

Panorama Geral da Utilização de Líquidos Iônicos para Fracionamento e Transformação da Biomassa Lignocelulósica

Overview of the Use of Ionic Liquids for Fractionation and Transformation of Lignocellulosic Biomass

Daniella R. Fernandes,^{a*}^{ORCID} Brenno D. V. Evangelista,^a Bianca P. Pinto,^a^{ORCID} Angela S. Rocha,^b^{ORCID} Débora F. de Andrade,^a^{ORCID} Michelle J. C. Rezende,^a^{ORCID} Cláudio J. A. Mota^{a,c,d}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, Centro de Tecnologia, Bloco A, Ilha do Fundão, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^b Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Rua São Francisco Xavier, Maracanã, CEP 20550-013, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^c Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Av. Athos da Silveira Ramos 149, CT BI E, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

^d Universidade Federal do Rio de Janeiro, INCT Energia e Ambiente, CEP 21941-909, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

*E-mail: daniella@iq.ufrj.br

Recebido em: 11 de Janeiro de 2021

Aceito em: 25 de Março de 2021

Publicado online: 27 de Setembro de 2021

Some countries, including Brazil, are investing more and more in alternative energy sources, especially renewable ones. In this context, the transformation of biomass is highlighted, particularly in relation to its conversion into fuels and chemicals of high commercial value. This review focuses on the use of ionic liquids for fractionation and transformation of biomass. The structure, main properties and different synthesis routes of ionic liquids are revised, as well as points as dissolution of mono-, di-, and polysaccharides in ionic liquids are considered. Finally, some studies about the use of ionic liquids for biomass conversion to sugars, fuels and chemicals, specially focusing in a single step routes, are reported. In summary, it is intended to compile and discuss the chemistry of ionic liquids, especially to encourage research in the area of new materials preparation and their application in more sustainable technological routes.

Keywords: Biomass conversion; cellulose hydrolysis; ionic liquids; solid acid catalysts

1. Introdução

O Brasil, assim como vários países do mundo, vem passando por uma fase de transição, onde uma economia tipicamente baseada na matéria-prima de origem fóssil abre caminho para as fontes alternativas de energia, principalmente as renováveis.¹ Isso se deve ao possível esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, associado, principalmente, à forte demanda por petróleo, ao aumento demográfico e às leis ambientais cada vez mais severas. Os combustíveis de origem fóssil são responsáveis por aproximadamente 75% das emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, que contribui expressivamente para o aquecimento global.² Neste contexto, a transformação da biomassa aparece em destaque, sobretudo no que se refere à sua conversão em combustíveis e produtos químicos de elevado valor comercial.³

Um assunto bastante discutido na literatura nos últimos anos é a transformação dos óleos vegetais, principalmente para a produção de biodiesel.^{1,4-7} Outra fonte de matéria-prima bastante interessante e não indicada para consumo humano é a biomassa de origem lignocelulósica, que é constituída principalmente de celulose, hemiceluloses e lignina. Essa fonte torna-se mais atraente em função de sua abundância e baixo custo, podendo ser oriunda de rejeitos como bagaço e palha da cana-de-açúcar.^{2,7, 8}

A biomassa lignocelulósica é mais apropriada para a transformação dos chamados biocombustíveis de segunda geração, os quais podem ser obtidos por dois processos: o hidrolítico e o termoquímico.³ No primeiro caso, ocorre a liberação de monossacarídeos livres a partir de polissacarídeos lignocelulósicos, enquanto que no processo termoquímico, os polissacarídeos e a lignina são degradados mais intensamente.² A Figura 1 apresenta de forma sucinta as tecnologias mais utilizadas nos processos hidrolíticos e termoquímicos. Dentre os processos hidrolíticos destaca-se a hidrólise tanto ácida quanto enzimática, enquanto que a pirólise e a gaseificação enquadram-se nos processos termoquímicos.

A rota tradicionalmente empregada para a transformação da biomassa consiste na tecnologia bioquímica, via fermentação ou procedimentos enzimáticos. As transformações químicas também são bastante estudadas, incluindo as reações de hidrólise ácida, redução, hidrogenação e desidratação seletiva, todas com o emprego de catalisadores.⁹⁻¹³ A Figura 2 apresenta um esquema simplificado com vários produtos importantes obtidos a partir da biomassa lignocelulósica, através dessas transformações químicas.

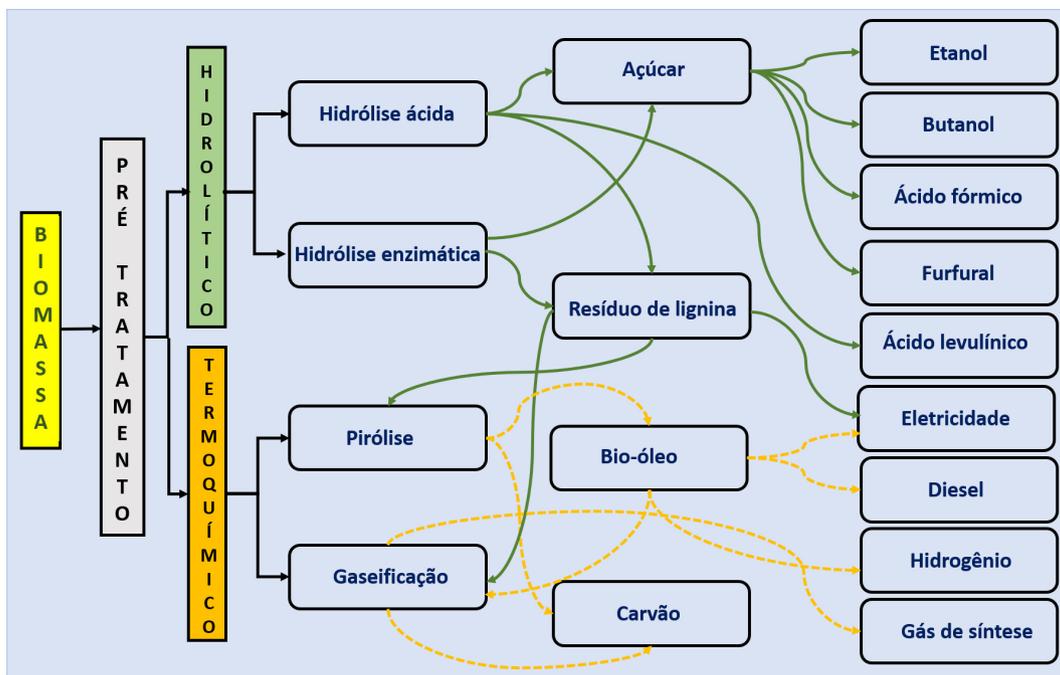


Figura 1. Tecnologias para transformação da biomassa

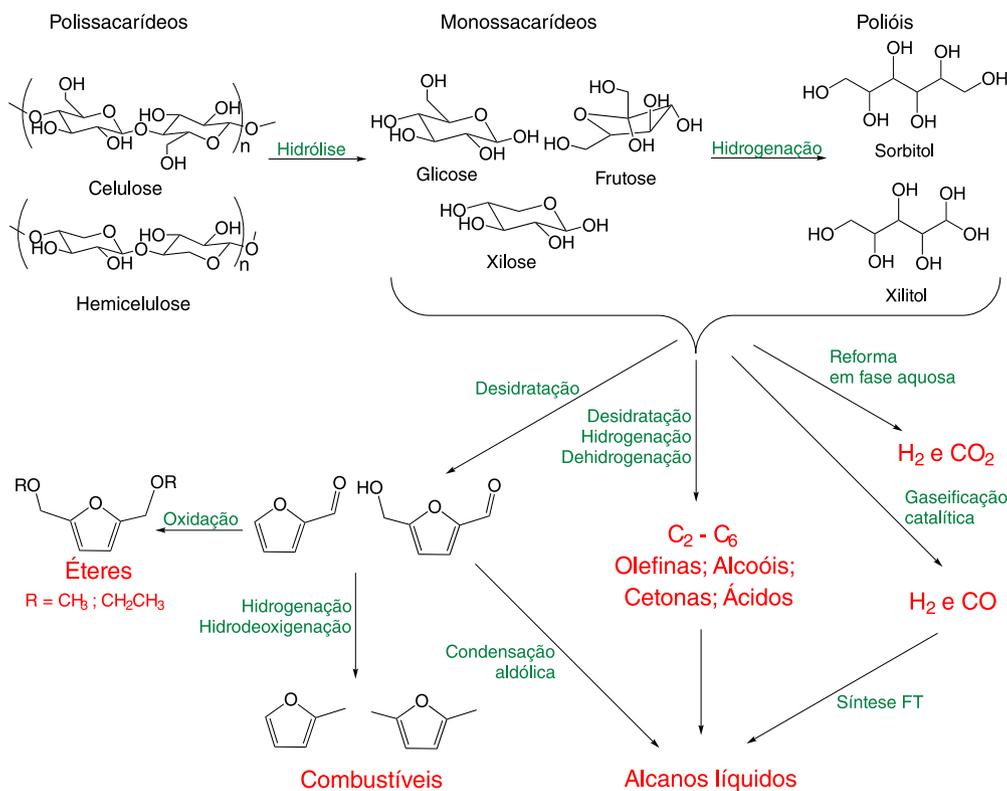


Figura 2. Processamento da biomassa via hidrólise ácida

A hidrólise da matriz lignocelulósica é bastante influenciada pelas complexas interassociações entre as hemiceluloses e a celulose, e destes dois polissacarídeos com a lignina. Os maiores responsáveis pela forma recalcitrante da celulose são a sua natureza cristalina e a existência de uma barreira física provocada pela lignina em torno de suas fibras celulósicas. Por esta razão, muitas tecnologias de

hidrólise empregam os processos de pré-tratamento, que visam enfraquecer parte da matriz lignocelulósica, reduzir a cristalinidade da celulose e hidrolisar as hemiceluloses.¹⁴⁻¹⁷ O pré-tratamento é a etapa mais custosa das tecnologias de segunda geração.¹⁵

Apesar dos avanços científicos, a transformação da biomassa ainda se apresenta como um grande desafio em

função da sua baixa solubilidade em solventes orgânicos. Poucos solventes clássicos são capazes de dissolver os carboidratos, tais como a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO). Tais solventes desativam as enzimas empregadas como catalisadores nos processos de esterificação.¹⁸ Nesse contexto, os líquidos iônicos (LIs) surgem como uma alternativa bastante promissora quando comparado aos solventes orgânicos utilizados na química dos carboidratos. Devido às suas propriedades peculiares, os líquidos iônicos apresentam vantagens como boa estabilidade térmica, baixa volatilidade, habilidade única de solvatação, e principalmente, podem ser usados no pré-tratamento de materiais lignocelulósicos, por serem capazes de despolimerizar a biomassa, fracionando-a em celulose, hemiceluloses e lignina.¹⁹⁻²¹

Os LIs também se destacam como catalisadores nos processos de hidrólise ácida para produção de produtos químicos.¹⁷ Existem diversos estudos mostrando suas aplicações no processamento da biomassa, que ocorrem tanto por sítios ácidos de Lewis como de Brønsted.²²⁻²⁶ A aplicação dos líquidos iônicos como catalisadores nos diferentes processos de conversão de biomassa representa um avanço tecnológico em termos ambientais e na busca por métodos sintéticos mais eficientes e seletivos sob condições brandas de reação ($T < 150$ °C e P_{atm}). Outro aspecto importante é o desenvolvimento de materiais que apresentem maior estabilidade e tolerância às impurezas da biomassa. Além de promoverem um meio para reações mais limpas, diminuem a produção de resíduos e aumentam a eficiência na extração dos produtos.

Diante dessas considerações, o foco principal dessa revisão é apresentar as estruturas, propriedades e métodos de preparo dos líquidos iônicos, e reunir informações relevantes sobre suas aplicações tanto no fracionamento quanto na conversão da biomassa, visando a formação de açúcares, combustíveis e produtos químicos, considerando, inclusive, as rotas em uma única etapa.

2. Biomassa

De acordo com a legislação da União Europeia, a biomassa é a fração biodegradável de produtos, subprodutos e resíduos de origem biológica da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), silvicultura e indústrias relacionadas, bem como resíduos urbanos e industriais.²⁷

A biomassa tem sido usada como fonte de combustível desde que a humanidade aprendeu a fazer fogo e serviu como fonte primária de energia antes que os combustíveis fósseis se tornassem comuns no século XX. No entanto, atualmente, menos de 22% da demanda de energia primária é atendida por biomassa ou combustíveis derivados da mesma.²⁸

Diferentemente de outras matérias-primas, a biomassa é bastante versátil quanto aos seus produtos, podendo gerar calor, eletricidade, combustíveis sólidos, líquidos e gasosos,

além de uma variedade de compostos químicos.³ As fontes de biomassa ocorrem em diversas formas e são abundantes na maior parte do mundo. A biomassa de origem vegetal consiste principalmente de celulose (45%), hemiceluloses (25%), lignina (25%) e pequenas quantidades de outras substâncias (5%), tais como: óleos, gorduras, proteínas, ésteres e compostos inorgânicos, podendo ocorrer pequenas variações em sua distribuição dependendo da fonte.^{29,30} A Figura 3 apresenta uma representação da parede celular da biomassa de origem lignocelulósica, e exemplifica quimicamente seus constituintes majoritários.

A celulose é o polímero biogênico mais abundante no mundo, e é definida como um homopolissacarídeo com massa molar na faixa de 300.000 a 500.000 g mol⁻¹, formado por unidades de D-glicose unidas por ligações β-glicosídicas entre as posições 1 e 4 dos anéis piranosídicos. A ligação β-(1,4) glicosídica entre duas unidades de glicose define uma celobiose, que é considerada a unidade básica repetitiva da celulose.³¹ Esta configuração permite intensas associações intra e intermoleculares, como a ligação de hidrogênio entre os grupos próximos da ligação glicosídica. Como resultado, tem-se estruturas do tipo folha planar eficientemente empacotadas por causa de interações intermoleculares de ligação de hidrogênio e do tipo Van der Waals, o que lhe confere alta cristalinidade. Outro aspecto importante é que, neste arranjo, grande parte das funções químicas não estão acessíveis, o que torna a celulose 100 vezes mais difícil de hidrolisar que o amido.³²

As hemiceluloses são heteropolissacarídeos, e apresentam diferenças em suas estruturas químicas dependendo de sua origem. Normalmente, as hemiceluloses são divididas em quatro classes principais: xilanas, mananas, xiloglucanas e glucanas com ligações mistas.³³ Em sua composição, há açúcares como unidades de construção incluindo carboidratos de cinco carbonos (xilose e arabinose), carboidratos de seis carbonos (galactose, glicose e manose), ácido 4-O-metil glucurônico e resíduos de ácido galacturônico. A unidade mais abundante nas hemiceluloses provenientes de vegetais lenhosos é a xilose. As hemiceluloses são bastante hidrofílicas, contêm ramificações entre suas cadeias e apresentam baixo grau de polimerização, sendo, portanto, mais facilmente hidrolisáveis que a celulose.^{32,33}

A lignina é um polímero tridimensional aromático mononuclear, substituído e altamente ramificado, onde as unidades de construção primária são os alcoóis *p*-coumarílicos, coniferílicos e sinapílicos, que se polimerizam por reações de acoplamento randômicas. A estrutura e a composição da lignina dependem fortemente do tipo e da parte da planta.^{32,34} Diferentemente da celulose e das proteínas, a lignina não é construída por tipos de ligações-chave simples, o que torna o seu estudo bastante complexo.³⁴ Distintos grupos funcionais estão presentes na lignina, o que lhe confere uma característica estrutural diferenciada. Esses grupos ajudam na elucidação de suas propriedades óticas e reatividade química. Além disso,

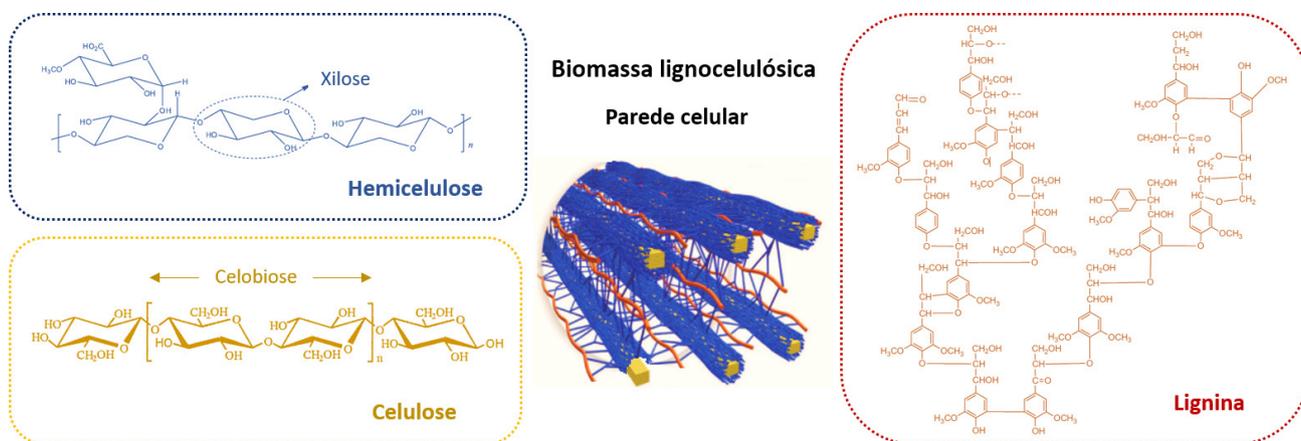


Figura 3. Representação da biomassa lignocelulósica e seus constituintes químicos. A representação da hemicelulose (classe das xiloses) e da lignina é de biomassa lenhosa. Adaptado das referências 31, 34 e 35

possibilita a determinação qualitativa e quantitativa desses grupos funcionais, e conseqüentemente a caracterização molecular da estrutura da lignina, possibilitando maior entendimento desse material, que é, atualmente, um dos maiores desafios na área dos polímeros naturais.³⁴

Frequentemente a lignina está associada à celulose e às hemiceluloses, formando a lignocelulose, que é abundante, barata e de difícil conversão a açúcares. A despolimerização da matriz lignocelulósica é considerada a etapa mais importante, onde são obtidas moléculas menores, as quais podem ser utilizadas, ou ainda, convertidas em produtos químicos ou combustíveis.

A fórmula geral de um monossacarídeo $[C_x(H_2O)_y]$, sendo x e y iguais em muitos casos] indica que cada átomo de carbono é conectado a um átomo de oxigênio. Por conseguinte, a matéria-prima de uma biorrefinaria tem elevada proporção de átomos de oxigênio, o que não se observa nas indústrias químicas tradicionais, baseada em gás natural, carvão e petróleo. A transformação da glicose

em combustíveis líquidos, tais como etanol e butanol, tem sido uma estratégia eficiente para diminuir a razão molar oxigênio/carbono (O/C).³⁶ Não obstante, processos de beneficiamento de produtos para uso como combustíveis podem requerer etapas para redução do teor de oxigênio.

3. Líquidos Iônicos

Os LIs são sais orgânicos, contendo cátions orgânicos e ânions inorgânicos ou orgânicos, que se apresentam no estado líquido à temperatura ambiente.³⁷ A Figura 4 apresenta alguns exemplos de cátions e ânions formadores de LIs. Estes têm atraído muita atenção em função de suas inúmeras aplicações, por exemplo, como solventes com polaridades variáveis, solventes eutéticos, ligantes, fase ativa suportada, agentes estabilizantes e de transferência de fase e, especialmente, como meio de reação e/ou solventes em reações ou mesmo como catalisadores ácidos ou básicos.^{29,37-40}

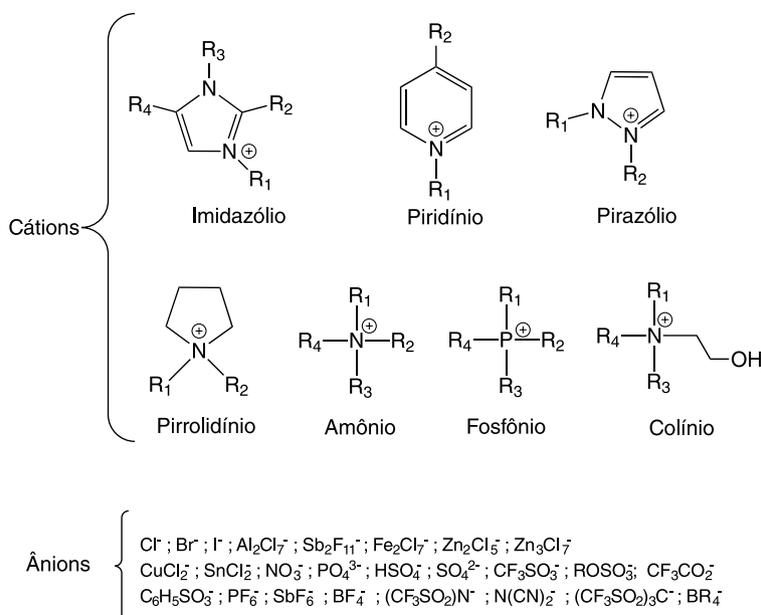


Figura 4. Exemplos de cátions e ânions comuns em Líquidos iônicos

O crescente interesse nessas substâncias levou a um aumento considerável no número de trabalhos sobre estes materiais, tanto sobre a síntese e fundamentos quanto nas aplicações tecnológicas.^{8,18,22,23,32,41-48}

A comercialização e o conhecimento mais aprofundados das propriedades físico-químicas dos LIs promoveram, respectivamente, um maior uso e controle dos processos que os envolvem.²⁴ Mas muitas questões sobre seu funcionamento ainda necessitam ser elucidadas. Neste contexto, aparecem alguns estudos teóricos na tentativa de preencher esta lacuna.⁴⁹⁻⁵⁵

Os LIs são considerados “solventes verdes” e diferem dos solventes orgânicos convencionais por apresentarem caráter iônico, estrutura e organização únicos, que podem levá-los a adquirir funções específicas. Sendo assim, são considerados materiais “multipropósitos” e perfeitamente ajustáveis às necessidades desejáveis.³⁷

Os LIs podem ser classificados quanto aos ânions em mono e polinucleares. Os ânions mononucleares possuem apenas um átomo central, como por exemplo: BF_4^- , AlCl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , PF_6^- , SbF_6^- , CF_3CO_2^- , e os polinucleares possuem dois ou mais átomos centrais: Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.⁵⁶ Atualmente, os LIs mais empregados em diversas aplicações são os sais do cátion imidazólio, entretanto, podem ser encontrados estudos na literatura baseados na utilização de sais de amônio quaternário, pirrolidínio e piridínio.⁵⁷⁻⁵⁹

O tipo de ânion determina mais fortemente a estabilidade térmica e sua miscibilidade em água.⁶⁰ Como exemplo desta última propriedade podem ser citados os ânions hidrofílicos (cloreto e iodeto), os quais conferem miscibilidade ao LI em qualquer proporção com a água, ao passo que o ânion PF_6^- limita a solubilidade dos LIs em água. Por outro lado, o cátion influencia, principalmente, em propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade, entre outras.⁶¹

Os sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio constituem a classe de LI mais aplicada e investigada como meio de reação em transformações químicas.^{54,62,63}

3.1. Estrutura e propriedades dos líquidos iônicos

As interações predominantes nos íons são de natureza coulômbica. Entretanto, considerar apenas as interações

eletrostáticas como no caso dos sólidos iônicos, é uma simplificação muito grande para os LIs, e não explica adequadamente algumas de suas propriedades.¹⁹ Estes também apresentam interações moleculares tais como ligações de hidrogênio, interações π , além de forças dispersivas como as de Van der Waals.⁶² A Figura 5 apresenta algumas interações possíveis para um LI contendo em sua estrutura o cátion imidazólio. As energias associadas às ligações de hidrogênio na água são geralmente de 40 kJ mol^{-1} e as energias associadas às forças de Van der Waals no *n*-pentano são de 40 kJ mol^{-1} . As energias associadas às interações coulômbicas entre os íons nos LIs podem chegar até 600 kJ mol^{-1} .

Para entender a organização nanoestrutural, as interações interiônicas e as interações dos LIs com as moléculas em seu ambiente, torna-se necessário conhecer o seu efeito solvente. Diferentes estudos teóricos e experimentais têm sido descritos na literatura para tentar explicar estas interações.^{32,64,65} A Figura 6 mostra uma representação tridimensional da rede polimérica supramolecular do cloreto de etilmetilimidazólio, C_2MImCl , composta por cátions $[\text{C}_2\text{MIm}]^+$ e ânions $[\text{Cl}]^-$. A formação dessa interação entre cátions imidazólio e ânions nos LIs tem sido sugerida, pois a suposição da existência dessa interação proporciona maior entendimento para o fenômeno de solvatação, principalmente da matriz lignocelulósica nos LIs. A capacidade de solvatação dos LIs pode ser controlada pela mudança da natureza dos ânions, que podem ser fortemente ou fracamente associados ao cátion.

Outro fator que pode mudar a força de ligação do par iônico nos LIs é a presença de um co-solvente.⁶⁵ A adição de metanol, por exemplo, ocasiona a solvatação completa do LI, pois este tende a separar os íons, o que não se observa na presença de diclorometano como co-solvente. Nesse caso, os íons nos LIs formam um par iônico extremamente forte, dificultando a sua solvatação.^{32,64}

Outro aspecto interessante na estrutura destes materiais é a evidência da presença de agregados, sugerindo a existência de grandes cavidades na estrutura líquida do LI. Experimentos espectroscópicos NOESY (do inglês *Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) evidenciaram interações cátion-cátion do tipo π ou em forma perpendicular, que poderiam ser associadas à presença desses agregados. Análises usando a espectroscopia Raman mostraram que

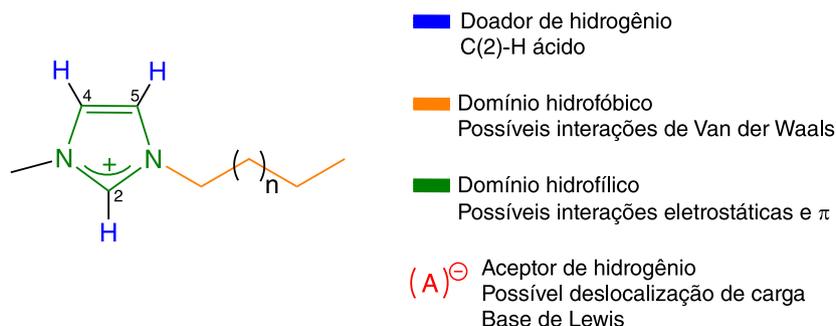


Figura 5. Representação dos diferentes tipos de interações possíveis nos líquidos iônicos a base de cátion imidazólio. Adaptado da referência 32

os tamanhos desses agregados variam de 10 a 100 nm, e podem aumentar de acordo com o comprimento da cadeia alquílica do cátion. Estudos teóricos também evidenciaram a presença de agregados ao lado da cadeia alquílica do cátion, no domínio apolar do LI.⁵² Este dado confirma a presença de um domínio hidrofílico, formado pelo núcleo principal do cátion e pelo ânion, e de um grupo hidrofóbico, formado pela cadeia alquílica do cátion imidazólio.⁶⁷ Portanto, o comportamento de propriedades, tais como viscosidade, coeficiente de difusão e condutividade de um LI pode ser atribuído à presença de micro-domínios.

Alguns autores enfatizam as diferenças ao invés das similaridades nas propriedades dos LIs.¹⁹ Com a rápida evolução e maior conhecimento dos LIs, algumas de suas propriedades antes generalizadas apresentam-se contraditórias, como por exemplo, sua ampla janela eletroquímica, o tempo de estabilidade térmica, a polaridade e a volatilidade dos LIs, entre outros.^{32,68-70}

Os LIs são conhecidos por normalmente apresentarem baixo ponto de fusão (< 100 °C), sendo líquidos a temperatura ambiente, em contraste com a grande maioria dos sais iônicos que são sólidos.⁷¹ Estes são líquidos porque apresentam energia livre de Gibbs de solvatação negativa. O estado líquido é termodinamicamente favorável porque os íons são grandes e apresentam conformação flexível, o que leva a pequena entalpia de rede e grande entropia. No entanto,

essas propriedades devem ser consideradas com cautela, pois muitos pontos de fusão podem ser incertos, principalmente devido à presença de impurezas.³⁰ Além disso, a presença de impurezas pode limitar a aplicação dos líquidos iônicos, gerando alterações na seletividade, rendimento, taxa de reação ou até mesmo, impedindo a dissolução da celulose.⁷²⁻⁷⁵

A volatilidade desses materiais é normalmente baixa.⁷¹ As temperaturas de ebulição normal, que se correlacionam com suas pressões de vapor a 1 atm, não são experimentalmente determinadas, pois os LIs decompõem-se à baixas temperaturas. Entretanto, alguns LIs podem ser destilados a 200-300 °C sob pressão significativamente reduzida e baixa taxa de destilação (< 0,01 g h⁻¹).^{32,76}

A análise termogravimétrica (TGA) indica, para alguns LIs, estabilidade térmica superior a 350 °C. Porém, temperaturas menores que estas podem ser obtidas para medidas de estabilidade a longo prazo, que são normalmente consideradas quando os LIs são utilizados em processos catalíticos.^{32,77,69,70}

A condutividade dos LIs é uma importante propriedade a ser considerada para solventes e eletrólitos em reações eletroquímicas. Os LIs exibem, normalmente, uma faixa de condutividade abrangendo de 0,1 a 20 mS cm⁻¹. Em geral, maiores condutividades são encontradas para os LIs que contêm núcleo imidazólico, em comparação àqueles baseados em amônio. Muitos fatores podem afetar

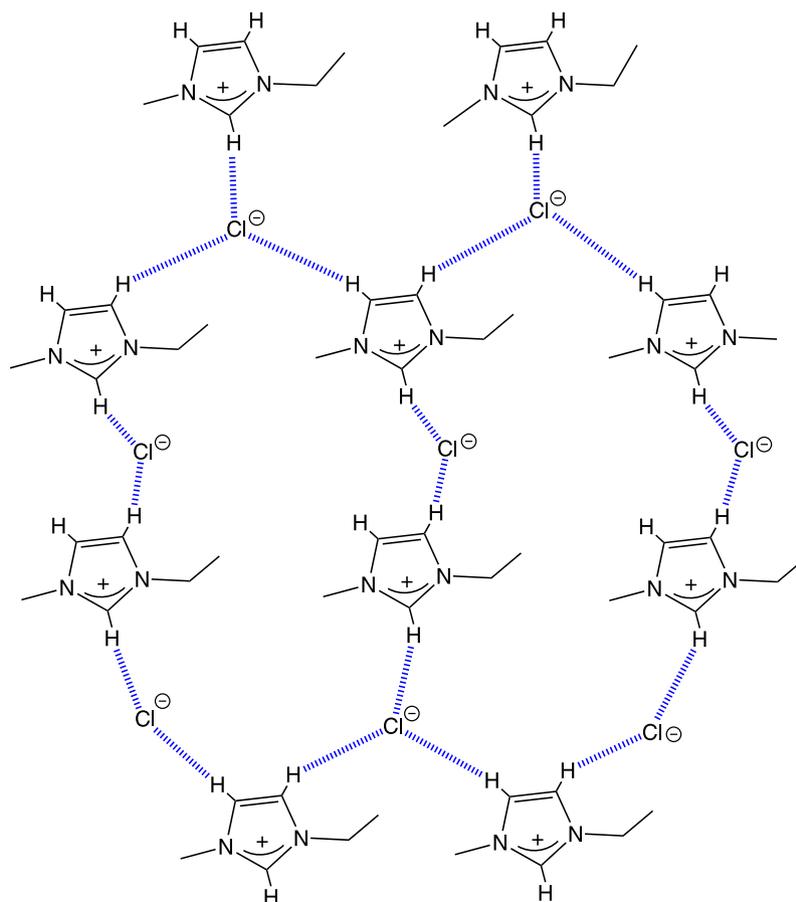


Figura 6. Representação tridimensional das ligações interiônicas no LI [C₂Mim][Cl]. Adaptado da referência 32

sua condutividade, tais como: viscosidade, densidade, tamanho dos íons, deslocalização da carga aniônica, entre outros. Com relação à janela eletroquímica, os LIs apresentam-se entre 4,5 e 5,0 V, faixa bastante similar ou ligeiramente maior que a encontrada para solventes orgânicos convencionais. Porém, muito mais ampla do que os eletrólitos aquosos. Sais de amônios quaternários são geralmente mais estáveis para redução que os sais de imidazólios, que podem levar a formação de carbenos, heterocíclicos.^{32,78} Os LIs são normalmente mais densos que os solventes orgânicos convencionais ou água, com valores típicos de 1 a 1,6 g cm⁻³.^{32,79,80}

A viscosidade dos LIs pode afetar propriedades de transporte, como a difusão, podendo ser um grande problema em aplicações catalíticas. Esta desempenha um papel bastante importante em operações de agitação, misturas e bombeamentos. A viscosidade de muitos LIs é relativamente maior que dos solventes convencionais, estando de uma a três ordens de grandeza maior. De maneira geral, uma grande variedade de LIs encontra-se em uma faixa de 66 a 1110 cP, entre 20 e 25 °C.^{22,81}

A polaridade é uma das propriedades mais importantes na caracterização do efeito solvente em reações químicas e, portanto, a mais discutida para os casos dos LIs, pois não há um parâmetro simples e direto de medida que caracterize a polaridade dos mesmos.³²

A baixa toxicidade e biodegradabilidade dos LIs são frequentemente associadas à sua pressão de vapor negligenciável, que, muitas vezes, não é realista. Estudos confirmaram que os LIs mais comumente usados não são tão facilmente biodegradáveis.^{32,82}

A tensão superficial possui menor número de estudos. No entanto, tem sido reportado que os LIs possuem tensão superficial relativamente moderada quando comparado aos solventes orgânicos convencionais.^{32,83,84}

3.2. Síntese de líquidos iônicos

A qualidade dos LIs, principalmente os comerciais, é em geral bastante limitada, o que muitas vezes restringe o seu uso. Os LIs em sua maioria são incolores e possuem cheiro suave. No entanto, vários destes materiais apresentam-se coloridos e com forte odor após a sua síntese. Essas observações são indícios de presença de impurezas, que podem acarretar interpretações errôneas de certos experimentos nos quais os LIs estão envolvidos.^{18,85}

De fato, muitas contradições com relação às propriedades físico-químicas dos LIs têm sido atribuídas à presença de impurezas. Embora a sua pureza não seja um fator relevante para alguns casos, em áreas como catálise, biologia, eletroquímica e espectroscopia, esse fator é um parâmetro extremamente desejável e necessário. Contudo, pouco se discute sobre essas questões em trabalhos descritos na literatura.⁶⁰

A síntese e purificação de LIs são procedimentos demorados e que requerem cuidados. Os LIs, incluindo aqueles contendo cátions imidazólios, são sintetizados por diferentes rotas, sendo a mais usual a troca metatética do ânion ou reação de dupla troca (Figura 7, Reação 1). A produção dos LIs contendo cátions alquilimidazólios já é bem estabelecida industrialmente, e a desvantagem desta rota é a formação de haletos de alquila como subprodutos indesejáveis, que são normalmente difíceis de serem eliminados, especialmente quando se deseja obter LIs hidrofílicos.¹⁸

Outras rotas bastante utilizadas são a neutralização da base com ácido de Brønsted e a N-alkilação direta do cátion alquilimidazólio (Figura 7, Reações 2 e 3, respectivamente). Estas rotas apresentam certa eficiência atômica. Apesar disso, LIs com alto grau de pureza ainda são dificilmente obtidos via reação direta com ácido de Brønsted, pois traços

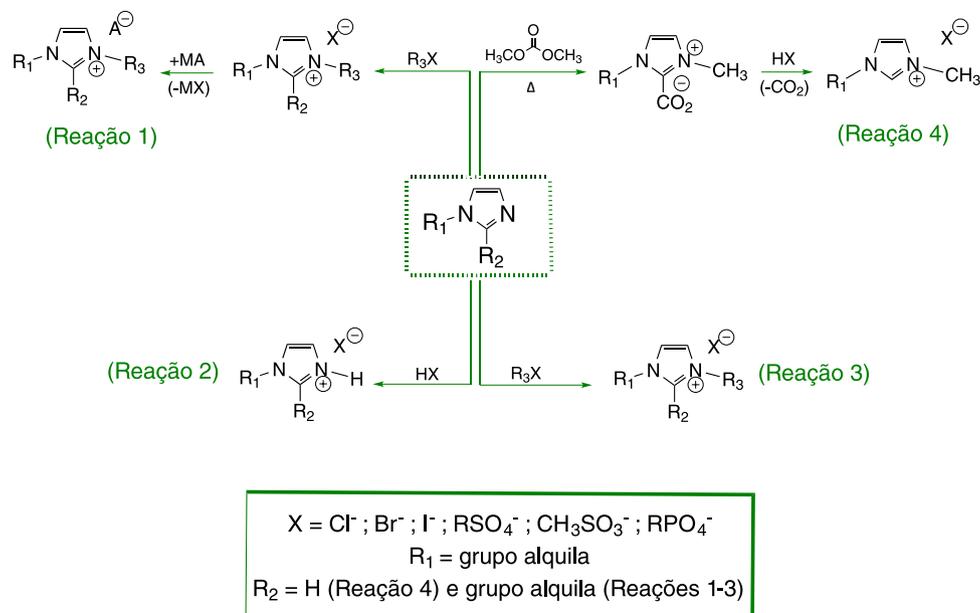


Figura 7. Rotas para produção de líquidos iônicos

de alquilimidazólio e do ácido podem estar presentes no produto final. A reação de alquilação tem sido limitada pela reatividade e disponibilidade dos agentes alquilantes. Este método tem sido descrito para a preparação de LIs a base de sulfato, fosfato e sulfonato.^{18, 32}

Obter LIs a partir do carbonato (Figura 7, Reação 4) também é uma alternativa de síntese. O dimetilcarbonato é utilizado como um agente metilante limpo ao invés dos haletos de alquila. Esta rota evita a presença de haletos e outros subprodutos como impurezas. Os LIs são produzidos por esta rota em escala industrial.³²

Em 2007, Burrell e colaboradores⁸⁵ descreveram um método para produção de LIs a base de cátions imidazólio e piridíneo com alta pureza, em grande escala.⁸⁰ Os autores mostraram que LIs de qualidade podem ser obtidos a partir de precursores purificados com carvão, gerando materiais com concentrações de água (< 20 ppm) e impurezas (< 25 ppm) reduzidas. A pureza dos LIs obtidos foi determinada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, fluorescência de raios X, voltametria cíclica e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H).⁸⁶

Outras metodologias menos tradicionais para síntese de líquidos iônicos reportadas na literatura envolvem a utilização de micro-ondas, sonificação, éteres de coroa, entre outras.⁸⁷ Entre esses métodos, o uso de micro-ondas destaca-se como uma alternativa menos prejudicial ao meio ambiente, com produção seletiva de LIs e tempo reduzido de reação. Alqurashy⁸⁸ reportou rendimentos superiores a 90% com o uso de energia de micro-ondas para síntese de um novo conjunto de líquidos iônicos a base do cátion 1-(2-etoxi-2-oxoetil)imidazólio. Essas sínteses foram conduzidas a 80 °C sob potência de 300 W, sendo necessário apenas 20 minutos para o preparo dos haletos e mais 10 minutos para a reação de troca metatética do ânion.⁸⁸

A técnica de irradiação por ultrassom também merece destaque para a síntese de líquidos iônicos. Em 2015, Zbancioc e colaboradores⁸⁹ realizaram um estudo comparativo entre as condições de ultrassom e aquecimento convencional para a síntese de derivados de 1,3-diazol e posterior quaternização. Foi observado um decréscimo

significativo no tempo de reação utilizando irradiação por ultrassom (36 h para 40 minutos) e, ainda, aumento nos rendimentos (entre 1-7%).⁸⁹

3.3. Mecanismo de dissolução de celulose em líquidos iônicos

O possível mecanismo de dissolução da celulose em LIs foi estudado por diferentes métodos analíticos, tais como RMN de ¹³C e ^{35/37}Cl, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outros.^{86, 90-92} Em 2002, Swatloski e colaboradores⁸⁶ foram os primeiros pesquisadores a propor um mecanismo em meio de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, [C₄Mim][Cl], sugerindo que altas concentrações de cloreto promovem a quebra da rede de ligações de hidrogênio no carboidrato e, portanto, a sua dissolução.⁸⁶

A Figura 8 representa um possível mecanismo de dissolução de celulose no LI. A Figura 8(A) representa as redes de ligações de hidrogênio na estrutura da celulose e a aproximação do cloreto de butilmetilimidazólio; 8(B) tem-se a interação do LI com a celulose e a formação do complexo doador-receptor de elétrons; e 8(C) ilustra a ruptura das ligações iônicas e a solvatação da celulose pelo solvente do meio, com formação da celulose parcialmente despolimerizada, que aparece na Figura como “celulose*”.

O LI interage com as hidroxilas da celulose, que deixam de realizar ligação de hidrogênio entre si. O ânion atua como acceptor de hidrogênio ou centro doador de elétron, interagindo com o hidrogênio da hidroxila, formando um complexo doador-acceptor de elétrons.

Em 2006, Remsing e colaboradores⁹² mostraram que a interação entre o carboidrato e o ânion de um LI é predominante quando comparado à interação do carboidrato com o cátion.⁹² Portanto, o ânion tem sido apontado como o maior responsável na dissolução da celulose em meios de LIs, sendo o efeito do cátion menos significativo.⁹² Contudo, o efeito do ânion não pode ser considerado isoladamente, pois a estrutura química do cátion também afeta a solubilidade do carboidrato. Swatloski e colaboradores⁸⁶ mostraram que a solubilidade da celulose diminui com o aumento da cadeia

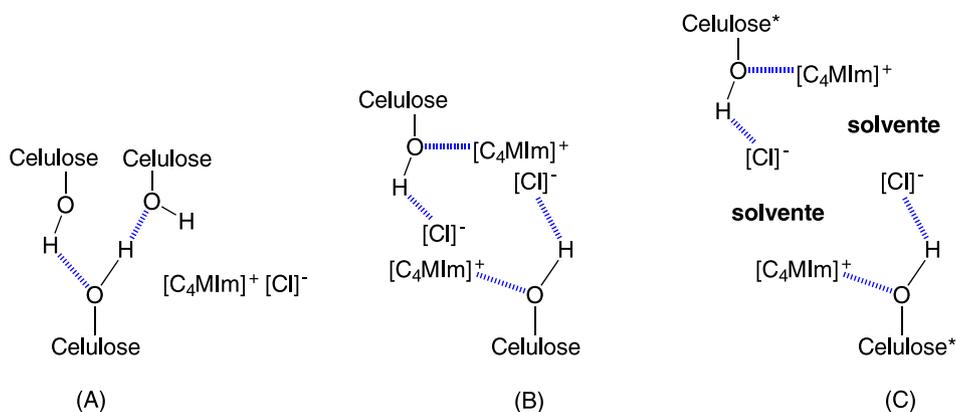


Figura 8. Dissolução da celulose em meio de LI: (A) redes de ligações de hidrogênio na celulose e aproximação do LI; (B) interação do LI com a celulose formando um complexo; e (C) solvatação da celulose gerando celulose parcialmente despolimerizada (celulose*)

alquílica do cátion imidazólio, embora a explicação para diminuição da solubilidade tenha sido a redução efetiva da concentração do ânion cloreto na solução.⁸⁶ Além disso, o cátion de um LI pode atuar como centro acceptor de elétron, interagindo com o átomo de oxigênio da hidroxila, evitando assim ligações cruzadas na celulose.^{93,94}

3.4. Dissolução de mono-, di- e polissacarídeos em líquidos iônicos

A dissolução de mono-, di- e polissacarídeos em LIs vem ganhando especial atenção, uma vez que os LIs podem ser potencialmente usados no pré-tratamento da biomassa para posterior hidrólise.⁹⁵⁻⁹⁸ Vários são os LIs capazes de solubilizar carboidratos. Porém, os cloretos de imidazólios e de cátions contendo a função éter vêm sendo citados como os mais eficientes.^{43,90} A Tabela 1 apresenta a solubilidade de alguns carboidratos em LIs.

Dentre os vários estudos encontrados na literatura para dissolução e conversão da biomassa, o [C₄Mim][Cl] é o LI mais utilizado devido a sua atuação mais efetiva, o que

não se observa para os LIs do mesmo cátion [C₄Mim]⁺ com outros ânions (Br⁻, SCN⁻, PF₆⁻ e BF₄⁻). Contudo, sais de cloreto também apresentam desvantagens, tais como alto ponto de fusão e viscosidade, o que pode tornar o processamento da biomassa, especialmente da celulose, caro e ineficiente. Quando esse processamento ocorre acima de 80 °C, a celulose pode sofrer modificações e o LI pode sofrer decomposição térmica, além de produzir substâncias tóxicas, tais como organo-halogenetos.³²

A habilidade dos LIs em dissolver celulose depende da natureza da celulose, ou seja, seu grau de polimerização e cristalinidade; das condições de operação, tais como: temperatura, tempo de reação, concentração inicial de celulose no LI, ativação com micro-ondas, entre outros; e da presença de impurezas, como por exemplo a água, que influencia significativamente o resultado.³² A Tabela 2 apresenta a dissolução da celulose em diferentes LIs.

Os LIs com baixo ponto de fusão e baixa viscosidade são amplamente estudados para dissolução da celulose. Neste contexto, aparecem os LIs contendo cátions imidazólios e os ânions formiato, fosfato ou acetato. Os sais de formiato

Tabela 1. Dissolução de carboidratos em líquidos iônicos

Carboidrato	Solvente	Solubilidade	T (°C)
Glicose	[C ₁ OCH ₂ Mim][N(TFMS) ₂]	0,5 g L ⁻¹	25
	[C ₁ OCH ₂ Mim][BF ₄]	4,4 g L ⁻¹	25
	[C ₁ OC ₂ H ₄ Mim][BF ₄]	5 g L ⁻¹	55
	[C ₁ OCH ₂ Mim][N(CN) ₂]	66 g L ⁻¹	25
	[C ₁ OC ₂ H ₄ Mim][N(CN) ₂]	91 g L ⁻¹	25
	[C ₂ OC ₂ H ₄ Mim][N(CN) ₂]	70 g L ⁻¹	25
	[C ₂ Mim][EtSO ₄]	16 / 24 % m m ⁻¹	25 / 55
	[C ₂ Mim][CF ₃ CO ₂]	30 % m m ⁻¹	*
	[C ₂ Mim][CH ₃ CO ₂]	31 % m m ⁻¹	*
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	145 g L ⁻¹	25
[C ₄ Mim][Cl]	5 % m m ⁻¹	70	
Frutose	[C ₄ Mim][Cl]	5 / 56% m m ⁻¹	70 / 110
	[C ₄ M ₂ Im][Cl]	40 % m m ⁻¹	120
	[C ₂ Mim][EtSO ₄]	29 / 43% m m ⁻¹	25 / 55
	[C ₂ Mim][CF ₃ CO ₂]	25 % m m ⁻¹	*
Xilose	[C ₂ Mim][EtSO ₄]	21 / 27 % m m ⁻¹	25 / 55
Galactose	[C ₂ Mim][EtSO ₄]	7 / 14 % m m ⁻¹	25 / 55
Sacarose	[C ₁ OC ₂ H ₄ Mim][TFMS]	2 g L ⁻¹	25
	[C ₁ OCH ₂ Mim][N(CN) ₂]	249/ 352 g L ⁻¹	25/ 60
	[C ₁ OC ₂ H ₄ Mim][N(CN) ₂]	220 g L ⁻¹	25
	[C ₂ OC ₂ H ₄ Mim][N(CN) ₂]	50/ 240 g L ⁻¹	25 / 60
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	195/ 282 g L ⁻¹	25 / 60
	[C ₄ Mim][Cl]	5 / 18 % m m ⁻¹	70 / 110
Agarose	[C ₄ M ₂ Im][Cl]	14 % m m ⁻¹	120
	[C ₁ OMim][Br]	10 g L ⁻¹	*
	[C ₁ OCH ₂ Mim][Br]	20 g L ⁻¹	*
Amilose	[AMim][HCOO]	4 / 19 % m m ⁻¹	30/ 60
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	4 g L ⁻¹	25
	[C ₁ OCH ₂ Mim][Br]	30 g L ⁻¹	*
Amilopectina	[C ₄ Mim][Cl]	5 % m m ⁻¹	70
Amido	[AMim][Cl]	15 / 20 % m m ⁻¹	80 / 100
	[C ₄ Mim][Cl]	10 % m m ⁻¹	80
	[C ₄ Mim][N(CN) ₂]	10 % m m ⁻¹	95

*não foi apresentado. [N(CN)₂] = dicianida, [EtSO₄] = etilsulfato, [CF₃CO₂] = trifluoracetato, [CH₃CO₂] = acetato, [N(TFMS)₂] = bis(trifluormetanosulfonato)imida, [TFMS] = trifluormetanosulfonato. Adaptado das referências 94, 99 e 100.

[RMIm][HCOO] e [REtIm][HCOO], onde R corresponde aos radicais etila, 1-propila e alila, são capazes de dissolver a celulose.¹⁸ Fukai e colaboradores¹⁰¹ mostraram que o formiato de 1-alil-3-metilimidazólio, [AMIm][HCOO], dissolve 22% de uma amostra de celulose com grau de polimerização 250, enquanto que o [AMIm][Cl] dissolve menos de 5% do mesmo substrato.¹⁰¹ Esse resultado foi atribuído a baixa viscosidade do formiato quando comparado ao cloreto, considerando o mesmo cátion. De fato, Seoud e colaboradores¹⁸ mostraram que a viscosidade para [AMIm][HCOO], [AETIm][HCOO] e [C₄MIm][Cl] foi, respectivamente, 66, 67 e 2090 mPa s.¹⁸ Apesar disso, LIs contendo ânions formiato geralmente exibem baixa estabilidade térmica, especialmente comparado àqueles contendo os ânions [NTf₂]⁻ (bis(trifluormetilsulfonyl) imida) e [Cl]⁻. Os LIs a base de acetato, por exemplo o [C₂MIm][CH₃COO], além de apresentar baixo ponto de fusão e viscosidade, possuem características menos tóxicas e corrosivas que os LIs a base de cloretos e são termicamente mais estáveis que os LIs a base de formiato. Soluções de celulose superiores a 20% podem ser obtidas, sendo, portanto, um tipo de LI bastante interessante.³² Outro LI capaz de substituir aqueles à base de cloreto são os que possuem grupos fosfato. Soluções de 4 e 10% de celulose são obtidas a temperatura ambiente e 45 °C, respectivamente. Estes LIs são menos viscosos e estáveis na faixa de 260 a 290 °C.⁴³

Os LIs também têm sido utilizados para dissolução de material lignocelulósico de madeira.^{18,102,103} Uma mistura de 84% de [C₄MIm][Cl] e 16% em massa de DMSO mostrou grande potencial em dissolver amostras de madeira de pinho e eucalipto a 100 °C. Em ambos os casos, o inchamento das partículas de madeira foi observado após o contato com o solvente contendo o LI, indicando absorção.¹⁸

Hashm e colaboradores¹⁰⁴ trataram o bagaço da cana-de-açúcar com acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ([C₄MIm][OAc]) a 110 °C durante 30 minutos, e em seguida, submetem a biomassa despolimerizada a hidrólise enzimática por 72 h a 110 °C. O rendimento em glicose e xilose foi de 96,5% e 66,6%, respectivamente. Tais rendimentos foram bem superiores quando comparado a autohidrólise nas mesmas condições (19,7 % para glicose e 8,5% para xilose).¹⁰⁴ No caso da palha de milho, o uso de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([C₂MIm][OAc]) apresentou ótimos resultados, obtendo-se até 97% de glicose a 90 °C em 3 h. Papa e colaboradores¹⁰⁵ mostraram que a hidrólise enzimática do material pré-tratado com LI apresentou rendimento em açúcares de até 98%, enquanto que o mesmo material não tratado apresentou rendimentos inferiores a 15%.¹⁰⁵

4. Catalisadores para Hidrólise da Biomassa

Durante muitos anos a utilização da celulose, maior constituinte da biomassa, foi limitada à produção de combustíveis, materiais têxteis, papéis e plásticos, em função de sua resistência à degradação.⁸ Atualmente, a conversão hidrolítica da biomassa é realizada em presença de enzimas, complexos metálicos, ácidos minerais, bases e água supercrítica, sendo os catalisadores homogêneos e as enzimas os mais estudados, uma vez que são bastante ativos e seletivos.

Os complexos metálicos podem atuar como catalisadores homogêneos altamente quimiosseletivos, regioseletivos e/ou enantiosseletivos, dependendo da escolha de seus ligantes e centros metálicos.¹⁰⁶ Os complexos de ferro ou rutênio, por exemplo, mostraram-se ativos e seletivos

Tabela 2. Dissolução de celulose em líquidos iônicos

Líquido Iônico	DP Celulose	Solubilidade (m/m %)	T (°C)	Referência
[C ₂ MIm][(CH ₃) ₂ PO ₄]	~1000	2	30	95
[AMIm][Cl]	650/ 1600	14,5/ 8	80	94
[AMIm][CH ₃ COO]		10-20	60-85	94
[AMIm][HCOO]	250	10/22	60/85	43
[C ₂ MIm][Cl]	286/ 593/ 1198	12/ 6/ 4	80	93
[C ₂ MIm][CH ₃ COO]	~1000	90	110	95
[C ₄ MIm][Cl]	~1000	3	70	86
		5	80 + ultrassom	86
	~1000	10	100	86
		25	Micro-ondas	86
[C ₄ MIm][Br]		5-7	Micro-ondas	86
[C ₄ MIm][SCN]		5-7	Micro-ondas	86
[C ₄ MIm][BF ₄]		i	Micro-ondas	86
[C ₄ MIm][PF ₆]		i	Micro-ondas	86
[C ₄ MIm][HCOO]	225	8	110	94
[C ₄ MIm][N(CN) ₂]		1	110	94
[C ₄ MPy][Cl]	286/ 593/ 1198	39/ 37/ 12	80	93
[C ₆ MIm][Cl]		5	100	86
[C ₈ MIm][Cl]		ps	100	86
[C ₂ MIm][OPh]		15	20	61

* DP= despolimerização; i = insolúvel, ps = pouco solúvel, [OPh] = fenolato.

como catalisadores para hidrogenação e hidrogenólise da biomassa, além de estáveis à altas temperaturas e tolerantes à presença de água e ácido na reação.¹⁰⁷ Já no caso das enzimas, os resultados encontrados são altamente seletivos, porém bastante específicos para cada tipo de substrato.¹⁰⁸ De maneira geral, apesar da alta seletividade associada aos catalisadores homogêneos, os processos que os utilizam apresentam desvantagens bastante significativas, tais como a necessidade de separação entre produtos e catalisadores, recuperação dos catalisadores, problemas de corrosão, controle enzimático, entre outros.

Recentemente, diversos autores têm mencionado o uso de catalisadores heterogêneos para conversão da biomassa.¹⁰⁹⁻¹¹⁷ Estes catalisadores além de apresentarem-se seletivos, possibilitam maior eficácia do processo, especialmente no que se refere a separação dos produtos de reação. A imobilização de catalisadores sobre sólidos ácidos por ligações covalentes ou iônicas tem sido uma opção interessante para tornar heterogêneos os complexos metálicos ou enzimas.^{22,32,118} Além disso, os sistemas bifásicos também têm sido propostos pela facilidade na separação entre produto e catalisador.^{32,119}

Segundo Rinaldi e Schuth (2009), os pontos-chaves para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a conversão de biomassa são a busca de novos meios de reação capazes de solubilizar a biomassa sem a necessidade de tratamento prévio, a investigação de diferentes composições, porosidades e sítios ativos dos catalisadores e a busca por catalisadores bifuncionais, com propriedades de hidrofiliabilidade e hidrofobicidade e resistentes a presença de água.³⁶

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre as propriedades e tipos de catalisadores a serem empregados na conversão do óleo oriundo do petróleo (matéria-prima fóssil) e da biomassa (matéria-prima vegetal).³⁶ Este paralelo visa mostrar as possíveis diferenças no processamento dessas matérias-primas, assim como salientar as possíveis mudanças para a transição de uma refinaria tradicional para uma biorrefinaria.

Os componentes da biomassa são em sua maioria polares, portanto, seu processamento deve envolver solventes e dispersantes com certa polaridade, principalmente no estágio inicial da conversão, onde a razão O/C é extremamente alta. Exceto para as rotas de pirólise e gaseificação, os processos ocorrem em fase líquida e em temperaturas moderadas, diferentemente do que ocorre nas indústrias químicas baseadas nos hidrocarbonetos. No caso das indústrias

tradicionais, os processos de conversão normalmente ocorrem em fase gasosa e os catalisadores empregados devem ser estáveis a temperaturas elevadas e resistentes a compostos apolares. Estas características inferem, por exemplo, na utilização imediata de óxidos inorgânicos, pois catalisadores poliméricos e suportados são menos apropriados, em função de limitações de temperatura, problemas de solubilização e estabilidade em solventes orgânicos.^{29, 36}

Os catalisadores empregados na conversão de biomassa devem ser estáveis à dissolução e à lixiviação em solução aquosa, em meios altamente polares e às mudanças de pH. Além disso, muitos componentes da biomassa são grupos quelantes extremamente fortes, podendo facilitar a lixiviação e o envenenamento das fases ativas dos catalisadores. Portanto, polímeros orgânicos ou compósitos orgânicos e inorgânicos podem ter propriedades interessantes para a conversão da biomassa. Estes materiais permitem funcionalizações em sua superfície e ajustes de suas propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas. De fato, Rinaldi e colaboradores²⁹ mostraram que resinas sulfonadas macrorreticuladas apresentaram propriedades interessantes para despolimerização da celulose em presença de LIs.²⁹

A natureza essencialmente polimérica da biomassa lignocelulósica permite vários mecanismos de proteção frente às transformações químicas e biológicas, o que torna esse material pouco solúvel em muitos dos solventes polares convencionais. Os ácidos diluídos e concentrados são capazes de quebrar polímeros da celulose e de hemiceluloses presentes na biomassa lignocelulósica com formação de monossacarídeos, que podem ser fermentados a etanol.¹¹⁵ A vantagem da hidrólise ácida é a capacidade de penetração do ácido na lignina sem prévio tratamento, etapa capaz de onerar os custos do processo. A taxa da hidrólise ácida é mais rápida que a enzimática, porém a glicose degrada mais rapidamente sob condições ácidas.¹¹⁸

Os processos de hidrólise ácida da biomassa normalmente empregam os ácidos sulfúrico e clorídrico, em concentração de 1 a 10%, sob condições brandas de temperatura (100 a 150 °C).⁶³ Condições moderadas de operação (150 a 350 °C) são menos efetivas para a formação de hexoses, e em função da decomposição dos monossacarídeos, furfural e hidroximetilfurfural são formados.^{119,120} O ácido fosfórico é outra opção de catalisador viável para hidrólise, com a vantagem de ser menos agressivo frente aos outros ácidos minerais, gerando, portanto, menos produtos de degradação, como furfural e ácido acético. Em 2010, Lenihan e colaboradores¹²¹ estudaram a hidrólise da lignocelulose,

Tabela 3. Propriedades e tipos de catalisadores para os processos de conversão de óleo e biomassa

Parâmetro	Óleo	Biomassa
Fases de reação	Gás	Líquido
Estabilidade	Alta temperatura	Temperatura moderada
Natureza dos compostos	Apolares (hidrofóbicos)	Polares, depende do pH (hidrofílicos)
Catalisadores para processamento	Óxidos inorgânicos	Resinas orgânicas

Informações retiradas da referência 36.

presente na casca de batata, em um sistema de batelada, empregando-se ácido fosfórico diluído como catalisador. O rendimento para a formação de açúcar foi de 82,5%, que corresponde a 55,2 g de açúcar/100 g de casca de batata, após 8 minutos de reação, a 135 °C e utilizando-se 10% do ácido.¹²¹

Outros catalisadores bastante investigados são os sólidos ácidos, sendo Onda e colaboradores¹¹² os primeiros a reportar seletividade superior a 90% para a hidrólise da celulose à glicose. Os autores testaram sílica, alumina, zeólitas mordenita, beta e ZSM-5 em suas formas ácidas, carbono ativado e materiais sulfatados e sulfonados como catalisadores na hidrólise de celulose pré-tratada em moinho de bolas, para diminuir sua cristalinidade. Os materiais sulfonados e sulfatados foram os que apresentaram melhores resultados, porém os íons SO_4^{2-} foram detectados na solução resultante, indicando a lixiviação dos grupos ácidos.¹¹²

No mesmo ano, Sukanuma e colaboradores¹¹⁴ mostraram que os catalisadores sólidos ácidos de Brønsted convencionais, tais como ácido níobico, zeólita mordenita e resina Amberlyst-15 não foram ativos para transformação da celulose pura e cristalina (sem pré-tratamento), enquanto que o carbono amorfo contendo os grupamentos SO_3H , COOH e OH apresentou excelente desempenho.¹¹⁴ O resultado desse catalisador foi atribuído a habilidade do material em adsorver o β -1,4-glucano, que normalmente não adsorve em outros tipos de sólidos ácidos. Ainda sobre o material carbono ($\text{CA-SO}_3\text{H}$), Onda e colaboradores¹¹³ apresentaram um estudo sobre a hidrólise seletiva da celulose a glicose, em condições hidrotérmicas amenas (150 °C).¹¹³

A hidrólise da celulose sobre carbono sulfonado é uma reação típica catalisada por sítios ácidos de Brønsted, mas muito ainda se tem feito para entender o mecanismo dessa reação. A catálise ácida na presença de excesso de água, como ocorre nas reações de hidrólise e hidratação, é bastante conflitante, pois sua presença diminui a força ácida e a atividade do catalisador. Os autores sugerem que a hidrólise da celulose sobre carbono sulfonado ocorre entre interfaces sólidas e, portanto, não apenas fenômenos químicos, mas também físicos, tais como contato entre partículas, são fundamentais na reação. Em função disso, muitos parâmetros podem interferir na hidrólise da celulose, sendo difícil aperfeiçoar esse sistema de reação.¹¹⁵

Recentemente, pesquisadores investigaram a utilização da própria biomassa oxidada como catalisador para obtenção de açúcares a partir da madeira de eucalipto. O catalisador ativado com 120 ppm de HCl foi passível de reusabilidade, apresentando rendimentos para glicose e xilose de 78% e 94% no primeiro ciclo e de 82% e 89% no segundo ciclo, respectivamente. Os autores caracterizaram o catalisador como um poli-aromático com grupos carboxílicos (2,1 mmol g⁻¹).¹²⁴

Em 2006, Yan e colaboradores¹²⁵ avaliaram a conversão de celulose sobre nanopartículas de rutênio dispersas em meio de LIs, visando à formação de sucro-alcoóis (hexoóis). As conversões foram de apenas 15%.¹²⁵ Lou

e colaboradores¹²⁶ desenvolveram um estudo sobre a conversão de celulose a polialcoóis, em duas etapas, catalisada por ácidos e nanopartículas de rutênio suportadas em carvão ativo. O rendimento foi de 39% para a formação de hexoóis, incluindo 3% de sorbitol, a 245 °C.¹²⁶ Em 2009, Deng e colaboradores¹²⁷ testaram diferentes catalisadores metálicos (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Ag e Au) suportados em nanotubos de carbono (metal/NTC) na conversão de celulose a sorbitol.¹²⁷ Comparados aos catalisadores de Fe, Co e Ni, os metais nobres Pd, Pt, Rh e Ir foram mais ativos à formação de sorbitol. O Ru/NTC foi o mais promissor, apresentando maior seletividade para o sorbitol (36%).

Em 2006, Fukuoka e Dhepe estudaram a conversão de celulose em polialcoóis sobre catalisadores metálicos suportados.¹⁰⁹ Dentre os catalisadores metálicos suportados avaliados, os de Pt e Ru foram os que apresentaram melhores rendimentos para os polialcoóis, enquanto os catalisadores contendo Pd, Ir e Ni foram menos ativos. Os melhores suportes foram γ -alumina, zeólitas HUSY (20), HUSY (40) e sílica-alumina, onde o número entre parênteses representa a razão sílica/alumina da zeólita. O mecanismo sugerido por Fukuoka e colaboradores consiste na formação de sítios ácidos a partir do hidrogênio molecular, que sofre uma adsorção dissociativa na superfície do metal. Então, os sítios ácidos do suporte catalisam a hidrólise da celulose a glicose, e em seguida, o grupo hemicetal da glicose é reduzido pelo hidrogênio sobre o metal para formar sorbitol.

Um assunto que vem ganhando mais destaque é o desenvolvimento de materiais para conversão direta da biomassa em produtos de maior valor comercial. Yamaguchi e colaboradores¹²⁸, por exemplo, estudaram o uso de catalisadores de Pt e Ru suportados em carvão ativado para conversão direta de diversas biomassas em polialcoóis. O resultado mais significativo foi para a conversão de bagaço da cana-de-açúcar a polialcoóis sobre uma mistura de catalisador 3% Ru(N) e 1% Pt suportado, a 5 MPa H₂ por 16 h. Esse catalisador mostrou a maior atividade catalítica, sendo possível obter 0,533 g de polialcoóis a partir de 1 g da cana, sendo 52% de sorbitol e 20% de xilitol.¹²⁸

A atividade de catalisadores tipo sílicas mesoporosas funcionalizadas com os ácidos butilcarboxílico, propilsulfônico e arenossulfônico foi avaliada na hidrólise da celobiose, assim como na degradação da glicose.¹²⁹ Nesse estudo, os catalisadores contendo ácidos sulfônicos apresentaram resultados similares, com conversões de 90% da celobiose, após 30 minutos de reação. O material funcionalizado com o ácido carboxílico apresentou força ácida insuficiente para a hidrólise, convertendo apenas 15% da celobiose, após 60 minutos de reação, a 175 °C.

5. Hidrólise da Biomassa Usando Líquidos Iônicos para Obtenção de Açúcares

Sistemas livres de solvente são as melhores opções para os processos considerados “verdes”, no entanto, muitos

componentes da biomassa são sólidos e requerem solventes ou dispersantes no meio de reação. Rogers e colaboradores⁸⁶ foram os primeiros a verificar que os LIs a base de alquilmetilimidazólios dissolvem a celulose e a lignocelulose proveniente da madeira.^{86,102} O processo de dissolução ocorre devido à quebra das fibras da celulose, deixando as hidroxila e as ligações β -glicosídicas acessíveis, melhorando assim a reatividade da celulose frente aos outros reagentes.³⁸ A partir deste trabalho, vários grupos de pesquisa passaram a estudar os LIs no fracionamento e na transformação da biomassa. Por esta razão o número de trabalhos encontrados na literatura cresceu bastante na última década. Os LIs têm sido utilizados para dissolver a biomassa em reações catalisadas por ácidos minerais, enzimas e sólidos ácidos, além de revelarem grande potencial como catalisadores nas transformações da biomassa.^{23,42,130,131}

Vários são os métodos para o fracionamento da biomassa, que podem envolver tratamentos físicos, químicos, termoquímicos e biológicos.¹³² Em geral, os métodos convencionais requerem condições de alta temperatura ($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão superior a atmosférica, uso de ácidos e bases fortes e instrumentação de alto custo. Uma maneira de minimizar essas dificuldades e tornar os processos de pré-tratamento mais competitivos e sustentáveis envolve o uso de tecnologias mais “verdes”, que incluem o uso de solventes não clássicos, como por exemplo, os líquidos iônicos, fluidos supercríticos e os solventes eutéticos.¹³²

Estudos que associam solventes não clássicos às diferentes técnicas de processamento, como uso de agitadores mecânicos, extrusoras, micro-ondas e ultrassom, têm demonstrado um aumento da eficiência dos pré-tratamentos de biomassa, particularmente com relação ao tempo de tratamento necessário para sua dissolução.^{133,134,135} Uma vez dissolvida, os seus constituintes são mais facilmente acessíveis, e podem ser transformados em produtos de maior interesse comercial, especialmente

empregando-se melhores condições de reação. Entretanto, essa biomassa, agora fracionada, precisa ser previamente isolada para continuar a sua aplicação nos mais diferentes processos de transformação. A composição da biomassa fracionada depende do tipo de líquido iônico empregado e dos parâmetros envolvidos no processo de pré-tratamento.^{136,137,138,139} A Figura 9 apresenta um esquema bastante simplificado de um fracionamento de biomassa empregando-se líquido iônico, e a sua recuperação.

A biomassa é misturada ao líquido iônico por intermédio de um agitador mecânico. Esse contato promove a interação do LI com a biomassa, dissolvendo-a em seus constituintes majoritários – celulose, hemiceluloses e lignina. O isolamento da biomassa fracionada pode ser feito por precipitação, após a adição de um anti-solvente, normalmente água, seguido de filtração e lavagem. A biomassa despolimerizada (ou fracionada) é, então, destinada aos processos tecnológicos seguintes para a sua valorização. O líquido iônico remanescente no meio filtrante segue para recuperação, visando agregar maior sustentabilidade ao processo. Algumas possibilidades de recuperação dos LIs descritas na literatura envolvem desde uma destilação simples até processos mais elaborados como o uso de ultrafiltração e eletrodialise.^{138,139,140,141}

Em 2007, Li e Zhao estudaram a hidrólise da celulose sem prévio tratamento em meio de $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$, empregando-se como catalisador o ácido sulfúrico, a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.³⁸ De acordo com estudos anteriores, a hidrólise da celulose a pressão atmosférica ocorre somente na presença de excesso de ácido. Os autores investigaram o efeito da proporção catalisador/celulose e verificaram que, ao utilizar excesso de ácido (razão ácido/celulose = 5), a seletividade a glicose e aos açúcares totais reduzidos foi inferior a 10%, enquanto que menores concentrações de ácido apresentaram maior seletividade ($> 30\%$). A adição de água diminuiu o rendimento da reação em açúcares

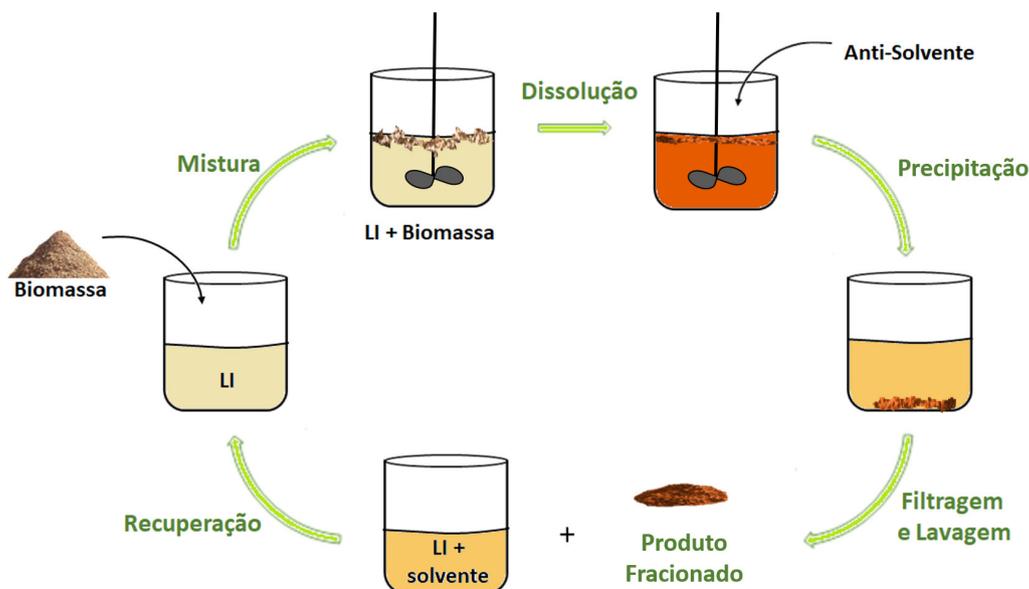


Figura 9. Esquema simplificado de fracionamento da biomassa lignocelulósica empregando-se líquido iônico. Fonte própria

reduzores totais. Outros ácidos minerais (HCl, HNO₃ e H₃PO₄) apresentaram resultados satisfatórios. Entretanto, o H₃PO₄ mostrou-se menos efetivo, indicando que a força ácida desempenha papel significativo na hidrólise da celulose em meio de [C₄Mim][Cl]. A formação de uma solução homogênea pela dissolução da celulose em [C₄Mim][Cl] torna a ligação β-glicosídica mais acessível à ação do ácido. Esta é a razão para a taxa de hidrólise ser maior em meio de LIs quando comparado aos sistemas onde a hidrólise ocorre na superfície da celulose. Segundo os autores, o cloreto dissociado e o sistema π do anel aromático rico em elétrons do cátion imidazólio no [C₄Mim][Cl] enfraquecem as ligações β-glicosídicas, facilitando a hidrólise.

Em 2008, Li, Wang e Zhao mostraram que HCl na presença do mesmo LI [C₄Mim][Cl] foi capaz de catalisar a hidrólise de biomassas lignocelulósicas (haste do milho, palha do arroz, madeira de pinho e bagaço) à monossacarídeos.³⁹ Os autores verificaram uma seletividade de 66% aos açúcares reduzores totais (48% de glicose, 32% de xilose, 15% de arabinose e 3% de galactose) a partir da haste do milho na presença de 7% de HCl, por 30 minutos a 100 °C. A reação feita sob a mesma condição, mas em meio aquoso, foi menos efetiva corroborando os resultados obtidos por Li e Zhao (2007).³⁸ A palha de arroz, a madeira de pinho e o bagaço também mostraram resultados bastante satisfatórios, com seletividade de 74%, 81% e 66% para açúcares reduzores totais, respectivamente. Além de [C₄Mim][Cl], os outros LIs testados foram [C₄Mim][Br], [AMim][Cl], [C₆Mim][Cl], [C₄Mim][HSO₄] e [SbMim][HSO₄]. Os três primeiros LIs geraram rendimentos em açúcares reduzores totais comparáveis ao C₄MimCl, porém a reação foi mais lenta, necessitando de tempos de reação mais longos. Os LIs de ácidos fortes ([C₄Mim][HSO₄] e [SbMim][HSO₄]) dissolveram a haste de milho rapidamente e uma solução menos viscosa foi obtida, indicando a rápida despolimerização do polissacarídeo. Os autores sugerem que os LIs de ácidos fortes não apenas promovem a reação de despolimerização, mas também aceleram a degradação do açúcar produzido. No mesmo estudo, verificou-se a atividade catalítica de diferentes ácidos em meio de [C₄Mim][Cl]. A ordem decrescente de atividade foi HCl > HNO₃ > H₂SO₄ > C₄H₄O₄ (ácido maleico) > H₃PO₄.³⁹

Em 2009, Vanoye e colaboradores⁴⁰ investigaram a cinética da hidrólise de celobiose catalisada por ácido em meio de cloreto de 1-etil-3-etilimidazólio ([C₂EtIm][Cl]) e propuseram um modelo cinético, visando um maior conhecimento da hidrólise da celulose e da biomassa lignocelulósica em LIs.⁴⁰ Os autores investigaram o efeito da quantidade de água nas reações, visto que a água é um reagente necessário para hidrólise e uma espécie limitante para a força do catalisador. Também estudaram o efeito da força ácida, das concentrações de ácido e carboidrato, além da temperatura de reação. As condições ótimas encontradas na presença de ácido forte foram 5 a 10% de água, concentração de carboidrato menor que 10% e

temperatura de reação entre 80 e 150 °C. Para a hidrólise da celulose foi obtido 50% de glicose, enquanto que menos de 30% de xilose foi obtido na hidrólise das hemiceluloses. Este resultado se deu em função da rápida conversão da xilose em furfural, acima de 20%. Usando material lignocelulósico natural (grama), verificou-se a presença de xilose em rendimentos similares, mas obteve-se menos que 5% de glicose, indicando que as hemiceluloses foram mais facilmente solubilizadas pelo [C₂EtIm][Cl]. Este dado mostra que a biomassa não é totalmente dissolvida nesse LI e, então, a reação é conduzida por catálise heterogênea. Tal fato parece ser um fator limitante na eficiência da hidrólise da biomassa. Após extração da lignina e solubilização da celulose/hemiceluloses no LI, foi obtida 30% de glicose.⁴⁰

Além dos estudos empregando-se ácidos minerais como catalisadores, está em crescente investigação o uso de catalisadores sólidos ácidos e LIs para conversão da biomassa. Em 2008, Rinaldi, Palkovits e Schuth mostraram que os sólidos ácidos são excelentes catalisadores para hidrólise da celulose em meio de LI.²⁹ A celulose sofre uma despolimerização seletiva à celo-oligômeros sem qualquer formação substancial de subprodutos. A hidrólise da α-celulose em [C₄Mim][Cl] foi investigada em presença de diferentes sólidos ácidos: Amberlyst 15, 35 e 70, nafion, γ-alumina, zircônia sulfatada, zeólita Y, ZSM-5 e sílica-alumina. Dentre os catalisadores testados, a resina sulfônica Amberlyst 15 foi a que apresentou melhor rendimento para a formação de açúcares reduzores totais (25%) quando comparado ao ácido *p*-tolueno-sulfônico (35%), após 5 h de reação.²⁹ Em 2009, Feng, Ding e Xinhe investigaram a hidrólise da celulose catalisada pelo LI cloreto de 1-ácido butilsulfônico-3-metilimidazólio ([C₄SO₃HMIIm][Cl]).²³ O [C₄Mim][Cl] foi utilizado como solvente e DMF como co-solvente para diminuir a viscosidade do sistema celulose-LI. O uso do LI ácido mostrou-se bastante interessante, alcançando seletividades para os açúcares reduzores totais de até 95%. Neste mesmo ano, Amarasekara e Owereh realizaram um estudo sobre a hidrólise e decomposição da celulose em LIs ácidos de Brønsted em condição branda (T = 70 °C e P_{atm}).⁴² Os LIs ácidos empregados foram os cloretos de imidazólio, de piridínio e de trietanolamônio sulfonados. Os cloretos de imidazólio dissolveram a celulose a temperatura ambiente, enquanto os outros sais precisaram de 24 h. Os LIs ácidos mais eficientes foram aqueles a base do cátion imidazólio. O [C₃SO₃HMIIm][Cl] apresentou seletividade de 62% para açúcares reduzores totais e 14% de glicose, após adição de água. Os sais de trietanolamônio apresentaram baixos rendimentos.

Ramli e Amin¹⁴² demonstraram que catalisadores do tipo Fe/HY são capazes de promover a hidrólise de celulose e de biomassa à açúcares. Os experimentos foram conduzidos em meio de [C₄Mim][Br] a 120 °C, durante um período de 3 h. As matérias-primas avaliadas foram celulose, óleo de palma e cascas de frutas, obtendo-se rendimento em açúcares reduzores de 60,8%, 27,4% e 24,8%, respectivamente. Os

autores também demonstraram a possibilidade de reciclar o catalisador, o qual foi utilizado até cinco vezes sem perda significativa de atividade.¹⁴²

A imobilização de líquidos iônicos em sólidos ácidos também tem sido reportada na literatura. Xu e colaboradores¹⁴³ estudaram a eficiência catalítica do hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrióxosilano) imidazólio suportado em sílica, $\text{IL-SO}_3\text{H-HSO}_4/\text{SiO}_2$. Esse material foi descrito como um catalisador heterogêneo bifuncional e foi empregado na conversão da celulose a HMF em uma única etapa, alcançando rendimentos de 5,9% para HMF, 20% para glicose e 77% para açúcares redutores totais. Ao comparar esse material ao catalisador de líquido iônico não ácido imobilizado na sílica, IL/SiO_2 , na mesma condição de reação, os autores verificaram menores rendimentos para o hidroximetilfurfural (3%), glicose (11%) e açúcares redutores totais (57%). Esses resultados indicaram um efeito sinérgico entre os grupos hidrogenossulfatos e sulfônicos no catalisador bifuncional sobre a conversão seletiva de celulose a glicose.¹⁴³

Em 2016, Parthasarathi e colaboradores¹⁴⁴ desenvolveram um método eficiente para tratar biomassa lignocelulósica. Os autores utilizaram hidróxido de tetrabutilamônio [TBA] [OH] em condições muito brandas (50 °C) para gerar glicose em rendimentos próximos a 95%.¹⁴⁴ Estudos para obtenção apenas de açúcares têm sido cada vez mais escassos na literatura, sendo o novo foco, as reações para produção de

produtos químicos e combustíveis em uma única etapa a partir da biomassa.

6. Hidrólise da Biomassa Usando Líquidos Iônicos em uma Etapa

Uma área em ascensão e com muita discussão científica é a hidrólise da biomassa ou sacarídeos provenientes da biomassa lignocelulósica em uma única etapa, utilizando-se LIs como solventes ou catalisadores. As pesquisas que visam a formação de furfural, hidroximetilfurfural e ácido levulínico são as mais estudadas e serão apresentadas a seguir, uma vez que essas moléculas são consideradas plataformas químicas para produção de outros produtos de maior valor comercial e, portanto, de grande interesse industrial.

6.1. Produção de furfural e hidroximetilfurfural

O furfural e o hidroximetilfurfural (HMF) são moléculas orgânicas originárias da biomassa bruta, sendo o furfural proveniente das pentoses, enquanto o hidroximetilfurfural, das hexoses. A produção de furfural é de aproximadamente 300 mil toneladas por ano, sendo a China o maior produtor (200 mil toneladas). A elevada produção decorre da importância desse composto como precursor para

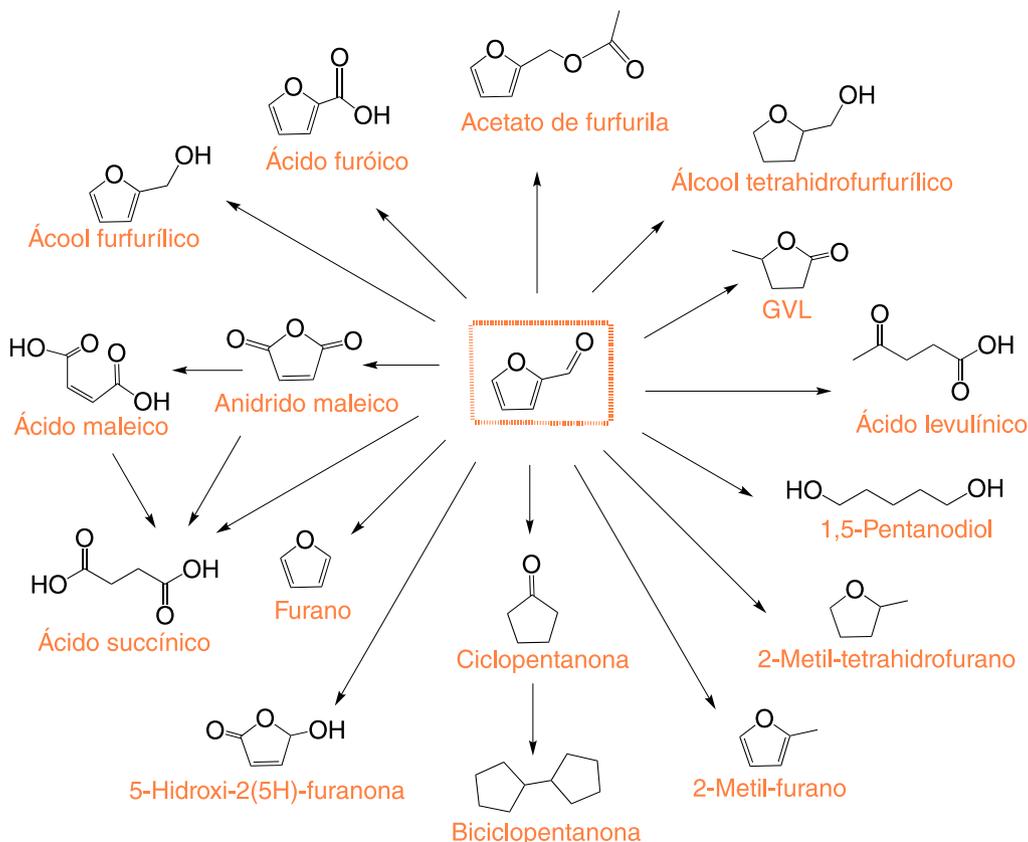


Figura 10. Produtos químicos e combustíveis originários do furfural. Adaptado da referência 146

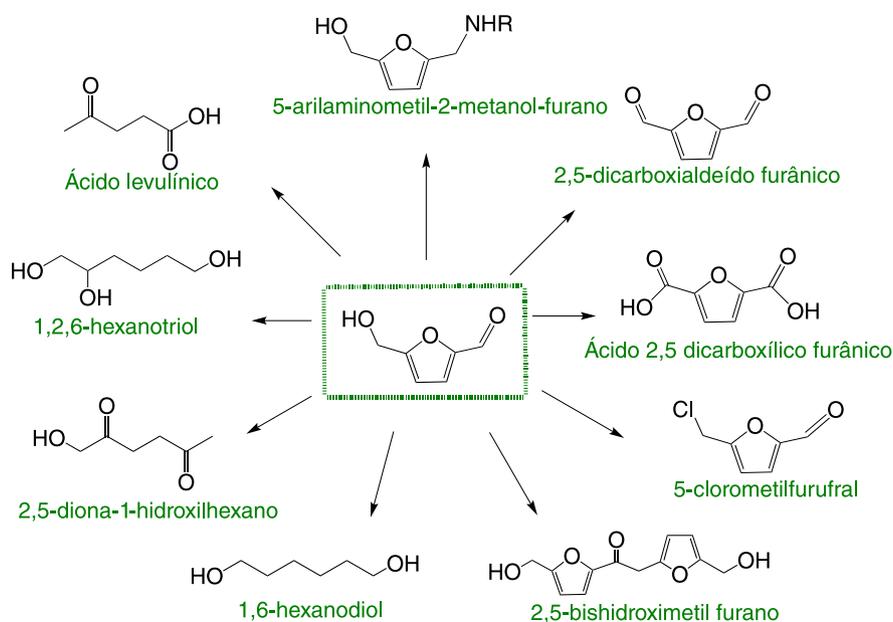


Figura 11. Produtos químicos e combustíveis originários do hidroximetilfurfural. Adaptado da referência 147

a indústria química e indústria de combustíveis.¹⁴⁵ As Figuras 10 e 11 apresentam os produtos químicos e combustíveis provenientes de furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente.

O primeiro processo industrial para produção de furfural a partir de biomassa foi realizado pela empresa Quaker Oats, em 1921. O processo era realizado em batelada e catalisado por ácido sulfúrico a 153 °C durante 5 h. O rendimento variava entre 41% e 56%. Apesar das desvantagens em relação ao uso desse ácido e o elevado tempo de residência no reator, o processo Quaker Oats tem sido empregado até hoje, porém com adaptações através de um processo contínuo. Os processos de catálise ácida, utilizando ácidos minerais, para produção de furfural, e também HMF, são em sua maioria pouco seletivos, pois há reações secundárias que degradam o produto e consomem os reagentes.¹⁴⁵ Além disso, a produção convencional de furfural exige alta energia e gera resíduos ácidos. Portanto, pesquisas mais econômicas e ambientalmente corretas sobre estratégias de produção de furfural, assim como de HMF, a partir da biomassa têm sido um grande desafio. Nesse contexto, os LIs aparecem como uma alternativa promissora para produção mais eficiente desses derivados furânicos. A Figura 12 mostra um comparativo de publicações sobre a produção de furfural e hidroximetilfurfural a partir de biomassa, tanto na ausência quanto na presença dos líquidos iônicos. Apenas artigos de pesquisa e revisão foram considerados e verificou-se, nitidamente, o número crescente de estudos sobre o uso dos LIs para transformação da biomassa em furfural e HMF nos últimos 10 anos. A partir de 2016, as publicações nessas áreas emplacaram um ritmo de crescimento bastante expressivo (Figura 12).

Ao observar a Figura 12 mais detalhadamente, verificou-se no ano de 2020, que o quantitativo de artigos publicados sobre conversão de biomassa em furfural e

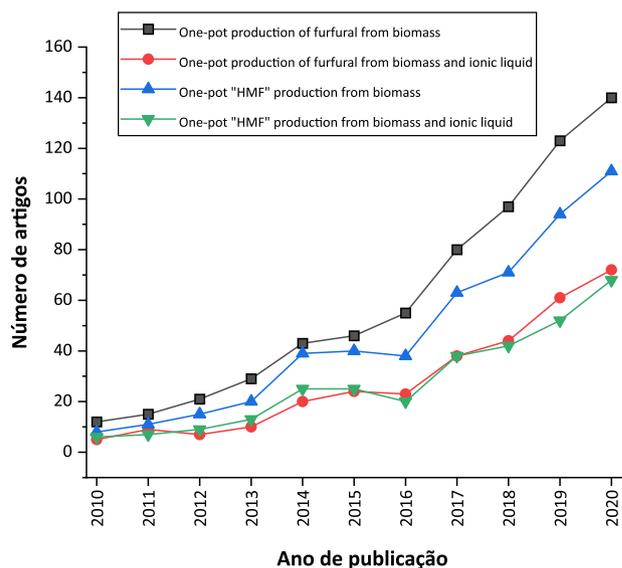


Figura 12. Panorama de publicações sobre produção de furfural e HMF a partir de biomassa nos últimos 10 anos. Os termos na legenda foram pesquisados na base de dados *ScienceDirect* (*Elsevier*), em agosto de 2020

HMF foi de 140 e 111, respectivamente. Já no ano de 2010, esses números eram de apenas 12 e 8 publicações. Esses dados refletem os esforços acadêmicos para o desenvolvimento dessas tecnologias de produção nos últimos anos. Quando associa-se a pesquisa a palavra-chave líquidos iônicos, o número de trabalhos diminuiu, porém o perfil de crescimento permanece semelhante. Em 2010, verificou-se apenas 5 e 6 trabalhos de conversão de biomassa em furfural e HMF empregando-se líquidos iônicos, respectivamente. Esses números, no ano de 2020, são consideravelmente maiores, observando-se 72 publicações para produção de furfural e 68 para produção de HMF, demonstrando um crescimento significativo. Alguns desses trabalhos envolvendo o uso de líquidos

iônicos para produção desses derivados furânicos serão reportados visando maior compreensão do assunto.

Em 2009, Su e colaboradores¹³³ estudaram um processo catalítico para conversão da celulose em hidroximetilfurfural (HMF) usando $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ como catalisador, em meio de $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{Cl}]$.¹⁴⁸ A celulose foi despolimerizada a glicose e em seguida, convertida a HMF em uma única etapa, sob condições brandas de reação (80 a 120 °C). Em todos os experimentos, o produto majoritário foi glicose, com baixos rendimentos para HMF e celobiose. O catalisador rico em CuCl_2 ($\chi \text{ CuCl}_2 = 0,90$) foi considerado o mais ativo, porém a sua atividade diminuiu com o tempo de reação. Por outro lado, o catalisador menos ativo ($\chi \text{ CuCl}_2 = 0,17$) mostrou seletividade crescente até as seis primeiras horas de reação, mantendo-se estável em 60% de rendimento. O catalisador de $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$ com baixo teor de CuCl_2 apresentou, portanto, melhor desempenho para conversão de glicose a HMF, à baixas temperaturas.

Lima e colaboradores¹⁴⁹ estudaram a conversão de mono-, di- e polissacarídeos em furfural e HMF na presença do LI ácido hidrogenossulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{Mim}][\text{HSO}_4]$), a 100 °C.¹⁴⁹ Este LI foi efetivo na conversão de xilose, frutose e polissacarídeos correlacionados, apresentando rendimentos de 84% de furfural a partir de xilose com 6 h de reação e 88% de HMF a partir de frutose com 30 minutos de reação. No entanto, a conversão de glicose foi menos efetiva. Os autores compararam os resultados obtidos na presença de ($[\text{C}_2\text{Mim}][\text{HSO}_4]$) com os obtidos com $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$, tanto na ausência quanto na presença de CrCl_3 ou H_2SO_4 . Nenhum vestígio de glicose e polímeros contendo esta unidade foi observado, contrariando os resultados até então obtidos sobre o sistema $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]/\text{CrCl}_3$. Esse sistema tem sido bastante efetivo na conversão de glicose e dissacarídeos correlacionados em HMF, mas não para polissacarídeos como celulose e amido. No caso dos polissacarídeos, a adição de ácido sulfúrico ou $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{HSO}_4]$ ao sistema polissacarídeo/ $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]/\text{CrCl}_3$, aumentou a seletividade a HMF, provavelmente por acelerar a etapa da hidrólise, ainda que a seletividade para degradação dos monômeros da glicose tenha sido inferior a 13%.

No mesmo ano, Sievers e colaboradores¹⁰³ avaliaram a reatividade de monossacarídeos à furfural e HMF na presença de H_2SO_4 em meio de $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$, a 120 °C.¹⁰³ A frutose foi mais rapidamente convertida que manose e glicose, com alta seletividade para HMF, mesmo na ausência do ácido. Verificou-se a conversão completa de manose e frutose, enquanto que a conversão da glicose foi de 97,7%. Os autores encontraram uma ordem decrescente de reatividade para conversão dos monossacarídeos: frutose >>> manose ~ glicose. A desidratação a HMF foi o caminho de reação predominante para conversão de frutose. Por outro lado, a seletividade ao HMF foi de apenas 12% a partir da glicose e de traços a partir de manose. Essa diferença de seletividade foi atribuída ao fato de que a reação de desidratação de cetoses (neste caso, frutose) ocorre mais rapidamente que a

desidratação de aldoses (neste caso, glicose e manose), em função da maior concentração de furanose, intermediário chave na reação de desidratação de cetohexoses.¹⁵⁰ A baixa seletividade no caso da glicose e da manose foi atribuída às baixas taxas relativas de desidratação dos diferentes confôrmers destes monossacarídeos, além de outras possíveis reações tais como isomerização e reações de condensação retro-aldólicas, no caso da glicose. A conversão de xilose também mostrou resultado bastante interessante. A seletividade a furfural foi de 13% e o consumo dessa pentose foi mais rápido que no caso das hexoses (glicose e manose). Esse rendimento é menor quando comparado a outros estudos em fase aquosa, que empregam maiores temperaturas de reação ($T=250$ °C) e razões de ácido/xilose três vezes maiores. As baixas seletividades de furfural e HMF a partir de xiloses e hexoses, respectivamente, indicam que as reações de degradação não são as únicas formas de consumo desses açúcares, sendo possível outros caminhos de reação, como por exemplo, no caso da glicose, sua isomerização e condensação retro-aldólica. Além dos produtos de degradação solúveis, as reações de degradação catalisadas por ácidos também levam à formação de resíduos sólidos (húmus).^{103, 150}

Binder e Raines propuseram um sistema de solvente contendo dimetilacetamida e cloreto de lítio (DMA-LiCl) para a síntese, em uma etapa, de HMF a partir da biomassa lignocelulósica não tratada, assim como de glicose e frutose.¹⁵¹ Diferentes tipos de catalisadores (ácidos e haletos metálicos) e aditivos (LIs e haletos metálicos) foram avaliados. Na conversão da frutose foi observada seletividade moderada a HMF na presença do solvente DMA-LiCl. Com a adição de catalisador (H_2SO_4 ou CuCl) verificou-se um aumento de seletividade em HMF, de 65 para 71%. Com a adição de C_2MimCl como aditivo, a seletividade foi superior a 80%. Outros LIs foram testados como aditivo, sendo o C_2MimCl mais efetivo. Os resultados sugerem que os íons haletos favorecem a reação. Na conversão de glicose, na ausência do CrCl_3 , obteve-se seletividade a HMF menor que 1%, enquanto que na presença desse mesmo haleto e DMA ou DMA-LiCl, a seletividade aumentou para 47-60%. O uso de 10% de brometo de sódio ou lítio aumentou a seletividade a HMF para 79-81%. Este resultado excedeu os reportados na literatura sem uso de LIs. A conversão da biomassa também foi possível na presença de DMA-LiCl como solvente, CrCl_3 e HCl como catalisadores e $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{Cl}]$ como aditivo, obtendo-se 48% de HMF e 34% de furfural.¹⁵¹

Ainda na mesma linha dos haletos metálicos, About-Yousef e colaboradores¹⁵² estudaram a conversão direta de celulose em HMF. Os estudos foram realizados na presença de cloretos metálicos simples ou combinados como catalisador e $[\text{C}_2\text{Mim}][\text{Cl}]$ como solvente. Os autores estudaram diferentes condições de reação e verificaram que altas temperaturas favorecem a conversão de celulose e tempos curtos prevalecem a seletividade para HMF. Os derivados furânicos avaliados foram 2-furfuril-hidroximetilcetona, furfural e HMF. A reação conduzida com FeCl_3 resultou em um rendimento de 59,9% de

derivados furânicos totais a partir de celulose. O catalisador CrCl_3 foi o mais efetivo para conversão seletiva de celulose a HMF (35,6%). Combinações de cloretos metálicos também foram avaliadas e foi observado 75,9% de formação de derivados furânicos totais usando $\text{FeCl}_3/\text{CuCl}_2$ como catalisador. O uso de $\text{CrCl}_3/\text{CuCl}_2$ apresentou resultado um pouco mais seletivo para produção de HMF (39,9%).¹⁵²

Uma série de líquidos iônicos ligados covalentemente à sílica foi testada como catalisador para conversão de biomassa em derivados furânicos (furfural e HMF). Os autores desenvolveram uma rota verde para o preparo dos catalisadores e utilizaram sistematicamente esses materiais para conversão de vários carboidratos e celulose em furanos e derivados, onde boas atividades catalíticas foram reportadas. O catalisador mais ativo e seletivo para produção de derivados furânicos foi o hidrogenossulfato de 3-sulfobutil-1-(3-propiltrióxosilano)imidazólio suportado em sílica, $\text{IL-SO}_3\text{H-HSO}_4/\text{SiO}_2$. A conversão de frutose, glicose, xilose, sucrose e celobiose foram de 99%, 96%, 94%, 76% e 99%, respectivamente. A desidratação de celulose microcristalina gerou 77% de açúcares redutores totais, sendo 20% de glicose. Todos os catalisadores apresentaram boa reusabilidade, com poucas perdas na seletividade para os derivados furânicos em até 5 ciclos.¹⁴³

O uso de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$, foi testado frente a diversos catalisadores para a conversão direta de polissacarídeos à HMF. A mistura $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$ -catalisador que apresentou melhor resultado foi com CrCl_3 ou TiOSO_4 , apresentando conversão de sacarose e glicose, respectivamente, de 82% e 72%. A conversão de frutose foi de 92% com a mistura $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$ - TiOSO_4 . Esses resultados foram obtidos após o oitavo reuso do catalisador. Chiappe e colaboradores¹⁵³ apresentaram a mistura com TiOSO_4 pela primeira vez como uma alternativa mais sustentável para a conversão de açúcares à HMF.¹⁵³

Sarwono e colaboradores¹⁵⁴ estudaram a produção direta de HMF em $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]/\text{CrCl}_3$ sob sonda de ultrassom. Os autores realizaram uma comparação com o aquecimento convencional e verificaram uma redução no tempo de reação de horas para minutos. Foram avaliadas as conversões de glicose, celulose e bambu, obtendo-se rendimentos de HMF em 43%, 31% e 13%, respectivamente, em menos de 10 minutos de reação. O reuso do sistema catalítico $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]/\text{CrCl}_3$ também foi investigado, sendo possível um reuso de até 4 vezes. Após o quarto ciclo observou-se perda de rendimento, que foi apontada como consequência da extração incompleta dos produtos, os quais ocasionaram a formação de subprodutos no ciclo seguinte.¹⁵⁴

Uma proposta interessante feita por Yan e colaboradores¹⁵⁵ foi a síntese direta de ácido 2,5-dicarboxílico furânico a partir de frutose. A conversão de frutose à HMF foi completa com auxílio de Amberlyst-15 e $[\text{C}_4\text{Mim}][\text{Cl}]$. No mesmo reator foi feita a adição de Fe-Zr-O para oxidação do HMF à ácido 2,5-dicarboxílico furânico. Esse processo apresentou um rendimento de 46% e não utilizou base na etapa de oxidação de HMF.¹⁵⁵

6.2. Produção de ácido levulínico

Outro produto derivado de biomassa é o ácido levulínico (AL), o qual vem adquirindo importância, sendo tema de vários artigos de revisão e pesquisa.^{26,156-160} A presença de uma carbonila cetônica e um grupo ácido carboxílico na mesma estrutura, torna o AL uma molécula orgânica bastante reativa e de grande aplicação industrial. Os produtos químicos obtidos a partir do AL, incluem polímeros, herbicidas, biocombustíveis, produtos farmacêuticos, resinas, plastificantes, agente anticongelante, ácido succínico e aditivos para combustível.^{26,159-164} A

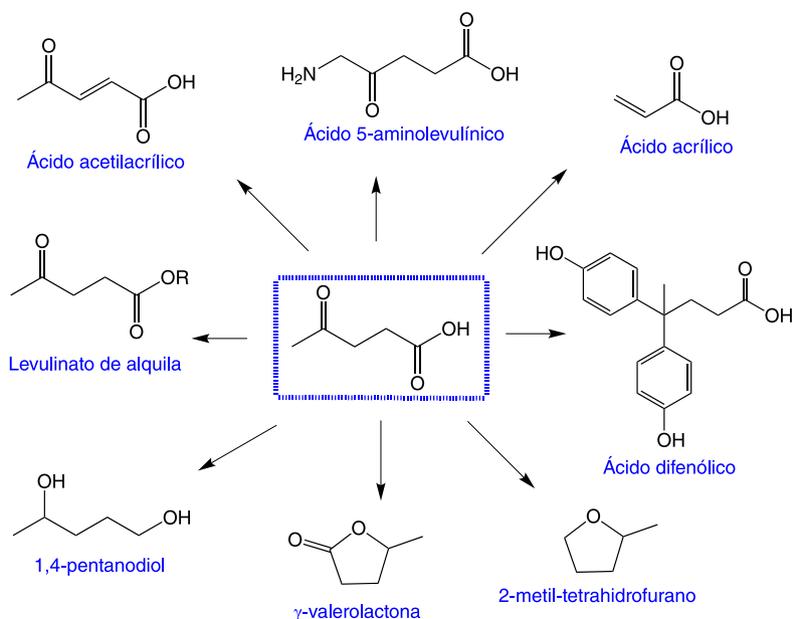


Figura 13. Produtos químicos e combustíveis originários do ácido levulínico. Adaptado de 147

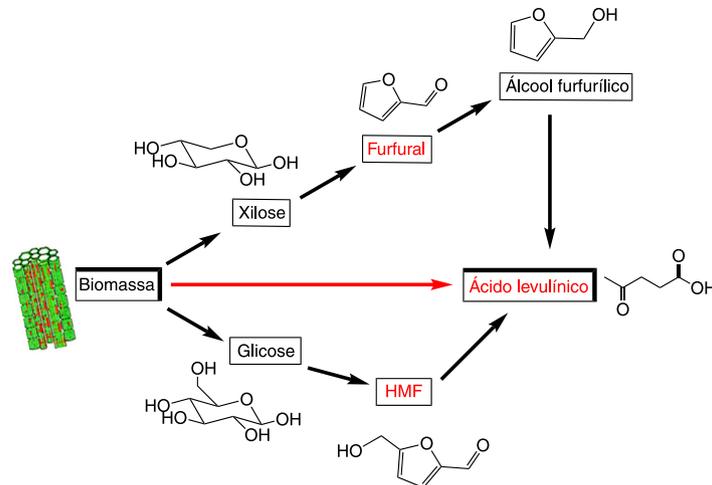


Figura 14. Fluxograma da produção de ácido levulínico a partir da biomassa

Figura 13 apresenta alguns possíveis produtos químicos e combustíveis provenientes do AL.

O ácido levulínico pode ser obtido a partir da biomassa lignocelulósica utilizando enzimas ou catálise ácida. Na Figura 14 observa-se o fluxograma resumido de obtenção do AL a partir de biomassa. A produção é realizada pelo processo Biofine, que utiliza ácido sulfúrico (1,5-3,0%) como catalisador. Esse processo consiste em duas etapas: na primeira, em um reator de fluxo contínuo, ocorre a hidrólise da biomassa à açúcares, que são desidratados à altas temperaturas (210-220 °C) e pressão (25 bar) para formar HMF e furfural. Posteriormente, em um segundo reator, o HMF é convertido em ácido levulínico e ácido fórmico em 20 minutos à 190-200 °C. Apesar de apresentar rápida conversão e rendimentos de até 70%, esse processo possui como desvantagem a produção de húmus, recuperação ineficiente e elevado uso de água. O AL também pode ser obtido a partir do furfural ao adicionar a etapa de redução do furfural à álcool furfurílico (Figura 14).^{145,165,166}

Metodologias sintéticas eficientes para obtenção de AL têm sido descritas na literatura, visando principalmente processos mais eficientes e uso de catalisadores heterogêneos. Nesse contexto, os líquidos iônicos apresentam grande importância, seja como meio solvente ou como catalisador para transformação da biomassa.¹⁶⁷ A Figura 15 apresenta o aumento significativo do número de artigos de pesquisa e revisões publicados sobre a temática de produção de ácido levulínico nos últimos dez anos. A produção de AL a partir de biomassa totaliza um número expressivo de 450 artigos em 2020, quando comparado ao ano de 2010 (41 artigos). Estudos sobre produção direta correspondem a 21% do total em 2020, registrando 96 artigos. Os desafios para produção direta são inúmeros, especialmente aqueles que envolvem a promoção de uma melhor dissolução da biomassa e os ajustes das propriedades dos catalisadores, de forma a obter maior atividade e seletividade para o produto desejado. O número de estudos sobre a produção direta de AL a partir da biomassa empregando-se LIs eram de apenas 4 em 2010, enquanto que em 2020, cerca de 50

artigos foram publicados. Apesar desse aumento, a produção direta, assim como o uso de líquidos iônicos ainda é um tema em desenvolvimento, com poucas publicações, pois muitos estudos ainda recorrem a um sistema mais simples, utilizando açúcares como material de partida.

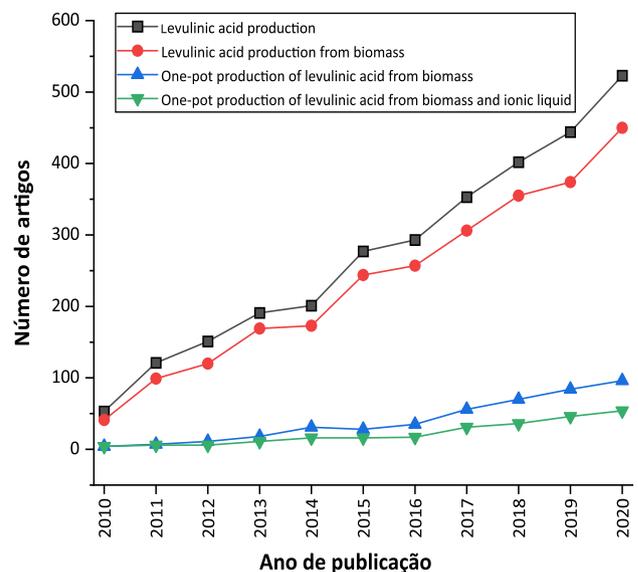


Figura 15. Panorama de publicações sobre produção ácido levulínico a partir de biomassa nos últimos 10 anos. Os termos na legenda foram pesquisados na base de dados *ScienceDirect* (Elsevier), em agosto de 2020

Alguns desses trabalhos envolvendo uso de líquidos iônicos para produção de ácido levulínico serão descritos com intuito de mostrar a discussão reportada na literatura. Em 2015, Ramli e colaboradores¹⁶⁸ utilizaram tetracloroferrato de 1-ácido sulfônico-3-metilimidazólio, [SMIm][FeCl₄], para a conversão de glicose. Foi possível observar 99,9% de conversão e seletividade de 17,7% para o HMF e 67,8% para AL, em 240 minutos a 150 °C. Entretanto, ao usar [SMIm][Cl] como catalisador na mesma condição de reação, a conversão foi de apenas 60% com seletividade de 6,3% para o HMF e 25,8% para o AL. Segundo os autores, esses resultados sugerem que os sítios ácidos de Lewis apresentam

melhor atividade catalítica do que os sítios ácidos de Brønsted para a conversão de glicose.¹⁶⁸

Ren e colaboradores¹⁶⁹ estudaram a conversão de celulose em presença de LI ácidos e mostraram que a condição ótima para obtenção de 86,1% de ácido levulínico foi 20 mg de celulose, 1 g de $[C_3SO_3HMIm][HSO_4]$ e 6 g de água a 170 °C por 5 horas. Os autores observaram que o uso de concentrações iniciais de celulose menores estimula a conversão da celulose e seletividade ao ácido levulínico, pois ao aumentar a quantidade de celulose para 50 mg, a produção do ácido foi menor (74,4% de rendimento).¹⁶⁹

Liu e colaboradores¹⁵⁶ verificaram alta seletividade para a produção de ácido levulínico a partir de biomassa lignocelulósica, obtendo-se até 21% de rendimento. Nesse trabalho foi salientado a dependência do ânion em líquidos iônicos contendo o cátion 1-metil-3-(3-sulfopropil)imidazólio, $[C_3SO_3HMIm]^+$, a 180 °C por uma hora e meia. Os autores mostraram que ânions mais ácidos promoveram maior seletividade ao ácido levulínico. Os ânions estudados mostraram a seguinte ordem decrescente, $[HSO_4]^- > [PhSO_3]^- \sim [CH_3SO_3]^- > 1$ -naftalenosulfonato $> [H_2PO_4]^-$, indicando a importância da acidez na clivagem catalítica da glicose e hemiceluloses ao protonar o oxigênio glicosídico. Entretanto, o uso de $[C_3SO_3HMIm][Cl]$ como catalisador foi mais efetivo para produção do ácido levulínico (20,9% de rendimento), mesmo esse LI apresentando menor acidez que o $[C_3SO_3HMIm][HSO_4]$. Esse resultado foi devido as interações do hidrogênio dos grupos hidroxila da celulose com os íons Cl⁻, que ajudam a quebrar a rede de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da celulose e facilita a sua dissolução. Essas interações, quando mais fortes aumentam a acessibilidade da celulose e das hemiceluloses aos sítios ácidos do cátion $[C_3SO_3HMIm]^+$, melhorando assim o desempenho catalítico.¹⁵⁶

Khan e colaboradores²⁶ estudaram a conversão de diferentes biomassas lignocelulósicas à ácido levulínico na presença de LIs dicatiônicos, contendo o cátion 1,1-bis(3-metilimidazólio-1-il)butileno, $[C_4(MIm)_2]$. Os contra íons aniônicos avaliados foram $[(2HSO_4)(H_2SO_4)_0]$, $[(2HSO_4)(H_2SO_4)_2]$ e $[(2HSO_4)(H_2SO_4)_4]$, que diferenciam-se apenas pela quantidade de ácido sulfúrico. O LI mais ácido, $[C_4(MIm)_2][(2HSO_4)(H_2SO_4)_4]$, apresentou o melhor resultado para formação de ácido levulínico. A condição ótima foi encontrada em 1 h de reação a 110 °C, obtendo-se até 47,5% de rendimento de AL a partir da biomassa do bambu. Os autores atribuíram esse resultado não apenas a maior acidez do LI, mas também à sua baixa viscosidade em relação aos outros LIs dicatiônicos avaliados.²⁶

Zunita e colaboradores¹⁷⁰ sintetizaram um novo líquido iônico hidrofóbico, o iodeto de 1,3-dipropil-2-(2-propoxifenil)-4,5-difenilimidazólio ($[DPDIm][I]$), e o avaliaram como solvente na reação de conversão de celulose, empregando-se ácido sulfúrico como catalisador. Em duas horas de reação a 140 °C, foi observado um rendimento de 94,2% para ácido levulínico e 18,9% para ácido fórmico. Os mesmos produtos são formados na ausência de catalisador,

porém, em menor percentual. Os autores mostraram a possibilidade de reciclo desse LI como solvente em até 5 vezes. A substituição do LI por água, na mesma condição de reação, diminui o rendimento de ácido levulínico e ácido fórmico para 45,1% e 9,02%, respectivamente. O estudo realizado reafirmou a importância do uso do LI como solvente na conversão de biomassa à ácido levulínico.¹⁷⁰

Todos os resultados descritos nesse trabalho mostram que a conversão de biomassa vem se destacando, sobretudo no que se refere à sua transformação em combustíveis e produtos químicos de elevado valor comercial. O uso de líquidos iônicos, especificamente para transformação de biomassa, vem sendo estudado de forma significativa nos últimos anos. Mais de 87% dos trabalhos disponíveis na literatura sobre o tema foram publicados no período de 2010 a 2020. Isso corresponde a um pouco mais de 11000 referências e mostra que o conhecimento sobre a aplicação de líquidos iônicos na conversão de biomassa ainda é bastante recente.

Levando-se em consideração os tipos de publicações até 2020 (total de 13780), 54% são relacionadas aos artigos de pesquisa e 19% correspondem a artigos de revisão. Outra observação importante é o aumento expressivo de publicações nos últimos 10 anos (219 publicações em 2010 para 1504 em 2020), onde o volume de informação em curto intervalo de tempo é bastante considerável. Embora o assunto seja de extrema relevância, nenhum artigo de revisão sobre a utilização de líquidos iônicos para fracionamento e transformação da biomassa lignocelulósica foi publicado em revistas brasileiras até o presente momento.

7. Considerações Finais

A revisão reúne informações relevantes sobre os líquidos iônicos, suas propriedades físico-químicas e modo de preparo, assim como mostra a atuação desses materiais no fracionamento da biomassa e como catalisadores bastante promissores na conversão dessa matéria-prima renovável em açúcares, alguns compostos furânicos e ácido levulínico.

Apesar dos avanços científicos e tecnológicos significativos, ainda há muitos desafios nessas áreas. As características multipropósitos dos líquidos iônicos abrem caminhos para estudos voltados ao preparo de novos LIs que possam ser empregados tanto na despolimerização da biomassa, quanto na sua transformação de forma mais ativa e seletiva aos produtos de interesse.

A química dos líquidos iônicos tem avançado significativamente, porém ainda é preciso expandir seu desenvolvimento científico nas áreas fundamentais e aplicadas, especialmente para o progresso de tecnologias sustentáveis, visando rotas únicas de obtenção de produtos de maior valor comercial, a partir da biomassa. Por fim, alunos e pesquisadores poderão dispor de conhecimentos prévios e, conseqüentemente, aplicá-los de forma mais eficiente possível nas diversas áreas de interesse, especialmente na transformação de biomassa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ, ANP e NUCAT/COPPE/UFRJ.

Referências Bibliográficas

- Mota, C. J. A.; Monteiro, R.; Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. *Química Nova* **2013**, *10*, 1483. [CrossRef]
- Hayes, D. J.; An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today* **2009**, *145*, 138. [CrossRef]
- Simonetti, D. A.; Dumesic, J.; Catalytic strategies for changing the energy content and achieving C-C coupling in biomass-derived oxygenated hydrocarbons. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 725. [CrossRef] [PubMed]
- Rezende, M. J. C.; Lima, A. L.; Silva, B. V.; Mota, C. J. A.; Torres, E. A.; Rocha, G. O.; Cardozo, I. M. M.; Costa, K. P.; Guarieiro, L. L. N.; Pereira, P. A. P.; Martinez, S.; Andrade, J. B.; Biodiesel: An overview II. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2021**, *32*, 1301. [CrossRef]
- Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Química Nova* **2007**, *30*, 667. [CrossRef]
- Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. L.; Rampin, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova* **2009**, *32*, 776. [CrossRef]
- Pantel, A.; Arora, N.; Pruthi, V.; Pruthi, P. A.; Sustainable biodiesel production from oleaginous yeasts utilizing hydrolysates of various non-edible lignocellulosic biomasses. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *62*, 836. [CrossRef]
- Gallezot, P.; Catalytic conversion of biomass: challenges and issues. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 734. [CrossRef] [PubMed]
- Ong, H. C.; Chen, W.; Farooq, A.; Gan, Y. Y.; Lee, K. T.; Ashokkumar, V.; Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *113*, 109266. [CrossRef]
- Mu, B.; Xu, H.; Li, W.; Yang, Y.; Quantitation of fast hydrolysis of cellulose catalyzed by its substituents for potential biomass conversion. *Bioresour. Technol.* **2019**, *273*, 305. [CrossRef]
- Zhao, H.; Hao, J.; Ban, Y.; Sha, Y.; Zhou, H.; Liu, Q.; Novel and efficient cobalt catalysts synthesized by one-step solution phase reduction for the conversion of biomass derived ethyl levulinate. *Catalysis Today* **2019**, *319*, 145. [CrossRef]
- Romero, A.; Alonso, E.; Sastre, A.; Nieto-Marquez, A. Conversion of biomass into sorbitol: Cellulose hydrolysis on MCM-48 and D-Glucose hydrogenation on Ru/MCM-48. *Microporous and Mesoporous Materials* **2016**, *224*, 1. [CrossRef]
- Zhonga, J.; Guoa, Y.; Chen, J.; Protonated and layered transition metal oxides as solid acids for dehydration of biomass-based fructose into 5-hydroxymethylfurfural. *Journal of Energy Chemistry* **2017**, *26*, 147. [CrossRef]
- Zhao, H.; Kwak, J. H.; Wang, Y.; Franz, J. A.; White, J. M.; Holladay, J. E.; Effects of crystallinity on dilute acid hydrolysis of cellulose by cellulose ball-milling study. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 807. [CrossRef]
- Baig, K.S.; Wu, J.; Turcotte, G.; Future prospects of delignification pretreatments for the lignocellulosic materials to produce second generation bioethanol. *International Journal of Energy Research* **2019**, *43*, 1411. [CrossRef]
- James, K-W. C.; Xavier, D.; Véronique, B.; Hassan, Z-N.; Jean-Michel, L.; Two-Step thermochemical cellulose hydrolysis with partial neutralization for glucose production. *Frontiers in Chemistry*, 2018, *6*, 117. [CrossRef]
- Yang, Y.; Zhang, C.; Zhang, Z. C.; Advances in catalytic transformations of carbohydrates and lignin in ionic liquids and mechanistic studies. *WIREs Energy and Environment* **2018**, *7*, 284. [CrossRef]
- Seoud, O. A. E.; Koschella, A.; Fidale, L. C.; Dorn, S.; Heinze, T.; Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: a window of opportunities. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629. [CrossRef] [PubMed]
- Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. *Química Nova* **2001**, *24*, 830. [CrossRef]
- Iqbal, J.; Muhammad, N.; Rahim, A.; Khan, A. S.; Ullah, Z.; Gonfa, G.; Ahmad, P.; COSMO-RS predictions, hydrogen bond basicity values and experimental evaluation of amino acid-based ionic liquids for lignocellulosic biomass dissolution. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *273*, 215. [CrossRef]
- Lethesha, K. C.; Evjena, S.; Venkatramana, V.; Shahb, S. N.; Fiksdahl, A.; Highly efficient cellulose dissolution by alkaline ionic liquids. *Carbohydrate Polymers*, **2020**, *229*, 115594. [CrossRef]
- Valkenberg, M. H.; de Castro, C.; Holderich, W. F.; Immobilisation of ionic liquids on solid supports. *Green Chemistry* **2002**, *4*, 88. [CrossRef]
- Feng, J.; Ding, M.; Xinhe, B.; Synthesis and characterization of magnesium-substituted aluminophosphate molecular sieves (MgAPO-11) and their kinetic study of catalytic cracking of *n*-hexane. *Chinese Journal of Catalysis* **2009**, *30*, 279. [CrossRef]
- Lapis, A. A. M.; Oliveira, L.F.; da Silveira Neto, B. A.; Dupont, J.; Ionic liquid supported acid/base-catalyzed production of biodiesel. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 759. [CrossRef] [PubMed]
- Chenga, F.; Zhaoa, X.; Hu, Y.; Lignocellulosic biomass delignification using aqueous alcohol solutions with the catalysis of acidic ionic liquids: A comparison study of solvents. *Bioresour. Technol.* **2018**, *249*, 969. [CrossRef]
- Khan, A. S.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Nasrullah, A.; Ullah, Z.; Sarwono, A.; Shahe, F. U.; Muhammad, N.; Efficient conversion of lignocellulosic biomass to levulinic acid using acidic ionic liquids. *Carbohydrate Polymers* **2018**, *181*, 208. [CrossRef]
- União Europeia. Diretiva 30, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anpromiss.pt/imagens/Biocom/dir2003_30.pdf>. Acesso em: 28 março 2021.

28. Basu, P.; *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. Practical Design and Theory*, 3a. ed., Academic Press: Cambridge, 2018.
29. Rinaldi, R.; Palkovits, R.; Schuth, F.; Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids. *Angewandte Chemie* **2008**, *47*, 8047. [CrossRef] [PubMed]
30. Parmar, K.; Biomass- An overview on composition characteristics and properties. *IRA-International Journal of Applied Sciences* **2017**, *7*, 2455. [CrossRef]
31. Zugenmaier, P.; Order in cellulose: Historical review of crystal structure research on cellulose. *Carbohydrate Polymers* **2021**, *254*, 117. [CrossRef]
32. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General* **2010**, *373*, 1. [CrossRef]
33. Qaseem, M. F.; Shaheen, H.; Wu, A. M.; Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, *144*, 110996. [CrossRef]
34. Huang, J.; Fu, S.; Gan, L.; *Lignin Chemistry and Applications*, 1a. ed., Elsevier: Amsterdam, 2019.
35. Santos, F. A.; de Queiróz, J. H.; Colodette, J. L.; Fernandes, S. A.; Guimarães, V. M.; Rezende, S. T.; Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. *Química Nova* **2012**, *35*, 1004. [CrossRef]
36. Rinaldi, R.; Schuth, F.; Design of solid catalysts for the conversion of biomass. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2*, 610. [CrossRef]
37. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J.; Room temperature molten salts: neoteric “Green” solvents for chemical reactions and processes. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2000**, *11*, 337. [CrossRef]
38. Li C.; Zhao, Z. K.; Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2007**, *349*, 1847. [CrossRef]
39. Li C.; Wang, Q.; Zhao, Z. K.; Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lignocellulose. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 177. [CrossRef]
40. Vanoye, L.; Fanselow, M.; Holbrey, J. D.; Atkins, M. P.; Seddon, K. R.; Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chemistry* **2009**, *11*, 390. [CrossRef]
41. Zhu, S.; Wu, Y.; Chen, Q.; Yu, Z.; Wang, C.; Jin, S.; Ding, Y.; Wu, G.; Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 325. [CrossRef]
42. Amarasekara, A.; Owereh, O.; Hydrolysis and decomposition of cellulose in Brønsted acidic ionic liquids under mild conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 10152. [CrossRef]
43. Ohno, H.; Fukaya, Y.; Task specific ionic liquids for cellulose technology. *Chemistry Letters* **2009**, *38*, 2. [CrossRef]
44. Eberlin, M.; Dupont, J.; Structure and physico-chemical properties of ionic liquids: what mass spectrometry is telling us. *Current Organic Chemistry* **2013**, *17*, 257. [CrossRef]
45. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- *n*-butyl-3-methylimidazolium cation. *Journal de Chimie Physique* **1998**, *95*, 1626. [CrossRef]
46. Deyab, M.A.; Moustafa, Y.M.; Nessim, M.I.; Fathallah, N. A.; Bagato N. M. A.; New series of ionic liquids based on benzalkonium chloride derivatives: Synthesis, characterizations, and applications. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *313*, 113566. [CrossRef]
47. Honarmand, M.; Tzani, A.; Detsi, A.; Synthesis of novel multi-OH functionalized ionic liquid and its application as dual catalyst-solvent for the one-pot synthesis 4H-pyrans. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *290*, 111358. [CrossRef]
48. Mena, S.; Guirado, G.; One-pot sustainable synthesis of tetrabutylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *312*, 113393. [CrossRef]
49. Takahashi, S.; Curtis, L. A.; Gosz tola, D.; Koura, N.; Saboungi, M. L.; Molecular orbital calculations and Raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates. *Inorganic Chemistry*, **1995**, *34*, 2990. [CrossRef]
50. Margulis, C. J.; Stern, H. A.; Berne, B. J.; Computer simulation of a “Green Chemistry” room-temperature ionic solvent. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 12017. [CrossRef]
51. de Andrade, J.; Böes, E. S.; Stassen, H.; A force field for liquid state simulations on room temperature molten salts: 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 3546. [CrossRef]
52. Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Pádua, A. A. H.; Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 2038. [CrossRef]
53. Egorova, K. S.; Ananikov, V. P.; Fundamental importance of ionic interactions in the liquid phase: A review of recent studies of ionic liquids in biomedical and pharmaceutical applications. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *272*, 271. [CrossRef]
54. Agafonov, A. V.; Shibaeva, V. D.; Kraev A. S.; Guseinov, S. S.; Ramenskaya, L. M.; Kudryakova, N. O.; Grishina, E. P.; Effect of synthesis conditions on the properties of an ionic liquid in the 1-butyl-3-methylimidazolium acetate - Na-bentonite ionogel. Steric stabilization and confinement. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *315*, 113703. [CrossRef]
55. Zheng, W.; Cao, P.; Sun, W.; Zhao, L.; Towards an understanding of the microstructure and interfacial properties of the ionic liquid/sulfuric acid catalyst in liquid-liquid reactions. *Chemical Engineering Science* **2019**, *205*, 287. [CrossRef]
56. Santos, V. M. L.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal de Pernambuco, **2004**. [Link]
57. Macfarlane, D.R.; Meakin, P.; Sun, J.; Amini, M.; Forsyth, J.; Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 4164. [CrossRef]
58. Heintz, A.; Kulikov, D. V.; Verevkin, S. P.; Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-*N*-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2002**, *34*, 1341. [CrossRef]

59. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F.; Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2005, *37*, 559. [CrossRef]
60. Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Fernandes, A. M.; Marrucho, I. M.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P.; Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007, *314*, 621. [CrossRef] [PubMed]
61. Huddlestone, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.; Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 2001, *3*, 156. [CrossRef]
62. Chancelier, L.; Boyron, O.; Gutel, T.; Santini, C.; Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids. *French-Ukrainian Journal of Chemistry* 2016, *4*, 51. [CrossRef]
63. Moyer, P.; Kim, K.; Abdoulmoumine, N.; Chmely, S. C.; Long, B. K.; Carrier, D. J.; Labbé, N.; Structural changes in lignocellulosic biomass during activation with ionic liquids comprising 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Biotechnology for Biofuels* 2018, *11*, 265. [CrossRef]
64. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R.; Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. *Fluid Phase Equilibria* 2004, *219*, 93. [CrossRef]
65. Lovelock, K. R. J.; Quantifying intermolecular interactions of ionic liquids using cohesive energy densities. *Royal Society Open Science* 2017, *4*, 17223. [CrossRef]
66. Zhu, C.; Anastasia K.; Duijneveldt, J. V.; Potter, K.; 21st International Conference on Composite Materials Xi'an, China, 2017. [Link]
67. Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; Hydrophobic, highlyconductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry* 1996, *35*, 1168. [CrossRef] [PubMed]
68. Lohmoh, M.-A.; Wirzal, M. D. H.; Halima, N. S. A.; Saada, M. S.; Foong, C. Y.; Electrochemical stability on 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl sulfonyl) imide ionic liquid for dye sensitized solar cell application. *Journal of Molecular Liquids* 2020, *313*, 113594. [CrossRef]
69. Rotrekl, J.; Jandov, V.; Storch, J.; Velíšek, P.; Curínová, P.; Schwarz, J.; Wagner, Z.; Bendova, M.; Thermal properties of novel oligoether-substituted ionic liquids and the influence of alkyl-substituent isomery. *Fluid Phase Equilibria* 2020, *514*, 112561. [CrossRef]
70. Monteiro, B.; Maria, L.; Cruz, A.; Carretas, J. M.; Marçalo, J.; Leal, J. P.; Thermal stability and specific heats of coordinating ionic liquids *Thermochimica Acta* 2020, *684*, 178482. [CrossRef]
71. Rebelo, L. P. N.; Earle, M. J.; Esperança, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A.; The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* 2006, *439*, 831. [CrossRef] [PubMed]
72. Anderson, J.-M.; Meng, X.; Traïkia, M.; Husson, P.; Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2016, *94*, 169. [CrossRef]
73. Arnaboldi, S.; Magni, M.; Mussini, P. R.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; “Egg of Columbus”: Single-step complete removal of chloride impurities from ionic liquids by AgCl deposition on silver electrode. *Electrochemistry Communications* 2015, *51*, 46. [CrossRef]
74. McIntosh, A. J. S.; *Em Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*; McIntosh, A. J. S.; Griffith, J.; Gräsvik, J., eds.; Elsevier, 2016, cap. 2. [CrossRef]
75. Łuczak, J.; Paszkiewicz, M.; Krukowska, A.; Malankowska, A.; Zaleska-Medynska, A.; Ionic liquids for nano- and microstructures preparation. Part 1: Properties and multifunctional role. *Advances in Colloid and Interface Science* 2016, *230*, 13. [CrossRef]
76. Ahmada, W.; Ostonen, A.; Jakobsson, K.; Uusi-Kyyny, P.; Alopaeus, V.; Hyvääkö, U.; King, A. W. T.; Feasibility of thermal separation in recycling of the distillable ionic liquid [DBNH] [OAc] in cellulose fiber production. *Chemical Engineering Research and Design* 2016, *114*, 287. [CrossRef]
77. Cao, Y.; Mu, T.; Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, *53*, 8651. [CrossRef]
78. Watanabe, M.; Thomas, M. L.; Zhang, S.; Ueno, K.; Yasuda, T.; Dokko, K.; Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chemical Reviews* 2017, *117*, 7190. [CrossRef]
79. Penna, T. C.; Paschoal, V. H.; Faria, L. F. O.; Ribeiro, M. C. C.; Estimating density of ionic liquids under very high pressure. *Journal of Molecular Liquids* 2018, *265*, 510. [CrossRef]
80. Quijada-Maldonado, E.; de Boogaart, S. V.; Lijbers, J. H.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B.; Experimental densities, dynamic viscosities and surface tensions of the ionic liquids’ series 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and dicyanamide and their binary and ternary mixtures with water and ethanol at T = (298.15 to 343.15 K). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2012, *51*, 51. [CrossRef]
81. Diogo, J. C. F.; Caetano, F. J. P.; Fareleira, J. M. N. A.; Wakeham, W. A.; Viscosity Measurements on Ionic Liquids: A Cautionary Tale. *International Journal of Thermophysics* 2014, *35*, 1615. [CrossRef]
82. Jordan, A.; Gathergood, N.; Biodegradation of ionic liquids – a critical review. *Chemical Society Reviews* 2015, *44*, 8200. [CrossRef]
83. Vaziri, N.; Khordad, R.; Rezaei G.; Effect of potential attraction term on surface tension of ionic liquids. *Physica B: Condensed Matter* 2018, *533*, 50. [CrossRef]
84. Shojaeian, A.; Surface tension measurements of aqueous 1-alkyle-3-methylimidazolium tetrafluoroborate {[Cnmim][BF4]} (n = 2, 4, 6) solutions and modeling surface tension of ionic liquid binary mixtures using six various models. *Thermochimica Acta* 2019, *673*, 119. [CrossRef]
85. Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A.; The large-scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Green Chemistry*, 2007, *9*, 449. [CrossRef]

86. Swatloski, R.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. P. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 4974. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
87. Singh, S. K.; Savoy, A. W.; Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *297*, 112038. [[CrossRef](#)]
88. Alqurashy, B. A.; An efficient preparation and characterization of 1-(2-ethoxy-2-oxoethyl)imidazolium based ionic liquids derivatives as potential bioactive agents. *Journal of Saudi Chemical Society* **2020**, *24*, 631. [[CrossRef](#)]
89. Zbancioc, G.; Mangalagiu, I. I.; Moldoveanu, C.; Ultrasound assisted synthesis of imidazolium salts: An efficient way to ionic liquids. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, *23*, 376. [[CrossRef](#)]
90. Heinze, T.; Schwikal, K.; Barthel, S. Ionic Liquids as Reaction Medium in Cellulose Functionalization. *Macromolecular Bioscience* **2005**, *5*, 520. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
91. Moulthrop, J. S.; Swatlosky, R. P.; Moyna, G.; Rogers, R. D.; High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chemical Communications* **2005**, 1557. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
92. Remsing, R. C.; Swatlosky, R. P.; Rogers, R. P.; Moyna, G.; Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems. *Chemical Communications* **2006**, 1271. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
93. Feng, L.; Chen, Z.; Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2008**, *142*, 1. [[CrossRef](#)]
94. Zakrzewska, M. E.; Bogel-Lukasik, E.; Bogel-Lukasik, R.; Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids. *Energy and Fuels* **2010**, *24*, 737. [[CrossRef](#)]
95. Ogeda, T. L.; Petri, D. F. S.; Biomass Enzymatic Hydrolysis. *Química Nova* **2010**, *33*, 1549. [[CrossRef](#)]
96. Gogoi, G.; Hazarika, S.; Dissolution of lignocellulosic biomass in ionic liquid-water media: Interpretation from solubility parameter concept. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2019**, *36*, 1626. [[CrossRef](#)]
97. Moyer, P.; Smith, M. D.; Abdoulmoumine, N.; Chmely, S. C.; Smith, J. C.; Petridis, L.; Labbé N.; Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 2508. [[CrossRef](#)]
98. Hou, Q.; Ju, M.; Li, W.; Liu, L.; Chen, Y.; Yang, Q.; Pretreatment of Lignocellulosic Biomass with Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Solvent Systems. *Molecules* **2017**, *22*, 490. [[CrossRef](#)]
99. Carneiro, A. P.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A.; Solubility of monosaccharides in ionic liquids – Experimental data and modeling. *Fluid Phase Equilibria* **2012**, *314*, 22. [[CrossRef](#)]
100. Carneiro, A. P.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A.; Separation of carbohydrates and sugar alcohols from ionic liquids using antisolvents. *Separation and Purification Technology* **2014**, *132*, 496. [[CrossRef](#)]
101. Fukaya, Y.; Sugimoto, A.; Ohno, H.; Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formats. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 3295. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
102. Fort, D. A.; Remsing, R. C.; Swatloski, R. P.; Moyna, P.; Moyna, G.; Rogers, R. D.; Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry* **2007**, *9*, 63. [[CrossRef](#)]
103. Sievers, C.; Musin, I.; Marzialetti, T.; Olate, M. B. V.; Agrawal, P. K.; Jones, C. W.; Acid-catalyzed conversion of sugars and furfurals in an ionic-liquid phase. *Chemistry and sustainability, energy and materials* **2009**, *2*, 665. [[CrossRef](#)]
104. Hashmi, M.; Sun, Q.; Tao, J.; Wells Jr., T.; Shah A. A.; Labbé N.; Ragauskas A. J.; Comparison of autohydrolysis and ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate pretreatment to enhance enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology* **2017**, *224*, 714. [[CrossRef](#)]
105. 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* **2017**, *241*, 627. [[CrossRef](#)]
106. Deuss, P. J.; Barta, K.; Vries, J. G.; Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals. *Catalysis Science and Technology* **2014**, *4*, 1174. [[CrossRef](#)]
107. Schlaf, M.; Thibault, Michelle E.; DiMondo, D.; Taher, D.; Karimi, E.; Ashok, D.; Group 8 Metal Complexes as Homogeneous Ionic Hydrogenation and Hydrogenolysis Catalysts for the Deoxygenation of Biomass to Petrochemicals - Opportunities, Challenges, Strategies and the Story so Far. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2009**, *7*, A34. [[CrossRef](#)]
108. Kumar, A.; Gautam, A.; Dutt, D.; Biotechnological Transformation of Lignocellulosic Biomass into Industrial Products: An Overview. *Advances in Bioscience and Biotechnology* **2016**, *7*, 149. [[CrossRef](#)]
109. Fukuoka, A.; Dhepe, P. L.; Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 5161. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
110. Dhepe, P. L.; Fukuoka, A.; Cracking of cellulose over supported metal catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **2007**, *11*, 186. [[CrossRef](#)]
111. Dhepe, P. L.; Fukuoka, A.; Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. *Chemistry and sustainability, energy and materials* **2008**, *1*, 969. [[CrossRef](#)]
112. Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K.; Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chemistry* **2008**, *10*, 1033. [[CrossRef](#)]
113. Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K.; Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions. *Topics in Catalysis* **2009**, *52*, 801. [[CrossRef](#)]
114. Sugauma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M.; Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12787. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
115. Yamaguchi, D.; Kitano, M.; Sugauma, S.; Nakajima, K.; Kato, H.; Hara, M.; Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid

- Catalyst under Optimal Reaction Conditions. *Journal of Physical Chemistry* **2009**, *113*, 3181. [CrossRef]
116. Verma, D.; Tiwari, R.; Sinha, A. K.; Depolymerization of cellulosic feedstocks using magnetically separable functionalized graphene oxide. *RSC Advances* **2013**, *3*, 13265. [CrossRef]
 117. Anto, S.; Karpagam, R.; Renukadevi, P.; Jawaharraj, K.; Varalakshmi, P.; Biomass enhancement and bioconversion of brown marine microalgal lipid using heterogeneous catalysts mediated transesterification from biowaste derived biochar and bionanoparticle. *Fuel* **2019**, *255*, 115789. [CrossRef]
 118. Yamaguchi, A.; Watanabe, T.; Saito, K.; Kuwano, S.; Murakami, Y.; Mimura, N.; Sato, O.; Direct conversion of lignocellulosic biomass into aromatic monomers over supported metal catalysts in supercritical water. *Molecular Catalysis* **2019**, *477*, 110557. [CrossRef]
 119. Zimmermann, C. J.; Bollar, N. V.; Wettstein, S. G.; Liquid phase conversion of lignocellulosic biomass using biphasic systems. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *118*, 163. [CrossRef]
 120. Camacho, F.; González-Tello, P.; Jurado, E.; Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulphuric acid. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1996**, *67*, 350. [CrossRef]
 121. Kholiya, F.; Rathoda, M. R.; Gangapura, D. R.; Adimurthy, S.; Meena, R.; An integrated effluent free process for the production of 5-hydroxymethyl furfural (HMF), levulinic acid (LA) and KNS-ML from aqueous seaweed extract. *Carbohydrate Research* **2020**, *490*, 107953. [CrossRef]
 122. Liua, C.; Weia, L.; Yina, X.; Weia, M.; Xua, J.; Jianga, J.; Wang, K.; Selective conversion of hemicellulose into furfural over low-cost metal salts in a γ -valerolactone/water solution. *Industrial Crops and Products* **2020**, *147*, 112248. [CrossRef]
 123. Lenihan, P.; Orozco, A.; O'Neill, E.; Ahmad M. N. M.; Rooney D. W.; Walker G. M.; Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156*, 395. [CrossRef]
 124. Kobayashi, H.; Kaiki, H.; Shrotri, A.; Techikawaraab, K.; Fukuoka, A.; Hydrolysis of woody biomass by a biomass-derived reusable heterogeneous catalyst. *Chemical Science* **2016**, *7*, 692. [CrossRef]
 125. Yan, N.; Zhao, C.; Luo, C.; Dyson, P.J.; Liu, H.; Kou, Y.; One-step conversion of cellobiose to C6-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8714. [CrossRef] [PubMed]
 126. Luo, C.; Wang, S.; Liu, H.; Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 7780. [CrossRef]
 127. Deng, W.; Tan, X.; Fang, W.; Zhang, Q.; Wang, Y.; Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotube-supported ruthenium catalyst. *Catalysis Letters* **2009**, *133*, 167. [CrossRef]
 128. Yamaguchi, A.; Sato, O.; Mimura, N.; Shirai, M.; Catalytic production of sugar alcohols from lignocellulosic biomass. *Catalysis Today* **2015**, *265*, 199. [CrossRef]
 129. Bootsma, J. A.; Shanks, B. H.; Cellobiose Hydrolysis Using Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Silica Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *327*, 44. [CrossRef]
 130. Liu, L.; Chen, H.; Enzymatic hydrolysis of cellulose materials treated with ionic liquid [BMIM] Cl. *Chinese Science Bulletin* **2006**, *51*, 2432. [CrossRef]
 131. Da Costa Lopes, A. M.; Bogel-Lukasik, R.; Acidic Ionic Liquids as Sustainable Approach of Cellulose and Lignocellulosic Biomass Conversion without Additional Catalysts. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 947. [CrossRef]
 132. Roy, R.; Rahman, M. S.; Raynie, D. E.; Recent advances of greener pretreatment technologies of lignocellulose. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *3*, 100035. [CrossRef]
 133. Silva, A. S.; Bon, E. P. S.; Teixeira, R. S. S.; Lee, S-H.; Endo, T.; *Instituto Nacional da Propriedade Industrial BR-102013010415-9* **2014**.
 134. Da Silva, A. S.; Teixeira, R. S. S.; Endo, T.; da Silva Bom, E. P.; Lee, S-H.; Continuous pretreatment of sugarcane bagasse at high loading in an ionic liquid using a twin-screw extruder. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 1991. [CrossRef]
 135. Flores, E. M. M.; Cravotto, G.; Bizzi, C. A.; Santos, D.; Iop, G. D.; Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges. *Ultrasonics Sonochemistry* **2021**, *72*, 105455. [CrossRef]
 136. Gomide, F. T. F.; da Silva, A. S.; da Silva Bon, E. P.; Alves, T. L. M.; Modification of microcrystalline cellulose structural properties by ball-milling and ionic liquid treatments and their correlation to enzymatic hydrolysis rate and yield. *Cellulose* **2019**, *26*, 7323. [CrossRef]
 137. Da Silva, A. S.; Lee, S-H.; Endo, T.; da Silva Bom, E. P.; Major improvement in the rate and yield of enzymatic saccharification of sugarcane bagasse via pretreatment with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim][Ac]). *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 10505. [CrossRef]
 138. Liang, X.; Wang, J.; Liu, H.; Quantitative recovery and regeneration of acidic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate via industrial strategy for sustainable biomass processing. *Bioresource Technology* **2021**, *325*, 124726. [CrossRef]
 139. Wojtczuk, M. K.; Caeiro, N.; Rodríguez, H.; Rodil, E.; Soto, A.; Recovery of the ionic liquids [C2mim][OAc] or [C2mim][SCN] by distillation from their binary mixtures with methanol or ethanol. *Separation and Purification Technology* **2020**, *248*, 117103. [CrossRef]
 140. Liang, X.; Fu, Y.; Chang, J.; Research on the quick and efficient recovery of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride after biomass pretreatment with ionic liquid-aqueous alcohol system. *Bioresource Technology* **2017**, *245*, 760. [CrossRef]
 141. Liang, X.; Wang, J.; Bao, H.; Liu, H.; Accurately-controlled recovery and regeneration of protic ionic liquid after Ionosolv pretreatment via bipolar membrane electro dialysis with ultrafiltration. *Bioresource Technology* **2020**, *318*, 124255. [CrossRef]
 142. Ramli, N. A. S.; Amin N. A. S.; Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production. *Fuel Processing Technology* **2014**, *128*, 490. [CrossRef]

143. Xu, H.; Zhao, H.; Song, H.; Miao, Z.; Yang, J.; Zhao, J.; Liang, N.; Chou, L.; Functionalized ionic liquids supported on silica as mild and effective heterogeneous catalysts for dehydration of biomass to furan derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *410*, 235. [CrossRef]
144. Parthasarathi, R.; Sun, J.; Dutta, T.; Sun, N.; Pattathil, S.; Konda, N. V. S. N. K.; Peralta, A. G.; Simons, B. A.; Singh, S.; Activation of lignocellulosic biomass for higher sugar yields using aqueous ionic liquid at low severity process conditions. *Biotechnology for Biofuels* **2016**, *9*, 160. [CrossRef]
145. Zeitsch, K. J.; *The chemistry and technology of furfural and its many byproducts*, 1a. ed., Elsevier: Germany, 2000.
146. Luo, Y.; Li, Z.; Li, X. Liu, X.; Fan, J.; Clark, J. H.; Hu, C.; The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review. *The Catalysis Today* **2019**, *319*, 14. [CrossRef]
147. Lia, X.; Xua, R.; Yang, J.; Nie, S.; Liu, D.; Liu, Y.; Si, C.; Production of 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass and catalytic upgradation. *Industrial Crops and Products* **2019**, *130*, 184. [CrossRef]
148. Su, Y.; Brown, H. M.; Huang, X.; Zhou, X. D.; Amonette, J. E.; Zhang, Z. C.; Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *361*, 117. [CrossRef]
149. Lima, S.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Pillinger, M.; Ignatyev, N. Valente, A. A.; Conversion of mono/di/polysaccharides into furan compounds using 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 93. [CrossRef]
150. Sievers, C.; Valenzuela-Olarte, M. B.; Marzalletti, T.; Musin, I.; Agrawal, P. K.; Jones, C. W.; Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood. *Industrial Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 1277. [CrossRef]
151. Binder, J. B.; Raines, R. T.; Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 1979. [CrossRef] [PubMed]
152. Abou-Yousef, H.; Hassan, E. B.; Steele, P.; Rapid conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural using single and combined metal chloride catalysts in ionic liquid. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **2013**, *41*, 214. [CrossRef]
153. Chiappe, C.; Dutton, R. M. J.; Mezzetta, A.; Pomelli, C. S.; Assanelli, G.; Angelis, A.; Recycle and extraction: cornerstones for an efficient conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2017**, *5*, 5529. [CrossRef]
154. Sarwono, A.; Man, Z.; Muhammad, N.; Khan, A. S.; Hamzah, W. S. W.; Rahim, A. H. A.; Ullah, Z.; Wilfred, C. D.; A new approach of probe sonication assisted ionic liquid conversion of glucose, cellulose and biomass into 5-hydroxymethylfurfural. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *37*, 310. [CrossRef]
155. Yan, D.; Wang, G.; Gao, K.; Lu, X.; Xin, J.; Zhang, S.; One-Pot Synthesis of 2,5-Furandicarboxylic Acid from Fructose in Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57*, 1851. [CrossRef]
156. Liu, L.; Li, Z.; Hou, W.; Shen, H.; Direct conversion of lignocellulose to levulinic acid catalyzed by ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* **2018**, *181*, 778. [CrossRef]
157. Kumar, A.; Shende, D. Z.; Wasewar, K. L.; Production of levulinic acid: A promising building block material for pharmaceutical and food industry. *Materials Today: Proceedings* **2020**, *29*, 790. [CrossRef]
158. Badgajara, K. C.; Badgajara, V. C.; Bhanage, B. M.; A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology* **2020**, *197*, 106213. [CrossRef]
159. Kumar, A.; Shende, D. Z.; Wasewar, K. L.; Extractive separation of levulinic acid using natural and chemical solvents. *Chemical Data Collections* **2020**, *28*, 100417. [CrossRef]
160. Yan, K.; Jarvis, C.; Gu, J.; Yan, Y.; Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *51*, 986. [CrossRef]
161. Chalida, M.; Heeresb, H. J.; Broekhuis, A. A.; Green Polymer Precursors from Biomass-Based Levulinic Acid. *Procedia Chemistry* **2012**, *4*, 260. [CrossRef]
162. Haldera, M.; Bhanja, P.; Islam, Md. M.; Chatterjee, S.; Khan, A.; Bhaumik, A.; Islam, Sk. M.; Porous organic polymer as an efficient organocatalyst for the synthesis of biofuel ethyl levulinate. *Molecular Catalysis* **2020**, *494*, 111119. [CrossRef]
163. Hu, X.; Jiang, S.; Wu, L.; Wang S.; Li, C-Z.; One-pot conversion of the biomass-derived xylose and furfural into levulinate esters via acid catalysis. *Chemical Communications* **2017**, *53*, 2938. [CrossRef]
164. Fernandes, D. R.; Rocha, A. S.; Mai, E. F.; Mota, C. J. A.; da Silva, V. T.; Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425*, 199. [CrossRef]
165. Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M.; *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, 1a. ed., Wiley: Weinheim, 2006. [CrossRef]
166. Morone, A.; Apte, M.; Pandey, R. A.; Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *51*, 548. [CrossRef]
167. Badgajara, K. C.; Wilsonc, L. D.; Bhanage, B. M.; Recent advances for sustainable production of levulinic acid in ionic liquids from biomass: Current scenario, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *102*, 266. [CrossRef]
168. Ramli, N. A. S.; Amin, N. A. S.; A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2015**, *407*, 113. [CrossRef]
169. Ren, H.; Girisuta, B.; Zhou, Y.; Liu, L.; Selective and recyclable depolymerization of cellulose to levulinic acid catalyzed by acidic ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *117*, 569. [CrossRef]
170. Zunitaa, M.; Wahyuningrumb, D.; Bucharib; Bundjalib, B.; I. Wentena, G.; Boopathy, R.; The performance of 1,3-dipropyl-2-(2-propoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolium iodide based ionic liquid for biomass conversion into levulinic acid and formic acid. *Bioresource Technology* **2020**, *315*, 123864. [CrossRef]