



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0806912-3 A2



(22) Data de Depósito: 22/01/2008
(43) Data da Publicação: 29/04/2014
(RPI 2260)

(51) *Int.Cl.*:
C12P 19/02

(54) Título: PROCESSOS PARA PREPARAR GLICOSE **(57) Resumo:**
A PARTIR DE UM MATERIAL CELULÓSICO, E PARA
PREPARAR UM PRODUTO DE METABOLISMO
MICROBIANO TENDO PELO MENOS DOIS ÁTOMOS
DE CARBONO

(30) Prioridade Unionista: 23/01/2007 EP 07101034.2

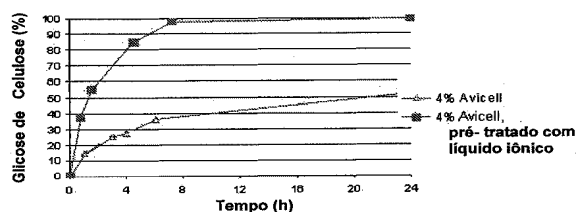
(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): Giovanni D'Andola, Julia Brodersen, Klemens
Massone, Stephan Freyer, Tim Balensiefer, Veit Stegmann

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008050709 de
22/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/090155de
31/07/2008



“PROCESSOS PARA PREPARAR GLICOSE A PARTIR DE UM MATERIAL CELULÓSICO, E PARA PREPARAR UM PRODUTO DE METABOLISMO MICROBIANO TENDO PELO MENOS DOIS ÁTOMOS DE CARBONO”

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar glicose a partir de um material de partida que compreende celulose, no qual este é primeiramente tratado com um líquido iônico e subsequentemente submetido a uma hidrólise enzimática. A invenção refere-se ainda a um processo para preparar produtos de metabolismo microbiano, de um modo
10 especial o etanol, através de que a glicose obtida seja submetido, de um modo adicional, à fermentação.

 Com uma proporção de cerca de 700 bilhões de toneladas métricas do material de biomassa estimado de 1,5 trilhões de toneladas métricas sobre a terra, a celulose é o grupo mais importante, representativo de
15 biopolímeros orgânicos, e uma matéria prima muito versátil. Na indústria têxtil, a celulose é, por exemplo, o constituinte mais importante de matérias primas de fibra, em particular de algodão. A polpa obtida a partir de madeira e de algodão, que compreende uma proporção muito alta de celulose, é presentemente a base de matéria prima mais importante para a produção de
20 papel, papelão, fibras e filmes de celulose reconstituídos. A hidrólise de celulose para glicose será, no futuro, de importância particular, pois isto poderia, por exemplo, abrir uma via para que grandes quantidades de bioetanol sejam obtidas através de fermentação.

 Em *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2002, 59, págs. 618 - 628,
25 M. Galbe e G. Zacchi fornecem uma revisão da preparação de etanol a partir de fontes de lignocelulose. A conversão de lignocelulose em açúcares e, além disso, em etanol, está associada com vários problemas. Todos os processos de preparação conhecidos compreendem, como um estágio comum, a hidrólise de celulose e, se apropriado, hemicelulose, para os açúcares monoméricos.

Esta hidrólise pode ser executada através do uso de ácidos concentrados, ácidos diluídos, ou de um modo enzimático. Métodos de digestão convencionais relativamente antigos para a lignocelulose utilizam sistemas de reação aquosos e condições de reação drásticas, tais que altas temperaturas, 5 altas pressões e o uso de ácidos de Brønsted. Como um resultado de problemas de corrosão, grandes quantidades de subprodutos e altos custos da planta, estes processos não são executados, em uma extensão significativa, presentemente. Como uma alternativa, o material compreendendo celulose pode ser submetido a um tratamento prévio, de um modo a tornar a celulose 10 acessível à hidrólise enzimática. Deste modo, por exemplo, o processo de “Explosão a Vapor” emprega altas pressões, na presença ou na ausência de catalisadores ácidos, de um modo a romper a estrutura microcristalina da celulose e, deste modo, tornar a hidrólise enzimática o mais eficiente possível. O uso de SO_2 gasoso ou de ácido sulfúrico aquoso muito diluído pode ir de 15 encontro aos problemas de corrosão, mas o processo, no entanto, apresenta outras desvantagens. Deste modo, o SO_2 é altamente tóxico e as grandes correntes de material, associadas com o uso de H_2SO_4 , conduzem a desvantagens econômicas. Em adição, esta forma de tratamento prévio conduz a períodos de tempo de reação longos na hidrólise enzimática 20 subsequente, em atividade de enzima moderada, e fornece apenas rendimentos moderados de glicose. Existe portanto, uma necessidade contínua quanto a um processo eficaz para a preparação de glicose a partir de materiais celulósicos e, de um modo especial, quanto a um tratamento prévio adequado, que torne possível uma degradação enzimática de celulose rápida e muito 25 completa.

É conhecido que vários líquidos iônicos podem ser usados como solventes para a celulose. Deste modo, S. Zhu et al., em *Green Chem.*, 2006, 8, págs. 325- 327, descrevem, em termos bastante genéricos, a possibilidade de que a celulose seja dissolvida em líquidos iônicos e a sua

recuperação através de precipitados adequados, tais que água, etanol ou acetona. Como líquidos iônicos adequados, é feita uma menção específica de cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio (BMIMCl) e de cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio (AMIMCl).

5 A EP-A-1332 221 descreve a catálise enzimática, na presença de líquidos iônicos.

 A WO 03/ 0029329 ensina a dissolução de celulose em um líquido iônico, que precisa não compreender, de um modo essencial, água e bases que compreendam nitrogênio, para o processamento ulterior da
10 celulose.

 A WO 2004/ 084627 descreve um processo para a produção de cápsulas compostas de celulose regenerada com uma substância ativa presente nas mesmas, na qual um líquido iônico é usado como o solvente.

 A WO 2005/ 017001 descreve um processo para a dissolução
15 de um material de lignocelulose, através de um líquido iônico, com irradiação de microondas e/ ou sob pressão, e na ausência de água. Os cátions do líquido iônico correspondem àqueles mencionados na WO 2004/ 084627.

 A WO 2005/ 07252 descreve um processo para o tratamento de um material lignocelulósico com um líquido iônico, por exemplo, para a
20 deslignificação.

 A DE 102005017733 descreve soluções que compreendem celulose, um líquido iônico como solvente e de 6 a 30%, em peso, de uma base compreendendo nitrogênio, com base no peso total da solução.

 A DE 2005 017 715 descreve soluções, que compreendem
25 celulose e um líquido iônico, baseadas em cátions tendo pelo menos um átomo, que é selecionado dentre nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo, e que está presente em forma protonada.

 Em uma apresentação no 28 th Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, Poster 2- 61, Nashville, Tennessee, USAQ, de 30 de

abril a 3 de maio de 2006 e em *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 95, Nº 5, 2006, págs. 904- 910 (publicado online em 17 de agosto de 2006), A. P. Dadi, S. Varanasi e C. A. Schall descrevem o tratamento prévio de celulose com cloreto de 1- butil-3- metil imidazólio (BMIMCl) antes da hidrólise catalisada de um modo enzimático para a glicose. Neste caso, a função particular do ânion do cloreto na alteração estrutural desejada da celulose é enfatizada. O pequeno tamanho do ânion, a alta eletronegatividade e a alta basicidade são tidas como conduzindo a um ataque particularmente bom aos grupos hidroxila livres da celulose, deste modo causando a ruptura da estrutura cristalina. No entanto, este método de tratamento prévio é ainda capaz de ser aperfeiçoado em um número de aspectos. Deste modo, o tratamento prévio da celulose é executado sob condições anidras, o que, inter alia, torna necessário que ele seja executado sob uma atmosfera de nitrogênio, de um modo a evitar a absorção de água. A despesa adicional, associada com a operação na ausência de água constitui uma desvantagem significativa deste processo. De um modo adicional, o ânion do cloreto é altamente corrosivo. A taxa de liberação enzimática da glicose, de um modo especial no início da reação, é também capaz de ser aperfeiçoada.

Foi agora verificado, de um modo surpreendente, que os líquidos iônicos baseados em ânions poliatômicos (multiatômicos) são particularmente vantajosos para o tratamento prévio de materiais de celulose para a hidrólise enzimática para glicose.

A invenção provê, deste modo, um processo para a preparação de glicose a partir de um material celulósico, em que:

- um material de partida, que compreende celulose, é provido e é tratado com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, cujos ânions são selecionados a partir de ânions poliatômicos,

e

- o material, que compreende celulose, que foi tratado com o

líquido iônico, é submetido a uma hidrólise enzimática.

Nas modalidades abaixo descritas, o processo da invenção é vantajoso com relação a um ou mais dos pontos que se seguem:

- tolerância em relação à água; os líquidos iônicos baseados em ânions poliatômicos, que são usados de acordo com a invenção, toleram, de um modo geral, a presença de água em uma quantidade, na qual a precipitação da celulose a partir do meio de tratamento ainda não ocorre;
- não é necessário operar sob um gás protetor;
- reação enzimática mais rápida da celulose pré- tratada;
- quantidades mais baixas de enzima, com base no substrato usado;
- possibilidade de concentrações de substrato mais altas na hidrólise enzimática;
- não ocorrem os problemas de corrosão associados com o uso de ânions monoatômicos, em especial de Cl.

Uma vantagem significativa do processo da invenção consiste na possibilidade de que o tratamento do material de partida, que compreende celulose, seja executado na presença de água. O conteúdo de água do meio de tratamento líquido pode ser de até cerca de 15%, em peso. Naturalmente, o meio de tratamento líquido pode também consistir, inteiramente, de pelo menos um líquido iônico.

A celulose é, de um modo geral, um biopolímero altamente cristalino de D-anidroglicopirranose tendo cadeias longas de unidades de açúcar ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas. As cadeias de polímero individual são unidas, uma à outra, através de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares e interações de van der Waals. O tratamento de acordo com a invenção da celulose com um líquido iônico conduz à hidrólise enzimática aperfeiçoada da celulose (regenerada) resultante. É assumido que o tratamento aumenta o número de pontos, nos

quais as enzimas podem se ligar à cadeia de polímero. Isto está associado, de um modo geral, com uma redução na proporção de material cristalina e com um aumento correspondente na proporção de material amorfo, tal como pode ser estabelecido, por exemplo, por meio de XRD.

5 Os materiais de partida, que compreendem celulose, preferidos para o processo da invenção, são celulose, materiais de papel compreendendo celulose e materiais de fibra natural ricos em celulose, tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama (*Panicum virgatum*), que pode ainda ser submetidos a uma troca estrutural no sentido acima descrito,
10 isto é, uma celulose não pré- tratada ou uma celulose pré- tratada, que ainda possua proporções apropriadamente elevadas de material cristalino.

A glicose obtida pelo processo da invenção pode ainda compreender pequenas quantidades de oligossacarídeos (celuoligossacarídeos). A proporção de oligossacarídeos não é, de um modo
15 preferido, superior a 15%, em peso, de um modo particularmente preferido não é superior a 10%, em peso, com base no peso total do produto obtido na hidrólise enzimática. Uma proporção de oligossacarídeos não é, de um modo geral, crítica para uma fermentação subsequente da glicose.

Para os propósitos do presente pedido de patente, os líquidos
20 iônicos são sais orgânicos, que estão líquidos em temperaturas abaixo de 180°C. Os líquidos iônicos possuem, de um modo preferido, um ponto de fusão inferior a 180°C. Além disso, o ponto de fusão está, de um modo preferido, em uma faixa de - 50°C a 150°C, de um modo mais preferido em uma faixa de -20°C a 120°C e de um modo ainda mais preferido abaixo de
25 100°C.

Líquidos iônicos, que estão no estado líquido da matéria em temperatura ambiente são descritos, por exemplo, por K. N. Marsh et al., *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004), 93- 98 e J. G. Huddleston et al., *Green Chemistry*, 2001, 3, 156 – 164.

Os cátions e os ânions estão presentes no líquido iônico. No líquido iônico, um próton ou um radical alquila pode ser transferido a partir do cátion para o ânion, resultando em duas moléculas não carregadas. Um equilíbrio entre ânions, cátions e moléculas não- carregadas formadas a partir dos mesmos, pode, deste modo, estar presente no líquido iônico usado de acordo com a invenção.

Os líquidos iônicos usados de acordo com a invenção possuem ânions poliatômicos, isto é multiatômicos, tendo dois ou mais do que dois átomos.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “alquila” compreende alquila de cadeia reta ou ramificada. Este é, de um modo preferido, alquila C_{1-30} , em particular alquila C_{1-18} e de um modo muito particularmente preferido alquila C_{1-12} de cadeia reta ou ramificada. Exemplos de grupos alquila são, de um modo particular, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, 1-metilbutila, terc-pentila, neopentila, n-hexila, 3-hexila, 2-metil-1-pentila, 3-metil-1-pentila, 4-metil-1-pentila, 2-metil-2-pentila, 3-metil-2-pentila, 4-metil-2-pentila, 2-metil-3-pentila, 3-metil-3-pentila, 2,2-dimetil-1-butila, 2,3-dimetil-1-butila, 3,3-dimetil-1-butila, 2-etil-1-butila, 2,3-dimetil-2-butila, 3,3-dimetil-2-butila, n-heptila, n-octila, 1-metileptila, 2-etilexila, 2, 4,4-trimetilpentila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, n-nonila, n-decila, n-undecila, n-dodecila, n-tridecila, n-tetradecila, n-pentadecila, n-hexadecila, n-heptadecila, n-octadecila e n-eicosila.

A expressão alquila também compreende radicais alquila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais heteroátomos não-adjacentes ou grupos compreendendo heteroátomos, que são selecionados, de um modo preferido, dentre -O-, -S-, -NR^a, -PR^a, -SIR^aR^{aa} e/ ou -SO₂,

R^a é, de um modo preferido, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila. R^{aa} é, de um modo preferido,

hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila ou arila.

Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono podem ser interrompidas por um ou dois heteroátomos -O- não- adjacentes são os que se seguem:

- 5 metoximetila, dietoximetila, 2-metoxietila, 2-etoxietila, 2-propoxietila, dietoxietila, 2-butoxietila, 2- octiloxietila, 2-metoxipropila, 3-metoxipropila, 3-etoxipropila, 3-propoxipropila, 2-isopropoxietila, 2-butoxipropila, 3-butoxipropila, 4-metoxibutila, 4-etoxibutila, 4-propoxibutila, 6-metoxiexila, 3, 6- dioxaeptila (5-metóxi-3-oxapentila), 3,6-dioxaoctila (7-
10 metóxi-4-oxaeptila), 4, 8-dioxanonila (7-metóxi-4- oxaeptila), 3,7-dioxaoctila, 3,7-dioxanonila, 4,7-dioxaoctila, 4,7-dioxanonila, 2- e 4-butoxibutila, 4,8-dioxadecila, 9- etoxi-5-oxanonila.

- Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono podem ser interrompidas por três ou mais do que três heteroátomos -O- não-
15 adjacentes também incluem oligooxialquilenos e polioxialquilenos, isto é, compostos tendo unidades de repetição, que são selecionados, de um modo preferido, dentre $(\text{CH}_2\text{CHO})_{x1}$, $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{x2}$ e $((\text{CH}_2)_4\text{O})_{x3}$, em que $x1$, $x2$, e $x3$ são cada qual, independentemente um do outro, um inteiro de 3 a 100, de um modo preferido de 3 a 80. A soma de $x1$, $x2$, e $x3$ é um inteiro de
20 3 a 300, em particular de 3 a 100. Em polioxialquilenos tendo duas ou três unidades de repetição diferentes, as unidades de repetição podem estar presentes em qualquer ordem, isto é, elas podem ser distribuídas de um modo aleatório, alternando as unidades de repetição similares em bloco. Os exemplos são 3,6,9-trioxadecila, 3, 6, 9-trioxaundecila, 3, 6, 9-trioxadodecila,
25 4, 8, 12-trioxatridecila (11-metóxi-4,8-dioxaundecila), 4, 8, 12-trioxatetradecila, 14-metóxi-5,10-dioxatetradecila, 5, 10, 15- trioxaeptadecila, 3, 6, 9, 12-tetraoxatridecila, 3, 6, 9,12-tetraoxatetradecila, 4, 8, 12, 16-tetraoxaeptadecila (15- metóxi-4, 8, 12-trioxapentadecila), 4, 8, 12, 16-tetraoxaoctadecila, e os similares.

Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono podem ser interrompidas por um ou mais, por exemplo, 1, 2, 3, 4, ou mais do que 4 heteroátomos -S- não- adjacentes são as que se seguem:

5 butiltiometila, 2-metiltioetila, 2-etiltioetila, 2-propiltioetila, 2-butiltioetila, 2-dodeciltioetila, 3-metiltiopropila, 3-etiltiopropila, 3-propiltiopropila, 3-butiltiopropila, 4-metiltiobutila, 4-etiltiobutila, 4-propiltiobutila, 3,6-ditiaeptila, 3,6-ditiaoctila, 4, 8-ditianonila, 3,7-ditiaoctila, 3,7-ditianonila, 2- e 4- butiltiobutila, 4, 8-ditiadecila, 3, 6, 9-tritiadecila, 3, 6,9-tritiaundecila, 3, 6, 9-tritiadodecila, 3, 6, 9, 12-tetrtriatridecila e 3, 6, 9, 12-tetratiatetradecila.

Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono são interrompidas por um ou dois grupos que compreendem heteroátomo não-adjacentes -NR^a- são os que se seguem:

15 2-monometilaminoetila e 2-moinoetilaminoetila, 2-dimetilaminoetila, 3-metilaminopropila, 2- e 3-dimetilaminopropila, 3-monoisopropilaminopropila, 2- e 4-monopropilaminobutila, 2- e 4-dimetilaminobutila, 6-metilaminoexila, 6-dimetilaminoexila, 6-metil-3,6-diazaeptila, 3,6- dimetil-3,6-diazaeptila, 3,6-diazaoctila e 3,6-dimetil-3,6-diazaoctila.

25 Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono podem ser interrompidas por três ou mais do que três grupos que compreendem heteroátomo não-adjacentes -NR^a podem também incluir oligoalquilenoinimas e polialquilenoinimas. O que foi dito acima com relação a polioxialquilenos aplica-se, de um modo análogo, a polialquilenoinimas, com o átomo de oxigênio, em cada caso, sendo substituído por um grupo NR^a, em que R^a é, de um modo preferido, hidrogênio ou alquila C₁₋₄. Exemplos são 9- metil-3,6,9-triazadecila, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazadecila, 3, 6, 9-triazaundecila, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazaundecila, 12-metil-3,6,9,12-

tetraazatridecila, 3,6,9,12-tetrametil-3,6,9,12-tetraazatridecila, e os similares.

Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono são interrompidas por um ou mais,

por exemplo 1 ou 2, grupos $-\text{SO}_2-$ não- adjacentes são 2-
 5 metilsulfoniletila, 2-etilsulfoniletila,
 2-propilsulfoniletila, 2-isopropilsulfoniletila, 2-
 butilsulfoniletila, 2-metil-sulfonilpropila,
 3-metilsulfonilpropila, 2-etilsulfonilpropila, 3-
 etilsulfonilpropila, 2-propilsulfonilpropila,
 10 3-propilsulfonilpropila, 2-butilsulfonilpropila, 3-
 butilsulfonilpropila, 2-metilsulfonilbutila,
 4-metilsulfonilbutila, 2-etilsulfonilbutila, 4-etil-sulfonilbutila,
 2-propilsulfonilbutila,
 4-propilsulfonilbutila e 4-butilsulfonilbutila.

15 A expressão alquila também compreende radicais alquila substituídos. Os grupos alquila substituídos podem, dependendo do comprimento da cadeia alquila, ter um ou mais (por exemplo, 1, 2, 3, 4, 5 ou mais do que 5) substituintes. Estes são, de um modo preferido, independentemente selecionados dentre cicloalquila, cicloalcóxi, policiclila,
 20 policiclilóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH , $=\text{O}$, $=\text{S}$, $=\text{NR}^a$, COPOH , carboxilato, SO_3H , sulfonato, NE^1E^2 , nitro e ciano, em que E^1 e E^2 são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila. Substituintes cicloalquila, cicloalquilóxi, policicloalquila, policicloalquilóxi,
 25 heterocicloalquila, arila e hetarila dos grupos alquila podem, por sua vez, ser substituídos ou não- substituídos; substituintes adequados são aqueles abaixo mencionados para estes grupos.

O que foi dito acima com relação a alquila, também se aplica, em princípio, às partes alquila de alcóxi, alquilamino, dialquilamino, alquiltio

(alquilsulfanila), alquilsulfinila, alquilsulfonila, etc.

Os radicais alquila substituídos adequados são os que se seguem:

alquila substituído por carbóxi, por exemplo carboximetila, 2-
 5 carboxietila, 3-carboxipropila, 4- carboxibutila, 5-carboxipentila, 6-
 carboxiexila, 7-carboxieptila, 8-carboxioctila, 9-carboxinonila, 10-
 carboxidecila, 12-carboxidodecila e 14-carboxitetradecila;

alquila substituído por SO_3H , por exemplo sulfometila, 2-
 sulfoetila, 3-sulfopropila, 4-sulfobutila, 5- sulfopentila, 6-sulfoexila, 7-
 10 sulfoeptila, 8-sulfooctila, 9-sulfononila, 10-sulfodecila, 12-sulfododecila e 14-
 sulfotetradecila;

alquila substituído por carboxilato, por exemplo
 alcóxicarbonilalquila, por exemplo metóxicarbonilmetila, etóxicarbonilmetila,
 n-butoxicarbonilmetila, 2-metóxicarboniletila, 2- etóxicarboniletila, 2-
 15 metóxicarbonilpropila, 2-etóxicarbonilpropila, 2-(n-butoxicarbonil) propila,
 2-(4-n-butoxicarbonil) propila, 3-(4-n-butoxicarbonil) propila,
 aminocarbonilalquila, por exemplo aminocarbonilmetila, aminocarboniletila,
 aminocarbonilpropila e os similares; alquilaminocarbonilalquila, tal que
 metilaminocarbonilmetila, metilaminocarboniletila, etilcarbonilmetila,
 20 etilcarboniletila e os similares, ou dialquilaminocarbonilalquila, tal que
 dimetilaminocarbonilmetila, dimetilaminocarboniletila,
 dimetilcarbonilpropila, dietilaminocarbonilmetila, dietilaminocarboniletila,
 dietilcarbonilpropila, e os similares;

alquila substituído por hidróxi, por exemplo 2-hidroxieta, 2-
 25 hidroxipropila, 3-hidroxipropila, 3-hidroxibutila, 4-hidroxibutila, 2-hidroxi-
 2,2-dimetiletila, 5- hidróxi-3-oxapentila, 6-hidroxiexila, 7- hidróxi-4-
 oxaetila, 8-hidroxi-4-oxaoctila, 8- hidroxi-3,6-dioxaocila, 9- hidroxi-5-
 oxanonila, 11-hidroxi-4,8- dioxaundecila, 11- hidroxi-3,6,9-trioxaundecila,
 14-hidroxi-5, 10-dioxatetradecila, 15-hidroxi- 4, 8, 12- trioxapentadecila, e os

similares;

alquila substituído por amino, por exemplo 2-aminoetila, 2-aminopropila, 3-aminopropila, 4-aminobutila, 6-aminoexila, e os similares;

5 alquila substituído por ciano, por exemplo 2-cianoetila, 3-cianopropila, 3-cianobutila e 4-cianobutila;

alquila substituído por halogênio, tal como abaixo definido, em que os átomos de hidrogênio no grupo alquila podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por átomos de halogênio, por exemplo fluoroalquila C₁₋₁₈, por exemplo trifluorometila, difluorometila, fluorometila, 10 pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutila, nonafluoroisobutila, undecilfluoropentila, undecilfluoroisopentila e os similares, cloroalquila C₁₋₁₈, por exemplo clorometila, diclorometila, triclorometila, 2-cloroetila, 2- e 3-cloropropila, 2-, 3- e 4-clorobutila, 1,1-dimetil-2-cloroetila e os similares, bromoalquila C₁₋₁₈, por exemplo 15 bromoetila, 2-bromoetila, 2- e 3-bromopropila e 2-, 3- e 4-bromobutila, e os similares;

alquila substituído por nitro, por exemplo 2-nitroetila, 2- e 3-nitropropila e 2-, 3- e 4-nitrobutila, e os similares;

alquila substituído por cicloalquila, por exemplo 20 ciclopentilmetila, 2-ciclopentiletila, 3-ciclopentilpropila, cicloexilmetila, 2-cicloexiletila, 3-cicloexilpropila, e os similares;

alquila substituído por =O (grupo oxo), por exemplo 2-oxopropila, 2-oxobutila, 3-oxobutila, 1-metil-2-oxopropila, 2-oxopentila, 3-oxopentila, 1-metil-2-oxobutila, 1-metil-3-oxobutila, 2-oxoexila, 3- 25 oxoexila, 2-oxoeptila, 4-oxoeptila, 4-oxoeptila, e os similares;

alquila substituído por =S (grupo tioxo), por exemplo 2-tioxopropila, 2-tioxobutila, 3-tioxobutila, 1-metil-2-tioxopropila, 2-tioxopentila, 3-tioxopentila, 1-metil-2-tioxobutila, 1-metil-3-tioxobutila, 2-tioxoexila, 3-tioxoexila, 4-tioxoexila, 2-tioxoeptila, 3-tioxoeptila, 4-

tioxoeptila, 4-tioxoeptila, e os similares;

alquila substituído por $=NR^a$, de um modo preferido um grupo do tipo no qual R^a é hidrogênio ou alquila C_{1-4} , por exemplo 2-iminopropila, 2-iminobutila, 3-iminobutila, 1-metil-2-iminopropila, 2-iminopentila, 3-
 5 iminopentila, 1-metil-2-iminobutila, 1-metil-3-imino-butila, 2-imino-hexila, 3-iminoexila, 1- metil-2-iminobutila, 1-metil-3-imino-butila, 2-imino-hexila, 3-iminoexila, 4-iminoexila, 2-iminoeptila, 3- iminoeptila, 4-iminoeptila, 4-iminoeptila, 2-metiliminopropila, 2-metiliminobutila, 3-metiliminobutila, 1-metil-2-metiliminopropiolo, 2-metiliminopentila, 3-metiliminopentila, 1-
 10 metil-2-metil-iminobutila, 3-metiliminobutila, 1-metil-2-etiliminopropila, 2-etiliminopentila, 3-etiliminopentila, 1-metil-2- etiliminoobutila, 1-metil-3-etiliminobutila, 2-etiliminoexila, 3-etiliminoexila, 4-etiliminoexila, 2-etiliminoeptila, 3-etiliminoeptila, 4-etiliminoeptila, 4-etiliminoeptila, 2-propiliminopropila, 2- propiliminobutila, 3-propiliminobutila, 1-metil-
 15 propiliminopropila, 2-propiliminopentila, 3- propiliminopentila, 1-metil-2-propiliminobutila, 1-metil-3-propiliminobutila, 2-propiliminoexila, 3-propiliminoexila, 4-propiliminoexila, 2-propiliminoeptila, 3-propiliminoeptila, 4-propiliminoeptila, 4-propiliminoeptila, e os similares.

Alcóxi é um grupo alquila ligado através de um átomo de
 20 oxigênio. Exemplos de alcóxi são :

metóxi, etóxi, n-propóxi, 1-metiletóxi, butóxi, 1-metilpropóxi, 2-metilpropóxi, 1,1-dimetiletóxi, n-pentóxi, 1-metilbutóxi, 2-metilbutóxi, 3-metilbutóxi, 1,1-dimetilpropóxi, 1,2-dimetilpropóxi, 2,2-dimetilpropóxi, 1-etilpropóxi, hexóxi, 1-metilpentóxi, 2-metilpentóxi, 3-metilpentóxi, 4-
 25 metilpentóxi, 1,1-dimetilbutóxi, 1,2-dimetilbutóxi, 1,3-dimetilbutóxi, 2,2-dimetilbutóxi, 2,3-dimetilbutóxi, 3,3-dimetilbutóxi, 1-etilbutóxi, 2-etilbutóxi, 1,1,2- trimetilpropóxi, 1,2,2-trimetilpropóxi, 1- etil-1-metilpropóxi ou 1- etil-2-metilpropóxi, hexóxi e também $R^A O- (CH_2CH_2CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$, em que R^A é hidrogênio ou alquila C_{1-4} , de um modo

preferido hidrogênio, metila ou etila, e n é de 0 a 10, de um modo preferido de 0 a 3.

Alquitio (alquilsulfanila) é um grupo alquila ligado através de um átomo de enxofre. Exemplos de alquitio são metiltio, etiltio, propiltio, butiltio, pentiltio e hexiltio.

Alquilsulfinila é um grupo alquila ligado através de um grupo $S(=O)$.

Alquilsulfonila é um grupo alquila ligado através de um grupo $S(=O)_2$.

Radicais alquila substituídos por arila (“arilalquila”) possuem pelo menos um grupo arila substituído ou não- substituído, tal como abaixo definido. Substituintes adequados no grupo arila são aqueles abaixo mencionados. O grupo alquila em “alquilarila” pode conter pelo menos um outro substituinte, tal como acima definido, e/ ou pode ser interrompido por um ou mais heteroátomos não- adjacentes ou grupos compreendendo heteroátomo selecionados dentre -O-, -S-, -NR^a- e -SO₂-. Arilalquila é, de um modo preferido, fenil- alquila C₁₋₁₀, de um modo muito particularmente preferido fenil- alquila C₁₋₄, por exemplo benzila, 1-fenetila, 2-fenetila, 1-fenprop-1-ila, 2-fenprop-ila, 3-fenprop-1-ila, 1-fenbut-1-ila, 2-fenbut-1-ila, 3-fenbut-1-ila, 4-fenbut-1-ila, 1-fenbut-2-ila, 2-fenbut-2-ila, 3-fenbut-2-ila, 4-fenbut-2-ila, 1-(fenmet)-et-1-ila, 1-(fenmetil)-1-(metil)-et-1-ila ou -(fenmetil)-1-(metil)- prop-1-ila; de um modo preferido benzila e 2-fenetila.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “alquenila” compreende grupos alquenila de cadeia reta e ramificada, que podem, dependendo do comprimento da cadeia, Ter uma ou mais ligações duplas (por exemplo, 1, 2, 3, 4 ou mais do que 4). É preferido alquenila C₂₋₁₈, de um modo particularmente preferido grupos alquenila C₂₋₁₂. A expressão “alquenila” também compreende grupos alquenila substituídos, que podem conter um ou mais (por exemplo 1, 2, 3, 4, 5 ou mais do que 5) substituintes.

Substituintes adequados são, por exemplo, selecionados dentre =O, =S, =NR^a, cicloalquila, cicloalquilóxi, policiclila, policicililóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH, COOH, carboxilato, SO₃H, sulfonato, alquilsulfinila, alquilsulfonila, NE³ E⁴, nitro e cinao, em que E³ e E⁴ são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila.

A expressão “alquenila” também compreende radicais alquenila, cuja cadeia de carbono pode ser interrompida por um ou mais heteroátomos ou grupos que compreendem heteroátomo não- adjacentes, que são selecionados, de um modo preferido, dentre -O-, -S-, -NR^a- e -SO₂-.

Alquenila é então, por exemplo, etenila (vinila), 1-propenila, 2-propenila, 1-metilenila, 1-butenila, 2-butenila, 3-butenila, 1-pentenila, 2-pentenila, 3-pentenila, 4-pentenila, 1-hexenila, 2-hexenila, 3-hexenila, 4-hexenila, 5-hexenila, penta-1,3-dien-1-ila, hexa-1,4-dien-1-ila, hexa-1,4-dien-3-ila, hexa-1,4-dien-6-ila, hexa-1,5-dien-1-ila, hexa-1,5-dien-3-ila, hexa-1,5-dien-4-ila, hepta-1,4-dien-1-ila, hepta-1,5-dien-3-ila, hepta-1,5-dien-4-ila, hepta-1,5-dien-7-ila, hepta-1,6-dien-1-ila, hepta-1,6-dien-3-ila, hepta-1,6-dien-4-ila, hepta-1,6-dien-5-ila, hepta-1,6- dien-2-ila, octa-1,4-dien-1-ila, octa-1,4-dien-2-ila, octa-1,4- dien-3-ila, octa-1,4- dien-6-ila, octa-1,4- dien-7-ila, octa-1,5-dien-1-ila, octa-1,5- dien-3-ila, octa-1,5-dien-4-ila, octa-1,5-dien-7-ila, octa-1,6- dien-1-ila, octa-1,6- dien-3-ila, octa-1,6-dien-4-ila, octa-1,6-dien-5-ila, octa-1,6-dien-2-ila, deca-1,4-dienila, deca-1,5-dienila, deca-1,6-dienila, deca-1,7-dienila, deca-1,8-dienila, deca-2,5-dienila, deca-2,6-dienila, deca-2,7-dienila, deca-2, 8-dienila, e os similares.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “cicloalquila” compreende tanto ambos os grupos hidrocarboneto saturados monocíclicos substituídos e não- substituídos, que possuem, de um modo geral, de 3 a 12 carbonos no anel (grupos cicloalquila C₃₋₁₂), tais que ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, ciclooctila,

ciclononila, ciclodecila, cicloundecila ou ciclododecila, de um modo particular cicloalquila C_{5-12} . Substituintes adequados são selecionados, de um modo geral, dentre os substituintes acima mencionados para grupos alquila, alcóxi e alquiltio. Grupos cicloalquila substituídos podem ter um ou mais substituintes (por exemplo 1, 2, 3, 4, 5 ou mais do que 5) substituintes, e no caso de halogênio o radical cicloalquila é parcialmente ou totalmente substituído por halogênio.

Exemplos de grupos cicloalquila são ciclopentila, 2- e 3-metilciclopentila, 2- e 3-etilciclopentila, cloropentila, dicloropentila, dimetilciclopentila, cicloexila, 2- 3- e 4- metilcicloexila, 2-, 3- e 4-etilcicloexila, 3- e 4-propilcicloexila, 3- e 4-isopropilcicloexila, cloroexila, dimetilcicloexila, dietilcicloexila, metoxicicloexila, dimetoxicicloexila, dietoxicicloexila, butoxicicloexila, metiltiocicloexila, clorocicloexila, diclorocicloexila, cicloeptila, 2-, 3- e 4-metilcicloeptila, 2-, 3- e 4-etilcicloeptila, 3- e 4- propilcicloeptila, 3- e 4-isopropilcicloeptila, 3- e 4-butilcicloeptila, 3- e 4-sec-butilcicloeptila, 3- e 4- terc-butilcicloeptila, ciclooctila, 2-, 3-, 4- e 5-metilciclooctila, 2-, 3-, 4- e 5-etilciclooctila, 3- 4- e 5- propilciclooctila, cicloalquila parcialmente fluorado e cicloalquila perfluorado da fórmula $C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}$, em que $n = 5$ a 12 , $0 \leq a \leq n$ e $b = 0$ ou 1 .

Cicloalquilóxi é um grupo cicloalquila, como acima definido, ligado através de oxigênio.

A expressão "cicloalquenila" compreende grupos hidrocarboneto unicamente ou duplamente insaturados, tendo de 3 a 5, até 8, até 12, de um modo preferido de 5 a 12, carbonos no anel, por exemplo ciclopent-1-en-1-ila, ciclopent-2-en-1-ila, ciclopent-3-en-1-ila, cicloex-1-en-1-ila, cicloex-2-en-1-ila, cicloex-3-en-1-ila, cicloexa-2,5- dien-1-ila, e os similares. Os substituintes adequados são aqueles acima mencionados para cicloalquila.

Cicloalquenilóxi é um grupo cicloalquenila, tal como acima definido, ligado através de oxigênio.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “policiclila” compreende compostos no sentido mais amplo, que
5 compreendem pelo menos dois anéis, independentemente de como estes anéis estejam ligados. Estes podem ser anéis carboxílicos e/ ou heterocíclicos. Os anéis podem ser saturados ou insaturados. Os anéis podem ser ligados através de uma ligação única ou de uma ligação dupla (“compostos multianel”) unidos através de fusão (“sistemas de anel fundidos”) ou ligados em ponte
10 (“sistemas de anel ligados em ponte”, “compostos de gaiola”). Os compostos policíclicos preferidos são os sistemas de anel ligados em ponte e os sistemas de anel fundidos. Os sistemas de anel fundidos podem ser compostos aromáticos, hidroaromáticos e cíclicos unidos por fusão (compostos fundidos). Os sistemas de anel fundidos compreendem dois, três, ou mais do
15 que três anéis. Dependendo do modo, no qual os anéis sejam unidos em sistemas de anel fundidos, é efetuada uma distinção entre orto- fusão, isto é, cada anel compartilha uma extremidade ou dois átomos com cada anel adjacente, e perifusão, na qual o átomo de carbono pertence a mais do que dois anéis. Dentre os sistemas de anel fundidos, são preferidos os sistemas de
20 anel ortofundidos. Para os propósitos da presente invenção, os sistemas de anel em ponte incluem sistemas que não pertencem aos sistemas de anel de multianéis, nem aos sistemas de anel fundido, e nos quais pelo menos dois átomos no anel pertencem a pelo menos dois anéis diferentes. Dentre os sistemas de anel em ponte, é efetuada uma distinção de acordo com o número
25 de reação de abertura de anel, que são normalmente requeridas para que seja obtido um composto de cadeia aberta entre compostos biciclo, triciclo ou tetraciclo, etc., que compreendem dois, três, quatro, etc., anéis. A expressão “bicicloalquila” compreende radicais hidrocarboneto bicíclicos, que possuem, de um modo preferido, de 5 a 10 átomos de carbono, por exemplo biciclo

[2.2.1] hept-1-ila, biciclo [2.2.1] hept---2-ila, biciclo[2.2.1] hept-7-ila, biciclo [2.2.2] oct-1-ila, biciclo [2.22.2] oct-2-ila, biciclo [3.3.0] octila, biciclo [4.4.0] decila, e os similares. A expressão “bicicloalquenila” compreende radicais hidrocarboneto bicíclicos monoinsaturados, que possuem, de um modo preferido, de 5 a 10 átomos de carbono, por exemplo biciclo [2.2.1] hept-2-en-1-ila.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “arila” compreende radicais hidrocarboneto aromáticos, que possuem um ou mais anéis e podem ser substituídos ou não- substituídos. O termo arila refere-se, de um modo geral, a radicais hidrocarboneto tendo de 6 a 10, até 14, até 18, de um modo preferido de 6 a 10, carbonos no anel. Arila é, de um modo preferido, fenila, naftila, antracenila fenantrenila, naftacenila, crisenila, pirenila, etc. substituídos ou não- substituídos, e de um modo particularmente preferido fenila ou naftila. Arilas substituídos podem, dependendo do número e do tamanho de seus sistemas de anel, ter um ou mais substituintes (por exemplo 1, 2, 3, 4, 5 ou mais do que 5). Estes são, de um modo preferido, selecionados independentemente dentre alquila, alcóxi, cicloalquila, cicloalquilóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH, alultio, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, COOH, carboxilato, SO₃H, sulfonato, NE⁵E⁶, nitro e ciano, em que E⁵ e E⁶ são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, cicloalquilóxi, policiclila, policililóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi ou hetarila. Arila é, de um modo particularmente preferido, fenila, que, se for substituído pode conter 1, 2, 3, 4 ou 5 substituintes, de um modo preferido 1, 2 ou 3 substituintes.

Arila que contém um ou mais radicais é, por exemplo, 2-, 3- e 4-metilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6- dimetilfenila, 2, 4, 6-trimetilfenila, 2-, 3-, e 4-etilfenila, 2,4-, 2,5-,3,5- e 2,6-dietilfenila, 2,4,6-trietilfenila, 2-, 3- e 4-

propilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-dipropilfenila, 2,4,6-tripropilfenila, 2-, 3- e 4-isopropilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-diisopropilfenila, 2, 4,6-triisopropilfenila, 2-, 3- e 4-butilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-dibutilfenila, 2, 4, 6-tributilfenila, 2-, 3- e 4-isobutilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-diisobutilfenila, 5 2,4,6- triisobutilfenila, 2-, 3- e 4-sec-butilfenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6- di-terc-butilfenila, 2,4,6- tri-sec-butilfenila 2-, 3- e 4-terc-butilfenila, 2,4-, 2,5-,3,5- e 2,6-di-terc-butilfenila, 2, 4,6-tri-terc-butilfenila e 2-, 3-, 4- dodecilfenila; 2-, 3- e 4-metoxifenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-dimetoxifenila, 2,4,6-trimetoxifenila, 2-, 3- e 4-etoxifenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-dietoxifenila, 2,4,6- 10 trietoxifenila, 2-, 3- e 4-propoxifenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6-dipropoxifenila, e 2-, 3- e 4-isopropoxifenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6- diisopropoxifenila, 2-, 3- e 4-butoxifenila, 2-, 3-, 4- hexiloxifenila; 2-, 3- 4-clorofenila, 2,4-, 2,5-, 3,5- e 2,6- diclorofenila, triclorofenila, 2-, 3- 4-fluorofenila, 2,4-, 2,5- 3,5- e 2,6- difluorofenila, trifluorofenila, por exemplo 15 2,4,6- trifluorofenila, tetrafluorofenila, pentafluorofenila, 2-, 3- e 4-cianofenila; 2- nitrofenila, 4- nitrofenila, 2,4- dinitrofenila, 2,6- dinitrofenila; 4- dimetilaminofenila; 4- acetilfenila; metoxietilfenila, etoximetilfenila, metiltiofenila, isopropiltiofenila ou terc- butiltiofenila; metilnaftila; isopropilnaftila ou eotixnaftila. Exemplos de arila substituído, no qual dois 20 substituitnes ligados a átomos adjacentes do anel arila formam um anel fundido ou um sistema de anel fundido são indenila e fluorenila.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “arilóxi” refere-se a arila ligado através de um átomo de oxigênio.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “ariltio” 25 refere-se a arila ligado através de um átomo de enxofre.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “heterocicloalquila” compreende grupos cicloalifáticos não- aromáticos, insaturados ou inteiramente saturados, que possuem, de um modo geral, de 5 a 8 átomos no anel, por exemplo 5 a 6 átomos no anel, e nos quais 1, 2 ou 3

dos carbonos no anel foram substituídos por heteroátomos selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e um grupo $-NR^a$, e que são substituídos ou não- substituídos por um ou mais, por exemplo, por 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 grupos alquila C_{1-6} . Exemplos de tais grupos heterocicloalifáticos são

5 pirrolidinila, piperidinila, 2,2, 6,6- tetrametilpiperidinila, imidazolidinila, pirazolidinila, oxazolidinila, morfolidinila, tiazolidinila, isotiazolidinila, isoxazolidinila, piperazinila, tetraidrotienila, diidrotienila, tetraidrofuranila, diidrdrofuranila, tetraidropiranila, 1,2-oxazolin-5-ila, 1,3-oxazolin-2-ila e dioxanila. Heterocicloalquila, que compreende nitrogênio, pode, em princípio,

10 ser ligado ou através de um átomo de carbono ou através de um átomo de nitrogênio.

Para os propósitos da presente invenção, a expressão “heteroarila (Hetarila)” compreende grupos heteroaromáticos substituídos ou não- substituídos, que possuem um ou mais anéis e possuem de 5 a 14 átomos

15 no anel, de um modo preferido 5 ou 6 átomos no anel, nos quais 1, 2, ou 3 carbonos no anel foram substituídos por um, dois, três ou quatro heteroátomos, selecionados a partir de O, N, $-NR^a$ - e S, por exemplo furila, tienila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, benzofuranila, benztiazolila, benzimidazolila, piridila, quinolinila, acridinila, piridazinila,

20 pirimidinila, pirazinila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, indolila, purinila, indazolila, benzotriazolila, 1,2,3-triazolila, 1,3,4-triazolila e carbazolila, em que estes grupos heterocicloaromáticos podem, se eles forem substituídos, conter, de um modo geral, 1, 2 ou 3 substituintes. Os substituintes são, de um modo geral, selecionados dentre alquila C_{1-6} , alcóxi C_{1-6} , hidróxi, carbóxi,

25 halogênio e ciano.

Radicais heterocicloalquila ou heteroarila que compreendem nitrogênio de 5 a 7 membros, que podem opcionalmente compreender outros heteroátomos são, por exemplo, pirrolila, pirazolila, imidazolila, triazolila, pirrolidinila, pirazolinila, pirazolidinila, imdiazolinila, imidazolidinila,

piridinila, piradazinila, pirimidinila, pirazinila, triazinila, piperidinila, piperazinila, oxazolila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, indolila, quinolinila, isoquinolinila ou quinaldinila, que podem ser substituídos ou não – substituídos, como acima mencionados.

5 Halogênio é flúor, cloro, bromo ou iodo.

Para os propósitos da presente invenção, carboxilato e sulfonato são, de um modo preferido, um derivado de uma função do ácido carboxílico ou de uma função do ácido sulfônico, em particular um carboxilato ou sulfonato metálico, um éster carboxílico ou uma função de
10 éster sulfônico ou uma carboxamida ou função sulfonamida. Estes incluem, por exemplo, os ésteres com alcanóis C₁₋₄, tais que metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec- butanol e terc-butanol.

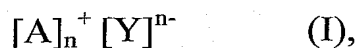
Para os propósitos da presente invenção, a expressão “acila” refere-se a grupos alcanoíla, hetaroíla ou aroíla, que possuem, de um modo
15 geral, de 1 a 11, de um modo preferido de 2 a 8 átomos de carbono, por exemplo o grupo formila, acetila, propanoíla, butanoíla, pentanoíla, hexanoíla, heptanoíla, 2-etilexanoíla, 2-propileptanoíla, benzoíla ou naftoíla.

Os radicais E¹ e E², E³ e E⁴, E⁵ e E⁶ são independentemente selecionados dentre hidrogênio, alquila, cicloalquila e arila. Os grupos
20 NE¹E², NE³E⁴ e NE⁵E⁶ são, de um modo preferido, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, N,N-dipropilamino, N,N-diisopropilamino, N,N-di-n-butilamino, N,N-di-terc-butilamino, N,N-dicicloexilamino ou N,N-difenilamino.

Todos os líquidos iônicos baseados em ânions multiatômicos são, em princípio, adequados para o uso no processo da invenção.

25 Os líquidos iônicos preferidos são:

(A) sais da fórmula geral (I):



em que n é 1, 2, 3 ou 4, [A]⁺ é um cátion de amônio quaternário, um cátion de oxônio, um cátion de sulfônio ou um cátion de

fosfônio e $[Y]^n$ é um ânion multiatômico, monovalente, divalente, trivalente ou tetravalente, ou uma mistura destes ânions;

(B) sais mistos das fórmulas gerais (II):



em que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ e $[A^4]^+$ são selecionados

5 independentemente a partir dos grupos mencionados para $[A]^+$ e $[Y]^{n-}$ é como definido sob (A); ou

(C) sais mistos das fórmulas gerais (III):



em que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$ e $[A^3]^+$ são selecionados

independentemente dentre os grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ é como

10 definido sob (A) e $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$ são cátions metálicos monovalentes, $[M^4]^{2+}$

são cátions metálicos divalentes e $[M^5]^{3+}$ são cátions metálicos trivalentes.

São preferidos os sais dos grupos A e B, de um modo
15 particularmente preferido do grupo ^a

Os cátions metálicos $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$, $[M^4]^{2+}$ e $[M^5]^{3+}$,

mencionados nas fórmulas (III. a) a (III. j) são, de um modo geral, cátions metálicos dos grupos 1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 da Tabela Periódica. Cátions metálicos adequados são, por exemplo, Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} ,

5 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} e Al^{3+} .

Os compostos adequados para a formação dos cátions $[\text{A}]^+$ de líquidos iônicos são descritos, por exemplo, na DE 102 002 88838 A1. Estes compostos compreendem, de um modo preferido, pelo menos um heteroátomo, por exemplo de 1 a 10 heteroátomos, que é/são preferivelmente
 10 selecionados a partir de átomos de nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre. São preferidos os compostos que compreendem pelo menos um átomo de nitrogênio e opcionalmente, de um modo adicional, pelo menos um outro heteroátomo diferente de nitrogênio. São preferidos os compostos que compreendem pelo menos um átomo de nitrogênio, de um modo
 15 particularmente preferido de 1 a 10 átomos de nitrogênio, em particular de 1 a 5 átomos de nitrogênio, de um modo muito particularmente preferido de 1 a 3 átomos de nitrogênio e, de um modo especial, 1 ou 2 átomos de nitrogênio. Os últimos compostos de nitrogênio podem compreender outros heteroátomos, tais que átomos oxigênio, enxofre ou fósforo.

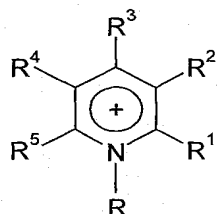
20 O átomo de nitrogênio é, por exemplo, um veículo adequado de carga positiva no cátion do líquido iônico. Se o átomo de nitrogênio for o veículo da carga positiva no cátion do líquido iônico, um cátion pode ser primeiramente produzido através da quaternização do átomo de nitrogênio de, por exemplo, uma amina ou heterociclo de nitrogênio na síntese dos líquido
 25 iônicos. A quaternização pode ser efetuada através da protonação do átomo de nitrogênio. Dependendo do reagente de protonação usado, são obtidos sais tendo ânions diferentes. Nos casos em que não é possível formar o ânion desejado na quaternização em si mesmo, isto pode ser causado em um outro estágio da síntese. A partir de, por exemplo, um halogeneto de amônio, o

halogeneto pode ser reagido com um ácido de Lewis, formando um ânion complexo a partir do halogeneto e do ácido de Lewis. Como uma alternativa, a substituição de um íon de halogeneto pelo ânion desejado é possível. Isto pode ser alcançado pela adição de um sal metálico com a precipitação do halogeneto metálico formado, através de um trocador de íon ou através do deslocamento do íon do halogeneto por um ácido forte (com a liberação do halogeneto de hidrogênio). Métodos adequados são descritos, por exemplo, em *Angew. Chem.* 2000, 112, págs. 3926- 3945, e as referências aqui citadas.

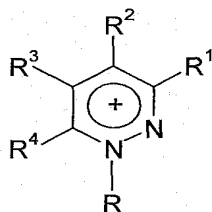
São preferidos os compostos, que compreendem pelo menos um heterociclo de cinco ou seis membros, em particular um heterociclo de cinco membros, que possui pelo menos um átomo de nitrogênio e também, se apropriado, um átomo de oxigênio ou de enxofre. São particularmente preferidos os compostos que compreendem pelo menos um heterociclo de cinco ou seis membros, que possui um, dois, ou três átomos de nitrogênio e um átomo de enxofre ou oxigênio, de um modo muito particularmente preferido tendo dois átomos de nitrogênio. Uma outra preferência é dada aos heterociclos aromáticos.

Os compostos particularmente preferidos possuem uma massa molar inferior a 1000 g/ mol, de um modo muito particularmente preferido inferior a 600 g/ mol e em particular inferior a 400 g/ mol.

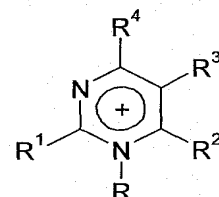
Os cátions preferidos são selecionados dentre os compostos das fórmulas (IV. A) a (IV. w),



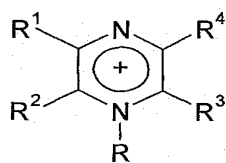
(IV.a)



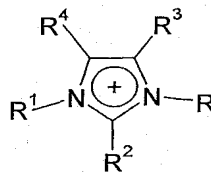
(IV.b)



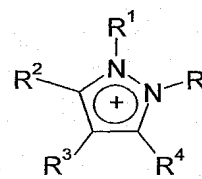
(IV.c)



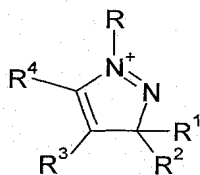
(IV.d)



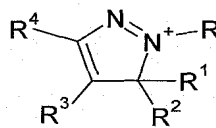
(IV.e)



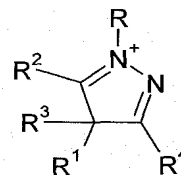
(IV.f)



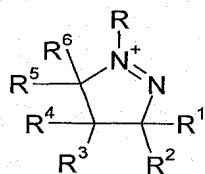
(IV.g)



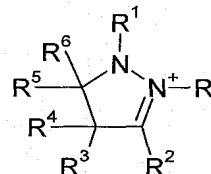
(IV.g')



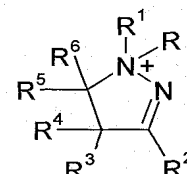
(IV.h)



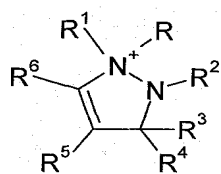
(IV.i)



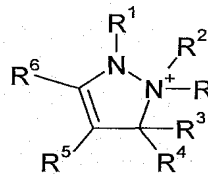
(IV.j)



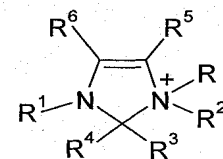
(IV.j')



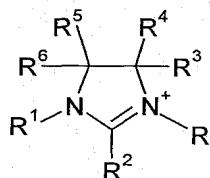
(IV.k)



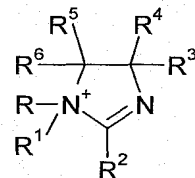
(IV.k')



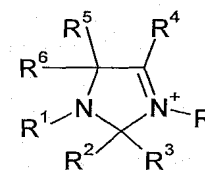
(IV.l)



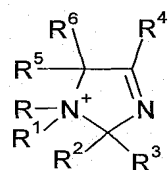
(IV.m)



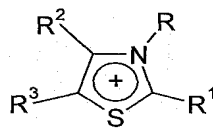
(IV.m')



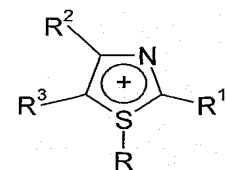
(IV.n)



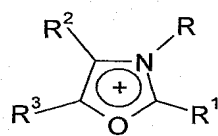
(IV.n')



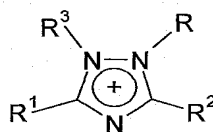
(IV.o)



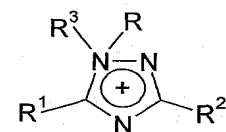
(IV.o')



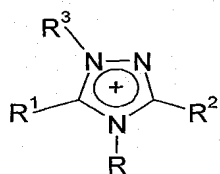
(IV.p)



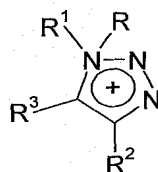
(IV.q)



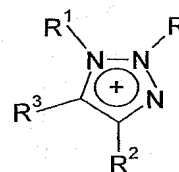
(IV.q')



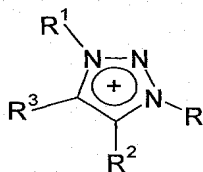
(IV.q'')



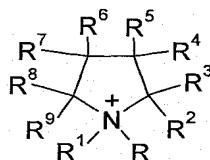
(IV.r)



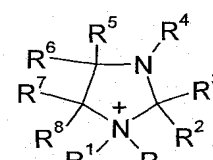
(IV.r')



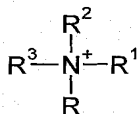
(IV.r'')



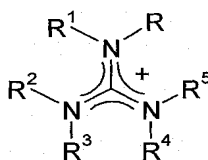
(IV.s)



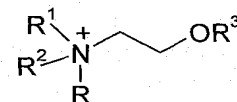
(IV.t)



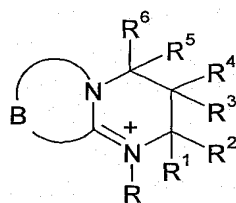
(IV.u)



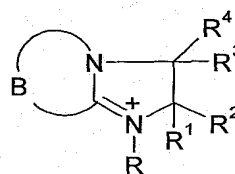
(IV.v)



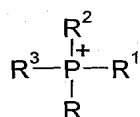
(IV.w)



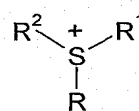
(IV.x.1)



(IV.x.2)



(IV.y)



(IV.z)

e oligômeros compreendendo estas estruturas, em que :

R é hidrogênio, alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policiclila, heterocicloalquila, arila ou heteroarila;

os radicais R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹, que estão ligados a um carbono no anel, são cada qual, independentemente um do outro, um hidrogênio, um grupo sulfo, COOH, carboxilato, sulfonato, acila, alcóxicarbonila, ciano, halogênio, hidroxila, SH, nitro, NE¹E², alquila, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquenila, cicloalquila, cicloalquilóxi, cicloalquenila, cicloalquenilóxi, policiclila, policililóxi, heterocicloalquila,

arila, arilóxi, ou heteroarila, em que E^1 e E^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila,

os radicais $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ e R^9 , que estão ligados a um heteroátomo no anel, são cada qual hidrogênio, SO_3H , Ne^1 , E^2 , alquila, alcóxi, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policiclila, heterocicloalquila, arila ou heteroarila, em que E^1 e E^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila, ou dois radicais adjacentes R^1 a R^9 , junto com os átomos no anel aos quais eles estão ligados, podem também formar um anel saturado, insaturado ou aromático fundido sobre, ou um sistema de anel tendo de 1 a 30 átomos de carbono, em que o anel ou o sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos não- adjacentes ou grupos compreendendo heteroátomo e o anel ou sistema de anel pode ser substituído ou não- substituído,

dois radicais geminados R^1 a R^9 podem ser também, juntos, $=O$, $=S$ ou $=NR^b$, em que R^b é hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila ou heteroarila,

e R^1 e R^3 ou R^3 e R^5 nos compostos da fórmula (IV.x.1) podem juntos também representar a segunda parte de uma ligação dupla entre os átomos no anel contendo estes radicais,

nos compostos das fórmulas (IV.x.1) e (IV.x.2), junto com o grupo C-N ao qual eles estão ligados, é formado um anel saturado ou insaturado ou aromático, de 4 a 8 membros, que pode ser opcionalmente substituído e/ ou que pode opcionalmente ter outros heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo e/ ou pode compreender carbociclos ou heterociclos saturados, insaturados ou aromáticos, fundidos sobre os mesmos.

No que se refere ao significado geral dos radicais acima mencionados carboxilato, sulfonato, acila, alcoxicarbonila, halogênio, NE^1E^2 , alquila, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquenila cicloalquila,

cicloalquilóxi, cicloalquenila, cicloalquenilóxi, policiclila, policiclilóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi ou heteroarila, aplica-se o que foi acima mencionado, em sua totalidade. Os radicais R^1 a R^9 nas fórmulas (IV) acima mencionadas, que estão ligados a um átomo de carbono e possuem um heteroátomo ou um grupo compreendendo heteroátomo podem também ser diretamente ligados, através de um heteroátomo, ao átomo de carbono.

Se dois radicais adjacentes R^1 a R^9 , junto com os átomos no anel ao qual eles estão ligados, formarem pelo menos um anel ou um sistema de anel saturado, insaturado ou aromático, fundido sobre o mesmo, tendo de 1 a 30 átomos de carbono, em que o anel ou o sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo não- adjacentes, e o anel ou sistema de anel pode ser não- substituído ou substituído, estes radicais podem, juntos, como blocos de construção fundidos sobre os mesmos, ser 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propenileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 1-aza-1,3-propenileno, 1-alquila C_{1-4} -1-aza-1,3-propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4- buta-1,3-dienileno ou 2-aza-1,4- buta-1,3-dienileno.

O radical R é, de um modo preferido,

- alquila C_{1-18} não-substituído, tal que metila, etila, 1-propila, 2-propila, 1-butila, 2-butila, 2-metil-1- propil (isobutila), 2-metil-2-propil (terc-butila, 1-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2-metil-1-butila, 3-metil-1-butila, 2- metil-2-butila, 3-metil-2-butila, 2,2- imetil-1-propila, 1-hexila, 2-hexila, 3-hexila, 2-metil-1-pentila, 3-metil-1-pentila, 4-metil-1-pentila, 2- metil-2-pentila, 3-metil-2-pentila, 4-metil-2-pentila, 2- metil-3- pentila, 3-metil-3-pentila, 2,2-dimetil-1-butila, 2,3-dimetil-1-butila, 3,3-dimetil-1-butila, 2- etil-1-butila, 2,3- dimetil-2-butila, 3,3-dimetil-2-butila, 1-heptila, 1-octila, 1-nonila, 1-decila, 1-undecila, 1-dodecila, 1-tetradecila, 1-hexadecila e 1-octadecila;

- alquila C_{1-18} substituído por um ou mais hidróxi, halogênio,

fenila, ciano, alcóxicarbonila C_{1-6} e/ ou grupos SO_3H , em especial hidroxialquila C_{1-18} , tal que 2-hidroxietila ou 6-hidroxiexila; fenilalquila C_{1-18} , tal que benzila, 3- fenilpropila; cianoalquila C_{1-18} , tal que 2-cianoetila; alcóxi C_{1-6} - alquila C_{1-18} , tal que 2-(metoxycarbonil) etila, 2-(etoxycarbonil) etila ou

5 2- (n-butoxicarbonil)- etila; fluoroalquila C_{1-18} , tal que trifluorometila, difluorometiolo, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutyla, nonafluoroisobutyla, undecilfluoropentila, undecilfluoroisopentila; sulfoalquila C_{1-18} , tal que 3-sulfopropila;

10 - hidroxietiloxialquila, radicais de oligoalquilenos e polialquilenos glicóis, tais que polietileno glicóis e polipropileno glicóis e os seus oligômeros tendo de 2 a 100 unidades e um hidrogênio ou alquila C_{1-8} como grupo terminal, por exemplo $R^A O-(CHR^B-CH_2-O)_n-CHR^B-CH_2-$ em que R^A e R^B são preferivelmente cada qual hidrogênio, metila ou etila e n é, de um

15 modo preferido, de 0 a 3, em particular 3-oxabutyla, 3-oxapentila, 3,6-dioxaetila, 3,6-dioxaoctila, 3, 6, 9-trioxadecila, 3, 6, 9-trioxaundecila, 3, 6, 9, 12-tetraoxatridecila e 3, 6, 9, 12-tetraoxatetradecila; e

- alquenila C_{2-6} , tal que vinila ou propenila.

O radical R é, de um modo particularmente preferido, alquila

20 C_{1-18} , por exemplo metila, etila, 1- propila, 1-butyla, 1-pentila, 1-hexila, 1-heptila, 1-octila, 1-decila, 1-dodecila, 1-tetradecila, 1-hexadecila, 1-octadecila, de um modo muito particularmente preferido metila, etila, 1-butyla e 1-octila, ou

$CH_3O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$ e $CH_3CH_2O-(CH_2CH_2O)_m-$

25 CH_2CH_2- , em que m é 0 ou 3.

São preferidos os radicais R^1 a R^9 , cada qual sendo, independentemente um do outro,

- hidrogênio;

- halogênio;

- um grupo funcional selecionado a partir de hidróxi, alcóxi, alquiltio, carboxila, $-\text{COOH}$, sulfonato, ciano, acila, alcoxicarbonila, NE^1E^2 e nitro, E^1 e E^2 sendo como acima definidos;

5 - alquila C_{1-18} , que é substituído ou não- substituído como acima definido e/ ou pode, como acima definido, ser interrompido por pelo menos um heteroátomo ou grupo compreendendo heteroátomo;

- alquenila C_{2-18} , que é substituído ou não- substituído como acima definido e/ ou pode, como acima definido, ser interrompido por pelo menos um heteroátomo;

10 - arila C_{6-10} , que é substituído ou não- substituído, como acima definido;

- cicloalquila C_{5-12} , que é substituído ou não- substituído como acima definido;

15 - policiclila, que é substituído ou não- substituído como acima definido;

- cicloalquenila C_{5-12} , que é substituído ou não- substituído como acima definido;

20 - heterocicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono, em que o anel compreende, à parte de carbonos no anel, 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo, selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a e é substituído ou não- substituído, como acima definido;

25 - heteroarila tendo de 5 a 10 átomos no anel, em que o anel possui, à parte de carbonos no anel, 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo, selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a e é substituído ou não- substituído, como acima definido.

É igualmente preferido que dois radicais adjacentes R^1 a R^9 , junto com os átomos no anel, aos quais eles estão ligados, formem pelo menos um anel ou sistema de anel saturado, insaturado ou aromático, fundido

sobre o mesmo, tendo de 1 a 12 carbonos, em que o anel ou sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo não-adjacentes, que são preferivelmente selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , e em que o anel ou sistema de anel pode ser substituído ou não- substituído, em que os substituintes são selecionados, de um modo preferido, independentemente de alcóxi, cicloalquila, cicloalcóxi, políciclila, políciclilóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, heteroarila, halogênio, hidróxi, SH , $=\text{O}$, $=\text{S}$, $=\text{NR}^a$, COOH , carboxilato, $-\text{SO}_3\text{H}$, sulfonato, NE^1E^2 , nitro e ciano, em que E^1 e E^2 são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila.

Se R^1 a R^9 forem alcóxi, então R^1 a R^9 são, de um modo preferido, metóxi ou etóxi ou

$\text{R}^A\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, em que R^A e R^B são, cada qual preferivelmente, hidrogênio, metila ou etila e n é, de um modo preferido, de 0 a 3.

Se R^1 a R^9 forem acila, então R^1 a R^9 são, de um modo preferido, formila ou alquilcarbonila C_{1-4} , de um modo particular, formila ou acetila.

Se R^1 a R^9 forem alquila C_{1-18} , então R^1 a R^9 são preferivelmente alquila C_{1-18} não-substituído, tal que metila, etila, 1- propila, 2- propila, 1-butila, 2- butila, 2- metil-1- propila (isobutila), 2- metil-2- propila (terc-butila), 1-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2-metil-9-butila, 3-metil-1-butila, 2-metil-2-butila, 3-metil-2- butila, 2,2-dimetil-1-propila, 1-hexila, 2- hexila, 3-hexila, 2-metil-1-pentila, 3-metil-1-pentila, 4-metil-1-pentila, 2- metil-2-pentila, 3-metil-2-pentila, 4-metil-2-pentila, 2-metil-3-pentila, 3- metil-3-pentila, 2,2- dimetil-2-butila, 2,3-dimetil-1-butila, 3,3-dimetil-1- butila, 2-etil-1-butila, 2,3-dimetil-2-butila, 3,3- dimetil-2-butila, heptila, octila, 2-etilexila, 2,4,4-trimetilpentila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-nonila, 1-

decila, 1-undecila, 1-dodecila, 1-tridecila, 1-tetradecila, 1-pentadecila, 1-hexadecila, 1-heptadecila, 1-octadecila;

haloalquila C_{1-18} , em especial fluoroalquila C_{1-18} , por exemplo trifluorometila, difluorometila, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutila, nonafluoroisobutila, undecilfluoropentila, indeclisopentila, C_6F_{13} , C_8F_{17} , $C_{10}F_{21}$, $C_{12}F_{25}$, em especial cloroalquila C_{1-18} , tal que clorometila, 2-cloroetila, triclorometila, 1,1- dimetil-2- cloroetila;

aminoalquila C_{1-18} , tal que 2-aminoetila, 2-aminopropila, 3-aminopropila, 4-aminobutila, 6- aminoexila,

alquilamino C_{1-6} - alquila C_{1-18} , tal que 2-metilaminoetila, 2-metilaminopropila, 3-metilaminopropila, 4-metilaminobutila, 6-metilaminoexila;

di(alquila C_{1-6})- alquila C_{1-18} , tal que 2-dimetilaminoetila, 2-dimetilaminopropila, 3- dimetilaminopropila, 4-dimetilaminobutila, 6-dimetilaminoexila,

cianoalquila C_{1-18} , tal que 2-cianoetila, 2-cianopropila,

alcóxi C_{1-10} -alquila C_{1-18} , tal que metoximetila, 2-metoxietila, 2-metoxipropila, 3-metoxipropila, 2-metoxiisopropila, 4-metoxibutila, 6-metoxiexila, 2-etoxietila, 2-etoxipropila, 3-etoxipropila, 4-etoxibutila, 6-etoxiexila, 2-isopropoxietila, 2-butoxietila, 2-butoxipropila, 2-octiloxietila, 5-metóxi-3-oxapentila, 8-metóxi-3,6-dioxaoctila, 7- metóxi-4-oxaetila, 11-metóxi-4,8-dioxaundecila, 9-metóxi-5-oxanonila, 9-metóxi-5-oxanonila, 14-metóxi-5, 10-dioxatetradecila, 5-etóxi-3-oxapentila, 8- etoxi-3,5-dioxaoctila, 7-etóxi-4-oxaetila, 11-etóxi-4,8-dioxaundecila, 9-etóxi-5-oxanonila ou 14-etoxi-5,10 oxatetradecila, 15-metóxi- 4, 8, 12-trioxapentadecila, 11-metóxi-3, 6,9-trioxaundecila, 11- etóxi-3, 6,9- tiroxaundecila, 15-etóxi-4, 8, 12-trioxapentadecila;

di(alcóxi C_{1-10} - alquila C_{1-18}), tal que dietoximetila ou

dietoxietila, alcoxicarbonila C_{1-6} - alquila C_{1-18}), tal que dietoximetila ou dietoxietila,

alcoxicarbonila C_{1-6} - alquila C_{1-18} , tal que 2-(metoxicarbonil) etila, 2-(etoxicarbonil) etila,

5 2-(n-butoxicarbonil) etila,

di(alcoxicarbonila C_{1-6})- alquila C_{1-18} , tal que 1,2-di(metoxicarbonil) etila,

hidróxi-alquila C_{1-18} , tal que 2-hidroxietila, 2-hidroxipropila, 3-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, 6-hidroxiexila, 2-hidróxi-2,2-dimetiletila, 5-
10 hidróxi-3-oxapentila, 8-hidróxi-3,6-dioxaocila,

11-hidróxi-3,6,9-trioxaundecila, 7- hidróxi-4-oxaetila, 11-hidróxi-4,8-dioxaundecila,

15 15- hidróxi-4, 8, 12-trioxapentadecila, 9-hidróxi-5-oxanonila, 14- hidróxi-5, 10-dioxatetradecila;

alquilsulfanila C_{1-12} - alquila C_{1-18} , tal que butiltiometila, 2-dodeciltioetila,

cicloalquila C_{5-12} - alquila C_{1-18} , tal que ciclopentilmetila, 2-ciclopentiletila, 3-ciclopentilpropila,

cicloexilmetila, 2-cicloexiletila, 3-cicloexilpropila, fenil-
20 alquila C_{1-18} , em que a parte fenila ou a parte fenil-alquila C_{1-18} é substituída ou não- substituída por um, dois, três ou quatro substituintes independentemente selecionados a partir de alquila C_{1-6} , halogênio, alcóxi C_{1-6} e nitro, por exemplo benzila (fenilmetila), 1-feniletila, 2-feniletila, 3-fenilpropila, p-tolilmetila, 1-(p-butilfenil)etila, p-clorobenzila, 2,4-
25 diclorobenzila, p-metoxibenzila, m-etoxibenzila, fenil- $C(CH_3)_2$ -, 2,6-dimetilfenilmetila,

difenil-alquila C_{1-18} , tal que difenilmetila (benzidril);

trifenil-alquila C_{1-18} , tal que trifenilmetila;

fenóxi-alquila C_{1-18} , tal que 2-fenoxietila, 2-fenoxipropila, 3-

fenoxipropila, 4-fenoxibutila, 6- fenoxiexila;

feniltio-alquila C_{1-18} , tal que 2-feniltioetila.

Se R^1 a R^9 forem alquenila C_{2-18} , então R^1 a R^9 são preferivelmente, cada qual, alquenila C_{2-6} , tal que vinila, 2-propenila, 3-butenila, cis-2- butenila, trans-2-butenila ou alquenila C_{2-18} , que pode ser
5 parcialmente ou totalmente substituído por flúor.

Se R^1 a R^9 forem alquila C_{6-10} , então R^1 a R^9 são cada qual preferivelmente fenila ou naftila, em que fenila ou naftila é substituído ou não- substituído por um, dois, três ou quatro substituintes, selecionados
10 independentemente dentre halogênio, alquila C_{1-15} , alcóxi C_{1-6} , alquilsulfanila C_{1-6} , alcóxi C_{1-6} - alquila C_{1-6} , alquilcarbonila C_{1-6} , amino, alquilamino C_{1-6} , di (dialquil C_{1-6}) amino e nitro, por exemplo fenila, metilfenila (tolila), dimetilfenila (xilila), tal que 2,6-dimetilfenila, trimetilfenila, tal que 2, 4, 6-trimetilfenila, etilfenila, dietilfenila, isopropilfenila, terc-butilfenila,
15 dodecilfenila, clorofenila, diclorofenila, triclorofenila, fluorofenila, difluorofenila, trifluorofenila, tetrafluorofenila, pentafluorofenila, 2,6-diclorofenila, 4-bromofenila, metoxifenila, dimetoxifenila, etoxifenila, hexiloxifenila, 2, 6- dimetoxifenila, 2-nitrofenila, 4-nitrofenila, 2,4-dinitrofenila, 2,6-dinitrofenila, 4-dimetilaminofenila, 4-acetilfenila, 2,4-
20 dinitrofenila, 2,6-dinitrofenila, 4-dimetilaminofenila, 4-acetilfenila, metoxietilfenila, etoximetilfenila, metiltiofenila, isopropiltiofenila, terc-butiltiofenila, α -naftila, β -naftila, metilnaftila, isopropilnaftila, cloronaftila, etoxinaftila ou fenila parcialmente fluorada ou fenila perfluorada.

Se R^1 a R^9 forem cicloalquila C_{5-12} , então R^1 a R^9 são
25 preferivelmente, cada qual, alquila não-substituído, tal que ciclopentila ou cicloexila;

cicloalquila C_{5-12} , que é substituído por um ou dois substituintes selecionados independentemente a partir de alquila C_{1-6} , alcóxi C_{1-6} , alquilsulfanila C_{1-6} , e cloro, por exemplo butilcicloexila,

metoxicicloexila, dimetoxicicloexila, dietoooxicicloexila, butiltiocicloexila, clorocicloexila, diclorocicloexila, diclorociclopentila;

cicloalquila C_{5-12} que é inteiramente ou totalmente fluorada.

Se R^1 a R^9 forem policiclila, então R^1 a R^9 são, cada qual preferivelmente, bicicloalquila C_{5-12} , tal que norbornila ou bicicloalquenila C_{5-12} , tal que norbornenila.

Se R^1 a R^9 forem cicloalquenila C_{5-12} , então R^1 a R^9 são cada qual preferivelmente cicloalquenila não- substituído, tal que ciclopent-2-en-1-ila, ciclopent-3-en-1-ila, cicloex-2-en-1-ila, cicloex-1-en-1-ila, cicloexa-2,5-dien-1-ila ou cicloalquenila parcialmente ou totalmente fluorada.

Se R^1 a R^9 forem heterocicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono, então R^1 a R^9 são cada qual preferivelmente 1,3- dioxolan-2-ila, 1,3-dioxan-2-ila, 2-metil-1,3- dioxolan-2-ila, 4- metil-1,3-dioxolan-2-ila.

Se R^1 a R^9 forem heteroarila, então R^1 a R^9 são cada qual preferivelmente furila, tienila, pirrila, piridila, indolila, benzoxazolila, benzimidazolila, benzotiazolila. Se hetarila for substituído, ele deverá conter 1, 2, ou 3 substituintes independentemente selecionados a partir de alquila C_1 , 6, alcóxi C_{1-6} e halogênio, por exemplo dimetilpiridila, metilquinolila, dimetilpirrila, metoxifurila, dimetoxipiridila ou difluoropiridila.

São preferidos, de um modo particular, os radicais R^1 a R^9 , cada qual sendo, independentemente um do outro,

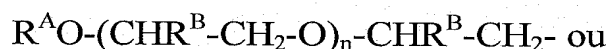
- hidrogênio:

- alquila C_{1-18} , ramificado ou não- ramificado, que pode ser não- substituído ou substituído por um ou mais hidróxi, halogênio, fenila, ciano, alcoxicarbonila C_{1-6} e/ ou grupos sulfo, por exemplo metila, etila, 1-propila, 2- propila, 1-butila, 2-butila, 2-metil-1- propila (isobutila), 2- metil-2-propila (terc-butila), 1 – pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2-metil-1-butila, 3-metil-1-butila, 2- metil-2-butila, 3- metil-2-butila, 2,2- dimetil-1- propila, 1-hexila, 2-hexila, 3-hexila, 2-metil-1-pentila, 3- metil-1-pentila, 3-metil-1-pentila, 2-

metil-2-pentila, 3-metil-2-pentila, 4- metil-2-pentila, 2-metil-3-pentila, 3-metil-3-pentila, 2,2- dimetil-1-butila, 2,3- dimetil-1-butila, 3,3- dimetil-1-butila, 2- etil-1- butila, 2,3-dimetil-2-butila, 3,3- dimetil-2-butila, 1-heptila, 1-octila, 1-nonila, 1-decila, 1-undecila, dodecila, 1- tetradecila, 1-hexadecila, 1-octadecila, 2-hidroxietila, benzila, 3-fenilpropila, 2-cinoatila, metoxycarbonilmetila, etoxycarbonilmetila, n-butoxycarbonilmetila, terc-butoxycarbonilmetila, 2-(metoxycarbonil)etila, 2-(eotixarbonil) etila, 2-(n-butoxycarbonil) etila, trifluorometila, difluorometila, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutila, nonafluoroisobutila, undecilfluoropentila, undecilfluoroisopentila, 6-hidroxietila, e 3-sulfopropila;

- hidroxietiloxialquila, radicais de oligoalquilenos e polialquilenos glicóis, tais que

polietileno glicóis e polipropileno glicóis e seus oligômeros tendo de 2 a 100 unidades e um hidrogênio ou alquila C_{1-6} como grupo terminal, por exemplo



$R^A O - (CH_2 CH_2 CH_2 O)_n - CH_2 CH_2 CH_2 O -$ em que R^A e R^B são cada qual preferivelmente hidrogênio, metila ou etila, e n é, de um modo preferido, de 0 a 3, em particular 3-oxabutila, 3-oxapentila, 3,6-dioxaoctila, 3, 6, 9-trioxadecila, 3, 6, 9-trioxaundecila, 3, 6, 9, 12-tetraoxatridecila e 3, 6, 9, 12-tetraoxatetradecila;

-alquenila C_{2-4} , tal que vinila e alila; e

- N,N-di-alquilamino C_{1-6} , tal que N,N-dimetilamino e N,N-dietilamino.

São muito particularmente preferidos os radicais R^1 a R^9 , cada qual sendo, independentemente um do outro, hidrogênio; alquila C_{1-18} , tal que metila, etila, 1-butila, 1- pentila, 1- hexila, 1- heptila, 1- octila; fenila; 2-hidroxietila; 2- cianoetila; 2- (alcoxycarbonil) etila, tal que 2- (metoxycarbonil)

etil, 2- (etoxicarbonil) etila ou 2- (n-butoxicarbonil) etila; N,N-(dialquila C₁₋₄) amino, tal que N,N-dimetilamino ou N, N-dietilamino; cloro ou um radical de oligoalquilenoglicol, por exemplo

5 $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2$ – ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2$, em que n é de 0 a 3.

Íons de piridínio muito particularmente preferidos (Iva) são aqueles, em que:

- um dos radicais R¹ a R⁵ é metila, etila ou cloro e os radicais remanescentes R¹ a R⁵ são, cada qual, hidrogênio;

10 - R³ é dimetilamino e os radicais remanescentes R¹, R², R⁴ e R⁵ são, cada qual hidrogênio;

- todos os radicais R¹ a R⁵ são hidrogênio;

- R² é carbóxi ou carboxamida e os radicais remanescentes R¹, R², R⁴ e R⁵ são, cada qual, hidrogênio; ou

15 - R¹ e R² ou R² e R³ são 1,4-buta-1,3- dienileno e os radicais remanescentes R¹, R³, R⁴ e R⁵ são, cada qual, hidrogênio;

e em particular aqueles, nos quais

- R¹ a R⁵ são cada qual hidrogênio; ou

20 - um dos radicais R¹ a R⁵ é metila ou etila e os radicais remanescentes R¹ a R⁵ são, cada qual, hidrogênio.

Íons de piridínio particularmente preferidos (IVa) são piridínio, 2-metilpiridínio, 2-etilpiridínio, 5-etil-2-metilpiridínio e 2- metil-3-etilpiridínio e também 1-metilpiridínio, 1-etilpiridínio, 1-(1-butil) piridínio, 1-(1-hexil) piridínio, 1-(1-octil) piridínio, 1-(1-hexil) piridínio, 1- (1-octil) piridínio, 1-(1-dodecil)-piridínio, 1-(1-tetradecil) piridínio, t- (1-hexadecil) piridínio, 1,2-dimetil-piridínio, 1-etil-2-metilpiridínio, 1- (1-butil)-1-metilpiridínio, 1- (1-hexil)-1-metilpiridínio, 1-(1-octil)-2-metilpiridínio, 1-(1-dodecil)-2-metilpiridínio, 1-(1-tetradecil)-1-metilpiridínio, 1- (1-hexadecil) – 2-metilpiridínio, 1- metil-2-etilpiridínio, 1- (1-octil)-2-etilpiridínio, 1-(1-

dodecil)-2-etilpiridínio, 9-(1-tetradecil)-2-etilpiridínio, 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridínio, 1,2-dimetil-5-etilpiridínio, 1,5- dietil-2-metilpiridínio, 1-(1-butyl)-2-metil-3-etil-piridínio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etilpiridínio e 1- (1-octil)-2-metil-3-etil- piridínio, 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etilpiridínio, 1-(1-tetradecil)-
 5 2-metil-3-etilpiridínio e 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etilpiridínio.

Íons de piridazínio particularmente preferidos (IVb) são aqueles, nos quais

os radicais R^1 a R^4 são cada qual hidrogênio, ou
 um dos radicais R^1 a R^4 é metila ou etila e os radicais
 10 remanescentes R^1 a R^4 são, cada qual, hidrogênio.

Íons de pirimidínio particularmente preferidos (IVc) são aqueles, nos quais

R^1 é hidrogênio, metila ou etila e R^2 a R^4 são cada qual,
 independentemente um do outro, hidrogênio ou metila, ou
 15 R^1 é hidrogênio, metila ou etila e R^2 e R^4 são, cada qual, metila
 e R^3 é hidrogênio.

Íons de pirazínio particularmente preferidos (IVd) são aqueles, nos quais

R^1 é hidrogênio, metila ou etila e R^2 a R^4 são cada qual,
 20 independentemente um do outro, hidrogênio ou metila, ou

R^1 é hidrogênio, metila ou etila e R^2 e R^4 são, cada qual metila
 e R^3 é hidrogênio, ou

R^1 a R^4 são, cada qual, metila, ou

R^1 a R^4 são, cada qual, hidrogênio.

Íons de imidazólio particularmente preferidos (IVe) são aqueles, nos quais

R^1 é hidrogênio, metila, etila, 1- propila, 1-butila, 1- pentila, 1-
 hexila, 1-octila,

2-hidroxietila ou 2-cianoetila e R^2 a R^4 são, cada qual,

independentemente um do outro,

hidrogênio, metila ou etila.

Íons de imidazólio particularmente úteis (IVe) são 1-metilimidazólio, 1-etilimidazólio, 1-(1-propil)imidazólio, 1-(1-alil)imidazólio, 1-(1-butil)imidazólio, 1-(1-octil)imidazólio, 1-(1-dodecil)imidazólio, 1-(1-tetradecil)imidazólio, 1-(1-hexadecil)imidazólio, 1,3-dimetilimidazólio, 1,3-dietilimidazólio, 1-etil-3-metilimidazólio, 1-(1-butil)-3-metilimidazólio, 1-(1-butil)-3-etilimidazólio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazólio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazólio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazólio, 1-(1-octil)-3-metilimidazólio, 1-(1-octil)-3-etilimidazólio, 1-(1-octil)-3-butilimidazólio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazólio, 1-(1-dodecil)-3-imidazólio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazólio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazólio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazólio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazólio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazólio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazólio, 1,2-dimetilimidazólio, 1,2,3-trimetilimidazólio, 1-etil-2,3-dimetilimidazólio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazólio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazólio, 1,4-dimetilimidazólio, 1,3,4-trimetilimidazólio, 1,4-dimetil-3-etilimidazólio, 3-metilimidazólio, 3-etilimidazólio, 3-n-propilimidazólio, 3-n-butilimidazólio, 1,4-dimetil-3-octilimidazólio, 1,4,5-trimetilimidazólio, 1,3,4,5-tetrametilimidazólio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazólio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazólio, 1,4,5-trimetil-3-octilimidazólio, 1-(prop-1-en-3-il)-3-metilimidazólio e 1-(prop-1-en-3-il)-3-butilimidazólio. Íons de imidazólio (IVe) especialmente adequados são 1,3-dietilimidazólio, 1-etil-3-metilimidazólio, 1-(n-butil)-3-metilimidazólio.

Íons de pirazólio particularmente preferidos (IVf), IVg, e IVg¹) são aqueles, nos quais

R¹ é hidrogênio, metila ou etila e R² a R⁴ são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de pirazólio particularmente preferidos (IVh) são aqueles,

nos quais R^1 a R^4 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Como íons de pirazólio particularmente preferidos, podem ser mencionados pirazólio e 1,4- dimetilpirazólio.

5 Íons de 1-pirazolínio (IVi), usados no processo da invenção são, de um modo particularmente preferido, aqueles, nos quais

R^1 a R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

10 Íons de 2-pirazolínio particularmente preferidos (IVj) e (IVj') são aqueles, nos quais

R^1 é hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^2 a R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

15 Íons de 3-pirazolínio particularmente preferidos (IVk) e (IVk') são aqueles, nos quais R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^3 a R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de imidazolínio particularmente preferidos (IV l) são aqueles, nos quais

20 R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila, 1-butila ou fenila e R^3 e R^4 são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila ou etila e R^5 e R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

25 Íons de imidazolínio (IVm) e (IVm') são aqueles, nos quais R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila ou etila, e R^3 a R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de imidazolínio (IVn) e (IVn') particularmente preferidos são aqueles, nos quais

R^1 a R^3 são cada qual, independentemente um do outro,

hidrogênio, metila ou etila e R^4 a R^6 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de tiazólio particularmente preferidos (IVo) e (IVo') e íons de oxazólio (IVp) são aqueles, nos quais

5 R^1 é hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^2 e R^3 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de 1,2,4-triazólio (Ivq), (Ivq') e (Ivq''), usados no processo da invenção, são, de um modo particularmente preferido, aqueles, nos quais

10 R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^3 é hidrogênio, metila ou fenila.

Íons de 1,2,3-triazólio (IVr), (IVr') e (IVr'') particularmente preferidos são aqueles, nos quais

15 R^1 é hidrogênio, metila ou etila, R^2 e R^3 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila, ou R^2 e R^3 são juntos 1,4- buta- 1,3- dienileno.

Íons de pirrolidínio (IVs) particularmente preferidos são aqueles, nos quais

20 R^1 é hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^2 a R^9 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de imidazolidínio (IVt) particularmente preferidos são aqueles, nos quais

25 R^1 e R^4 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila ou fenila e R^2 , R^3 e R^5 a R^8 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila.

Íons de amônio (IVu) particularmente preferidos são aqueles, nos quais

R^1 a R^3 são, cada qual, independentemente um do outro, alquila C_{1-18} , ou

R^1 e R^2 são, juntos, 1,5-pentileno ou 3-oxa-1,5-pentileno e R^3 é selecionado a partir de alquila C_{1-18} , 2-hidroxietila e 2-cianoetila.

Exemplos de amins terciárias, a partir das quais os íons de amônio quaternário da fórmula geral (IVu) são derivados, através de quaternização com o radical R acima mencionado, são dietil-n-butilamina, dietil-terc-butilamina, dietil-n-pentilamina, dietilexil- amina, dietil-octilamina, dietil- (2- etilexil) amina, di-n-propilbutilamina, di-n-propil-n-pentilamina, di-n-propilexilamina, di-n-propil-octilamina, di-n-propil (2-etilexil) amina, diisopropiletilamina, diisopropil-n-propilamina, diisopropilbutilamina, diisopropilpentilamina, diisopropilexilamina, diisopropil-octilamina, diisopropil (2-etilexil) amina, di-n-butiletilamina, di-n-butil-n-propilamina, di-n-butil- n-pentilamina, di-n-butilexilamina, di-n-butil-octilamina, di-n-butil- (2-etilexil) amina, N-n-butilpirrolidina, N-sec-butilpirrolidina, N-terc-butilpirrolidina, N-n-pentilpirrolidina, N, N-dimetilcicloexilamina, N,N-dietilcicloexilamina, N, N-di-n-butilcicloexilamina, N-n-propilpiperidina, N-isopropilpiperidina, N-n-butil-piperidina, N-sec-butilpiperidina, N-terc-butilpiperidina, N-n-pentilpiperidina, N-n-butilmorfolina, N-sec-butilmorfolina, N-terc-butilmorfolina, N-n-pentilmorfolina, N-benzil-n-etilanilina, N-benzil-N-n-propilanilina, N-benzil-N-isopropilanilina, N-benzil-N-n-butilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N, N-dietil-p-toluidina, N, N-di-n-butil-p-toluidina, dietilbenzilamina, di-n-propilbenzilamina, di-n-butilbenzilamina, dietilfenilamina, di-n-propilfenilamina e di-n-butilfenilamina.

Amins terciárias preferidas (Ivu) são diisopropiletilamina, dietil-terc-butilamina, diisopropilbutilamina, di-n-butil-n-pentilamina, N,N-di-n-butilcicloexilamina e também amins terciárias derivadas de pentil isômeros.

Amins terciárias particularmente preferidas são di-n-butil-n-pentilamina e amins terciárias derivadas de pentil isômeros. Uma outra

amina terciária preferida, que possui três radicais idênticos, é trialil amina.

Íons de guanidínio particularmente preferidos (IVv) são aqueles, nos quais

5 R^1 a R^5 são, cada qual, metila. Como um íon de guanidínio muito particularmente preferido (IVv), pode ser mencionado N,N, N', N', N'', N''-hexametilguanidínio.

Íons de colínio (IVw) particularmente preferidos são aqueles, nos quais R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, metila, etila, 1-butila ou 1-octila e R^3 é hidrogênio, metila, etila, acetila, $-SO_2OH$ ou -
10 $PO(OH)_2$, ou R^1 é metila, etila, 1-butila ou 1-octila, R^2 é um grupo $-CH_2-CH_2-OR^4$ e R^3 e R^4 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila, acetila, $-SO_2OH$ ou $-PO(OH)_2$, ou

15 R^1 é um grupo $-CH_2-CH_2-OR^4$, R^2 é $-CH_2-CH_2-OR^5$ e R^3 a R^5 são cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, metila, etila, acetila, $-SO_2OH$ ou $-PO(OH)_2$.

Como íons de colínio (IVw), são particularmente preferidos aqueles, nos quais R^3 é selecionado a partir de hidrogênio, metila, etila, acetila, 5-metóxi-3-oxapentila, 8-metóxi-3,6-dioxaoctila, 11-metóxi-3,6, 9-
20 trioxaundecila, 7-metóxi-4-oxaepila, 11-metóxi-4,8-dioxaundecila, 15-metóxi-4, 8, 12-trioxapentadecila, 9- metóxi-5-oxanonila, 14-metóxi-5,10-oxatetradecila, 5-etóxi-3-oxapentila, 8-etóxi-3,6-dioxaoactila, 11- etóxi-3, 6, 9-trioxaundecila, 7-etóxi-4-oxaepila, 11-etóxi-4, 8-dioxaundecila, 15-etóxi-4,8, 12- trioxapentadecila, 9-etóxi-5-oxanonila ou 14-etóxi-5,10-oxatetradecila.

25 Os cátions (IVx. 1) são, de um modo particularmente preferido, selecionados a partir de cátions de 1,5-diazabíciclo [4.3.0]non-5-eno (DBN) e 1,8-diazabíciclo [5.4.0]undec-7-eno (DBU).

Íons de foscônio particularmente preferidos (IVy) são aqueles, nos quais R^1 a R^3 são, cada qual, independentemente um do outro, alquila C_1 .

18, em particular butila, isobutila, 1-hexila ou 1-octila, ou fenila, que é não-substituído ou contém 1, 2, 3, 4 ou 5 substituintes independentemente selecionados a partir de alquila C_{1-18} , carboxilato, sulfonato, $COOH$ e SO_3H .

Íons de sulfônio particularmente preferidos (IVz) são aqueles,
5 nos quais

R^1 e R^2 são, cada qual, independentemente um do outro, alquila C_{1-18} , em particular butila, isobutila, 1-hexila ou 1-octila.

Dentre os cátions heterocíclicos acima mencionados, os íons de imidazólio, íons de imidazolíno, íons de piridínio, íons de pirazolíno e
10 íons de pirazólio são preferidos. São preferidos, de um modo particular, os íons de imidazólio e também os cátions de DBU e de DBN.

Como ânions, é em princípio possível usar todos os ânions poliatômicos, isto é, os ânions multiatômicos (ânions tendo dois ou mais do que dois átomos).

O ânion $[Y]^{n-}$ do líquido iônico é, por exemplo, selecionado a partir do grupo de pseudo-halogenetos e de compostos, que compreendem halogênio, das fórmulas:

BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$, CN^- , SCN^- , OCN^- ;

do grupo de sulfatos, sulfitos e sulfonatos das fórmulas gerais:

SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^cOSO_3^-$, $R^cSO_3^-$;

do grupo de fosfatos das fórmulas gerais:

PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^cPO_4^{2-}$, $HR^cPO_4^-$, $R^cR^dPO_4^-$;

do grupo de fosfonatos e de fosfinatos das fórmulas gerais:

$R^cHPO_3^-$, $R^cR^dPO_2^-$, $R^cR^dPO_3^-$;

do grupo de fosfitas das fórmulas gerais :

PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^cPO_3^{2-}$, $R^cHPO_3^-$, $R^cR^dPO_3^-$;

do grupo de fosfinitas e de fosfinitas das fórmulas gerais:

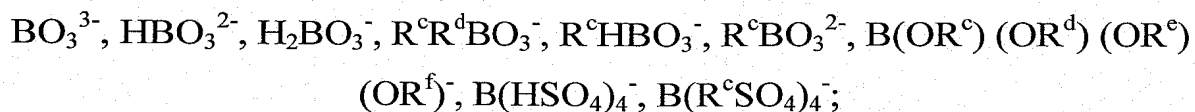
$R^cR^dPO_2^-$, $R^cHPO_2^-$, $R^cR^dPO^-$, R^cHPO^- ;

do grupo de ácidos carboxílicos da fórmula geral:



ânions de ácidos hidroxicarboxílicos e ácidos de açúcar;
sacarinos (sais de o- benzosulfinimida);

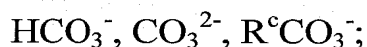
do grupo de boratos das fórmulas gerais:



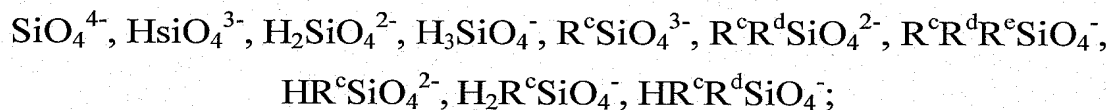
do grupo de boronatos das fórmulas gerais:



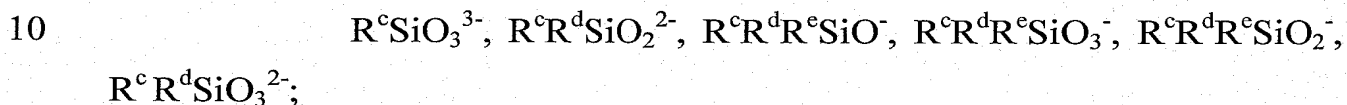
5 do grupo de carbonatos e de ésteres carboxílicos das fórmulas
gerais:



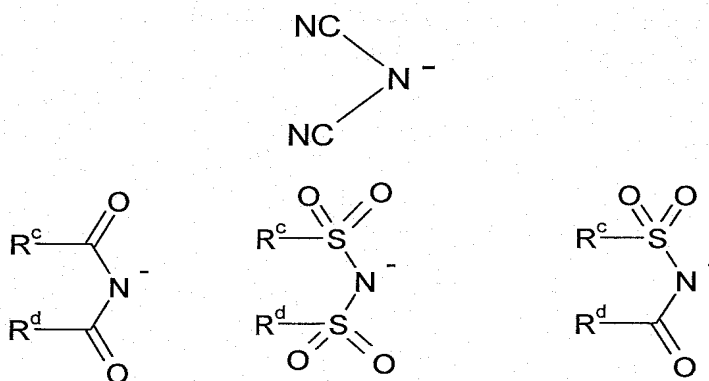
do grupo de silicatos e de ésteres silícicos das fórmulas gerais:



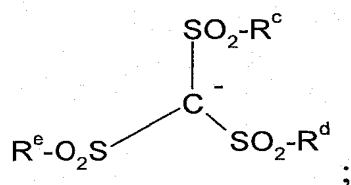
do grupo de alquil silanolatos e aril silanolatos das fórmulas
gerais:



do grupo de carboximidas, bis (sulfonil)imidas e sulfonilimidas das fórmulas gerais :



do grupo de metidas da fórmula geral:



do grupo de alcóxidos e arilóxidos da fórmula geral R^cO^- ;

do grupo de hidrogeno sulfetos, polissulfetos, hidrogeno polissulfeto e tiolatos das fórmulas gerais:



em que v é um inteiro positivo de 2 a 10.

5 São preferidos os radicais R^c , R^d , R^e e R^f , cada qual sendo independentemente um do outro:

- hidrogênio;

- alquila, preferivelmente alquila C_{1-30} , de um modo particularmente preferido alquila C_{1-18} , que é substituído ou não- substituído
10 como cima definido e/ ou pode, como acima definido, ser interrompido por pelo menos um heteroátomo ou grupo compreendendo heteroátomo;

- arila, preferivelmente arila C_{6-14} , de um modo particularmente preferido C_{6-10} , que é substituído ou não- substituído, como acima definido;

15 - cicloalquila, preferivelmente cicloalquila C_{5-12} , que é substituído ou não- substituído, como acima definido;

- heterocicloalquila, preferivelmente heterocicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono, em que o anel possui, à parte dos átomos de carbono, 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomos e é
20 substituído ou não- substituído, como acima definido;

- heteroarila, preferivelmente heteroarila tendo de 5 a 10 átomos de carbono, em que o anel possui, à parte de carbonos no anel, 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a e é substituído ou não- substituído,
25 como acima definido;

em que, nos ânions que possuem uma pluralidade de radicais R^c a R^f , dois destes radicais, junto com a parte do ânion, à qual eles estão ligados, podem formar pelo menos um anel ou sistema de anel saturado, insaturado ou aromático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, em que o anel ou sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomos não- adjacentes, que são preferivelmente selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a e o sistema de anel é não- substituído ou pode ser substituído.

Com relação a alquilas C_{1-30} adequadas e preferidas, em particular alquilas C_{1-18} , arilas C_{6-14} , em particular arilas C_{6-10} , cicloalquilas C_{5-12} , heterocicloalquilas tendo 5 ou 6 átomos no anel, e heteroarilas tendo 5 ou 6 átomos no anel, aplica-se o que foi acima mencionado. Com relação a substituintes adequados e preferidos em alquila C_{1-30} , em especial alquila C_{1-18} , arila C_{6-14} , cicloalquila C_{5-12} , heterocicloalquila tendo 5 ou 6 átomos no anel e heteroarila tendo 5 ou 6 átomos no anel, o que foi dito acima com relação a substituintes aplica-se do mesmo modo.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for alquila C_{1-14} opcionalmente substituído, então ele é, de um modo preferido, metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila, terc-butila, pentila, hexila, heptila, octila, 2-etilexila, 2,4,4-trimetilpentila, decila, dodecila, tetradecila, hexadecila, octadecila, 1,1- dimetilpropila, 1,1-dimetilbutila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, benzila, 1-feniletila, α,α -dimetilbenzila, benzidril, p-tolilmetila, 1-p-butilfenil) etila, p-clorobenzila, 2,4-diclorobenzila, p-metoxibenzila, m-etoxibenzila, 2- cianoetila, 2-cianopropila, 2-metoxicarboniletila, 2-etoxicarboniletila, 2-butoxicarbonilpropila, 1,2-di (metoxicarbonil)etila, 2-metoxietila, 2-etoxietila, 2-butoxietila, dietoximetila, dietoxietila, 1,3-dioxolan-2-ila, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ila, 2-isopropoxietila, 2-butoxiopropila, 2-octiloxietila, clorometila, triclorometila, trifluorometila, 1,1-dimetil-2-cloro-etila, 2-metoxiisopropila, 2-etoxietila, butiltiometila, 2-

dodeciltioetila, 2-feniltioetila, 2,2,2-trifluroetila, 2-hidroxietila, 2-hidroxipropila, 3-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, 6- hidroxietila, 2-aminoetila, 2-aminopropila, 4-aminobutila, 6-aminoexila, 2-metilaminoetila, 2-metilaminopropila, 3-metilaminopropila, 4-metilaminobutila, 6-
 5 metilaminoexila, 2-dimetilaminoetila, 2-dimetilaminopropila, 3-dimetilaminopropila, 4-dimetilaminobutila, 6-dimetilaminoexila, 2-hidróxi-2,2-dimetiletila, 2-fenoxietila, 2-fenoxipropila, 3-fenoxipropila, 4-fenoxibutila, 6-fenoxiexila, 2-metoxietila, 2-metoxipropila, 3-metoxipropila, 4-metoxibutila, 6-metoxiexila, 2-etoxietila, 2-etoxipropila, 3-etoxipropila, 4-
 10 etoxibutila ou 6-etoxiexila.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for alquila C_{1-18} interrompido por um ou mais heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo não- adjacentes, então ele é, de um modo preferido, 5- hidróxi-3-oxapentila, 8- hidróxi-3,6-dioxaoctila, 11-hidróxi-3,6,9-trioxaundecila, 7-
 15 hidroxi-4-oxaepetila, 11-hidróxi-4,8-dioxaundecila, 15-hidróxi-4,8, 12-trioxapentadecila, 9- hidróxi-5-oxanonila, 14-hidróxi-5, 10-oxatetradecila, 5-metóxi-3-oxapentila, 8- metóxi-3,6-dioxaoctila, 11- metóxi-3,6,9-trioxaundecila, 7-metóxi-4-oxaepetila, 11- metóxi-4,8-dioxaundecila, 15-metóxi-4,8,12-trioxapentadecila, 9-metóxi-5-oxanonila, 14- metóxi-5,10-
 20 oxatetradecila, 5-etóxi-3-oxapentila, 8- etóxi-3,6-dioxaoctila, 11- etóxi-3,6,9-trioxaundecila, 7-etóxi-4-oxaepetila, 11- etóxi-4,8-dioxaundecila, 15-etóxi-4, 8, 12-trioxapentadecila, 9-etóxi-5-oxanonila ou 14- etóxi-5, 10-oxatetradecila.

Se dois radicais R^c a R^f formarem um anel, então estes radicais podem juntos ser formados como um bloco de construção fundido sobre os
 25 mesmos, por exemplo, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 2-oxa-1,3- propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1- aza-1,3- propenileno, 1-alquila C_{1-4} -1-aza-1,3- propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4- buta-1,3-dienileno ou 2-aza-1,4- buta-1,3-dienileno.

O número de heteroátomos ou grupos compreendendo

heteroátomo não- adjacentes dos radicais R^c a R^f em princípio não é crítico e está restrito apenas pelo tamanho do respectivo radical ou bloco de construção no anel. De um modo geral, não deverão haver mais do que 5 no respectivo radical, de um modo mais preferido não mais do que 4, e de um modo muito particularmente preferido, não mais do que 3. Além disso, existe, de um modo geral, pelo menos um átomo de carbono, de um modo preferido pelo menos dois átomos de carbono, entre quaisquer dois heteroátomos.

Grupos imino substituídos e não- substituídos podem ser, por exemplo, imino, metilimino, isopropilimino, n-butilimino ou terc-butilimino.

Grupos funcionais preferidos dos radicais R^c a R^f são carbóxi, carboxamida, hidróxi, di (alquil C_{1-4}) amino, alcóxicarbonila C_{1-4} , ciano ou alcóxi C_{1-4} . Os radicais R^c a R^f , outros que alquila, podem ser adicionalmente substituídos por um ou mais grupos C_{1-4} , de um modo preferido metila, etila, propila, isopropila, n-butila, sec-butila ou terc-butila.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for arila C_{6-14} opcionalmente substituído, então ele é, de um modo preferido, fenila, metilfenila (tolila), xilila, α -naftila, β - naftila, clorofenila, diclorofenila, triclorofenila, difluorofenila, dimetilfenila, trimetilfenila, etilfenila, dietilfenila, isopropilfenila, terc-butilfenila, dodecilfenila, metoxifenila, dimetoxifenila, etoxifenila, hexiloxifenila, metilnaftila, isopropilnaftila, cloronaftila, etoxinaftila, 2,6-dimetilfenila, 2,4,6- trimetilfenila, 2,6-dimetoxifenila, 2,6-diclorofenila, 4-bromofenila, 2- ou 4-nitrofenila, 2,4 ou 2,6-dinitrofenila, 4-dimetilaminofenila, 4- acetilfenila, metoxietilfenila ou etoximetilfenila.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for cicloalquila C_{5-12} opcionalmente substituído, então ele é, de um modo preferido, ciclopentila, cicloexila, ciclooctila, ciclododecila, metilciclopentila, dimetilciclopentila, metilcicloexila, dimetilcicloexila, dietilcicloexila, butilcicloexila, metoxicicloexila, dimetoxicicloexila, dietoxicicloexila, butiltiocicloexila,

clorocicloexila, diclorocicloexila, diclorociclopentila ou um sistema bicíclico saturado ou insaturado, tal que norbornila ou norbornenila.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for um heterociclo de cinco ou seis membros opcionalmente substituído, então ele é, de um modo preferido, furila, tienila, pirila, piridila, indolila, benzoxazolila, dioxolila, dioxila, benzimidazolila, benzotiazolila, dimetilpiridila, metilquinolina, dimetilpirila, metoxifurila, dimetoxipiridila, difluoropiridila, metiltiofenila, isopropiltiofenila ou terc-butiltiofenila.

Se, nos ânions que possuem uma pluralidade de radicais R^c a R^f , dois destes radicais, junto com a parte do ânion, ao qual eles estão ligados, puderem também formar pelo menos um anel ou sistema de anel saturado, insaturado ou aromático tendo de 1 a 12 átomos de carbono, então o anel ou o sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos ou grupos contendo heteroátomos não - adjacentes, que são, de um modo preferido, selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , então o anel ou o sistema de anel é não-substituído ou contém 1, 2, 3, 4, 5 ou mais substituintes. Os substituintes são selecionados, de um modo preferido, a partir de alquila, alcóxi, alquilsulfanila, cicloalquila, cicloalcóxi, policilila, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio e heteroarila.

Ânions preferidos são, por exemplo, selecionados a partir do grupo de pseudo- halogenetos e de compostos compreendendo halogênio, do grupo de ácidos carboxílicos, do grupo de sulfatos, sulfitos e sulfonatos e do grupos de fosfatos.

Ânions preferidos são formato, acetato propionato, butirato, lactato, sacarinato, carbonato, hidrogeno carbonato, sulfato, sulfito, sulfatos de alquila C_{1-4} , metano sulfonato, tosilato, trifluoroacetato, dialquil fosfatos C_{1-4} e hidrogeno sulfato.

Ânions particularmente preferidos são $HCOO^-$, CH_3COO^- , $CH_3CH_2COO^-$, carbonato, hidrogeno carbonato, sulfato, sulfito, tosilato,

CH_3SO_3^- ou $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$.

Líquidos iônicos adequados para o uso no processo da invenção estão comercialmente disponíveis, por exemplo sob a marca registrada Basionic® de BASF Aktiengesellschaft. Líquidos iônicos comerciais, que são vantajosos para o uso no processo da invenção são, por exemplo:

metano sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM CH_3SO_3 , Basionic ST 35), metano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM CH_3SO_3 , Basionic ST 78), hidrogeno sulfato de metilimidazólio (HMIM HSO_4 , Basionic AC 39), hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM HSO_4 , Basionic AC 28), hidrogeno sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM HSO_4 , Basionic AC 25), acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (acetato de EMIM, Basionic BC 01), acetato de 1-butil-3-metilimidazólio (acetato de BMIM, Basionic BC 02).

São particularmente preferidos acetato de 1-etil-3-metilimidazólio, acetato de 1,3- dietilimidazólio e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Os cátions e os ânions estão presentes no líquido iônico. No líquido iônico, um próton ou um radical alquila é transferido a partir do cátion para o ânion. Isto forma duas moléculas não- carregadas. Existe, portanto, um equilíbrio, no qual os ânions, os cátions e as duas moléculas não- carregadas, formadas a partir dos mesmos, estão presentes.

Como celulose, é possível usar qualquer forma conhecida de celulose, por exemplo, de fibras de madeira, fibras de algodão, polpa, cobre, celulose obtida a partir de papel, celulose regenerada ou celulose bacteriana. Os materiais de partida que compreendem celulose preferidos para o uso no processo da invenção são aqueles acima mencionados, isto é, celulose, materiais de papel compreendendo celulose e fibras naturais ricas em celulose, tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama

(*Panicum virgatum*) e outras fibras naturais. Se celulose pura não for usada, pode ser vantajoso submeter o material de partida, que compreende celulose, a pelo menos um estágio de tratamento prévio, antes do tratamento com o líquido iônico. Tais estágios incluem, por exemplo, a trituração mecânica do material de partida, que compreende celulose, por exemplo através de moagem ou de máquinas de picar. Estes componentes adicionais incluem, *inter alia*, hemiceluloses ou polioses que, tais que a celulose, são produzidas a partir de unidades de açúcar ligadas de um modo glicosídico, mas as cadeias são mais ou menos ramificadas e o grau de polimerização é mais baixo que aquele da celulose (em geral de cerca de 50 a 250). Como a hemicelulose é, em princípio, igualmente capaz de degradação enzimática, o material de partida, que compreende celulose, usado no processo da invenção, pode também compreender hemicelulose. O tratamento do material de partida, que compreende celulose, com o líquido iônico é, de um modo geral, executado pela colocação do material de celulose em contato íntimo com o líquido iônico. Neste caso, pelo menos a celulose compreendida no material de partida que compreende celulose é dissolvido no meio de tratamento, que compreende o líquido iônico. O material de celulose está, de um modo preferido inteiramente dissolvido no meio de tratamento, que compreende o líquido iônico. Se necessário, o material de celulose é submetido, previamente a um estágio de tratamento prévio, de um modo a remover os constituintes insolúveis ou os constituintes insolúveis são removidos a partir do meio de tratamento. De um modo a produzir uma solução, o material celulósico e o líquido iônico podem ser mecanicamente misturados e agitados, até que tenham ocorrido uma dissolução completa.

O processo da invenção torna possível, de um modo vantajoso, tratar soluções relativamente concentradas do material de celulose no líquido iônico. A solução usada para o tratamento possui, de um modo preferido, um conteúdo de celulose, com base na celulose dissolvida e no líquido iônico, de

pelo menos 1 % em peso, de um modo particularmente preferido de pelo menos 5% em peso, em particular de pelo menos 7% em peso. A solução possui, de um modo geral, com base na celulose dissolvida e no líquido iônico, não mais do que 50%, em peso, por exemplo não mais do que 35%, em peso.

O processo da invenção compreende, de um modo preferido, o tratamento do material de celulose com pelo menos um líquido iônico, tal como acima definido, em uma temperatura de não mais do que 200°C, de um modo particularmente preferido de não mais do que 150°C e, de um modo particular, de não mais do que 120°C. O tratamento é executado, de um modo preferido, em uma temperatura de pelo menos 20°C, de um modo particularmente preferido de pelo menos 40°C, em particular de pelo menos 60°C. O aquecimento pode ser efetuado ou de um modo direto ou de um modo indireto, de um modo preferido indiretamente. Para o aquecimento direto, é possível usar um fluido de transferência de calor quente, que seja compatível com o líquido iônico usado. O aquecimento indireto pode ser executado usando aparelhos convencionais para este propósito, por exemplo, por meio de trocadores de calor, banhos de aquecimento ou radiação de microondas.

A pressão no tratamento do material de celulose com pelo menos um líquido iônico é, de um modo geral, em uma faixa de 0,1 bar a 100 bar, de um modo preferido de 1 bar a 10 bar. Em uma modalidade específica, o tratamento é executado em pressão ambiente.

A duração do tratamento do material de celulose com o líquido iônico é, de um modo geral, de 0,5 minutos a 5 dias, de um modo preferido de 1 minuto a 24 horas, e de um modo especial de 5 minutos a 10 horas.

O processo da invenção torna possível, de um modo vantajoso, tratar o material de partida, que compreende celulose, com um líquido iônico, que compreende água em uma quantidade, que contudo não resulte na

precipitação da celulose a partir do meio de tratamento. A água pode, por exemplo, ser originada a partir do material de partida, que compreende celulose, ou que está presente no líquido iônico. A tolerância dos líquidos iônicos, baseados em ânions poliatômicos, que são usados de acordo com a invenção, em relação à água, representa uma simplificação significativa no processo, pois a disposição de engenharia adicional, associada com a operação na ausência de água, por exemplo para o tratamento de celulose sob uma atmosfera de gás protetor, a secagem complicada do líquido iônico recuperado para remover traços de água, etc., não é necessária.

O conteúdo de água do meio de tratamento líquido é, de um modo preferido, de 0,1 a 15%, em peso, de um modo particularmente preferido de 0,5 a 10%, em peso, em particular de 1 a 8%, em peso, com base no peso do líquido de tratamento total (líquido iônico, água, e possivelmente outros componentes, que estão líquidos sob as condições de tratamento). É naturalmente também possível executar o tratamento em conteúdos de água abaixo de 0,5%, em peso, pois o limite mais baixo do conteúdo de água não é crítico para o desempenho em princípio do processo, enquanto que os conteúdos de água, que são muito elevados, resultam na precipitação da celulose. A água pode ser originar a partir do líquido iônico usado (por exemplo, água que não foi separada a partir do líquido iônico recirculado após a precipitação da celulose) e / ou a partir do material de celulose usado.

O meio de tratamento líquido pode compreender pelo menos um solvente orgânico, em lugar de, ou em adição à água. Os solventes orgânicos adequados são aqueles, que são descritos abaixo como agentes de precipitação. O conteúdo de solvente orgânico do meio de tratamento não é, de um modo preferido, superior a 15%, em peso, em particular não é superior a 10%, em peso, e de um modo especial não é superior a 5%, em peso, com base no peso total do meio de tratamento líquido. Em uma modalidade específica, o meio de tratamento está substancialmente isento de solventes

orgânicos.

O material de celulose, que está sendo tratado com o líquido iônico, é, de um modo preferido, isolado anteriormente à hidrólise enzimática. O isolamento é efetuado, de um modo geral, através da adição de um agente de precipitação e pela separação subsequente em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma fração líquida (isto é, uma primeira descarga de líquido (A1)).

A precipitação da celulose é preferivelmente executada usando um solvente ou mistura de solventes (agente de precipitação) selecionado a partir de água, álcoois, tais que metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, dióis e polióis, tais que etanodiol e propano diol, amino álcoois, tais que etanolamina, dietanolamina, e trietanolamina, solventes aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, etil benzeno ou xilenos, solventes halogenados, por exemplo diclorometano, clorofórmio, tetracloreto de carbono, dicloroetano ou clorobenzeno, solventes alifáticos, por exemplo pentano, hexano, heptano, octano, ligroína, éter de petróleo, cicloexano e decalina, éteres, por exemplo, tetraidrofurano, éter dietílico, éter metil terc-butílico e éter monometílico de dietileno glicol, cetonas, tais que acetona e metil etil acetona, por exemplo acetato de etila, e misturas dos mesmos. O agente de precipitação é selecionado, de um modo preferido, a partir de água, solventes orgânicos miscíveis em água, e misturas dos mesmos. Os solventes orgânicos miscíveis em água são os álcoois cima mencionados, em particular metanol e/ou etanol. Em uma primeira modalidade preferida, um meio compreendendo água é usado como um agente de precipitação. Meios compreendendo água adequados são água e misturas de água e pelo menos um agente de precipitação miscível em água, diferente do mesmo. É particularmente preferido o uso de água ou de uma mistura de água/ álcool como um agente de precipitação. Em uma segunda modalidade, um solvente orgânico é usado como o agente de precipitação. São preferidos os álcoois

cima mencionados, em particular metanol e/ ou etanol.

Os agentes de precipitação podem compreender outros líquidos iônicos. A proporção de líquido iônico no agente de precipitação será, de um modo geral, de não mais do que 50%, em peso, com base no peso total do agente de precipitação. Um tal conteúdo de líquidos iônicos não é crítico para o sucesso da precipitação de celulose. Este líquido iônico compreendido no agente de precipitação pode, por exemplo, ser originado a partir do uso de um agente de precipitação recuperado para o pós- tratamento da celulose precipitada, de um modo a remover as quantidades residuais de líquido iônico ainda compreendidas no mesmo, tal como abaixo descrito.

A separação em uma fração, que compreende celulose precipitada e uma fração líquido (a primeira descarga de líquido (A1)) é executada, por exemplo, por filtração. De um modo a acelerar a filtração, ela pode ser executada sob pressão aumentada sobre o lado da celulose ou sob pressão reduzida sobre o lado fluxo de descarga. Do mesmo modo, a separação pode ser efetuada através de centrifugação. Os métodos de centrifugação usuais são descritos, por exemplo, em G. Hultsch, H. Wilkesmann, "Filtering Centrifuges", em D. B. Purchas, Solid – Liquid Separation, Upland Press, Croydon 1977, págs. 453 – 559; e em H. Trawinski em "Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen", Chem. Ztg. 83 (1959), 606-612. Vários tipos de construção, tais que centrífugas de tubo e centrífugas de cesta, e além disso, de um modo especial, centrífugas de empurrar, centrífugas de filtro inversível e separadores de placa, podem ser usados.

A descarga de líquido (A1), que é obtida na separação, e compreende líquido iônico e agente de precipitação, é preferivelmente submetida a uma de separação adicional em uma fração, que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação. Esta separação é efetuada, de um modo geral, através da vaporização do agente de precipitação, por exemplo,

através de destilação. Os pares de separação adequados são as colunas de destilação e os vaporizadores usuais para este propósito, por exemplo, evaporadores de filme cadente, evaporadores de despressurização de circulação forçada, evaporadores de trajeto curto ou evaporadores de filme delgado. Devido à baixa volatilidade do líquido iônico, aparelhos complicados são como aqueles usados na separação de mistura, tendo pontos de ebulição que estão próximos, por exemplo, dispositivos internos de coluna complicados, colunas tendo um grande número de placas teóricas, etc., que podem ser dispensados. Quando a água é usada como o agente de precipitação, não é necessário submeter a fração, que compreende o líquido iônico, a uma secagem adicional, devido à tolerância acima descrita dos líquidos iônicos, usados de acordo com a invenção, em relação à água.

A separação da fração líquida em uma fração (IL1), que compreende essencialmente uma fração de líquido iônico e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação, permite, permite, de um modo geral, com que pelo menos 80% em peso, de um modo particular preferivelmente pelo menos 90% em peso, em particular pelo menos 93%, em peso, do líquido iônico usado no tratamento do material de partida que compreende celulose, sejam recuperados. A fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é preferivelmente reutilizada para o tratamento do material de partida que compreende celulose.

A fração, que compreende essencialmente o agente de precipitação, pode ser reutilizada para a precipitação de celulose, após o tratamento do material de partida, que compreende celulose. Este é o caso, de um modo especial quando um solvente miscível em água, por exemplo um álcool, é usado como um agente de precipitação. Como uma alternativa, a fração, que compreende essencialmente o agente de precipitação, pode ser usada para o tratamento da celulose precipitada, de um modo a liberá-la do líquido iônico, que ainda está compreendido. Este é o caso, de um modo

especial quando um meio aquoso, em particular a água, é usado como um agente de precipitação.

5 A celulose precipitada é preferivelmente submetida a um tratamento para a remoção do líquido iônico ainda compreendido. Para este propósito, a celulose pode, por exemplo, ser submetida à lavagem com um meio de lavagem líquido. Os meios de lavagem adequados são aqueles, nos quais o líquido iônico é prontamente dissolvido e a celulose não é dissolvida ou é dissolvida apenas em pequenas quantidades. Os meios de lavagem preferidos são os agentes de precipitação acima descritos. O meio de lavagem
10 é, de um modo particularmente preferido, selecionado dentre água e misturas de água e pelo menos um solvente miscível em água diferente do mesmo. É particularmente preferido o uso de água como o meio de lavagem.

O tratamento de celulose com um meio de lavagem é executado, de um modo preferido, em temperatura elevada. Esta está, de um
15 modo preferido, no ou abaixo do ponto de ebulição do meio de lavagem. O tratamento de celulose com um meio de lavagem é executado, de um modo preferido, em uma temperatura de pelo menos 40°C, de um modo particularmente preferido de pelo menos 60°C, e em particular de pelo menos 80°C. Quando a água é usada como o meio de lavagem, o tratamento da
20 celulose é executado, de um modo preferido, em uma temperatura de pelo menos 80°C, e de um modo particularmente preferido de pelo menos 90°C, em particular de pelo menos 95°C.

De um modo a remover o líquido iônico compreendido, a celulose precipitada pode ser submetida uma única vez, ou um número de
25 vezes, de um modo sucessivo, a um tratamento com um meio de lavagem. Para este propósito, a celulose é colocada em contato íntimo com o meio de lavagem, em um aparelho adequado, e o meio de lavagem é subsequentemente separado a partir da celulose. Os aparelhos adequados são, por exemplo, vasos agitados que, se necessário, podem ser providos com um

dispositivo de aquecimento a uma instalação para a condensação e a recirculação do meio de lavagem. A separação da celulose e do meio de lavagem é efetuada, por exemplo, através de filtração. De um modo a acelerar a filtração, ela pode ser executada sob pressão aumentada sobre o lado da
5 celulose ou sob pressão reduzida sobre o lado do fluxo de descarga.

Como acima mencionado, em uma modalidade preferida, uma fração usada como agente de precipitação e obtida após a separação a partir da celulose precipitada e pelo menos a maior parte do líquido iônico são usados para o tratamento da celulose precipitada, de um modo a que esta seja
10 liberada do líquido iônico ainda compreendido. Nesta modalidade preferida, o meio de lavagem compreende, deste modo, uma fração de agente de precipitação. O último é obtido pela precipitação da celulose, separação em fração que compreende a celulose precipitada e uma fração, que compreende a descarga de líquido (A1) e a subsequente separação da descarga de líquido
15 (A1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação.

No tratamento da celulose precipitada para remover o líquido iônico ainda compreendido, um meio de lavagem líquido, carregado com o líquido iônico (a segunda descarga de líquido (A2)) é obtido. O meio de
20 lavagem carregado possui, de um modo geral, um conteúdo de líquido iônico de a partir de 0,5 a 20%, em peso, de um modo preferido de 1 a 10%, em peso, com base no peso total do meio de lavagem.

A descarga de líquido (A2) pode ser submetida a uma separação em uma fração (L2), que compreende essencialmente o líquido
25 iônico e uma fração, que compreende essencialmente o meio de lavagem. O líquido iônico pode ser então novamente utilizado para o tratamento do material de partida, que compreende celulose. O meio de lavagem pode ser igualmente reutilizado como o meio de lavagem e/ ou como o agente de precipitação. Se desejado, a descarga de líquido (A2) pode, para este

propósito, dependendo de sua composição, ser submetida a uma separação adicional, de um modo a fornecer pelo menos uma das frações que se seguem:

- uma fração (F2) que compreende essencialmente o agente de precipitação e pode, por exemplo, ser reutilizada como agente de precipitação,
- uma fração que compreende água pode, por exemplo, ser reutilizada como um meio de lavagem.

Em uma modalidade preferida, um meio de lavagem é usado como um meio de precipitação e o meio de lavagem carregado é usado como o agente de precipitação para a precipitação da celulose a partir do material de celulose, que foi tratado com o líquido iônico. Deste modo, ambos o líquido iônico e o agente de precipitação/ meio de lavagem podem ser recirculados ao processo da invenção, sem que seja requerido um estágio de separação adicional.

Em uma outra modalidade preferida, pelo menos um solvente orgânico é usado como o meio de precipitação e o meio de lavagem carregado é submetido a uma separação em:

- uma fração (I2), que compreende essencialmente o líquido iônico,
- uma fração (F2), que compreende essencialmente o agente de precipitação, e
- uma fração que compreende água.

O tratamento da celulose precipitada para remover o líquido iônico ainda compreendido é vantajoso a partir de um número de pontos de vista. Primeiramente, uma perda de líquido iônico caro pode ser deste modo evitada. Além disso, foi verificado que a remoção de quantidades residuais do líquido iônico possui, algumas vezes, um efeito positivo sobre a hidrólise enzimática que se segue. Deste modo, as quantidades de enzima requeridas usadas podem ser ainda mais baixas e/ ou a taxa de hidrólise enzimática pode

ser mais alta quando a celulose precipitada não compreende o líquido iônico ou compreende apenas quantidades residuais de líquido iônico.

O tratamento da celulose precipitada com um meio de lavagem aquecido é particularmente vantajoso.

5 O material celulósico, que foi tratado com o líquido iônico, não compreende ou compreende apenas um material muito pouco cristalino. A determinação da proporção de material cristalino pode, por exemplo, ser executada através de difração por raio X (XRD) por meio da razão de sinais agudos para regiões amorfas de raio X.

10 Foi verificado, de um modo surpreendente, que a celulose, que foi perviamente tratada de acordo com o processo da invenção, pode ser submetida à uma hidrólise enzimática rápida, de um modo essencialmente independente de seu grau de polimerização. Os graus médios de polimerização do material, que compreende celulose, usado para a hidrólise enzimática são, por exemplo, de 100 a 2000.

O material de partida, que compreende celulose, que foi tratado de acordo com o processo da invenção, é subsequentemente submetido a uma hidrólise enzimática.

20 Enzimas adequadas para o uso no processo da invenção são as celulasas, que pertencem à categoria das hidrolases (1,4-(1,3; 1,4)- β -D-glucan-4-glucanoidrolases). O número EC é 3.2.1.4., e o número CAS é 9012-54-8. O complexo da enzima celulase compreende três tipos diferentes de enzima : as endoglucanases rompem as ligações no interior da de celulose, de um modo a romper a estrutura cristalina, as exoglucanases separam unidades de oligossacarídeo relativamente pequenas, de um modo geral unidades de dissacarídeo e tetrassacarídeo (unidades de celobiose, celotetrose), a partir de extremidades de cadeias relativamente pequenas, produzidas pela endoglucanase. As celobiasas ou β -glicosidades clivam a ligação entre as moléculas de glicose nos oligossacarídeos. As celulasas adequadas são, por

exemplo, aquelas a partir de *Trichoderma reesei* (ATCC # 26799), que estão comercialmente disponíveis de Worthington Biochemical Corporation. Outras celulasas adequadas são as misturas de celulase Celluclast 1.5 L com Novozym 188 (Novozymes, Dinamarca) ou Spezyme CP (Genencor International Inc., Rochester, USA) com Novozymes 188 (Novozymes, Dinamarca).

A hidrólise enzimática é executada, de um modo preferido, em um meio aquoso. O meio aquoso é usado essencialmente livre de líquidos iônicos. Para os propósitos do presente pedido de patente, “essencialmente livre de líquido iônico” significa um conteúdo de menos do que 0,1 %, em volume, de um modo preferido menos do que 0,1 %, em volume, com base no volume total do meio de reação líquido, usado para a hidrólise.

A hidrólise enzimática é executada em um pH adequado para as enzimas usadas. Uma faixa de pH vantajosa para muitas das enzimas, que podem ser usadas de acordo com a invenção é de cerca de 4 a 5, 5. Naturalmente, em casos individuais é também possível operar em um pH mais alto ou mais baixo, se a enzima suada assim o permitir. O pH pode ser ajustado por meio dos sistemas de tampão, que são usuais para este propósito, e são conhecidos daqueles versados na arte. Estes incluem tampões de acetato, tampões tris, etc.

A hidrólise enzimática é preferivelmente executada em uma temperatura de a partir de 0 a 80°C, de um modo particularmente preferido de 20 a 60 °C.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção, o fluxo de massa e/ ou o fluxo de energia são integrados, de um modo tal que o líquido iônico usado seja inteiramente reciclado e/ ou que o calor requerido no processo (por exemplo, para a separação do líquido iônico e do agente de precipitação) seja pelo menos parcialmente usado em um outro estágio do processo.

Um processo preferido compreende os estágios que se seguem:

a) o tratamento do material de partida, que compreende celulose, com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, de um modo a fornecer uma solução de celulose no meio de
5 tratamento,

b) precipitação da celulose a partir da solução obtida no estágio a) pela adição de um agente de precipitação,

c) separação em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma primeira descarga de líquido (A1),

10 d) separação da descarga (A1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação, com a fração (IL1), que compreende o líquido iônico, sendo pelo menos parcialmente recirculada para o estágio a),

15 e) o tratamento da celulose precipitada com um meio de lavagem de líquido para remover o líquido iônico ainda compreendido, o meio de lavagem compreendendo a fração (F1), que compreende o agente de precipitação, que é obtido no estágio d),

20 f) separação em uma fração, que compreende o precipitado, celulose purificada e uma Segunda descarga de líquido (A2), que é pelo menos parcialmente recirculada como o agente de precipitação para o estágio b),

g) uso da celulose obtida no estágio f) na hidrólise enzimática.

25 O processo acima descrito é mostrado, de um modo esquemático, na figura 1.

Com relação a modalidades adequadas e preferidas dos estágios a a g) faz-se referência ao que foi acima descrito com relação a estes estágios.

É preferido o uso de um meio, que compreende água, como o

agente de precipitação no estágio b) e como o meio de lavagem no estágio e). É particularmente preferido o uso de água como o agente de precipitação no estágio b) e como o meio de lavagem no estágio e). Em uma modalidade preferida do processo da invenção, o agente de precipitação usado no estágio b) corresponde ao meio de lavagem usado no estágio e) e é transportado em um circuito de líquido. Neste caso, o agente de precipitação / meio de lavagem circulado pode, dependendo do estágio do processo, no qual ele está presente no momento particular, possui diferentes composições, com relação a componentes adicionais compreendidos. Isto aplica-se, de um modo especial, ao conteúdo de líquido iônico. Não é preciso mencionar que, em cada caso, apenas a quantidade de agente de precipitação/ meio de lavagem requerida no estágio do processo é usada. Quantidades de líquido em excesso são temporariamente armazenadas em recipientes adequados e novamente introduzidas no circuito em um ponto adequado. As perdas de agente de precipitação / meio de lavagem, devidas ao processo são completadas conforme requerido.

O tratamento de celulose com o agente de precipitação que compreende água / meio de lavagem no estágio e) é executada, de um modo preferido, em uma temperatura de pelo menos 80°C, de um modo particularmente preferido de pelo menos 90°C, e em particular de pelo menos 95°C.

Um outro processo preferido compreende os estágios que se seguem:

a) tratamento do material de partida, que compreende celulose, com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, de um modo a fornecer uma solução de celulose no meio de tratamento,

b) precipitação da celulose a partir da solução obtida no estágio a) através da adição de um agente de precipitação, que compreende pelo menos um solvente orgânico miscível em água,

c) separação em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma primeira descarga de líquido (A1),

d) separação da descarga (A1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (F1), que
5 compreende essencialmente o agente de precipitação, (IL1) sendo pelo menos parcialmente recirculado ao estágio a) e (F1) sendo pelo menos parcialmente recirculado ao estágio b),

e) tratamento da celulose precipitada com um meio de lavagem líquido, de um modo a remover o líquido iônico ainda compreendido,

10 f1) separação em uma fração, que compreende a celulose purificada, precipitada e uma segunda descarga de líquido (A2),

f2) separação da descarga (A2) em:

- uma fração (IL2), que compreende essencialmente o líquido iônico, e é pelo menos parcialmente recirculada ao estágio a),

15 - uma fração (F2), que compreende essencialmente o agente de precipitação, e é pelo menos parcialmente recirculada ao estágio b),

- uma fração que compreende água, que é pelo menos parcialmente recirculada ao estágio e),

20 g) uso da celulose obtida no estágio f1) na hidrólise enzimática.

O processo acima descrito é apresentado, de um modo esquemático, na figura 2.

Com relação às modalidades adequadas e preferidas dos estágios a) a g), faz – referência ao que foi dito acima em relação a estes
25 estágios.

A diminuição das reservas de petróleo e o aumento dos preços de combustível estão levando a um interesse crescente na substituição de combustíveis à base de petróleo por alternativas baratas e que sejam amigáveis para o meio ambiente. Os processos para a produção de

combustíveis a partir de misturas de partida que compreendem óleo ou gordura e também a partir de óleos usados e de gorduras animais já é conhecido há um período de tempo relativamente longo, o óleo de colza sendo usado, de um modo predominante, no momento, na Europa central, como o material de partida na produção de combustíveis biogênicos. Os óleos e as gorduras biogênicos, em si mesmos, são relativamente inadequados como combustíveis para os motores de combustão interna, pois eles têm que ser purificados anteriormente através de processos usualmente complicados. A conversão de triglicerídeos compreendidos nas misturas de partida de gordura e óleo biogênicos em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, em particular de ésteres etílicos ou metílicos é conhecida como uma solução para estes problemas. Estes ésteres, que são também referidos como a “biodiesel” podem, de um modo geral, ser usados em motores a diesel, sem modificações maiores. No entanto, o “biodiesel” é relativamente caro, devido aos preços das matérias primas e aos processos de refino requeridos e não pode, contudo, competir em termos de preço com o combustível diesel normal. Uma boa contribuição consistiria no uso de etanol como um produto para a fermentação de glicose. A invenção, portanto, provê um processo para a preparação de um produto de metabolismo microbiano, em particular o etanol, que compreende, de um modo adicional, o estágio h):

h) Fermentação da glicose obtida no estágio g).

Os meios líquidos, que compreendem açúcar, são um material de partida básico para muitos processos de fermentação; os açúcares compreendidos nos meios são transformados pelos microorganismos suados em produtos orgânicos valiosos. Os produtos de metabolismo microbiano, isto é, os compostos orgânicos que podem ser obtidos deste modo, compreendem aqui, por exemplo, os compostos voláteis de baixo peso molecular, tais que o etanol, os produtos de metabolismo não- voláteis, tais que os aminoácidos, vitaminas e carotenóides, e além disso, muitos outros materiais adicionais. Os

produtos de metabolismo microbiano voláteis e não - voláteis, tendo pelo menos dois átomos de carbono, podem ser preparados através do processo da invenção. A glicose obténível pelo processo da invenção, que como acima mencionado, pode compreender pequenas quantidades de oligossacarídeos, são adequados para o uso neste caso.

Os produtos de metabolismo microbiano, que podem ser obtidos através do processo da invenção, são, de um modo particular, álcoois, por exemplo, etanol, n-propanol, n-butanol, etc.; dióis, por exemplo, etanodiol, propanodiol e butanodiol; álcoois funcionais superiores tendo 3 ou mais, por exemplo, 3, 4, 5 ou 6 grupos OH, por exemplo, glicerol, sorbitol, manitol, xilitol e arbinol; ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos e tricarboxílicos de cadeia relativamente longa, que contêm 1 ou mais, por exemplo 1, 2, 3 ou 4 grupos hidroxila e, de um modo preferido, tendo 2 a 10 átomos de carbono, por exemplo, ácido glicólico, ácido tartárico, ácido itacônico, ácido succínico, ácido propiônico, ácido láctico, ácido 3-hidroxipropiônico, ácido fumárico, ácido maléico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido glutárico, ácido levulínico, ácido glucônico, ácido aconítico, e ácido cítrico; aminoácidos, por exemplo lisina, ácido glutâmico, metionina, fenilalanina, ácido aspártico, triptofano e treonina; bases de purina e pirimidina; nucleosídeos e nucleotídeos, por exemplo o dinucleotídeo nitinamida -adenina (NAD) e 5'-monofosfato de adenosina (AMP); lipídeos; ácidos graxos saturados e insaturados tendo, de um modo preferido, de 10 a 22 átomos de carbono, por exemplo, o ácido γ -linolênico; vitaminas e provitaminas, por exemplo, o ácido ascórbico, vitamina B₆, vitamina B₁₂ e riboflavina; proteínas, por exemplo, enzimas, tais que amilases, pectinases, celulasas, estearases, tais que lipases, pancreases, proteases, xilanases e oxidoredutases, tais que lacase, catalase e peroxidase, glucanases, fitases; carotenóides, por exemplo, licopeno, β - caroteno, astaxantina, zeaxantina e cantaxantina; cetonas tendo preferivelmente de 3 a 10 átomos de carbono e, se

apropriado, um ou mais grupos hidroxila, por exemplo acetona e acetonina; lactonas, por exemplo, γ -butirolactona, ciclodextrinas, biopolímeros, por exemplo poliidroxiacetato, poliésteres, por exemplo polilactídeo, poliisoprenóides, poliamídias; e também precursores e derivados dos compostos acima mencionados. Outros produtos de metabolismo microbiano são descritos por Gutcho em *Chemicals by Fermentation*, Noyes Data Corporation (1973), ISBN: 0818805086.

De um modo particular, os produtos de metabolismo produzidos são selecionados dentre alcanóis tendo de 2 a 10 átomos de carbono, alcanodióis tendo de 2 a 10 átomos de carbono, enzimas, aminoácidos, vitaminas, ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos alifáticos tendo de 2 a 10 átomos de carbono, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos tendo de 2 a 10 átomos de carbono, e cetonas tendo de 2 a 10 átomos de carbono.

Os compostos preparados através de fermentação são, em cada caso, obtidos em forma enantiomérica (se existirem diferentes enantiômeros) produzidos pelos microorganismos usados. Os microorganismos usados na fermentação dependem, de um modo em si conhecido, dos respectivos produtos de metabolismo microbiano. Eles podem ser de origem natural ou podem ser geneticamente modificados. Exemplos de microorganismos adequados e de processos de fermentação são fornecidos na Tabela A.

Tabela A:

Material	Microorganism	Referência
Etanol	Saccharomyces, Schizosaccharomyces, Saccharomycodes, Torulopsis, Kluyveromyces, Zymomonas mobilis, E. coli	The Alcohol Textbook – A reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries, Jaqus et al. (Editors) Nottingham Univ. Press, 1995, ISBN 1-8977676-735
Ácido Tartárico	Lactobacilli, (por exemplo, Lactobacillus delbrueckii)	Rehm, H. –J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noues Data Corporation (1973).
Ácido Itacônico	Aspergillus terreus, Arpergillus itaconicus	Jakubowska, em Smith & Pateman (Editors), Genetics and Physiology of Aspergillus, London: Academic Press 1977; Miall, em Rose (Editors), Economic Microbiology, Vol. 2, págs. 47- 119, London; Academic Press, 1978; US 3044941 (1962).
Ácido Succínico	Actinobacillus sp., 130Z, Anaerobiospirillum succiniproducens, Actinobacillus Succinogenes, E. coli	Int. J. Syst. Bacteriol. 26, 498 – 504 (1976); EP 249773 (1987), inventores : Lemme & Datta; US 550004004 (1996), inventores : Guettler, Jain S Soni; Arch. Microbiol., 167, 332- 342 (1997) : Guettler MV, Rumler D., Jain MK., Actinobacillus succinogenes sp. Nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine rumen, INT. J. Syst. Bacteriol., 1999, Jan; 49)t 1 : 207 – 16; US 5723322, US 5. 573. 931, US 5.521. 075, WO 99 / 06532, US 5. 869. 301, US 5. 7770.435.
Ácido hidroxi propiônico	Lactobacillus delbrückii, L. Leichmannii ou Sporolactobacillus inulinus	RÖMPP Online Version 2.2
Ácido propiônico	Propionibacterium, por exemplo P. arabinosum, P. schermanii, P.	Rehm, H. –J.; Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980, e

	freudenreichii, Clostridium propionicum	1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Ácido diaminopimélico	Corynebacterium glutamicum	Rehm, H. –J. : Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Ácido Cítrico	Aspergillus niger, Aspergillus wentii	Crit. Rev. Biotechnol. 3, 331- 373 (1986); Food Biotechnol. 7, 221 – 234 (1993); 10, 13- 17 (1996).
Ácido Aconítico	Aspergillus niger, Aspergillus wentii	Crit. Ver. Biotechnol. 3, 331 – 373 (1986); Food Biotechnol. 7, 221 – 234 (1993); 10, 13- 17 (1996); Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995;
Ácido Málico	Aspergilli, por exemplo Aspergillus flavus, A. niger, A. oryzae, Corynebacterium;	US 3. 063. 910
Ácido Glucônico	Aspergilli, por exemplo A. niger	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Ácido Butírico	Clostridium (por exemplo, Clostridium acetobutylicum, C. butyricum)	Rehm, H.-J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995;
Ácido Láctico	Lactobacillus, por exemplo L. delbrückii, L. leichmannii,	Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980, e 1993-1995;
Lisina	Corynebacterium glutamicum	Ikeda, M. : Amino Acid Production Process (2003), Adv. Biochem. Engin/ Biotechnol. 79, 1-35
Ácido Glutâmico	Corynebacterium glutamicum	Ikeda, M.: Amino Acid Production Process (2003), Adv. Biochem. Engin/Biotechnol. 79, 1-35
Metionina	Corynebacterium glutamicum	Ikeda, M: Amino Acid Production Process (2003), Adv. Biochem. Engin / Biotechnol. 79, 1- 35.
Fenilalanina	Corynebacterium glutamicum, E. coli	Trends Biotechnol. 3, 64-68 (1985); J. Ferment. Bioeng. 70, 253 – 260 (1990).
Treonina	E. coli	Ikeda, M.: Amino Acid production Process (2003),

		Adv. Biochem. Engin/ Biotechnol. 79, 1-35.
Ácido Aspártico	E. coli	Ikeda, M. : Amino Acid Production Process (2003), Adv. Biochem. Engin/ Biotechnol. 79, 1-35 + refs. neste citadas, Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Bases de purina e pirimidina	Bacillus subtilis	Rehm, H. – J. : Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Dinucleotídeo Nicotinamida –adenina (NAD)	Bacillus subtilis	Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinherim, VCH, 1980 e 1993 – 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
5'- monofosfato de adenosina	Bacillus subtilis	Rehm, H. –J. : Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Ácido γ - Linolênico	Mucor, Mortiella, Aspergillus spp.	Gill, I., Rao, V: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, Biological activities and applications (1997). Trends in Biotechnology 15 (10), 401- 409; Zhu, H. : Utilization of Rice Bran by Pythium irregulare for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102- 205855).
Dihomo- ácido γ - linolênico	Mortiella Conidiobolus, Saprolegnia spp.	Gill, I., Rao, V: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, Biological activities and applications (1997). Trends in Biotechnology 15 (10), 401- 409; Zhu, H.: Utilization of Rice Bran by Pythium irregulare for

		Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Ácido araquidônico	Mortiella, Phytium spp.	Gill, I., Rao, V: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, Biological activities and applications (1997). Trends in Biotechnology 15 (10), 401- 409; Zhu, H.: Utilization of Rice Bran by Pythium irregulare for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Ácido Eicosapentaênico	Mortiella, Phytium spp., Rhodopseudomonas, Shewanella spp.	Gill, I., Rao, V: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, Biological activities and applications (1997). Trends in Biotechnology 15 (10), 401- 409; Zhu, H.: Utilization of Rice Bran by Pythium irregulare for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Ácido docosaexaênico	Thraustochytrium, Entomophthora spp., Rhodopseudomonas, Shewanella spp..	Gill, I., Rao, V: Polyunsaturated fatty acids, part 1: occurrence, Biological activities and applications (1997). Trends in Biotechnology 15 (10), 401- 409; Zhu, H.: Utilization of Rice Bran by Pythium irregulare for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Propanodiol	E. coli	DE 3924423, US 440379, WO 9635799, US 5164309
Butanodiol	Enterobacter aerogenes, Bacillus subtilis, Klebsiella	Rehm, H. – J. : Biochnology, Weinheim,

	oxytoca	VCH, 1980 e 1993 – 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973); H. G. Schlegel and H. W. Jannasch, 1981; Afschr et al.: Mikrobielle Produktion von 2,3-butanodiol. CIT 64 (6), 2004, 570- 571.
Butanol	Clostridium (por exemplo, Clostridium acetobutylicum, C. propionicum)	Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980- e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Glicerol	Levedura, Saccharomyces rouxii	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Manitol	Aspergillus candida, Torulopsis Mannitofaciens	Gutcho, Chemicals by Fermentation Noyes Data Corporation (1973).
Arabitol	Saccharomyces rouxii, S. mellis, Sclerotium glucanicum, Pichia ohmeri	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973)
Xilitol	Saccharomyces cerevisiae	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973)
Ácido Hialurônico	Streptococcus sp.	Rehm, H. –J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993-1995;
Ácido Ascórbico	Gluconobacter melanogenes	RömPP Online Version 2.2.
Vitamina B ₁₂	Propionibacterium spp., Pseudomonas denitrificans	Chem. Ber. 1994, 923 – 927; RömPP Online Version 2.2.
Riboflavina	Bacillus subtilis, Ashbya gossypii	WO 01/ 011052, DE 19840709, WO 98/ 29539, EP 1186664; Fujioka, K.: New biotechnology for riboflavin (Vitamina B ₂) and character of this riboflavin.
Vitamin B6	Rhizobium tropici, R. meliloti	EP 0765939
Enzimas	Aspergilli (por exemplo, Aspergillus niger A oryzae), Trichoderma, E. coli, Hansenula ou Pichia (por exemplo, Pichia pastoris), Bacillus (por exemplo, Bacillus licheniformis, B. subtilis) e Muitos outros.	Rehm, H. –J. : Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993 – 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).

Zeaxantina	Dunaliella salina	Jin et al. (2003) Biotech. Bioeng. 81 : 115- 124.
Cataxantina	Brevibacterium	Nelis et al. (1991); J. Appl. Bacteriol. 70 : 181-191.
Licopeno	Blakeslea trispora, Candida utilis	WO 03/ 056028, EP 01/ 201 762, WO 01/ 12832,, WO 00/ 77234, Miura et al. (1998), Appl. Environ. Microbiol. 64: 1226- 1229.
β - Caroteno	Blakeslea trispora, Candida utilis	Kim S., Seo W., Park Y., Enhanced production of beta – carotene from Blakeslea trispora with Span 20, Biotechnology Letters, Vo. 19, N° 6, 1997, 561- 562; Mantouridou F., Roukas T.; Effect os the aeration rate and agitation speed on beta- carotene production and morphology of Blakeslea trispora in a stirred tank reactor; mathematical modelling, Biochemical Engineering Journal 10 (2002), 123- 135; WO 93 / 20183; WO 98/ 03480, Miura et al. (1998), Appl. Environ. Microbiol. 64: 1226- 1229.
Astaxantina	Phaffia Rhodozyma; Candida utilis	US 5. 599. 711; WO 91/ 020 60, Miura et al. (1998), Appl. Environ. Microbiol, 64: 1226 – 1229.
Poliidroxialcanoatos, poliésteres	Escherichia coli, Alcaligenes latus, e muitos outros	S. Y. Lee, Plastic Bacteria progress and Prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria, Tibtec., Vol. 14, (1996), págs. 4531- 438, Steinbüchel, 2003; Steinbüchel (Editor), Biopolymers, 1ª Edição, 2003, Wiley- VCH, Weiheim and referências neste citadas.
Poliisoprenóides	Lactarius sp., Hygrophorus sp., Russula sp.,	Steinbüchel, (Editor), Bipolymers, 1 Edição, 2003, Wiley- VCH, Weiheim e referências neste citadas.
Acetona	Clostridium (por exemplo,	Rehm, H. – J. :

	<i>Clostridium acetobutylicum</i> , <i>C. propionicum</i>)	Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Acetoína	<i>Enterobacter aerogenes</i> , <i>Clostridium</i> , <i>acetobutylicum</i> , <i>Lactococcus lactis</i>	Legeler, J. W., Drews, G., Schelegel, H.G.; Editores, Biology of the Procaryotes, Thieme, Stuttgart (1999), pág. 307; RÖMPP Online – Edition
Turigensina	<i>Bacillus thuringiensis</i>	Jian-Zhong Jong et al: Fed-batch culture of <i>Bacillus thuringiensis</i> for thuringensin production in a tower type bioreactor. Biotechnology and Bioengineering 48 (3)(2004), 207 – 213.
Poliquetídeos	<i>Streptomyces fradiae</i> , <i>Sorangium celuloseum</i>	Kirst : Fermentation-derived compounds as a source for new products. Pure & Appl. Chem. 70 (2), (1998), 335 – 338; Zirke et al.: Heterologous production of the antifungal polyketide antibiotic soraphen A of <i>Sorngium cellulsum</i> So ce26 in <i>Streptomyces lividans</i> . Microbiology 150 (8), (2004), 2761 – 745.
Ácido Giberélico	<i>Gibberella fujikuroi</i>	Hollman et al. : Extrativ - Fermentation von Gibberellinsäure mit <i>Giberella fujikuroi</i> . CIT 7 (1995), 892- 895.

Em uma modalidade preferida, a fermentação é executada sem a adição de enzimas separadas.

No processo da invenção para a preparação de um produto de metabolismo microbiano, é também possível o uso de microorganismos imobilizados. De um modo a imobilizar os microorganismos, eles são, por exemplo, misturados com uma proteína de suporte (por exemplo, gelatina) e reticulados por meio de glutaraldeído e embutidos em um polímero sintético, por exemplo, poliacrilamida, ou em um polímero natural, tal que ágar,

colágeno, capa- carragenano ou alginato. Os vasos de fermentação adequados são, em princípio, os vasos configurados em um modo de um biorreator e são conhecidos daqueles versados na arte.

Em modalidades preferidas da invenção, o composto orgânico
 5 preparado é o etanol. A fermentação no estágio h) para a preparação de etanol pode ser executada usando os microorganismos apropriados, mostrados na Tabela A), por exemplo como fermentação anaeróbica (fermentação alcoólica). De um modo a isolar o etanol, é vantajoso primeiramente remover os constituintes sólidos a partir do caldo de fermentação, por exemplo, por
 10 meio de centrifugação ou filtração, e subsequentemente isolar o etanol a partir da fase líquida, por exemplo, através de destilação. Os métodos de filtração usuais são, por exemplo, a filtração de torta e a filtração de leito profundo (por exemplo, descritos em ^a Rushton, A. S. Ward, R. G. Holdich: Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, VCH Verlagsgesellschaft,
 15 Weinheim, 1996, pág. 177 e seguintes, K. J. Ives, em A. Rushton (Editor): Mathematical models and Design Methods in Solid- Liquid Separation, NATO ASI Series E N 88, Martinus Nijhoff, Dordrecht 1985, pág. 90 e seguintes) e filtrações de fluxo cruzado, em particular microfiltração para a remoção de sólidos $> 0,1 \text{ m}$ (descrita, por exemplo, em J. Altman, S.
 20 Ripperger, J. Membrane Sci., 124 (1997) 119- 128). Métodos de centrifugação usuais são descritos, por exemplo, em G. Hultsch, H. Wilkesmann, "Filtering Centrifuges", em D. B. Purchas, Solid- Liquid Separation, Upland Press, Croydon 1977, págs. 493 – 559; e H. Trawinski, Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen, Chem. Ztg. 83 (1959) 606 – 612.
 25 O álcool presente na mistura é diluído através de métodos usuais na arte antecedente e, se apropriado, posteriormente purificado. Os métodos de destilação, retificação e desidratação conhecidos podem ser aqui usados.

A invenção é ilustrada pelos exemplos não – limitativos que se seguem :

A atividade de celulose foi determinada pelo ensaio de papel de filtro padrão e relatada como unidades de papel de filtro por grama de glucano (FPU) (Ghose Tk., 1987, Measurement of cellulase activities, Pure Appl. Chem. 59 (2) : 257 – 268).

5 I. Dissolução de celulose e regeneração a partir de líquido iônico

540 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (preparado a partir de cloreto de 1-etil-3- metil-1H- imidazólio), (por exemplo, comercialmente disponível de Sigma- Aldrich, Alemanha, através de troca aniônica com acetato de potásio) foram aquecidos a 100°C e 60 g de celulose (Avicel® PH-101, FMC (Filadélfia, USA), grau de polimerização médio DP = 460) foram adicionados, um pouco de cada vez, durante um período de cinco minutos, enquanto sob agitação por meio de um misturador com haste. A celulose se tornou finamente dispersada no líquido iônico. A formação de grumos não foi observada. A mistura foi subsequentemente agitada por meio de um agitador com lâmina serrilhada durante um período adicional de 30 minutos, resultando em que a celulose fosse inteiramente dissolvida. 1,5 l de água quente foram adicionados a esta solução, resultando em que a celulose fosse precipitada sob a forma de flocos. Um quantidade adicional de 0,9 l de água quente foram subsequentemente adicionados e a mistura foi agitada durante um período adicional de 60 minutos. O precipitado obtido foi filtrado com sucção, misturado com 1,5 l de água e a mistura foi fervida durante 1 hora. O precipitado foi filtrado com sucção e lavado, três vezes, com 250 ml a cada vez, de água quente. Rendimento de celulose: 484 g. De um modo a recuperar o líquido iônico, o filtrado foi evaporado a 80°C e a 2 mbar, até que o conteúdo de água fosse de cerca de 10%. O líquido iônico (rendimento de cerca de 92%) foi então usado em um experimento subsequente, do mesmo modo que o foi a água de lavagem que ainda compreendia cerca de 7% de líquido iônico.

Uma amostra da celulose regenerada foi secada durante a noite a 90°C e a 20 mbar em um forno de secagem. O conteúdo de massa seca foi de 11,9 %, de um modo tal que resultasse um rendimento de celulose de cerca de 96%.

5 Determinação do grau de polimerização por meio de viscometria:

A determinação foi executada pelo “método de Cuen”, de acordo com a DIN 54270. O grau médio de polimerização DP foi de 448.

10 II. Degradação enzimática de celulose que foi previamente tratada com líquido iônico.

Celulose (grau médio de polimerização = 448) obténível como descrito acima em I, foi suspensa em uma concentração de 4% em tampão de acetato aquoso 0,05 M. A mistura de celulase Celluclast 1,5 L (com Novozym 188 de Novozymes, Dinamarca, em uma razão voilumétrica de 1:4) foi
15 adicionada a esta em uma quantidade de 28 FPU / g de celulose. A mistura foi incubada a 55°C, pH de 4,8, durante 48 horas.

Após tomar uma amostra, ela foi brevemente aquecida a 99°C, de um modo a que a enzima fosse desativada. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 3.

20 Como pode ser observado a partir da figura, a taxa de liberação de celulose, no caso da celulose previamente tratada com um líquido iônico, é significativamente aumentada, comparada à celulose que não havia sido previamente tratada. A celulose sólida, insolúvel, é degradada, de um modo a formar monômeros de glicose solúveis, tendo um DP de 1 dentro de 8
25 horas. Sem o tratamento prévio com um líquido iônico, apenas 40% da celulose são degradados para glicose após 8 horas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar glicose a partir de um material celulósico, caracterizado pelo fato de que :

5 - é provido um material de partida, que compreende celulose, e
é tratado com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, cujos ânions são selecionados a partir de ânions poliatômicos, e

- o material, que compreende celulose, que foi tratado com o líquido iônico, é submetido a uma hidrólise enzimática.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a celulose obtida de fibras de madeira, linteres, polpa, algodão, celulose obtida a partir de papel, celulose regenerada ou celulose bacteriana são usadas.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que materiais de fibra natural ricos em celulose tais como, linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama (*Panicum virgatum*) e outras fibras naturais são usados como material de partida compreendendo celulose.

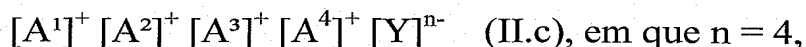
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, selecionado a partir de:

20 (A) sais da fórmula geral (I):



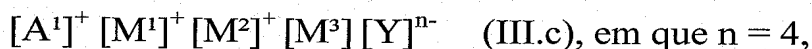
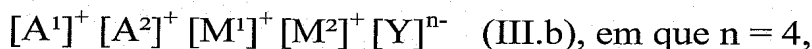
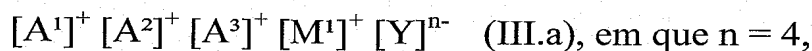
em que n é 1, 2, 3 ou 4, $[A]^+$ é um cátion de amônio quaternário, um cátion de oxônio, um cátion de sulfônio ou um cátion de fosfônio e $[Y]^n$ é um ânion multiatômico, monovalente, divalente, trivalente ou tetravalente, ou uma mistura destes ânions;

25 (B) sais mistos das fórmulas gerais (II.a), (II. b) ou (II. c):



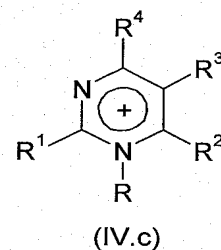
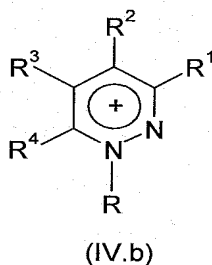
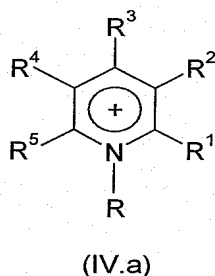
em que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$, $[A^3]^+$ e $[A^4]^+$ são selecionados independentemente a partir dos grupos mencionados para $[A]^+$ e $[Y]^{n-}$ é como definido sob (A); ou

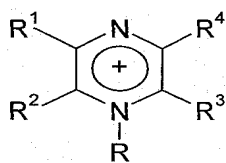
(C) sais mistos das fórmulas gerais (III.a) a (III. j):



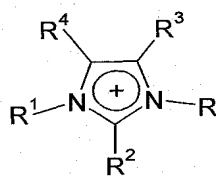
em que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$ e $[A^3]^+$ são selecionados independentemente dentre os grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ é como definido sob (A) e $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$ são cátions metálicos monovalentes, $[M^4]^{2+}$ são cátions metálicos divalentes e $[M^5]^{3+}$ são cátions metálicos trivalentes.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, tendo pelo menos um cátion selecionado a partir de compostos das fórmulas (IV.a) a (IV.z),

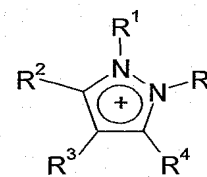




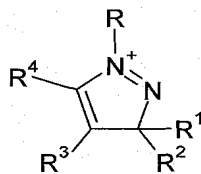
(IV.d)



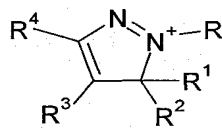
(IV.e)



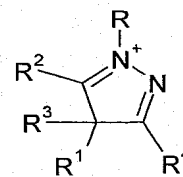
(IV.f)



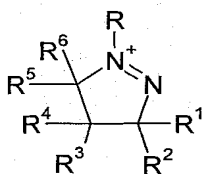
(IV.g)



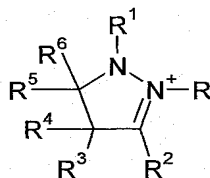
(IV.g')



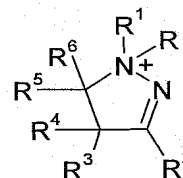
(IV.h)



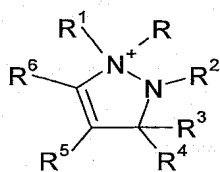
(IV.i)



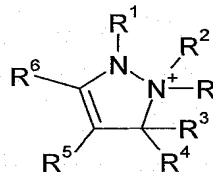
(IV.j)



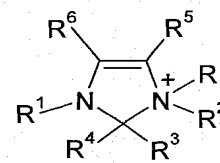
(IV.j')



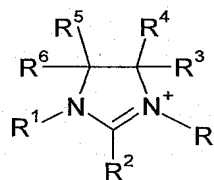
(IV.k)



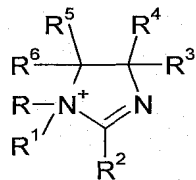
(IV.k')



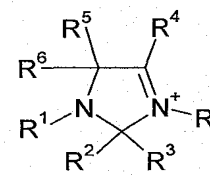
(IV.l)



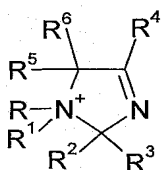
(IV.m)



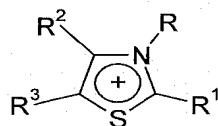
(IV.m')



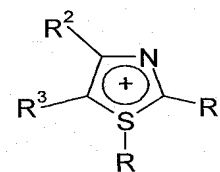
(IV.n)



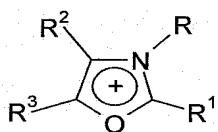
(IV.n')



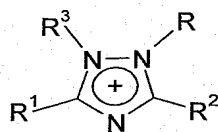
(IV.o)



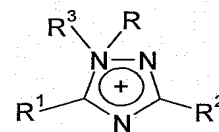
(IV.o')



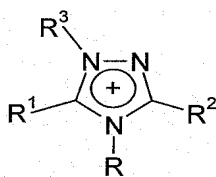
(IV.p)



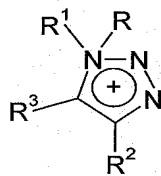
(IV.q)



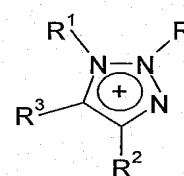
(IV.q')



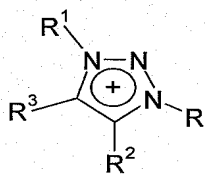
(IV.q'')



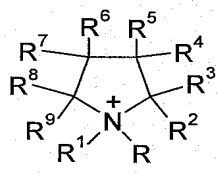
(IV.r)



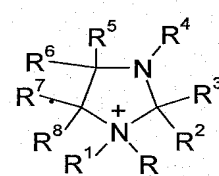
(IV.r')



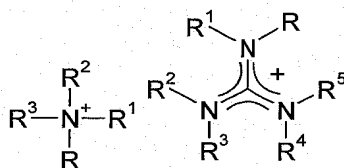
(IV.r'')



(IV.s)

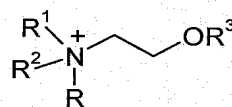


(IV.t)

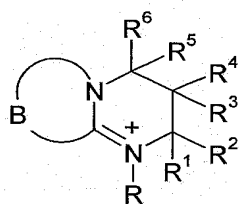


(IV.u)

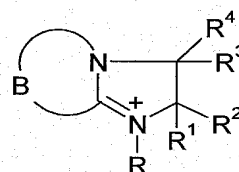
(IV.v)



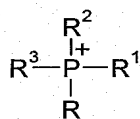
(IV.w)



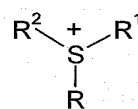
(IV.x.1)



(IV.x.2)



(IV.y)



(IV.z)

e oligômeros compreendendo estas estruturas, em que:

R é hidrogênio, alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policilila, heterocicloalquila, arila ou heteroarila;

os radicais R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹, que estão ligados

5 a um carbono no anel, são cada qual, independentemente um do outro, um

hidrogênio, um grupo sulfo, COOH, carboxilato, sulfonato, acila, alcóxicarbonila, ciano, halogênio, hidroxila, SH, nitro, NE¹E², alquila, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquenila, cicloalquila, cicloalquilóxi, cicloalquenila, cicloalquenilóxi, policilila, policililóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ou heteroarila, em que E¹ e E² são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila,

os radicais R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ e R⁹, que estão ligados a um heteroátomo no anel, são cada qual hidrogênio, SO₃H, NE¹E², alquila, alcóxi, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policiclila, heterocicloalquila, arila ou heteroarila, em que E¹ e E² são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou hetarila, ou

dois radicais adjacentes R¹ a R⁹, junto com os átomos no anel aos quais eles estão ligados, podem também formar um anel saturado, insaturado ou aromático fundido sobre, ou um sistema de anel tendo de 1 a 30 átomos de carbono, em que o anel ou o sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos não- adjacentes ou grupos compreendendo heteroátomo e o anel ou sistema de anel pode ser substituído ou não- substituído,

dois radicais geminados R¹ a R⁹ podem ser também, juntos, =O, =S ou =NR^b, em que R^b é hidrogênio, alquila, cicloalquila, arila ou heteroarila,

e R¹ e R³ ou R³ e R⁵ nos compostos da fórmula (IV.x.1) podem juntos também representar a segunda parte de uma ligação dupla entre os átomos no anel contendo estes radicais,

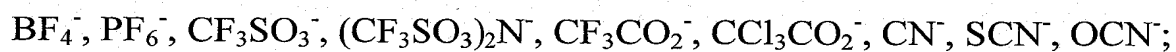
B nos compostos das fórmulas (IV.x.1) e (IV.x.2), junto com o grupo C-N ao qual eles estão ligados, é formado um anel saturado ou insaturado ou aromático, de 4 a 8 membros, que pode ser opcionalmente substituído e/ou que pode opcionalmente ter outros heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo e/ ou pode compreender carbociclos ou

heterociclos saturados, insaturados ou aromáticos, fundidos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos um é usado líquido iônico, tendo pelo menos um cátion, selecionado a partir de íons de imidazólio da fórmula (IV.e).

5 7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, tendo pelo menos um ânion selecionado a partir:

- do grupo de pseudo-halogenetos e de compostos, que compreendem halogênio, das fórmulas:



10 - do grupo de sulfatos, sulfitos e sulfonatos das fórmulas gerais:



- do grupo de fosfatos das fórmulas gerais:



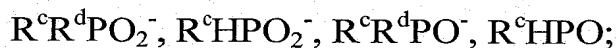
- do grupo de fosfonatos e de fosfinatos das fórmulas gerais:



- do grupo de fosfitas das fórmulas gerais :



15 - do grupo de fosfinitas e de fosfinatas das fórmulas gerais:



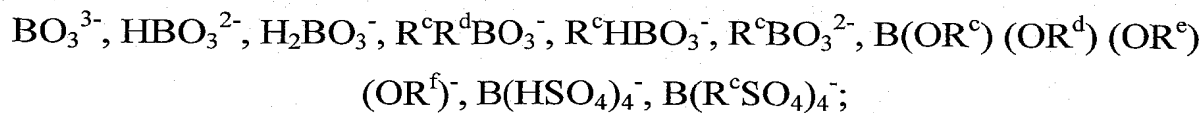
- do grupo de ácidos carboxílicos da fórmula geral:



- ânions de ácidos hidroxicarboxílicos e ácidos de açúcar;

- sacarinos (sais de o- benzosulfinimida);

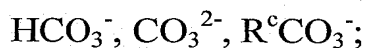
- do grupo de boratos das fórmulas gerais:



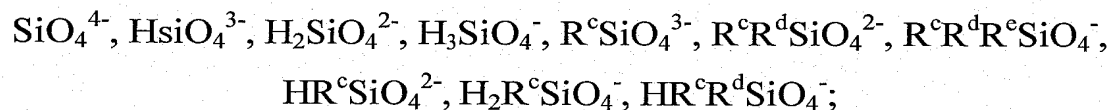
20 - do grupo de boronatos das fórmulas gerais:



- do grupo de carbonatos e de ésteres carboxílicos das fórmulas gerais:



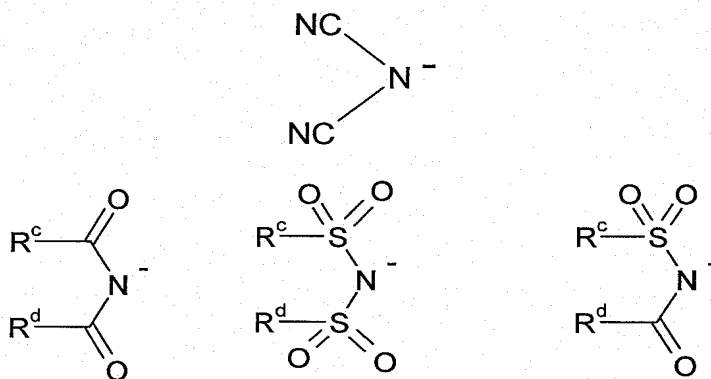
- do grupo de silicatos e de ésteres silícicos das fórmulas gerais:



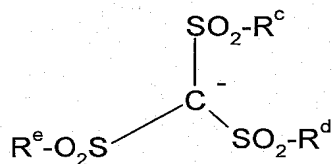
5 - do grupo de alquil silanolatos e aril silanolatos das fórmulas gerais:



- do grupo de carboximidas, bis (sulfonil)imidas e sulfonilimidas das fórmulas gerais :



- do grupo de metidas da fórmula geral:



10

- do grupo de alcóxidos e arilóxidos da fórmula geral R^cO^- ;

- do grupo de hidrogeno sulfetos, polissulfetos, hidrogeno polissulfeto e tiolatos das fórmulas gerais:



em que v é um inteiro positivo de 2 a 10.

em que os radicais R^c , R^d , R^e e R^f são independentemente selecionados a partir de hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila, heteroarila, e

nos ânions, que possuem uma pluralidade de radicais R^c a R^f ,
5 dois destes radicais, junto com a parte do ânion à qual eles estão ligados, podem formar pelo menos um anel ou sistema de anel saturado, insaturado ou aromático, tendo de 1 a 12 átomos de carbono, em que o anel ou o sistema de anel pode ter de 1 a 5 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomos não- adjacentes, que são selecionados, de um modo preferido, a partir de
10 oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , e o anel ou sistema de anel é não-substituído ou pode ser substituído.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, tendo pelo menos um ânion selecionado a partir do grupo de pseudo-
15 halogenetos e compostos que compreendem halogênio, do grupo de ácidos carboxílicos, do grupo de sulfatos, sulfitos e sulfonatos e do grupo de fosfatos.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o conteúdo de água do meio de
20 tratamento líquido é de 0,1 a 15%, em peso, de um modo preferido de 0,5 a 10%, em peso, em particular de 1 a 8%, em peso, com base no peso do líquido de tratamento total.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material de partida, que
25 compreende celulose, é dissolvido no meio de tratamento líquido.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a celulose é precipitada após o tratamento, por meio da adição de um agente de precipitação.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado

pelo fato de que o agente de precipitação é selecionado dentre água, solventes orgânicos miscíveis em água, e misturas dos mesmos.

5 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que um meio que compreende água é usado como agente de precipitação.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que um solvente orgânico é usado como agente de precipitação.

10 15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 14, caracterizado pelo fato de que a mistura obtida na precipitação é separada em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma descarga de líquido (A1).

15 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a descarga (A1) é submetida a uma separação em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a fração (IL.1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é reutilizada para o tratamento do material de partida, que compreende celulose.

20 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a celulose precipitada é submetida ao tratamento, de um modo a remover o líquido iônico ainda compreendido.

25 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que a celulose precipitada é submetida à lavagem com um meio de lavagem líquido.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o tratamento da celulose com um meio de lavagem é executado em uma temperatura de pelo menos 40°C, de um modo preferido de pelo menos 60°C, em particular de pelo menos 80°C.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o meio de lavagem compreende água ou consiste de água.

5 22. Processo para preparar um produto de metabolismo microbiano tendo pelo menos dois átomos de carbono, caracterizado pelo fato de compreender a fermentação da glicose obtida através de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 21.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o produto de metabolismo compreende etanol.

10 24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de compreender os estágios que se seguem:

a) tratamento do material de partida, que compreende celulose, com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, de modo a fornecer uma solução de celulose no meio de tratamento,

15 b) precipitação de celulose a partir da solução obtida no estágio a) através da adição de um agente de precipitação,

c) separação em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma primeira descarga líquida (A1),

20 d) separação da descarga (A1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação, a fração (IL1), que compreende o líquido iônico, sendo pelo menos parcialmente recirculada ao estágio a),

25 e) tratamento da celulose precipitada com um meio de lavagem líquido, de um modo a remover o líquido iônico ainda compreendido, o meio de lavagem, que compreende a fração (F1) compreendendo o agente de precipitação que é obtido no estágio d),

f) separação em uma fração, que compreende a celulose purificada, precipitada, e uma segunda descarga de líquido (A2), que é, pelo

menos parcialmente, recirculada como um agente de precipitação ao estágio b),

g) uso da celulose obtida no estágio f) na hidrólise enzimática.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado
5 pelo fato de que um meio, que compreende água, de um modo preferido a água, é usado como o agente de precipitação no estágio b) e como um meio de lavagem no estágio e).

26. Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado
pelo fato de que o tratamento com o meio que compreende água no estágio e)
10 é executado em uma temperatura de pelo menos 80°C, de um modo preferido de pelo menos 90°C, e de um modo particular de pelo menos 95°C.

27. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, caracterizado pelo fato de compreender os estágios que se seguem:

a) tratamento do material de partida, que compreende celulose,
15 com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, de um modo a fornecer uma solução de celulose no meio de tratamento,

b) precipitação da celulose a partir da solução obtida no estágio a) através da adição de um agente de precipitação, que compreende pelo menos um solvente orgânico, miscível em água,

20 c) separação em uma fração, que compreende a celulose precipitada e uma primeira descarga de líquido (A1),

d) separação da descarga (A1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico e uma fração (F1), que compreende essencialmente o agente de precipitação (IL1), sendo, pelo
25 menos parcialmente, recirculada ao estágio a) e (F1) sendo, pelo menos parcialmente, recirculado ao estágio b),

e) tratamento da celulose precipitada com um meio de lavagem líquido, de um modo a que o líquido iônico ainda compreendido seja removido,

f1) separação em uma fração, que compreende a celulose purificada, precipitada, e uma segunda descarga de líquido (A2),

f2) separação da descarga (A2) em :

- uma fração (IL2), que compreende essencialmente o líquido iônico, e é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio a),

- uma fração (F2), que compreende essencialmente o agente de precipitação e é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio b),

- uma fração, que compreende água, que é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio e),

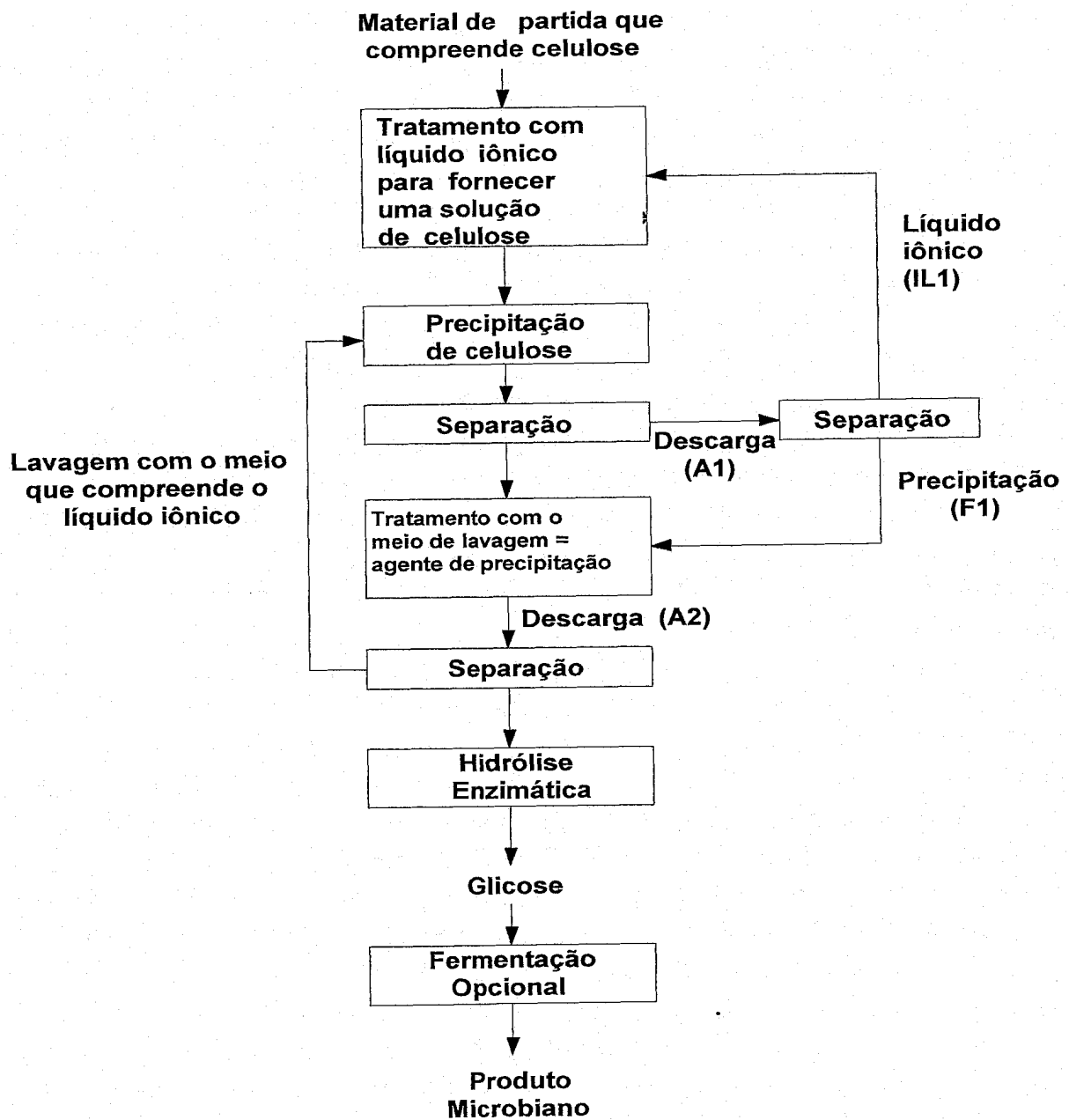
g) uso da celulose obtida no estágio f1) na hidrólise enzimática.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 24 a 27, para a preparação de pelo menos um produto de metabolismo microbiano tendo, pelo menos, dois átomos de carbono, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente,

h) a fermentação da glicose obtida no estágio g).

29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que o etanol é obtido como um produto de metabolismo microbiano.

Fig. 1



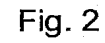
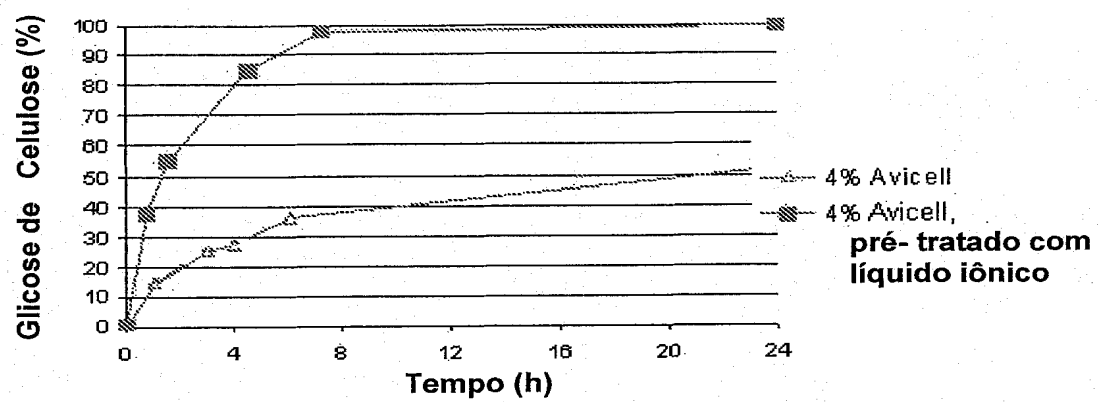


Fig. 3



RESUMO

“PROCESSOS PARA PREPARAR GLICOSE A PARTIR DE UM MATERIAL CELULÓSICO, E PARA PREPARAR UM PRODUTO DE METABOLISMO MICROBIANO TENDO PELO MENOS DOIS ÁTOMOS DE CARBONO”

É descrito um processo para a preparação de glicose a partir de um material de celulose, no qual um material de partida, que compreende celulose, é provido e é tratado com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, cujos ânions são selecionados dentre ânions poliatômicos e o material que compreende celulose, que foi tratado com o líquido iônico, é submetido a uma hidrólise enzimática.