose; ionic liquids; biomass; pretreatment.

4.1. Introduction

Ionic Liquids (ILs) have been used in pretreatment, emerging worldwide as a new way to impart suitable physicochemical properties to biomass for use in the production of advanced bio-based products (Equihua-Sanchez & Barahona-Perez, 2019). The use of ILs in nanocellulose (NC) production has gained significant interest due to the intrinsic physical solubility of cellulosic materials in many ILs, as these solvents are able to dissolve the amorphous portion of lignocellulosic biomass without affecting the crystalline regions (Haron et al. 2022).

NC is a light and strong substance obtained from plant matter, which includes cellulose fibrils and crystals of nanometric size, and is classified into different nanomaterials such as (i) Cellulose nanocrystals (NCCs), (ii) Cellulose nanofibrils (NCFs) and (iii) Bacterial cellulose (CB) (Zinge & Kandasubramanian, 2020), possessing high surface area and high crystallinity, with exceptional properties such as biodegradable, low density and good mechanical properties (Adil et al. 2020). Unlike CNCs, CNFs exhibit a long and flexible nanoscale structure containing crystalline and amorphous regions, usually showing a nanoscale width and a microscale length (Thomas et al. 2018).

Thus, a variety of approaches can be used to obtain NC, such as ultrasonic technique, enzymatic hydrolysis, besides acid hydrolysis (Adil et al. 2020), however, these alkaline and acid methods have disadvantages such as corrosion of equipment, damage to the environment, besides the use of high cost products (Woiciechowski et al. 2020). Given these challenges, some pretreatments are being developed for biomass delignification using mild, green and sustainable solvents (Draszewski et al. 2021). Choline Amino Acid Ionic Liquids Ch[AA]IL, represent a new class of ILs obtained from natural and renewable raw materials. These liquids are basically composed of the quaternary ammonium cation choline (N,N,N-trimethylethanolammonium or 2-hydroxy-N,N,N-trimethylethane-1-ammonium, according to IUPAC nomenclature) and an amino acid anion ($\text{NH}_2\text{-CHO-(R)-COO}^-$), such as glycinate and lysinate, for example (Gontrani, 2018). They have been called also as bio-ILs and reported in the scientific literature efficiently in the pretreatment of biomass (An et al. 2015; Hou et al. 2015; Papa et al. 2017), however, to the best of our knowledge, no research has been conducted with these "green" solvents for nanoscale cellulose production using residual lignocellulosic biomass.

Lignocellulosic biomass comprises cellulose biopolymers and hemicellulose carbohydrates together with lignin (Ziaei-Rad et al. 2023), cellulose being composed of repeated d-anhydroglucopyranose units linked by β -1,4-glycosidic bonds, with fascinating

properties such as biocompatibility, biodegradability, renewability, low cost and non-toxicity (Du et al. 2019), composed mainly of highly ordered regions (crystalline structure) and disordered regions (amorphous structure), contributing to the stiffness and flexibility and of the fibers, respectively (Dahlem et al. 2019). This biopolymer can come from a variety of agricultural waste biomass, such as rice husk, banana, among others (Merais et al. 2022). Thus, due to the high availability of biomass in the field, it is necessary to use alternatives for its use, aiming at the valorization of waste and the reduction of environmental impacts (Uchôa et al. 2021).

In light of this, the present research investigates the interactions between three Ch[AA]IL and residual biomasses of *Oryza sativa* (rice) and *Musa cavendishii* (banana) by pretreatment, aiming to obtain nanoscale cellulose.

4.2. Materials and Methods

Raw Material and Chemical Composition

Rice husk (RH) and banana pseudostem (BP) biomass in natura were purchased from Camil Alimentos and Projeto Manoel Alves, respectively, both located in Tocantins. The RH and BP wastes were dried in an oven at 65°C for 48 h and 60°C for 72 h respectively. Subsequently, they went through a milling process, using a knife mill coupled with a 20 mesh sieve and then stored in airtight bags. To obtain the cellulose and hemicellulose contents the method of Sun and collaborators (2004) was used, while lignin was determined according to the methodology adapted from Sluiter (2008). The values for these biopolymers (extractive free mass) are reported in Table 1.

Table 1 Chemical composition of the biomasses.

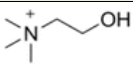
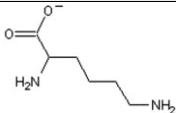
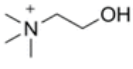
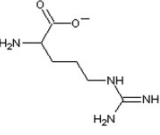
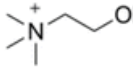
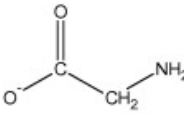
Component	Rice Husk	Banana pseudostem
Cellulose	49.64* $\pm$ 0.92	35.86* $\pm$ 0.70
Hemicellulose	22.15* $\pm$ 0.39	24.02* $\pm$ 1.18
Lignin	24.26* $\pm$ 1.46	8.58* $\pm$ 0.64

* % DM - dry mass

Synthesis of Ionic Liquids – ILs

Choline hydroxide 45% in aqueous solution was used as a reagent and three amino acids: glycine, arginine, and lysine. The structure of the ions used in this process is shown in table 2. The methodology followed the route used by To and co-workers (To et al. 2017), with some modifications. The method consisted of reacting equimolar amounts of choline hydroxide with the amino acids under constant stirring for 3 h at a temperature of 70 °C. After this step, the mixtures were vacuum dried at 45 °C to remove all the water resulting from the reaction.

Table 2 Structure of the reagents used in the synthesis of the ILs.

Cation Structure	Anion Structure	Amino acid	Ionic Liquid	Nomenclature
		Lysine	Choline Lysinate	Ch[Lys]
		Arginine	Choline Arginate	Ch[Arg]
		Glycine	Choline Glycinate	Ch[Gly]

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

The acquisition of ILs was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) using the Agilent Technologies FT-IR CARY 630 with the following parameters: number of scans: 8; resolution: 4 cm⁻¹; analytical range: 800 cm⁻¹ - 3,800 cm⁻¹. An attenuated total reflectance (ATR) cell was used.

Pre-Treatment of Raw Materials

The pretreatment was adapted from Hou and other researchers (2015), being the main variables of the process: molar ratio, temperature and time. Thus, the samples were pre-treated by stirring in a water bath 2 mL of IL for 0.1 g of biomass. The mixture was placed in 50 mL beakers at a temperature of 100 °C for 12 h. With IL Ch[Arg], the fibers were

pretreated at two temperatures: 90 °C and 100 °C, and these were named ARG1 and ARG respectively.

At the end of the process the phases were separated and a co-solvent (water/ethanol) was used to remove the cellulose from the liquid phase. After cooling the samples were centrifuged at 3000 rpm for 10 min. Subsequently, the supernatants were collected with a pipette and the liquid stored in amber glasses for later reuse of the ionic liquid, and the filtrate was left in air for evaporation of the alcohol. The solids were washed with distilled water and ethanol using filter paper. The biomass was dried in an oven at 110 °C, and then stored in eppendorf tubes. Figure 1 shows this step.

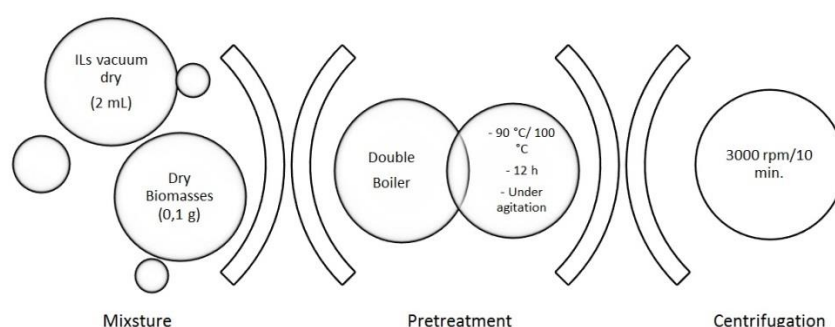


Figure 1. Conditions of the pre-treatment of the raw materials.

Sample Characterization Methods

Samples of rice husk and banana pseudostem (pure and pretreated) were analyzed using Scanning Electron Microscopy - SEM. The samples were dusted over double-sided conductive carbon tape, and coated with gold using the gold film deposition system, Desk V, Denton Vacuum LLC, Moorestown, New Jersey, USA, equipped with the carbon attachment. The model JSM -6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipped with EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging, was used.

The Transmission Electron Microscopy - MET was performed in a JEM-2100 equipment, Jeol, Tokyo, Japan, equipped with EDS, Thermo scientific, using an electron beam of 200 kV. The analyses were performed on a 2% uranyl acetate dispersion deposited on 400 mesh carbon-coated Formvar copper grids.

To obtain the XRD data, a Rigaku SmartLab SE model diffractometer with a D/teX Ultra 250 detector was used. The slits used were: incident slit: $\frac{1}{4}$; length-limiting slit: 5 and 10mm and; incident soller slit: 2.5°. The radiation Cu-K α - 1.54186 Å, operating

at 40 kV and 20 mA tube voltage and current. The analysis range was start angle of 3° and end angle of 70° , scan step 0.02° and scan speed of $5^\circ/\text{min}$.

TGA (Thermogravimetric Analysis) was operated under N atmosphere₂ at a flow rate of 100 mL/min. The heating rate was kept constant at $20^\circ\text{C}/\text{min}$. 5.1 mg of each sample was first heated to 105°C and the temperature was kept constant for 10 min to ensure complete removal of moisture. The samples were then heated to 800°C at a constant heating rate. Isothermal conditions were maintained at 800°C for another 10 min to complete the process.

4.3. Results and discussion

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Figure 2 shows the spectra of the three synthesized ILs: Ch[Arg], Ch[Gly] and Ch[Lys]. No representative differences were obtained between them along the wavenumber intervals. The only difference is characterized by an absorbance peak at 1635 cm^{-1} present only in Ch[Arg]. This absorption is characteristic of the quaternary ammonium group present in the colinium cation, which is usually detected at 1638 cm^{-1} , but can be reduced in the spectrum according to the ionic liquid (Korban et al. 2019).

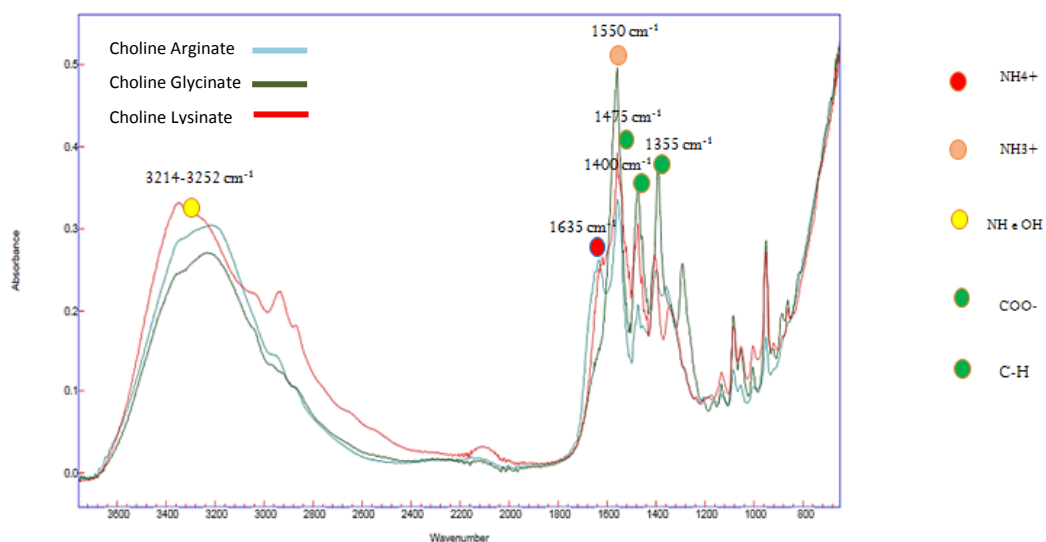


Figure 2: Infrared spectra of the three ILs

All ILs showed a more prominent peak in the region around 1550 cm^{-1} , in addition to broad absorption peaks between $3214\text{--}3252\text{ cm}^{-1}$. This sets up as something important in this research, because the absorbance band assigned to the amine group (NH_3^+), present in the

investigated amino acids, is usually observed in the region $1500\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (Sistla & Khanna, 2015). Studying nine amino ILs, the same researchers observed that the peak corresponding to the N-H stretch of NH_2 is present between $3000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, corroborating with the FT-IR values found in the present research. Analyzing Ch[Lys] in their research, Villar-Chavero et al. (2019) observed that the spectrum of the said IL exhibited a broad band between 3100 and 3450 cm^{-1} and that it is associated with OH and NH stretching.

Other absorbance peaks were identified in this research, such as 1355 , 1400 , and 1475 cm^{-1} , all very similar among the three ILs. Depending on the molecular constituents, carboxylate COO^- bands are generally present in the regions of $1540\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ and $1360\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ (Martins et al. 2021). Analyzing the Ch[Lys] in FT-IR, the said researchers observed that the bands ranging around 1400 cm^{-1} and 1500 cm^{-1} correspond to asymmetric and symmetric stretching vibrations of the $\text{C}=\text{O}$ bond, and the bands between 1350 cm^{-1} and 1470 cm^{-1} approximately are associated with the C-H stretching vibrations of the methyl ($-\text{CH}_3$) groups.

However, it can be inferred that the largest contribution to the FT-IR spectra derives from the anions, since the spectrum of such molecules is more active due to the presence of the polar carboxylate group (Scarpellini et al. 2016).

Scanning Electron Microscopy – SEM

Micrographs of the RH before and after pretreatment with ILs are presented in Figure 3. It is possible to infer from them that there was a disruption in the lignocellulosic structure in all pretreated samples, since the unfolded layers are noticeable when compared to the in natura sample. However, it was observed that the Ch[Arg] used in the biomass in question caused greater disruption, allowing the visualization of larger and deeper pores (Figure 3b), compared to the other images (Figures 3c and 3d).

The morphology of the crude sample, therefore, shows a more compact and organized structure (Figure 3a). This is possibly due to the lignin coating on the hemicellulose and cellulose fibers (Financie et al. 2016). After the pretreatment phase it was observed that the biomass pretreated with Ch[Arg] caused a lighter coloration in the sample, which physically indicates that there was breakdown in the lignin, a result confirmed by scanning electron microscopy images. Therefore, efficient pretreatment can destroy the supramolecular structure and alter the bonding of carbohydrate and lignin matrix (Xu et al. 2020).

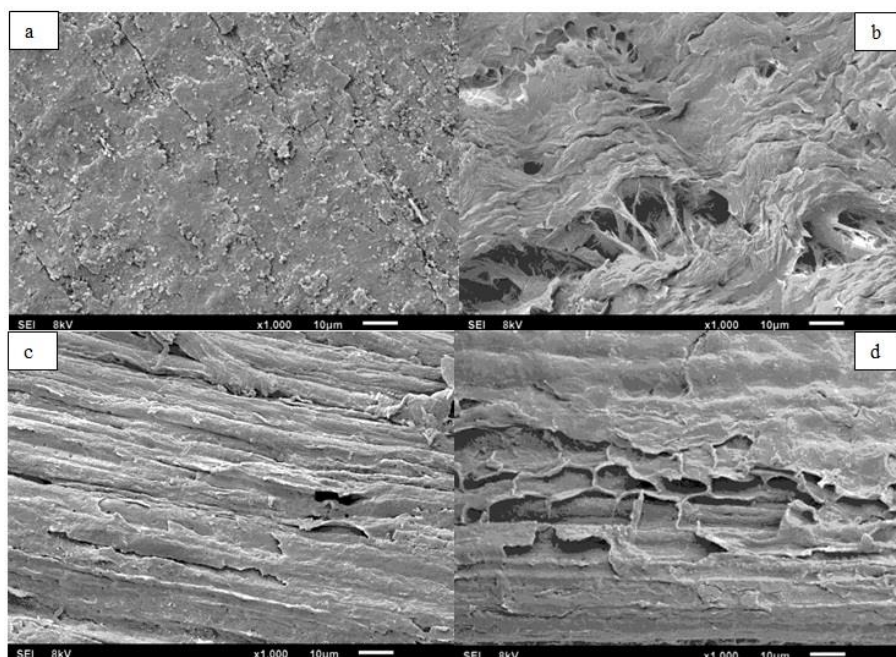


Figure 3. SEM micrographs. a) RH in natura; b) RH pretreated with Ch[Arg]; c) RH pretreated with Ch[Gly]; d) RH pretreated with Ch[Lys].

The BP also showed breakage in its fibers after pretreatment as shown in Figure 4. These micrographs reveal that the pretreated fibers had their structure altered, allowing them to break. The appearance of the fibers in the waste treated with the ILs are consistent with the breaking of the bonds between the lignocellulosic biomass layers, allowing them to flake off (Brunner et al. 2019).

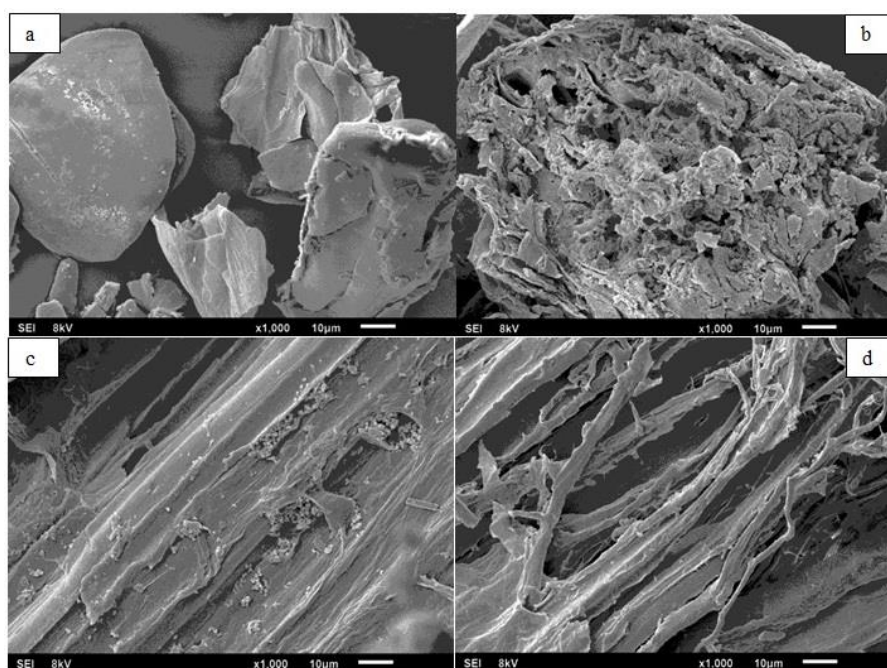


Figure 4. SEM images. a) BP in natura; b) BP pretreated with Ch[Arg]; c) BP pretreated with Ch[Gly]; d) BP pretreated with Ch[Lys].

The original structure of this biomass presents more organized particles giving way to the pretreated biomass to more evident fibers, increasing the surface area in all samples, being evident that the ([Arg][Ch]) caused greater destructuring, followed by Ch[Lys] and Ch[Gly] respectively. Investigating ILs[AA]Ch for lignin extraction from biomass it was found that Ch[Arg] showed the best performance (Hou et al. 2015). Computational research revealed the atomic scale origin of the performance of Ch[Arg]. When conducting the studies it was concluded that the charge group of the cation associates closely with the charge center of the anion, leading to hydrogen bond polarization, explaining the effectiveness of Ch[Arg] for biomass treatment, i.e., the strong hydrogen bonds it forms are more capable of breaking the fiber structure (Karton et al. 2018).

Therefore, the pretreatment step is crucial to the whole process because of its ability to improve the accessibility and reactivity of biopolymers by destroying the three-dimensional structure of lignocellulose, removing the lignin without significantly degrading the polysaccharides (Xu et al. 2020).

Transmission Electron Microscopy – TEM

TEM measurements were performed to identify the morphology and determine the diameter of the particles after pretreatment with the ILs.

The morphology of the pretreated samples (Figure 5) allowed inferring that the cellulose molecules were fragmented during pretreatment, forming interwoven fibers, with a typical conformation of nanofibrillated cellulose (NFC), however, with a smaller and less organized state of aggregation, which made difficult, for example, the exact determination of dimensions. These characteristics also reveal the removal of amorphous structures. Cellulose fiber bundles appear when lignin and hemicellulose are removed (Orrabalís et al. 2019).

The samples treated with Ch[Arg] presented diameters between 2 and 16 nm, showing that the pre-treatment with the mentioned LI was able to generate at least one of the dimensions on a nanometric scale, a fact that characterizes a very positive result in this research. However, the samples could not be converted into CNCs, taking into consideration that other analyses performed in this work, especially the crystallinity (DRX) did not identify crystalline samples. Furthermore, the cellulose fibers of most land plants comprise numerous individual crystalline cellulose microfibrils (approximately 3 nm wide) and their bundles. (Ono et al. 2022).

The diameter of the samples was calculated using *ImageJ* software from approximately 100 nanofibers, and the length of the fibers could not be measured due to fiber entanglement. The curling and clustering of the fibers can influence the length of the measured fibers, in addition, the image processing tool used may be subject to error as not all fibers can be measured and as such may generate a rough approximation of the fiber length (Madivoli et al. 2019).

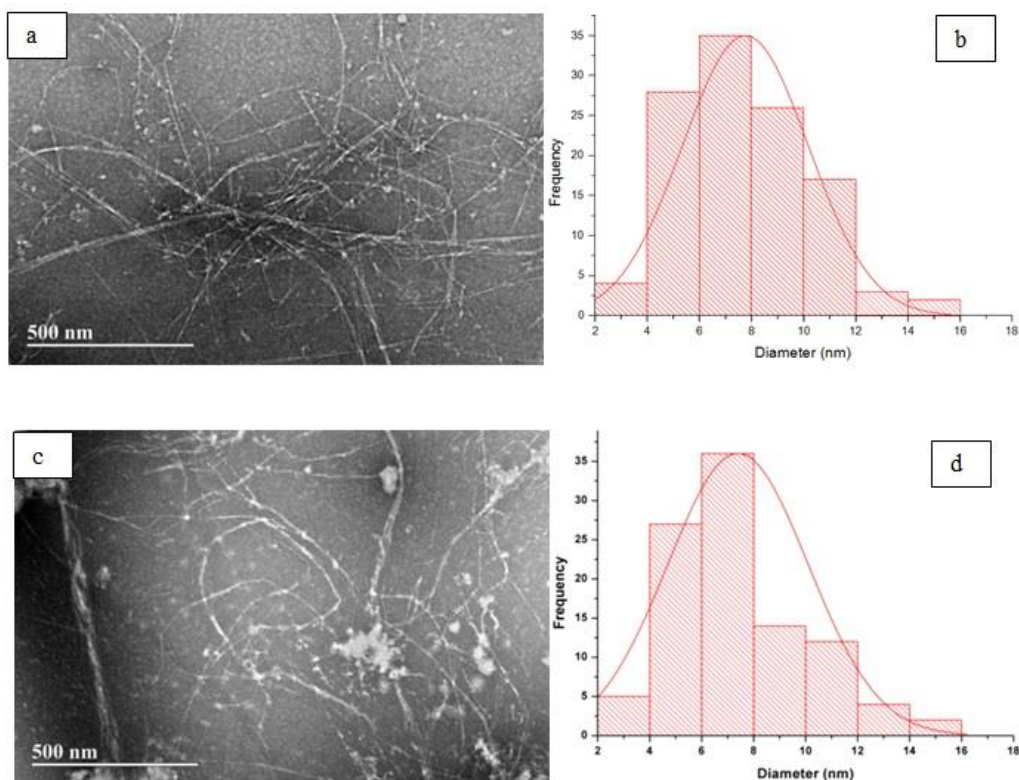


Figure 5. TEM images and histograms of nanoparticle diameter distribution. a) Morphology of RH fibers treated with Ch[Arg]; b) Diameter of RH fibers; c) Morphology of BP fibers treated with Ch[Arg]; d) Diameter of BP fibers.

No significant difference with respect to diameter can be detected by the TEM images between the two fibers, both show similar morphological characteristics, however, the fibers from the banana pseudostem appear in a lower state of aggregation.

Crystal Characterization by X-Ray Diffraction

X-ray diffraction was used to investigate the changes that occurred in the cellulose present in BP and RH after pretreatment.

The diffractograms corresponding to the raw and pretreated fibers are presented in Figure 6. It is possible to observe that an increase in peak intensity occurred in all samples

pretreated with the ILs, inferring that lignin and hemicellulose were affected, as identified in SEM analyses previously. The diffractograms with narrower and sharper peaks is due to their higher crystallinity compared to other samples (Teixeira et al. 2010).

The removal of amorphous components, however, may have been in lower amounts, being unable to generate crystallinity, since the samples present amorphous pattern. Corroborating this result, Orrabalis et al. (2019) presents XRD analyses of amorphous samples, similar to the diffractograms reported in this scientific research. Nanocellulose is obtained when the action of the chemical used breaks down the amorphous regions of cellulose, which are structurally more disordered than the crystalline regions (Orrabalis et al. 2019). The ordered and crystalline nature of cellulosic fibers that makes them highly recalcitrant also represents one of the main impediments to the deconstruction of lignocellulose (Roy & Chundawat, 2023).

In the diffraction patterns in this research, it is possible to notice that the RH samples presented some differences in the behavior of the peaks with respect to the raw sample. The fraction around $2\theta = 16^\circ$ appears more intense and evident in the pretreated samples, especially in the fiber treated with Ch[Arg]. In addition, all the peaks at $2\theta = 22^\circ$ appear with higher intensity. Thus, diffractograms that exhibit a well-defined main peak around $2\theta = 22.6^\circ$ is characteristic of cellulose I (Klemm et al. 2005).

The highest intensities in the diffractograms referring to BP occur at $2\theta = 22.5^\circ$. When compared to the crude sample, all pretreated samples show the formation of a new peak at $2\theta = 7^\circ$, in addition to a more intense peak around $2\theta = 29^\circ$ only in the samples pretreated with Ch[Arg]. Many peaks present in the crude sample ($2\theta = 15^\circ, 17^\circ, 18^\circ, 24^\circ$) disappear in the samples pretreated with this LI.

In addition, it can be seen that the 100°C temperature tested at Ch[Arg] showed a higher peak intensity when compared to the 90°C temperature for both species. Thus, it is possible to infer that cellulose crystallinity can occur at a higher temperature. Another factor that may have had an influence on the pretreated cellulose is the molar ratio of the substances used. Different molar ratios of solvents can affect the crystallinity of pretreated biomass samples (Xu et al. 2020).

To isolate cellulose nanocrystals, it is important to remove the lignin and hemicellulose fractions as much as possible, since the stiffness of the highly crystalline cellulose particles cannot be fully exploited if they remain embedded in the amorphous cementing materials, i.e. lignin and hemicellulose (Adil et al. 2020).

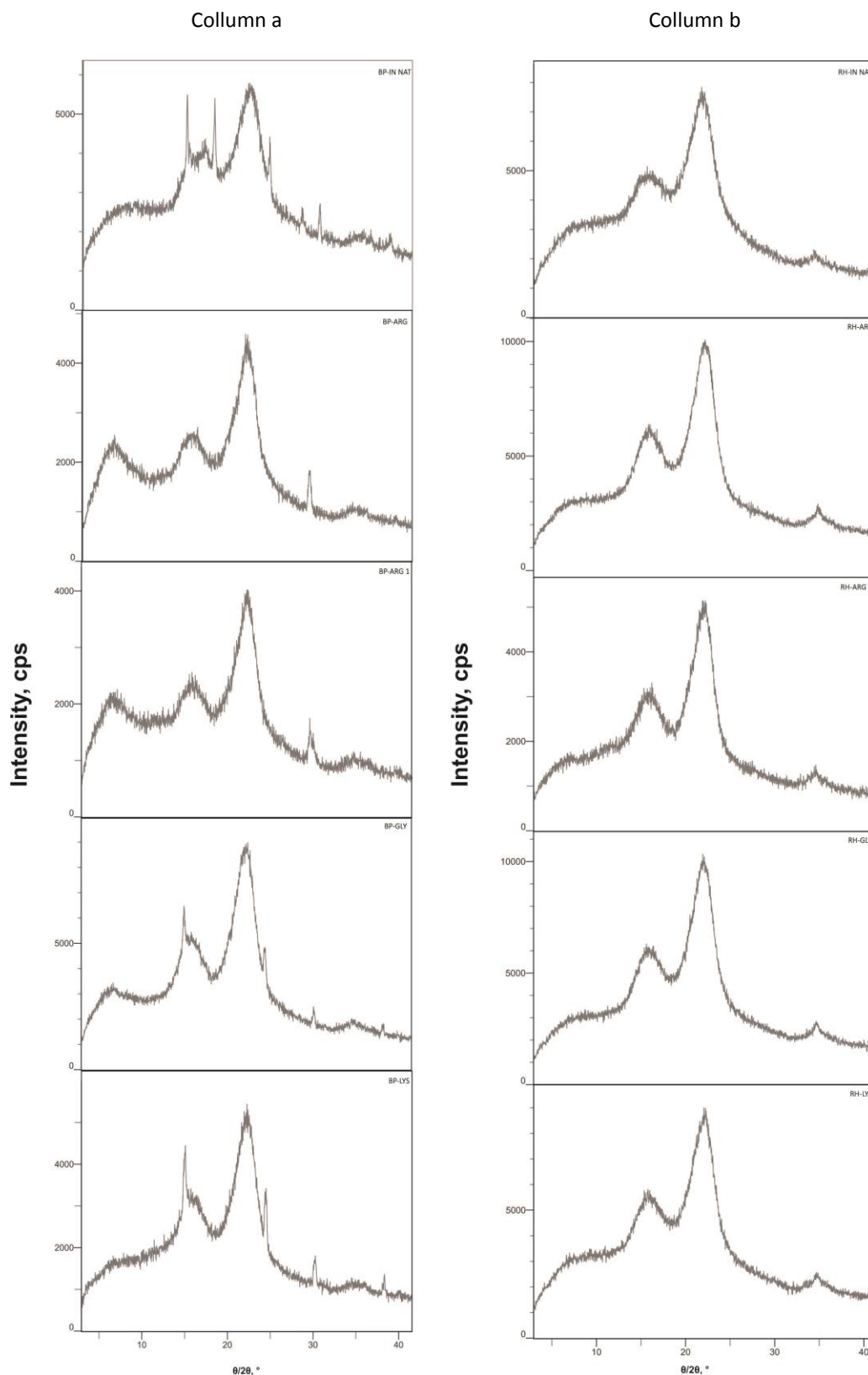


Figure 6. Diffractograms of the biomasses. Column a) (BP); Column b) (RH)

Thermogravimetric Analysis – TGA

TGA was performed to identify the rate of degradation of lignocellulosic biomasses, in addition to the structural composition. This methodology measures mass loss over time as a

function of temperature (Ibrahim et al. 2019).

In the thermogravimetry curves it is possible to observe two well-defined stages of mass loss in the cellular composition of the two fibers studied. All thermograms show a small mass loss that varies between 23 and 100 °C. The initial mass loss of the fibers occurs below 140 °C and is attributed to the reduction of moisture content in the lignocellulosic fibers (Meng et al. 2019). Moreover, this first temperature range between 25 and 100 °C is related besides the evaporation of water, to the elimination of some volatile compounds (Hafemann, et al. 2020).

The second mass loss is more intense, with some differences between the species. In the thermogram referring to BP (Figure 7), the crude fiber presents besides the two stages observed in the fresh sample, two more rapid and less prominent decays (one around 149 °C and another at approximately 429 °C). Furthermore, the pre-treated samples begin their degradation process at higher temperatures than the fresh sample, presenting, therefore, a greater thermal stability.

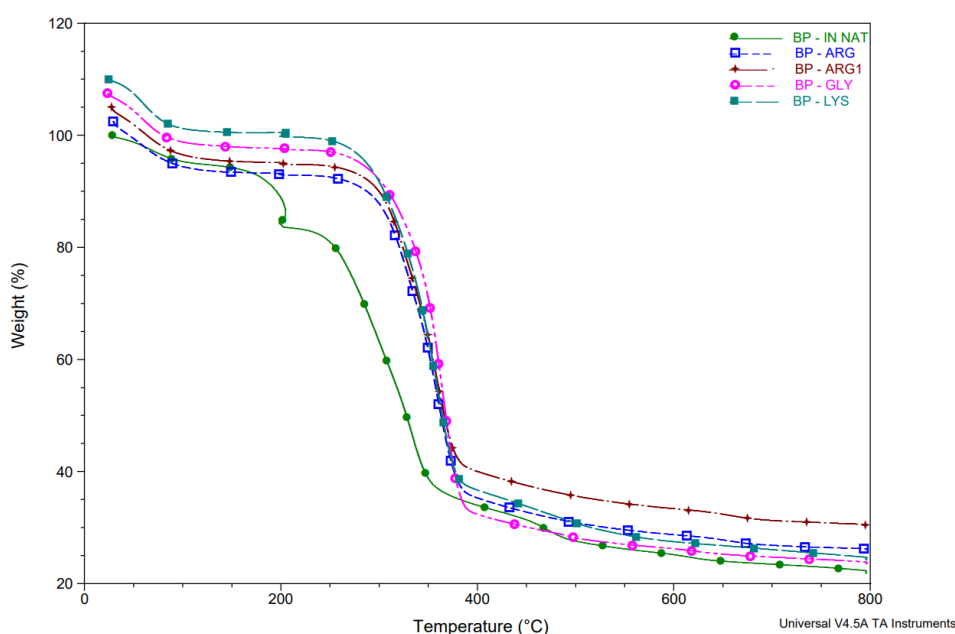


Figure 7. Thermal decomposition of crude and pretreated BP

The sample that presents a better thermal stability is PB ARG, which starts its most accentuated degradation stage at 255.19 °C and ends at 387.80 °C, with mass loss of 56%, while the fiber PB IN NAT starts its degradation at 232.91 °C and ends at 359.15 °C, with mass loss equal to 45%. These degradation values refer to hemicellulose and cellulose, respectively. Hemicellulose is known to decompose easily, recording mass loss at temperatures ranging from 220 °C to 325 °C [38]. The temperatures and mass losses for all

pretreated samples are presented in Tables 3 and 4.

Table 3 Temperatures and mass losses of the sharpest curve in the banana pseudostem (BP).

Biomass - IL	IT* °C	FT* °C	Mass Loss (%)
BP IN NAT	232,91	359,16	45
BP ARG	255,19	387,80	56
BP ARG1	252	387	53
BP LYS	250,94	384,62	61
BP GLY	250,94	394,17	64

*IT - initial temperature in degree Celsius; FT - final temperature in degree Celsius.

The thermogram for RH (figure 8) shows that the second phase began with the decay at an initial temperature corresponding to 223.36 °C and continued until 393.10 °C for RH IN NAT, resulting in a mass loss of 55%. The fiber that showed a better thermal stability was RH ARG whose degradation process starts at 252 °C and ends at 388 °C totaling mass loss in the value of 64%. The in natura sample also presents a rapid and small inclination around 202.14 °C.

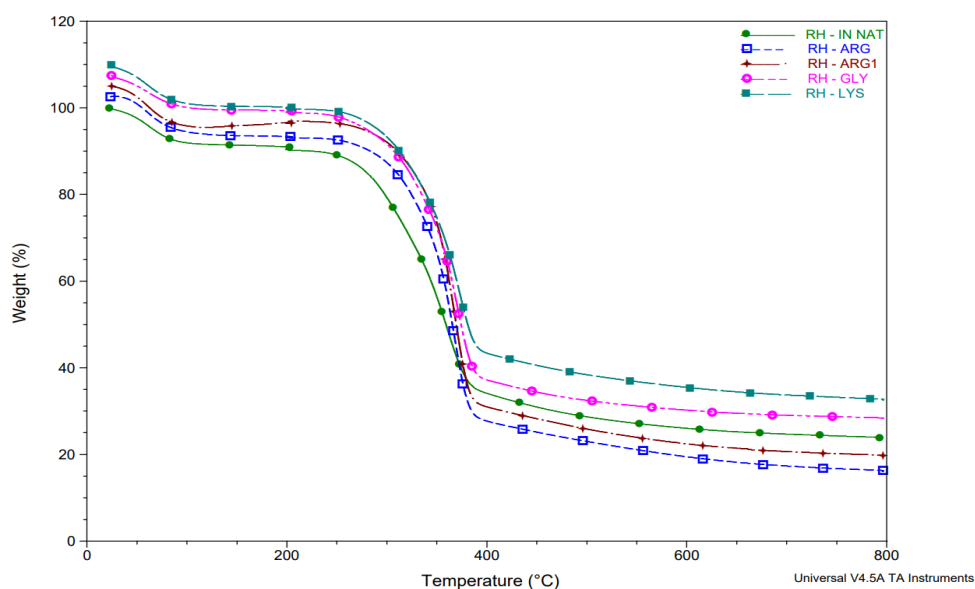


Figure 8. Thermal decomposition of fresh and pretreated RH.

Table 4. Temperatures and mass losses of the sharpest curve in rice husk (RH).

Biomass/LI	IT* °C	FT* °C	Mass Loss (%)
RH IN NAT	223,36	393,10	55
RH ARG	252	388	64
RH ARG1	248,82	388,86	64
RH LYS	246,7	394,2	55
RH GLY	236,09	393,10	60

*IT - initial temperature; FT - final temperature

In this second step, therefore, the decomposition of hemicellulose and cellulose occurred, since both can occur concomitantly. Hemicellulose and cellulose follow a similar decomposition pattern, with slightly lower activation and decomposition temperatures in the case of hemicellulose (Orrabalis et al. 2019). For the same authors, the decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin, occurs between 220 °C and 550 °C.

Thus, among the three main constituents of the fiber, lignin stands out as the most difficult to decompose, which degrades slowly up to the range of 900 °C (Silva et al. 2020). In this research, it was not possible to identify the process of lignin degradation, with the exception of the BP IN NAT sample that shows a fourth and slight decay around 429 °C to 494 °C with a mass loss equal to 4%. These results are in agreement with the thermal decomposition of natural fibers, which begins with the decomposition of hemicellulose (200 °C to 260 °C), cellulose (240 °C to 350 °C), and lignin (280 °C to 500 °C) (Lomelí-Ramírez et al. 2014).

4.4. Conclusion

The results confirmed the spectra corresponding to the ions proving the synthesis of the ILs effectively.

The SEM measurements revealed structural transformations in the two tested lignocellulosic fibers, showing that the pretreatment with the Ch[AA]LIs influenced the destructuring of the biomasses. In addition, the morphology of the samples seen in TEM allowed inferring that the ILs were efficient, being able to generate CNFs with nanometer-scale diameter size.

The diffractograms obtained revealed increased peaks in all pretreated samples when compared to the raw fibers, although no crystalline samples could be formed.

All pretreated samples showed differences with respect to crude fiber according to

TGA, with the biomasses treated with LI Ch[Arg] showing better thermal stability in both species.

The banana pseudostem and rice husk presented important characteristics during pretreatment, configuring themselves as potential sources of waste for use in various applications as biomaterial. However, the BP, due to its lower lignin content, made the surface morphology more favorable, demonstrating a correlation between the chemical composition of the fibers and its positive influence on them.

Of the three ILs tested, Ch[Arg] was able to most effectively solubilize the pretreated biomasses, followed by Ch[Lys] and Ch[Gly], respectively.

4.5. References

Adil SF, Bhat VS, Battoo KM, Imran A, Assal ME, Madhusudhan B, Khan M, Al-Warthan A (2020) Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from flaxseed Hull: A future onco-drug delivery agent. *Journal of Saudi Chemical Society* 24(4):374-379. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.03.002>

An Y, Zong M, Wu H, Li N (2015) Pretreatment of lignocellulosic biomass with renewable cholinium ionic liquids: Biomass fractionation, enzymatic digestion and ionic liquid reuse. *Bioresource technology* 192:165-171. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.064>

Brunner M, Li H, Zhang Z, Zhang D, Atkina R (2019) Pinewood pyrolysis occurs at lower temperatures following treatment with choline-amino acid ionic liquids. *Fuel* 236:306-312. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.004>

Dahlem MA, Borsoi C, Hansen B, Catto AL (2019) Evaluation of different methods for extraction of nanocellulose from yerba mate residues. *Carbohydrate Polymers* 218:78-86. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.04.064>

Draszewski CP, Bragato CA, Lachos-Perez D, Celante D, Frizzo CP, Castilhos F, Tres MV, Zabeto GL, Abaide ER, Mayer FD (2021) Subcritical water hydrolysis of rice husks pretreated with deep eutectic solvent for enhance fermentable sugars production. *The Journal of supercritical fluids* 178:105355. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105355>

Du H, Liu W, Zhang M, Si C, Zhang X, Li B (2019) Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydrate polymers* 209:130-144. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.020>

Equihua-Sanchez M, Barahona-Perez LF (2019) Physical and Chemical Characterization of *Agave tequilana* Bagasse Pretreated with the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate. *Waste and Biomass Valorization* 10:1285-1294. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12649-017-0150-4>.

Financie R, Moniruzzaman AM, Uemura Y (2016) Enhanced enzymatic delignification of oil palm biomass with ionic liquid pretreatment. *Biochemical Engineering Journal* 110:1-7. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.02.008>

Gontrani, L (2018) Choline-amino acid ionic liquids: past and recent achievements about the structure and properties of these really "green" chemicals. *Biophysical Reviews* 10:873-880. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12551-018-0420-9>

Hafemann E, Battisti R, Bresolin D, Marangoni C, Machado RAF (2020) Enhancing Chlorine-Free Purification Routes of Rice Husk Biomass Waste to Obtain Cellulose Nanocrystals. *Waste Biomass Valorization* 11:6595-6611. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12649-020-00937-2>

Haron GAS, Mahmood H, Noh HB, Goto M, Moniruzzaman M (2022) Cellulose nanocrystals preparation from microcrystalline cellulose using ionic liquid-DMSO binary mixture as a processing medium. *Journal of molecular liquids* 346:118208. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118208>

Hou X, Xu J, Li N, Zong M (2015) Effect of anion structures on cholinium ionic liquids pretreatment of rice straw and the subsequent enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering* 112(1):65-73. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1002/bit.25335>

Ibrahim MIJ, Sapuan SM, Zainudin ES, ZUHRI MYM (2019) "Extraction, chemical composition, and characterization of potential lignocellulosic biomasses and polymers from

corn plant parts". BioRes. 14(3):6485-6500 [DOI:10.15376/biores.14.3.6485-6500](https://doi.org/10.15376/biores.14.3.6485-6500)

Karton A, Brunner M, Howard MJ, Warr GG, Atkin R (2018) The High Performance of Choline Arginate for Biomass Pretreatment Is Due to Remarkably Strong Hydrogen Bonding by the Anion. ACS sustainable chemistry & engineering 6(3):4115-4121. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04489>

Klemm D, Heublein B, Fink HP, Bohn A (2005) Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angew Chem Int Ed 44:2-37. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>

korban AM, Moshikur RM, Wakabayashi R, Tahara Y, Moniruzzaman M, Kamiya N, Goto M (2019) "Synthesis and Characterization of Choline-fatty-acid-based Ionic Liquids: A New Biocompatible Surfactant." Journal of Colloid and Interface Science 551:72-80. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.095>

Lomelí-Ramírez MG, Kestur SG, Manríquez-González R, Iwakiri, SMGB, Flores-Sahagun T S (2014) "Bio-composites of cassava starch-green coconut fiber: Part II-Structure and properties". Carbohydrate Polymers 102:576-583. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.020>

Madivoli ES, Kareru PG, Gachanja NA, Mugo SM, Makhanu DS (2019) Synthesis and characterization of dialdehyde cellulose nanofibers from *O. sativa* husks. SN Applied Sciences 1(723). <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s42452-019-0769-9>

Martins CF, Neves LA, Chagas R, Ferreira LM, Afonso CAM, Coelho IM, Crespo JG, Mota JPB (2021) Modelling CO₂ absorption in aqueous solutions of cholinium lysinate ionic liquid. Chemical Engineering Journal 421:127875. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127875>

Meng F, Wang G, Du X, Wang Z, Xu S, Zhang Y (2019) E.xtraction and characterization of cellulose nanofibers and nanocrystals from liquefied banana pseudo-stem residue. Composites, 160:341-347. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.048>

Merais MS, Khairuddin N, Salehudin MH, Mobin Siddique MB, Lepun P, Chuong WS (2022) Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from Banana Pseudostem by

Acid Hydrolysis: Physico-Chemical and Thermal Properties. *Membranes* 12(5):451.
<https://doi.org/10.3390/membranes12050451>

Ono Y, Takeuchi M, Isogai A (2022) Characterization of solid-state structures, molar masses, and microfibril structures of cellulose in never-dried cotton fibers and ramie bast fibers. *Cellulose* 29:9105-9119. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-022-04835-9>

Orrabalís C, Rodríguez D, Pampillo LG, Londoño-Calderón C, Trinidad M, Martínez-García R (2019) Characterization of Nanocellulose Obtained from *Cereus Forbesii* (a South American cactus). *Materials research* 22(6). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0243>

Papa G, Feldman T, Sale KL, Adani F, Singh S, Simmons BA (2017) Parametric study for the optimization of ionic liquid pretreatment of corn stover. *Bioresource technology* 241: 627-637
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.167>

Roy S, Chundawat SPS (2023) Ionic Liquid-Based Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioconversion: a Critical Review. *Bioenerg. Res.* 16:263-278. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s12155-022-10425-1>

Scarpellini E, Ortolani M, Nucara A, Baldassarre L, Missori M, Fastampa R, Caminiti R (2016) Stabilization of the Tensile Strength of Aged Cellulose Paper by Cholinium-Amino Acid Ionic Liquid Treatment. *The Journal of Physical Chemistry* 120:24088-24097.
<https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.jpcc.6b06845>

Silva FS, Ribeiro CEG, Demartini TJC, Rodríguez RJS (2020) Physical, Chemical, Mechanical, and Microstructural Characterization of Banana Pseudostem Fibers from *Musa Sapientum*. *Macromol. Symposia* 394: 2000052. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1002/masy.202000052>

Sistla YS, Khanna A (2015) CO₂ absorption studies in amino acid-anion based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal* 273:268-276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.043>

Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Sacarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D (2008)

Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. National renewable Energy Laborator of Analytical procedure.

Sun XF, Sun RC, Fowler P, Baird MF (2004) Isolation and characterisation of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. Carbohydrate Polymers 55: 379-391. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.10.004>

Teixeira de ME, Corrêa AC, Manzoli A, Leite, FL, Oliveira CR, Mattoso LHC (2010) Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. Cellulose 17:595-606. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10570-010-9403-0>

Thomas B, Raj MC, Joy JMA, Drisko GL, Sanchez C (2018) Nanocellulose, a versatile green platform: from biosources to materials and their applications. Chemical reviews 118(24): 11575-11625. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1021/acs.chemrev.7b00627>

To TQ, Shah K, Tremain P, Simmons BA, Moghtaderi B, Atkin R (2017) Treatment of lignite and thermal coal with low cost amino acid based ionic liquid-water mixtures. Fuel 202: 296-306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.051>

Uchôa PZ, Porto RCT, Battisti R, Marangoni C, Sellin N, Souza O (2021) Ethanol from residual biomass of banana harvest and commercialization: A three-waste simultaneous fermentation approach and a logistic-economic assessment of the process scaling-up towards a sustainable biorefinery in Brazil. Industrial Crops and Products 174:114-170. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114170>

Villar-Chavero MM, Domínguez JC, Alonso VM, Rigual V, Mercedes O, Rodriguez F (2019) Viscoelastic properties of physical cellulosic bionogels of cholinium lysinate. International Journal of Biological Macromolecules 133:262-269. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.057>

Woiciechowski AL, Dalmas Neto CJ, Porto de Souza VL, De Carvalho Neto DP, Novak ACS, Letti LAJ, Karp SG, Zevallos LAT, Soccol CR (2020) Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance - Conventional processing and recent advances. Bioresource technology 304:122848-122848.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122848>

Xu H, Peng J, Kong Y, Liu Y, Su Z, Li B, Song X, Liu S, Tianh W (2020) Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: A review. *Bioresource Technology* 310:123416-123416.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123416>

Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12):1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>

Ziaei-Rad Z, Pazouki M, Fooladi J, Azin M, Gummadi SN, Allahverdi A (2023) Investigation of a robust pretreatment technique based on ultrasound-assisted, cost-effective ionic liquid for enhancing saccharification and bioethanol production from wheat straw. *Scientific reports* 13(1): 446-446. <https://doi-org.ez6.periodicos.capes.gov.br/10.1038/s41598-022-27258-9>

Zinge C, Kandasubramanian B (2020) Nanocellulose based biodegradable polymers. *European Polymer Journal* 133(15): 109758. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109758>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As investigações realizadas na presente tese permitem concluir que os (LIs[AA][Ch]) apresentam potencial de aplicação em biomassas vegetais para obtenção de nanocelulose. Estudos mais aprofundados com esses solventes podem impulsionar avanços significativos na área de nanociência, contribuindo para o desenvolvimento de pesquisas ecologicamente corretas.

Embora a interação LIs/biomassas não tenha sido capaz de degradar a celulose ao ponto de extrair nanocristais de celulose (NCC), a obtenção de nanofibras de celulose (NFC) representa um avanço nesse contexto. Entretanto, mais pesquisas fazem-se necessárias para que esses LIs sejam sistematicamente investigados quanto a atuação de resposta sobre as fibras.

O ([Arg][Ch]) demonstrou melhor desempenho de atuação em todas as análises. Entretanto, os demais Bio-LIs também apresentaram resultados positivos, configurando-se como solventes promissores. Sugere-se para pesquisas futuras um delineamento experimental utilizando outras temperaturas, diferentes tempos de agitação e molaridades distintas. A utilização de outras espécies vegetais também se faz relevante.

Além disso, processos adicionais ao pré-tratamento como, por exemplo, uma hidrólise enzimática utilizando microorganismos como fungos lignolíticos podem representar uma alternativa viável para aprimorar os mecanismos de desconstrução da biomassa.

6 ANEXOS



Fabiane Fernandes da Silva <fabi_fernandes@mail.uft.edu.br>

[DRIUFT] Decisão editorial

2 mensagens

Dr. Guilherme Nobre L. do Nascimento <guilherme.nobre@uft.edu.br>
Para: Fabiane Fernandes da Silva <fabi_fernandes@uft.edu.br>

29 de abril de 2022 às 14:10

Fabiane Fernandes da Silva,

Foi tomada uma decisão sobre o artigo submetido à revista DESAFIOS - Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins.

"LÍQUIDOS IÔNICOS (LIs) APLICADOS À OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE: UMA REVISÃO".

A decisão é: Artigo aceito para publicação.

Universidade Federal do Tocantins

[DESAFIOS](#)

Editor

E-mail: revistadesafiosuft@gmail.com

Acesse: <https://sistemas.uft.edu.br/periodicos/index.php/desafios/index>



REVISTA
OBSERVATORIO
DE LA ECONOMÍA
LATINOAMERICANA

Observatorio de La Economía Latinoamericana

DECLARAÇÃO

A Revista Observatorio de La Economía Latinoamericana, ISSN 1696-8352 declara para os devidos fins, que o artigo intitulado “**Determinação de teores químicos da casca de arroz (*Oryza sativa*) e pseudocaule da bananeira (*Musa cavendishii*) no Tocantins: análise comparativa**” de autoria de *Fabiane Fernandes da Silva, Danylo Bezerra Mendes, Rosinete Nogueira de Sousa, Patricia Martins Guarda, Emerson Adriano Guarda*, foi publicado no v. 21, n. 8, p. 9654-9674.

A revista é on-line, e os artigos podem ser encontrados ao acessar o link:

<https://ojs.observatoriolatinoamericano.com/ojs/index.php/olel/issue/view/29>

DOI: <https://doi.org/10.55905/oelv21n8-098>

Por ser a expressão da verdade, firmamos a presente declaração.

São José dos Pinhais, 23 de Agosto de 2023.



QR de validade da publicação

Equipe editorial



Fabiane Fernandes da Silva <fabi_fernandes@mail.uft.edu.br>

Submission Confirmation

1 mensagem

CHPA- Editorial Office <em@editorialmanager.com>

28 de julho de 2023 às 21:20

Responder a: CHPA- Editorial Office <dhanalakshmi.elayamaran@springer.com>

Para: FABIANE FERNANDES DA SILVA <fabi_fernandes@uft.edu.br>

Dear MD DA SILVA,

Thank you for submitting your manuscript, "Pré-tratamento da biomassa residual de *Oryza sativa* (arroz) e *Musa cavendishii* (banana) usando Líquidos Iônicos de Aminoácido Colina para produção de celulose em nanoescala", to Chemical Papers

The submission id is: CHPA-D-23-02192

Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the journal website.

Your username is: FDA SILVA-489

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page at <https://www.editorialmanager.com/chpa/>

Thank you very much.

With kind regards,
Springer Journals Editorial Office
Chemical Papers