



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

(21) PI 0806908-5 A2



* B R P I 0 8 0 6 9 0 8 A 2 *

(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 A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE GLICOSE A PARTIR DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓSICO, E PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE METABOLISMO MICROBIANO, PRODUTO DE GLICOSE, E, PRODUTO DE LIGNINA

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 23/01/2007 EP 07101034.2, 14/12/2007 EP 07150040.9, 14/12/2007 EP 07150040.9, 23/01/2007 EP 07101034.2

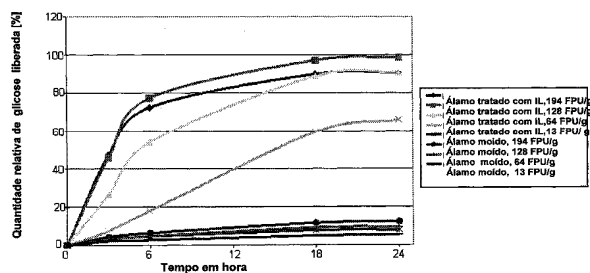
(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): Giovanni D'Andola, Hartwig Schröder, Klemens Massonne, Stefan Freyer, Tim Balensiefer

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008050710 de 22/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/090156de 31/07/2008



“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE GLICOSE A PARTIR DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓSICO, E PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE METABOLISMO MICROBIANO, PRODUTO DE GLICOSE, E, PRODUTO DE LIGNINA”

5 Descrição:

 A presente invenção refere-se a um processo para preparar glicose e, se apropriado, outros produtos de valor, por exemplo açúcares e/ ou lignina, a partir de um material de partida que compreende lignocelulose, no qual este é primeiramente tratado com um líquido iônico e subsequentemente
10 submetido a uma hidrólise enzimática. A invenção refere-se ainda a um processo para a preparação de produtos de metabolismo microbianos, em especial o etanol, no qual a glicose obtida é adicionalmente submetida à fermentação.

 A celulose é, em uma proporção de cerca de 700 bilhões de
15 toneladas métricas do material de biomassa estimado de 1,5 trilhões de toneladas métricas sobre a terra, o mais representativo no grupo de biopolímeros orgânicos, e uma matéria prima, que é usada em uma diversidade de modos. A hidrólise de celulose para glicose irá ganhar uma importância particular no futuro, pois isto poderia oferecer, por exemplo, uma
20 via para que grandes quantidades de bioetanol fossem obtidas através de fermentação. No entanto, a celulose está raramente presente em uma forma suficientemente concentrada na biomassa disponível como uma fonte de matéria prima, mas, em vez disso, está presente essencialmente como um constituinte de lignocelulose. A digestão e o fracionamento da lignocelulose
25 em seus principais constituintes de celulose, lignina e hemicelulose constituem os objetos centrais de um conceito de biorrefinaria a ser ainda desenvolvido, que é o de tornar a utilização deste material renovável o mais eficaz e econômica possível. Está se tornando cada vez mais claro, de um modo particular, que o bicomcombustível etanol apenas pode ser preparado em

uma base a longo termo se um processo mais barato para a degradação da celulose presente na biomassa for encontrado. Uma importância crescente da glicose como um intermediário na indústria química pode ser também concebida se a base de matérias primas for dissociada do cultivo de plantas que compreendem amido ou açúcar, que no presente momento servem principalmente para a produção.

Uma variedade de métodos para a digestão de lignocelulose como um tratamento prévio para a hidrólise enzimática foi desenvolvida. Em *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 2002, 59, págs. 618- 628, M. Galbe e G. Zacchi fornecem uma revisão quanto à preparação de etanol a partir de fontes de lignocelulose. A conversão de lignocelulose em açúcares e adicionalmente em etanol, padece de vários problemas. Todos os processos conhecidos compreendem, como um estágio comum, a hidrólise de celulose e, se apropriado, de hemicelulose para os açúcares monoméricos. A hidrólise pode ser executada através do uso de ácidos concentrados, ácidos diluídos, ou de um modo enzimático. Métodos convencionais mais antigos de digestão de lignocelulose utilizaram sistemas de reações aquosos e condições de reação drásticas, tais que altas temperaturas e altas pressões, utilizando ácidos de Brönsted. Como um resultado de problemas de corrosão, grandes quantidades de subprodutos e altos custos da planta, estes processos não são seguidos presentemente em uma extensão significativa. Como uma alternativa, o material que compreende celulose pode ser submetido a um tratamento prévio, de um modo a tornar a celulose acessível à hidrólise enzimática. Deste modo, por exemplo, o processo de “explosão de vapor” utiliza 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 eficiente possível. Os problemas de corrosão podem ser encontrados devido ao uso de SO₂ gasoso, ou de ácido sulfúrico altamente diluído, mas o processo, no entanto, apresenta outras desvantagens. Deste

modo, o SO₂ é altamente tóxico e as grandes correntes associadas com o uso de H₂SO₄ conduzem a desvantagens econômicas. Em adição, esta forma de tratamento prévio conduz a longos tempos de reação na hidrólise enzimática subsequente com atividade de enzima moderada e fornece apenas um rendimento de glicose moderado. Nenhum dos vários processos conhecidos foi implementado até o momento nas plantas presentemente planejadas. Além disso, existe uma ausência de um processo adequado para o tratamento prévio de lignocelulose, que torne a degradação enzimática rápida e muito completa da celulose aqui compreendida possível. Até mesmo a dissolução da estrutura compósita complexa da biomassa é problemática, pois apenas alguns solventes para os biopolímeros fortemente reticulados são conhecidos.

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

A EP-A-1 332 221 descreve a catálise enzimática, na presença de líquidos iônicos.

A WO 03/ 029329 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 adicional.

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 DE 102005017733 descreve soluções que compreende celulose, um líquido iônico como solvente, e de 6 a 30%, em peso, de uma

base que compreende nitrogênio, com base no peso total da solução.

A DE 10 2005 017 715 descreve soluções, que compreendem celulose e um líquido iônico à base de cátions, tendo pelo menos um átomo, que é selecionado a partir de nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo, e está
5 presente em forma protonada.

A estrutura compósita complexa de lignocelulose pode, também, ser dissolvida através de líquidos iônicos. A WO 2005/ 017001 descreve um processo para a dissolução de um material lignocelulósico por meio de um líquido iônico, com irradiação com microondas e/ ou sob pressão
10 superatmosférica e na ausência de água. Os cátions do líquido iônico correspondem àqueles mencionados na WO 2004/ 084627.

A WO 2005/ 017252 descreve um processo para o tratamento de um material lignocelulósico com um líquido iônico, por exemplo, para a deslignificação.

15 Em Green Chem. 2007, 9, págs. 63-69, D. A. Fort, R. C. Remsing, R. P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna e R. D. Rogers descreve experimentos sobre a dissolução de lignocelulose sob a forma de madeira não- tratada em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e a regeneração da celulose dissolvida através de precipitação, usado um agente de precipitação.

20 Em uma apresentação no 28th 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
25 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 complicação 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, e portanto inadequado para o uso em um processo industrial. A taxa de liberação enzimática da glicose, de um modo especial no início da reação, é também capaz de ser aperfeiçoada.

No Chinese Science Bulletin 2006, Bol. 51, Nº 20, págs. 2432-2436, L. Liying e C. Hongzhang descrevem a hidrólise enzimática do material celulósico, que foi previamente tratado com cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

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 lignocelulósico, em que:

- um material de partida, que compreende lignocelulose, 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, enriquecido com celulose, é isolado a partir do material tratado e

- o material, enriquecido com celulose, 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:

- síntese vantajosa dos líquidos iônicos baseados em ânions poliatômicos, que são usados de acordo com a invenção;
- 5 - tratamento prévio simples e barato do material lignocelulósico;
- reação enzimática mais rápida do material enriquecido com celulose, obtido a partir do material lignocelulósico previamente tratado;
- possibilidade de suprimento da lignina compreendida no
10 material lignocelulósico para um uso separado;
- possibilidade igualmente de submeter a hemicelulose compreendida no material lignocelulósico a uma hidrólise enzimática de um modo a formar açúcares, por exemplo arabinose e xilose;
- possibilidade de que seja evitada a formação de subprodutos
15 indesejáveis, por exemplo furfural ou hidroximetilfurfural, que agem como inibidores quando a glicose é usada em uma fermentação subsequente;
- possibilidade de reutilização do líquido iônico empregado;
- possibilidade de que sejam formados circuitos de produto fechados para a digestão de substâncias químicas, agentes de precipitação e
20 meios de lavagem usados;
- tolerância 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 em que não ocorre nenhuma precipitação da celulose a partir do meio de tratamento;
- 25 - não há necessidade de operar sob um gás protetor;
- possibilidade de operar sob baixas temperaturas;
- são usadas quantidades mais baixas de enzima com base no substrato;
- possibilidade de concentrações de substrato mais elevadas na

hidrólise enzimática;

- os problemas de corrosão, associados com o uso de ânions monoatômicos, em especial de Cl, não ocorrem; isto revela-se especialmente vantajoso na configuração do reator.

5 Foi verificado, de um modo surpreendente, que o tratamento prévio do material de lignocelulose com um líquido iônico tendo ânions poliatômicos é de importância crucial para uma degradação enzimática bem sucedida da celulose compreendida em um material de lignocelulose. Além disso, foi verificado, de um modo surpreendente, que o material de celulose,
10 usado para a hidrólise enzimática, pode ainda compreender quantidades de hemicelulose e/ou de lignina, sem que a hidrólise enzimática seja consideravelmente prejudicada.

O produto de glicose, de acordo com a invenção pode assim compreender não apenas glicose, mas, além disso, açúcares, por exemplo, a
15 partir da hidrólise enzimática de hemicelulose, por exemplo, arabinose ou xilose.

Uma vantagem fundamental 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
20 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.

Para os propósitos da invenção, o termo “solubilização” refere-se à conversão a um estado líquido e compreende a produção de soluções de
25 material celulósico e também à conversão a um estado solubilizado, as moléculas de polímero individuais não tendo necessariamente, que ser inteiramente envolvidas por um invólucro de solvação. A coisa mais importante é que o polímero passe a um estado líquido como um resultado da solubilização. Os materiais solubilizados dentro do significado da invenção

incluem, deste modo, soluções coloidais, microdispersões, géis, etc. Se o material não dissolvido permanecer no tratamento do material de partida que compreende lignocelulose, com o meio de tratamento líquido compreendendo o líquido iônico, isto não é crítico para o sucesso do processo da invenção.

5 A lignocelulose forma a armação estrutural da parede celular de uma planta e compreende lignina, hemiceluloses, e celulose como o constituinte. Outros constituintes são, por exemplo, silicatos, cinzas, compostos orgânicos de baixo peso molecular (conhecidos como extraíveis, por exemplo terpenos, resinas, gorduras), polímeros tais que proteínas, ácidos
10 nucleicos e goma de planta (conhecida como extrusado), etc.

 A lignina é um derivado de alto peso molecular de fenilpropano e possui, dependendo da fonte em natureza, um ou mais grupos metóxi nos anéis fenila e pelo menos um grupo hidróxi nas unidades propila. Hemiceluloses ou polioses são, tais que a celulose, produzidas de unidades de
15 açúcar ligadas de um modo glicosídico (principalmente arabinose e xilose), mas as cadeias são mais ou menos ramificadas e o grau de polimerização é mais baixo do que no caso de celulose (de um modo geral, de cerca de 50 a 250). A celulose é, de um modo geral, um biopolímero altamente cristalizado por ligações β -1,4- glicosídicas. As cadeias de polímero individual são
20 unidas, uma à outra, por meio de ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares e interações de van der Waals. O tratamento de acordo com a invenção do material lignocelulósico com um líquido iônico conduz a uma hidrólise enzimática aperfeiçoada da celulose (regenerada) resultante. É assumido que o número de ligações na cadeia de polímero, que são acessíveis
25 à enzima, é aumentado pelo tratamento. Este é associado, de um modo geral, com uma redução no material cristalino e com um aumento correspondente no material amorfo, tal como pode ser determinado, por exemplo, por meio de XRD.

Os materiais lignocelulósicos, usados de acordo com a

invenção, podem ser obtidos, por exemplo, a partir de fibras de planta e de madeira, como um material de partida. Estes são, de um modo preferido, fibras naturais ricas em celulose, tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama (*Panicum virgatum*), e outras fibras naturais. Outros materiais lignocelulósicos adequados são os vários tipos de madeira, isto é, 5 madeira de árvores de folhas grandes, tais que bordo, faia, pereira, carvalho, amieiro, freixo, eucalipto, cornucópia, cerejeira, limeira, nogueira, álamo, salgueiro, etc. e madeira de coníferas, tais que abeto norte-americano, abeto vermelho, teixo, cicuta, pinheiro, lariço, abeto, cedro, etc. Os materiais lignocelulósicos são obtidos, por exemplo, como resíduos na indústria de 10 processamento de madeira. Eles incluem não somente refugo, mas também serragem, pó de moagem de assoalhos, etc. Os materiais lignocelulósicos são também obtidos como resíduos em agricultura, por exemplo na coleta de cereais (palha de trigo, palha de milho, etc.), milho, cana-de-açúcar (bagaço), 15 etc. Os materiais lignocelulósicos são também obtidos como resíduos na área florestal, por exemplo sob a forma de galhos, cascas, aparas de madeira, etc. Uma outra boa fonte de materiais lignocelulósicos são as culturas de curta rotação, que tornam possível uma alta produção de biomassa em uma área relativamente pequena. Uma fonte de lignocelulose muito boa é a grama.

20 A parede celular da madeira das florestas europeias possui, de um modo usual, aproximadamente a seguinte composição:

madeira de árvores de folha grande: celulose 42-49%, hemicelulose 24-30%, lignina 25-30%, produtos extraíveis 2-9%, cinzas (minerais) 0,2- 8%;

25 madeira de coníferas: celulose 42- 51%, hemicelulose 27-40%, lignina 18-24%, produtos extraíveis 1-10%, cinzas 0,2- 0,8%.

Para os propósitos da presente aplicação, os líquidos 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

150°C, de um modo particularmente preferido inferior a 120°C, e de um modo particular inferior a 100°C. Os líquidos iônicos, que estão presentes no estado líquido, mesmo 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. É possível que um próton ou um radical alquila seja transferido a partir do cátion para o ânion dentro do líquido iônico, resultando em duas moléculas não carregadas. Deste modo, um equilíbrio entre ânions, cátions e moléculas não-carregadas formadas a partir dos mesmos, pode 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:

10 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-
15 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-etóxi-5-oxanonila.

Exemplos de radicais alquila, cujas cadeias de carbono podem ser interrompidas por três ou mais do que três heteroátomos -O- não-adjacentes também incluem oligooxialquilenos e polioxialquilenos, isto é, compostos tendo unidades de repetição, que são selecionados, de um modo preferido, dentre (CH₂CHO)_{x1}, (CH(CH₃)CH₂O)_{x2} e ((CH₂)₄O)_{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
25 exemplos são 3,6,9-trioxadecila, 3, 6, 9-trioxaundecila, 3, 6, 9-trioxadodecila,

4, 8, 12-trioxatridecila (11-metóxi-4,8-dioxaundecila), 4, 8, 12-trioxatetradecila, 14-metóxi-5,10-dioxatetradecila, 5, 10, 15- trioxaheptadecila, 3, 6, 9, 12-tetraoxatridecila, 3, 6, 9,12-tetraoxatetradecila, 4, 8, 12, 16-tetraoxaheptadecila (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:

butiltioetila, 2-metiltioetila, 2-etiltioetila, 2-propiltioetila, 2-
 10 butiltioetila, 2-dodeciltioetila, 3-metiltiopropila, 3-etiltiopropila, 3-
 propiltiopropila, 3-butiltiopropila, 4-metiltiobutila, 4-etiltiobutila, 4-
 propiltiobutila, 3,6-ditiaetila, 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-tetratiatridecila e 3, 6, 9, 12-
 15 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:

2-monometilaminoetila e 2-moinoetilaminoetila, 2-
 20 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-diazaetila, 3,6- dimetil-3,6-diazaetila, 3,6-
 25 diazaoctila e 3,6-dimetil-3,6-diazaoctila.

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 polialquilenoiminas, 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 C_{1-4} . 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,

10 por exemplo 1 ou 2, grupos $-SO_2-$ não- adjacentes são 2- metilsulfoniletila, 2-etilsulfoniletila, 2-propilsulfoniletila, 2-isopropilsulfoniletila, 2- butilsulfoniletila, 2-metil-sulfonilpropila, 3-metilsulfonilpropila, 2-etilsulfonilpropila, 3- etilsulfonilpropila, 2-propilsulfonilpropila, 3-propilsulfonilpropila, 2-butilsulfonilpropila, 3- butilsulfonilpropila, 2-metilsulfonilbutila, 4-metilsulfonilbutila, 2-etilsulfonilbutila, 4-etil-sulfonilbutila, 2-propilsulfonilbutila, 4-propilsulfonilbutila e 4-butilsulfonilbutila.

20 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, 25 independentemente selecionados dentre cicloalquila, cicloalcóxi, policiclila, policiclilóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH, =O, = S, = 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, 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.

5 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:

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

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

20 Alquila substituído por carboxilato, por exemplo alcóxicarbonilalquila, por exemplo metóxicarbonilmetila, etóxicarbonilmetila, n- butóxicarbonilmetila, 2-metóxicarboniletila, 2- etóxicarboniletila, 2-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
 25 metilaminocarbonilmetila, metilaminocarboniletila, etilcarbonilmetila, etilcarboniletila e os similares, ou dialquilaminocarbonilalquila, tal que dimetilaminocarbonilmetila, dimetilaminocarboniletila, dimetilcarbonilpropila, dietilaminocarbonilmetila, dietilaminocarboniletila, dietilcarbonilpropila, e os similares.

Alquila substituído por hidróxi, por exemplo 2-hidroxietila, 2-hidroxipropila, 3-hidroxipropila, 3-hidroxibutila, 4-hidroxibutila, 2-hidroximetila, 2,2-dimetiletela, 5- hidróxi-3-oxapentila, 6-hidroxiexila, 7- hidróxi-4-oxaetila, 8-hidroxi-4-oxaoctila, 8- hidroxi-3,6-dioxaoctila, 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.

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 C_{1-18} , por exemplo trifluorometila, difluorometila, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutila, nonafluoroisobutila, undecilfluoropentila, undecilfluoroisopentila e os similares, cloroalquila C_{1-18} , 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 C_{1-18} , por exemplo 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 ciclopentilmetila, 2-ciclopentiletela, 3- ciclopentilpropila, cicloexilmetila, 2-cicloexiletela, 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-oxoexila, 2-oxoheptila, 4-oxoheptila, 4-oxoheptila, 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-tioxoheptila, 3-tioxoheptila, 4-tioxoheptila, 4-tioxoheptila, e os similares.

Alquila substituído por =NR^a, de um modo preferido um grupo do tipo no qual R^a é hidrogênio ou alquila C₁₋₄, por exemplo 2-iminopropila, 2-iminobutila, 3-iminobutila, 1-metil-2-iminopropila, 2-iminopentila, 3-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-iminoheptila, 3- iminoheptila, 4-iminoheptila, 4-iminoheptila, 2-metiliminopropila, 2-metiliminobutila, 3-metiliminobutila, 1-metil-2-metiliminopropila, 2-metiliminopentila, 3-metiliminopentila, 1-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-etiliminoheptila, 3-etiliminoheptila, 4-etiliminoheptila, 4-etiliminoheptila, 2-propiliminopropila, 2- propiliminobutila, 3-propiliminobutila, 1-metil-propiliminopropila, 2-propiliminopentila, 3- propiliminopentila, 1-metil-2-propiliminobutila, 1-metil-3-propiliminobutila, 2-propiliminoexila, 3-propiliminoexila, 4-propiliminoexila, 2-propiliminoheptila, 3-propiliminoheptila, 4-propiliminoheptila, 4-propiliminoheptila, e os similares.

Alcóxi é um grupo alquila ligado através de um átomo de 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-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 arila 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 $-SO_2-$. Arilalquila é, de um modo preferido, fenil-alquila C_{1-10} , de um modo muito particularmente preferido fenil-alquila C_{1-4} , 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

5 “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, policiclíloxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ariltio, hetarila, halogênio, hidróxi, SH, COOH, carboxilato, SO₃H,

10 sulfonato, alquilsulfinila, alquilsulfonila, NE³ E⁴, nitro e ciano, 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

15 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-metiletênica, 1-butenila, 2-butenila, 3-butenila, 1-pentenila, 2-pentenila, 3-pentenila, 4-pentenila, 1-hexenila, 2-hexenila, 3-hexenila, 4-

20 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,

25 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
5 geral, de 3 a 12 carbonos no anel (grupos cicloalquila C₃₋₁₂), tais que ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, cicloeptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, cicloundecila ou ciclododecila, de um modo particular cicloalquila C₅₋₁₂. Substituintes adequados são selecionados, de um modo geral, dentre os substituintes acima mencionados para grupos alquila,
10 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-
15 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,
20 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
25 da fórmula C_nF_{2(n-a)-(1-b)}H_{2a-b}, em que n = 5 a 12, 0 ≤ a ≤ 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
5 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
10 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
15 (“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
20 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
25 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

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 [2.2.2] 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, alquiltio, 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, 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-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, triclорofenila, 2-, 3- 4- fluorofenila, 2,4-, 2,5- 3,5- e 2,6- difluorofenila, trifluorofenila, por exemplo 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 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”

refere-se a arila ligdo 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 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, 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 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, benzotiazolila, benzimidazolila, piridila, quinolinila, acridinila, piridazinila, 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,

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, 5 pirrolidinila, pirazolinila, pirazolidinila, imidiazolinila, 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.

10 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 15 éster sulfônico ou uma carboxamida ou função sulfonamida. Estes incluem, por exemplo, os ésteres com alcanóis C_{1-4} , 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 alcanóila, heteroóila ou aroíla, que possuem, de um modo 20 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 E^1 e E^2 , E^3 e E^4 , E^5 e E^6 são independentemente selecionados dentre hidrogênio, alquila, cicloalquila e arila. Os grupos 25 NE^1E^{21} , NE^3E^4 e NE^5E^6 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.

Em princípio, todos os líquidos iônicos baseados em ânions

multiatômicos são adequados para o uso no processo da invenção.

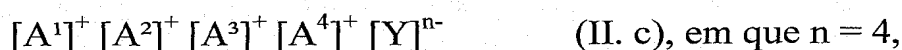
Os líquidos iônicos preferidos são:

(A) sais da fórmula geral (I):



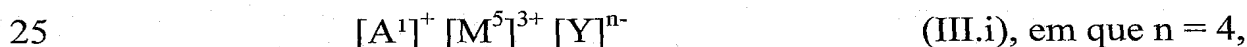
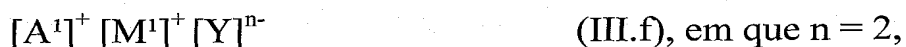
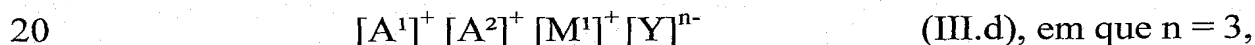
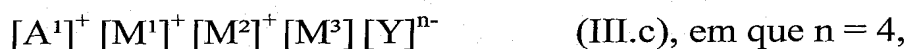
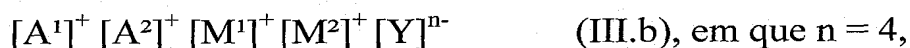
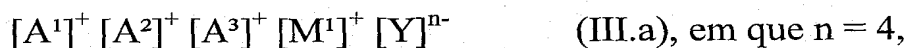
5 em que n é 1, 2, 3 ou 4, $[A]^+$ é um cátion de amônio quaternário, um cátion de oxônio, um cátion de sulfônio ou um cátion de fosfônio e $[Y]^{n-}$ é um ânion multiatômico, monovalente, divalente, trivalente ou tetravalente, ou uma mistura destes ânions;

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



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



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

5 São preferidos os sais dos grupos A e B, de um modo 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+} ,
10 Ba^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} e Al^{3+} .

Os compostos adequados para a formação dos cátions $[A]^+$ 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
15 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
20 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.

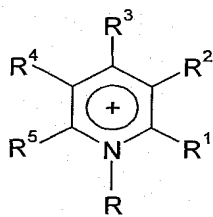
25 O átomo de nitrogênio é, por exemplo, um veículo adequado de carga positiva no cátion do líquido iônico. Se o átomo de nitrogênio for o veículo da carga positiva no cátion do líquido iônico, um cátion pode ser primeiramente produzido através da quaternização do átomo de nitrogênio de, por exemplo, uma amina ou heterociclo de nitrogênio na síntese dos líquido

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.

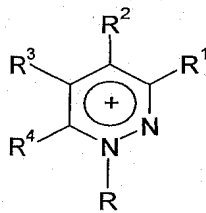
São preferidos os compostos, que compreendem pelo menos um heterociclo de cinco ou seis membros, em particular um heterociclo de cinco membros, que possui pelo menos um átomo de nitrogênio e também, se apropriado, um átomo de oxigênio ou de enxofre. São particularmente preferidos os compostos que compreendem 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 800 g/ mol e em particular inferior a 500 g/ mol.

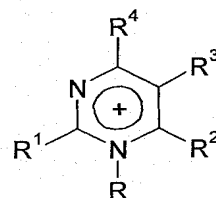
Os cátions preferidos são selecionados dentre os compostos das fórmulas (IV.a) a (IV.w),



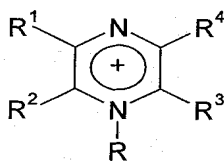
(IV.a)



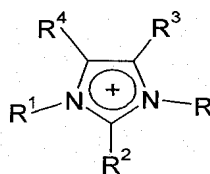
(IV.b)



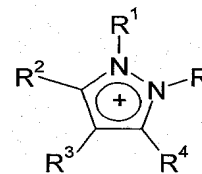
(IV.c)



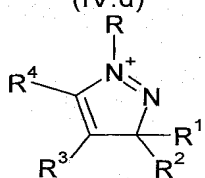
(IV.d)



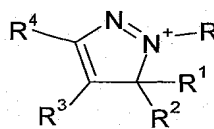
(IV.e)



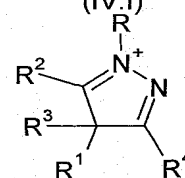
(IV.f)



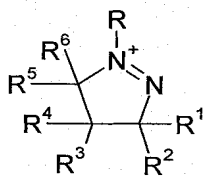
(IV.g)



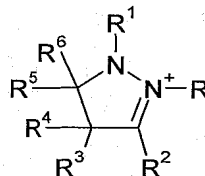
(IV.g')



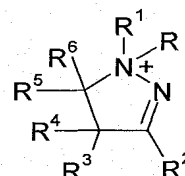
(IV.h)



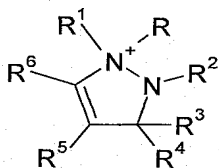
(IV.i)



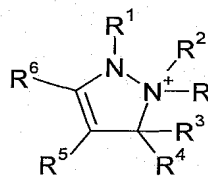
(IV.j)



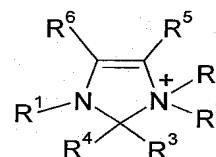
(IV.j')



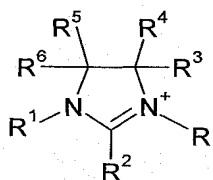
(IV.k)



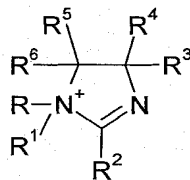
(IV.k')



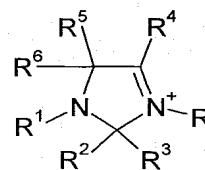
(IV.l)



(IV.m)



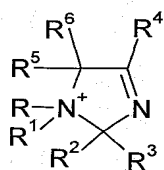
(IV.m')



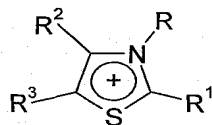
(IV.n)

5

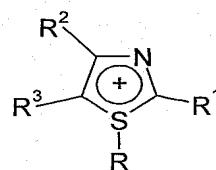
10



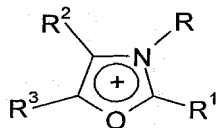
(IV.n')



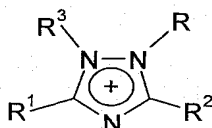
(IV.o)



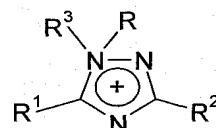
(IV.o')



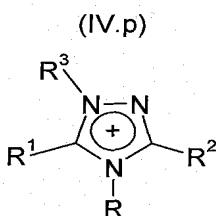
(IV.p)



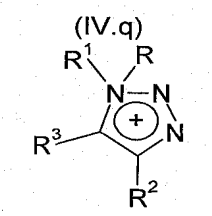
(IV.q)



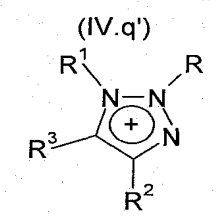
(IV.q')



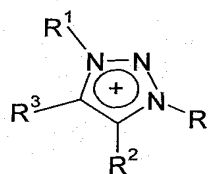
(IV.q'')



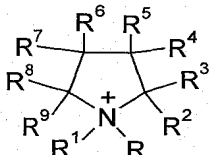
(IV.r)



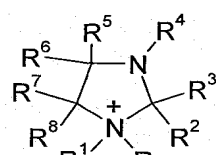
(IV.r')



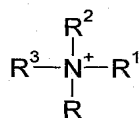
(IV.r'')



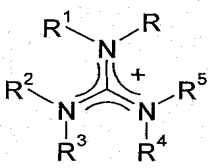
(IV.s)



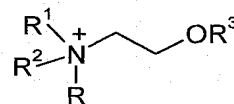
(IV.t)



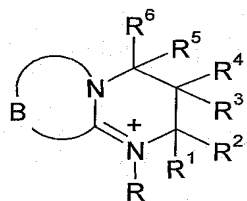
(IV.u)



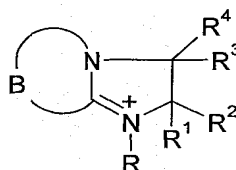
(IV.v)



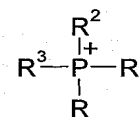
(IV.w)



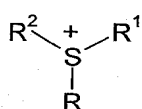
(IV.x.1)



(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 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ e R^9 , que estão ligados a um carbono no anel, são cada qual, independentemente um do outro, um
 5 hidrogênio, um grupo sulfo, COOH, carboxilato, sulfonato, acila, alcóxicarbonila, ciano, halogênio, hidroxila, SH, nitro, NE^1E^2 , alquila, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquenila, cicloalquila, cicloalquilóxi, cicloalquenila, cicloalquenilóxi, policilila, policililóxi, heterocicloalquila, arila, arilóxi, ou heteroarila, em que E^1 e E^2 são, cada qual,
 10 independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou heterarila,

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^1E^2 , alquila, alcóxi, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policiclila, heterocicloalquila,
 15 arila ou heteroarila, em que E^1 e E^2 são, cada qual, independentemente um do outro, hidrogênio, alquila, cicloalquila, heterocicloalquila, arila ou heterarila, 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
 20 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,

25 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.

5 No que se refere ao significado geral dos radicais acima mencionados carboxilato, sulfonato, acila, alcóxicarbonila, 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
10 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.

15 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
20 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.

25 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-
 5 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-hidroxi-etila ou 6-hidroxi-hexila; fenilalquila C_{1-18} ,
 10 tal que benzila, 3-fenilpropila; cianoalquila C_{1-18} , tal que 2-cianoetila; alcóxi C_{1-6} - alquila C_{1-18} , tal que 2-(metóxicarbonil) etila, 2-(etóxicarbonil) etila ou 2- (n-butoxicarbonil)- etila; fluoroalquila C_{1-18} , tal que trifluorometila, difluorometila, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila, heptafluoroisopropila, nonafluorobutyla, nonafluoroisobutyla,
 15 undecilfluoropentila, undecilfluoroisopentila; sulfoalquila C_{1-18} , tal que 3-sulfopropila;

- 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}
 20 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 modo preferido, de 0 a 3, em particular 3-oxabutyla, 3-oxapentyla, 3,6-dioxaetyla, 3,6-dioxaoctyla, 3, 6, 9-trioxadecyla, 3, 6, 9-trioxaundecyla, 3, 6, 9, 12-tetraoxatridecyla e 3, 6, 9, 12-tetraoxatetradecyla; e

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

O radical R é, de um modo particularmente preferido, alquila C_{1-18} , por exemplo metyla, etyla, 1- propyla, 1-butyla, 1-pentyla, 1-hexyla, 1-heptyla, 1-octyla, 1-decyla, 1-dodecyla, 1-tetradecyla, 1-hexadecyla, 1-octadecyla, de um modo muito particularmente preferido metyla, etyla, 1-butyla

e 1-octila, ou $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, em que m é 0 ou 3.

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

- 5
- 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;
- 10
- 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;
- 15
- 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;
- 20
- policiclila, que é substituído ou não- substituído como acima definido;
 - cicloalquenila C_{5-12} , que é substituído ou não- substituído como acima definido;
 - heterocicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono, em que o
- 25
- anel compreende 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo, selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , em adição aos carbonos no anel, e é substituído ou não- substituído, como acima definido;
- heteroarila tendo de 5 a 10 átomos no anel, em que o anel

possui 1, 2 ou 3 heteroátomos ou grupos compreendendo heteroátomo, selecionados a partir de oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , em adição aos carbonos no anel, e é substituído ou não- substituído, como acima definido.

5 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.

25 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, 5 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, 10 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- 15 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- 20 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- 25 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-dioxaocila, 7- metóxi-4-oxaepila, 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-dioxaocila,

7-etóxi-4-oxaepila, 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;

5 di(alcóxi C_{1-10} - alquila C_{1-18}), tal que dietoximetila ou dietoxietila, alcóxicarbonila C_{1-6} - alquila C_{1-18}), tal que dietoximetila ou dietoxietila,

alcóxicarbonila C_{1-6} - alquila C_{1-18} , tal que 2-(metóxicarbonil) etila, 2-(etóxicarbonil) etila,

10 2-(n- butóxicarbonil) etila,

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

15 hidróxi-alquila C_{1-18} , tal que 2-hidroxietila, 2-hidroxipropila, 3-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, 6-hidroxixila, 2-hidróxi-2,2-dimetiletila, 5-hidróxi-3-oxapentila, 8-hidróxi-3,6-dioxaoctila,

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

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

20 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,

25 cicloexilmetila, 2-cicloexiletila, 3-cicloexilpropila, fenil-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-

diclorobenzila, p-metoxibenzila, m-etoxibenzila, fenil-C(CH₃)₂-, 2,6-dimetilfenilmetila,

difenil-alquila C₁₋₁₈, tal que difenilmetila (benzidrina);

trifenil-alquila C₁₋₁₈, tal que trifenilmetila;

5 fenoxi-alquila C₁₋₁₈, tal que 2-fenoxietila, 2-fenoxipropila, 3-fenoxipropila, 4-fenoxibutila, 6-fenoxiexila;

feniltio-alquila C₁₋₁₈, tal que 2-feniltioetila.

Se R¹ a R⁹ forem alquênica C₂₋₁₈, então R¹ a R⁹ são preferivelmente, cada qual, alquênica C₂₋₆, tal que vinila, 2-propênica, 3-butenica, cis-2-butenica, trans-2-butenica ou alquênica C₂₋₁₈, que pode ser
10 parcialmente ou totalmente substituído por flúor.

Se R¹ a R⁹ forem arila C₆₋₁₀, então R¹ a R⁹ 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
15 independentemente dentre halogênio, alquila C₁₋₁₅, alcóxi C₁₋₆, alquilsulfanila C₁₋₆, alcóxi C₁₋₆-alquila C₁₋₆, alquilcarbonila C₁₋₆, amino, alquilamino C₁₋₆, di(dialquil C₁₋₆) 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,
20 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-dinitrofenila, 2,6-dinitrofenila, 4-dimetilaminofenila, 4-acetilfenila,
25 metoxietilfenila, etoximetilfenila, metiltiofenila, isopropiltiofenila, terc-butiltiofenila, α-naftila, β-naftila, metilnaftila, isopropilnaftila, cloronaftila, etoxinaftila ou fenila parcialmente fluorada ou fenila perfluorada.

Se R¹ a R⁹ forem cicloalquila C₅₋₁₂, então R¹ a R⁹ são

preferivelmente, cada qual, alquila não-substituído, tal que ciclopentila ou cicloexila;

5 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, dietoxicicloexila, butiltiocicloexila, clorocicloexila, diclorocicloexila, diclorociclopentila;

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

10 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.

15 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.

20 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.

25 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, alcóxicarbonila 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,
- 5 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,
- 10 1-nonila, 1-decila, 1-undecila, dodecila, 1-tetradecila, 1-hexadecila, 1-octadecila, 2-hidroxietila, benzila, 3-fenilpropila,
- 2-cinoatila, metóxicarbonilmetila, etóxicarbonilmetila, n-butoxicarbonilmetila, terc-butoxicarbonilmetila,
- 2-(metóxicarbonil)etila, 2-(etóxicarbonil) etila, 2-(n-butoxicarbonil) etila, trifluorometila,
- 15 difluorometila, fluorometila, pentafluoroetila, heptafluoropropila,
- heptafluoroisopropila, nonafluorobutila, nonafluoroisobutila, undecilfluoropentila,
- 20 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
- 25 terminal, por exemplo $R^A O-(CHR^B-CH_2-O)_n-CHR^B-CH_2-$ ou $R^A O-(CH_2CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2CH_2O-$ 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.

5 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-(alcoxicarbonil) etila, tal que 2-(metoxicarbonil) etil, 2-(etoxicarbonil) etila ou 2-(n-butoxicarbonil) etila; N,N- (dialquila C_{1-4}) amino, tal que N,N- dimetilamino ou N, N- dietilamino; cloro ou um radical
10 de oligoalquilenol glicol, por exemplo $CH_3O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2-$ ou $CH_3CH_2O-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CH_2$, em que n é de 0 a 3.

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

15 - um dos radicais R^1 a R^5 é metila, etila ou cloro e os radicais remanescentes R^1 a R^5 são, cada qual, hidrogênio;

- R^3 é dimetilamino e os radicais remanescentes R^1 , R^2 , R^4 e R^5 são, cada qual hidrogênio;

- todos os radicais R^1 a R^5 são hidrogênio;

20 - R^2 é carbóxi ou carboxamida e os radicais remanescentes R^1 , R^2 , R^4 e R^5 são, cada qual, hidrogênio; ou

- R^1 e R^2 ou R^2 e R^3 são 1,4-buta-1,3-dienileno e os radicais remanescentes R^1 , R^3 , R^4 e R^5 são, cada qual, hidrogênio;

e em particular aqueles, nos quais

25 - R^1 a R^5 são cada qual hidrogênio; ou

- um dos radicais R^1 a R^5 é metila ou etila e os radicais remanescentes R^1 a R^5 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,

5 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,

10 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridínio, 1,2-dimetil-5-etilpiridínio, 1,5-dietil-2-metilpiridínio,

1-(1-butil)-2-metil-3-etil-piridínio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etilpiridínio e 1- (1-octil)-2-metil-3-etil- piridínio,

15 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etilpiridínio, 1-(1-tetradecil)-2-metil-3-etilpiridínio e 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etilpiridínio.

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

20 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 remanescentes R^1 a R^4 são, cada qual, hidrogênio.

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

25 R^1 é hidrogênio, metila ou etila e R^2 a R^4 são cada qual, 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.

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, independentemente um do outro, hidrogênio ou metila, ou

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

5 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

10 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.

15 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,

20 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-butil-imidazólio,

25 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,

5 1,2-dimetilimidazólio, 1,2,3-trimetilimidazólio, 1-etil-2,3-
dimetilimidazólio,

1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazólio, 1-(1-hexil)-2,3-
dimetilimidazólio,

10 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,

15 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

20 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.

25 Íons de pirazólio particularmente preferidos (IVh) são aqueles,
nos quais:

R¹ a R⁴ são, cada qual, independentemente um do outro,
hidrogênio ou metila.

Como íons de pirazólio particularmente preferidos, podem ser

mencionados pirazólio e 1,4- dimetilpirazólio.

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

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

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.

10 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.

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

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.

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.

25 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:

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

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

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.

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

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.

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

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

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

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.

25 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 aminas 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-
 5 pentilamina, dietilexil- amina, dietiloctilamina, dietil- (2- etilexil) amina, di-n-
 propilbutilamina, di-n- propil-n-pentilamina, di-n-propilexilamina, di-n-
 propiloctilamina, di-n-propil (2-etilexil) amina, diisopropiletilamina,
 diisopropil-n- propilamina,
 diisopropilbutilamina, diisopropilpentilamina,
 10 diisopropilexilamina,
 diisopropiloctilamina, diisopropil (2-etilexil) amina, di-n-
 butiletilamina, di-n-butil-
 n-propilamina, di-n-butil- n-pentilamina, di-n-butilexilamina,
 di-n-butiloctilamina,
 15 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-
 20 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,
 25 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.

Aminas terciárias preferidas (Ivu) são diisopropiletilamina, dietil-terc-butilamina,

5 Diisopropilbutilamina, di-n-butil-n-pentilamina, N,N-di-n-butilcicloexilamina e também aminas terciárias derivadas de pentil isômeros.

Aminas terciárias particularmente preferidas são di-n-butil-n-pentilamina e aminas terciárias derivadas de pentil isômeros. Uma outra amina terciária preferida, que possui três radicais idênticos, é trialil amina.

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

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.

15 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 $-PO(OH)_2$, ou

20 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

25 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-trioxaundecila, 7-metóxi-4-oxaepitila, 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-oxaepetila, 11-etóxi-4, 8-dioxaundecila, 15-etóxi-4,8, 12- trioxapentadecila, 9-etóxi-5-oxanonila ou 14-etóxi-5,10-oxatetradecila.

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

Íons de fosfônio 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, 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 imidazolínio, íons de piridínio, íons de pirazolínio e 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 $[Y]^{p-}$ 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^- , $\text{R}^c\text{PO}_4^{2-}$, HR^cPO_4^- , $\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}_4^-$;

do grupo de fosfonatos e de fosfinatos das fórmulas gerais:

5 R^cHPO_3^- , $\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}_2^-$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}_3^-$;

do grupo de fosfitas das fórmulas gerais:

PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , H_2PO_3^- , $\text{R}^c\text{PO}_3^{2-}$, R^cHPO_3^- , $\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}_3^-$;

do grupo de fosfonitas e de fosfinitas das fórmulas gerais:

$\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}_2^-$, R^cHPO_2^- , $\text{R}^c\text{R}^d\text{PO}^-$, R^cHPO ;

10 do grupo de ácidos carboxílicos da fórmula geral:

R^cCOO^- ;

ânions de ácidos hidroxicarboxílicos e ácidos de açúcar;

sacarinatos (sais de o- benzosulfinimida);

do grupo de boratos das fórmulas gerais:

15 BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , H_2BO_3^- , $\text{R}^c\text{R}^d\text{BO}_3^-$, R^cHBO_3^- , $\text{R}^c\text{BO}_3^{2-}$, $\text{B}(\text{OR}^c)$

$(\text{OR}^d)(\text{OR}^e)(\text{OR}^f)^-$, $\text{B}(\text{HSO}_4)_4^-$,

$\text{B}(\text{R}^c\text{SO}_4)_4^-$;

do grupo de boronatos das fórmulas gerais:

$\text{R}^c\text{BO}_2^{2-}$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{BO}^-$;

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

HCO_3^- , CO_3^{2-} , R^cCO_3^- ;

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

SiO_4^{4-} , HSiO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3SiO_4^- , $\text{R}^c\text{SiO}_4^{3-}$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{SiO}_4^{2-}$,

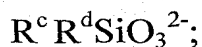
25 $\text{R}^c\text{R}^d\text{R}^e\text{SiO}_4^-$, $\text{HR}^c\text{SiO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{R}^c\text{SiO}_4^-$,

$\text{HR}^c\text{R}^d\text{SiO}_4^-$;

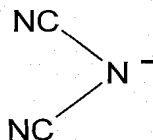
do grupo de alquil silanolatos e aril silanolatos das fórmulas

gerais:

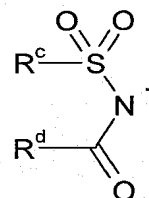
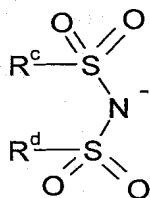
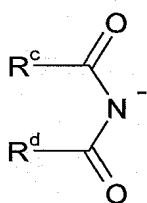
$\text{R}^c\text{SiO}_3^{3-}$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{SiO}_2^{2-}$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{R}^e\text{SiO}^-$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{R}^e\text{SiO}_3^-$, $\text{R}^c\text{R}^d\text{R}^e\text{SiO}_2^-$,



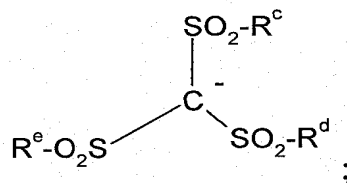
do grupo de carboximidas, bis (sulfonil)imidas e sulfonilimidas das fórmulas gerais:



5



do grupo de metidas da fórmula geral:



do grupo de alcóxidos e arilóxidos da fórmula geral $R^c O^-$;

10

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



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

São preferidos os radicais R^c , R^d , R^e e R^f , cada qual sendo

15

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 como acima definido e/ ou pode, como acima definido, ser interrompido por pelo menos um heteroátomo ou grupo compreendendo heteroátomo;

20

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

- cicloalquila, preferivelmente cicloalquila C_{5-12} , que é

substituído ou não- substituído, como acima definido;

5 - 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 substituído ou não- substituído, como acima definido;

10 - 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, como acima definido;

15 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.

20 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
25 relação a substituintes aplica-se do mesmo modo.

Se pelo menos um dos radicais R^c a R^f for alquila C_{1-18} 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,
 hetadecila, octadecila, 1,1- dimetilpropila, 1,1-dimetilbutila, 1,1,3,3-
 tetrametilbutila, benzila, 1-feniletila, α,α -dimetilbenzila, benzidrina, p-
 tolilmetila, 1-p-butilfenil) etila, p- clorobenzila, 2,4-diclorobenzila, p-
 5 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-butoxipropila, 2-octiloxietila, clorometila, triclorometila, trifluorometila,
 10 1,1-dimetil-2-cloro-etila, 2-metoxiisopropila, 2-etoxietila, butiltioetila, 2-
 dodeciltioetila, 2-feniltioetila, 2,2,2-trifluoroetila, 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-
 15 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,
 20 4-metoxibutila, 6-metoxiexila, 2-etoxietila, 2-etoxipropila, 3-etoxipropila, 4-
 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-
 25 oxapentila, 8- hidróxi-3,6-dioxaoctila, 11-hidróxi-3,6,9-trioxaundecila, 7-
 hidroxietila, 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-oxaepentila, 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-dioxaocila, 11- etóxi-3,6,9-trioxaundecila, 7-etóxi-4-oxaepitila, 11- etóxi-4,8-dioxaundecila, 15-etóxi-4, 8, 12-trioxapentadecila, 9-etóxi-5-oxanonila ou 14- etóxi-5, 10-oxatetradecila.

5 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 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-
10 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
15 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
20 exemplo, imino, metilimino, isopropilimino, n-butylimino ou terc-butylimino.

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,
25 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 5 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, 10 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 15 cinco ou seis membros opcionalmente substituído, então ele é, de um modo preferido, furila, tienila, pirila, piridila, indolila, benzoxazolila, dioxolila, dioxila, benzimidazolila, benziazolila, dimetilpiridila, metilquinolina, dimetilpirila, metoxifurila, dimetoxipiridila, difluoropiridila, metiltiofenila, isopropiltiofenila ou terc-butiltiofenila.

20 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 25 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.

5 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 C₁₋₄, metano sulfonato, tosilato, trifluoroacetato, dialquil fosfatos C₁₋₄ e hidrogeno sulfato.

10 Ânions particularmente preferidos são HCOO⁻, CH₃COO⁻, CH₃CH₂COO⁻, carbonato, hidrogeno carbonato, sulfato, sulfito, tosilato, CH₃SO₃⁻ ou CH₃OSO₃⁻.

15 Líquidos iônicos adequados para o uso no processo da invenção estão comercialmente disponíveis, por exemplo sob a marca registrada Basonic® 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 CH₃SO₃, Basonic ST 35),

20 metano sulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM CH₃SO₃, Basonic ST 78),

hidrogeno sulfato de metilimidazólio (HMIM HSO₄, Basonic AC 39),

25 hidrogeno sulfato de 1-butil-3-metilimidazólio (EMIM HSO₄, Basonic AC 25),

hidrogeno sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio (BMIM HSO₄, Basonic AC 28),

acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (acetato de EMIM, Basonic 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.

O material de partida que compreende lignocelulose, usado de acordo com a invenção é, por exemplo, selecionado a partir de materiais que compreendem fibras de madeira e/ou outras fibras de planta. Materiais de lignocelulose adequados são, por exemplo, vários tipos de madeira, tais que bordo, faia, pereira, carvalho, amieiro, freixo, eucalipto, cornucópia, cerejeira, limeira, noqueira, álamo, salgueiro, abeto norte-americano, abeto vermelho, teixo, cicuta, pinheiro, lariço, abeto, cedro, etc. Os materiais lignocelulósicos são obtidos, por exemplo, como resíduos na indústria de processamento de madeira. Eles incluem não somente refugo, mas também serragem, pó de moagem de assoalhos, etc. Outros materiais lignocelulósicos são também obtidos como resíduos em agricultura, por exemplo na coleta de cereais (palha de trigo, palha de milho, etc.), milho, cana-de-açúcar (bagaço), etc. Os materiais lignocelulósicos são também obtidos como resíduos na área florestal, por exemplo sob a forma de galhos, cascas de árvore, aparas de madeira, etc. Os materiais de partida que compreendem lignocelulose, que são usados, de um modo preferido, no processo da invenção, são os materiais de fibra natural ricos em celulose acima mencionados, tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama (*Panicum virgatum*) e outras fibras naturais.

Pode ser vantajoso submeter o material de partida, que compreende lignocelulose, a pelo menos um estágio de tratamento prévio, antes ou durante o tratamento com o líquido iônico. Tais estágios incluem, por exemplo, a trituração mecânica do material de partida que compreende
5 celulose, por exemplo, através de moagem ou de cisalhamento. Em uma modalidade específica, a trituração mecânica é executada na presença do líquido iônico. É vantajoso triturar o material de lignocelulose a partículas tendo um tamanho não superior a 1 cm, de um modo preferido não superior a 5 mm, em particular não superior a 1 mm. Se apropriado, a trituração
10 adicional a partículas tendo um tamanho médio de não mais do que 100µm pode ser executada. Devido a suas propriedades de materiais, os materiais fibrosos (tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama, etc.), não são, de um modo preferido, submetidos à trituração com pressão-cisalhamento, mas a uma trituração por impacto. Os aparelhos de moagem
15 adequados são moinhos de martelo, aparelhos de moagem que operam de cordo com o princípio de moagem a jato e moinhos batedores. Os últimos são em especial adequados para altas vazões.

Um processo adequado para a trituração de materiais fibrosos (tais que linho, cânhamo, sisal, juta, palha, fibras de coco, grama, etc.)
20 compreende os estágios que se seguem:

- se apropriado, remoção de sólidos, tais que areia e pedras, por meio de separadores de gravidade e peneiramento.
- se apropriado, trituração prévia,
- trituração em um moinho de impacto, de um modo
25 preferido um moinho batedor,
- isolamento do material moído.

A moagem da madeira é muito similar àquela da palha. Um processo adequado para a trituração da madeira compreende os estágios que se seguem:

- se apropriado, trituração prévia dos galhos (em dois estágios),

- trituração em um moinho de impacto, de um modo preferido um moinho batedor,

5 - isolamento do material moído.

Os meios de tratamento líquido adequados, para a execução do tratamento do material, que compreende lignocelulose, compreendem pelo menos um líquido iônico, tal como acima definido.

10 O tratamento do material de partida, que compreende lignocelulose com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, é executado, de um modo geral, pela colocação do material de lignocelulose em contato íntimo com o meio de tratamento. Neste caso, o material de partida, que compreende lignocelulose, é, de um modo preferido, essencialmente inteiramente solubilizado no meio de tratamento, que
15 compreende o líquido iônico. De um modo vantajoso, não é necessário submeter o material de lignocelulose solubilizado a um estágio de purificação, de um modo a remover os constituintes insolúveis. De um modo a executar a solubilização, o material de lignocelulose e o líquido iônico podem ser colocados em contato íntimo, um com o outro, através de métodos usuais.
20 Aparelhos adequados para isto são os aparelhos de mistura adequados, tais que os vasos agitados e os tanques agitados, os aparelhos de trituração mecânica acima mencionados, etc.

O processo da invenção compreende, de um modo preferido, o tratamento do material de lignocelulose com pelo menos um líquido iônico,
25 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. 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 lignocelulose com pelo menos um líquido iônico está, 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 sob pressão ambiente.

A duração do tratamento do material de lignocelulose com o líquido iônico é, de um modo geral, de 0,5 minutos a 7 dias, de um modo preferido de 5 minutos a 96 horas.

O processo da invenção torna possível, de um modo vantajoso, tratar o material de partida, que compreende lignocelulose, com um líquido iônico, que compreende componentes líquidos adicionais em uma quantidade, em que não ocorre a precipitação dos constituintes de lignocelulose solubilizados a partir do meio de tratamento. Os componentes líquidos adicionais são os agentes de precipitação e os meios de lavagem, descritos abaixo em maiores detalhes. A água pode, por exemplo, ser originada a partir do material de partida que compreende celulose, ou pode estar presente no líquido iônico (por exemplo, quando o meio de tratamento compreende os líquidos iônicos recuperados a partir de um dos estágios do processo abaixo descritos). A tolerância à água dos líquidos iônicos, baseados em ânions poliatômicos, que são usados de acordo com a invenção, representa uma simplificação de processo significativa, pois a complicação técnica adicional, associada com a operação na ausência de água, por exemplo para o tratamento de lignocelulose sob uma atmosfera gasosa protetora, a secagem dispendiosa do líquido iônico recuperado para remover traços de água, etc., pode ser

eliminada.

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, com base no peso total do meio de tratamento líquido.

O tratamento do material de lignocelulose com pelo menos um líquido iônico da fórmula geral I, fornece, de um modo geral, uma fase líquido, que compreende celulose, hemicelulose e lignina, em forma dissolvida. De acordo com a invenção, um material enriquecido em celulose é isolado a partir do material de lignocelulose, que foi tratado com o líquido iônico, antes da hidrólise enzimática. O isolamento é efetuado, de um modo geral, através da adição de um agente de precipitação (P1) e separação subsequente em uma fração enriquecida com celulose, e uma fração exaurida em celulose (isto é, uma primeira descarga de líquido (O1)). O primeiro agente de precipitação é selecionado, de um modo preferido, de um modo tal

que ocorra a separação em uma fração enriquecida com celulose e uma fração enriquecida em lignina (= primeira descarga de líquido (O1)). Para este propósito, um solvente ou uma mistura de solvente, que está em combinação com o líquido iônico, capaz de dissolver a lignina, é usado como o agente de precipitação (P1).

Como primeiro agente de precipitação (P1), é preferido um solvente, ou mistura de solventes, selecionado a partir de água, álcoois, tais que metanol, etanol, n- propanol, isopropanol, n- butanol, terc-butanol, dióis e polióis, tais que etanodiol e propanodiol, álcoois amino, 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, ésteres, por exemplo acetato de etila, formamida, dimetil formamida (DMF), dimetil acetamida, sulfóxido de dimetila (DMSO), acetonitrila e misturas dos mesmos.

O primeiro agente de precipitação (P1) é selecionado a partir de solventes orgânicos ou de misturas de solventes, que sejam, pelo menos parcialmente, miscíveis com o líquido iônico, usado para o tratamento do material lignocelulósico. O primeiro agente de precipitação (P1) é, de um modo particularmente preferido, inteiramente miscível com o líquido iônico. Solventes orgânicos preferidos são os álcoois e as cetonas acima mencionados. É particularmente preferido o uso de pelo menos um álcool, se apropriado em combinação com pelo menos uma cetona (isto também aplica-se, de um modo especial, quando acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ou acetato de 1,3-dietilimidazólio é usado como o líquido iônico). O primeiro

agente de precipitação (P1) é, de um modo particularmente preferido, selecionado a partir de metanol, etanol e misturas dos mesmos.

5 O primeiro agente de precipitação (P1) pode ainda compreender líquidos iônicos. A proporção do 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 crítica 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, tal como
10 descrito abaixo.

A separação em uma fração enriquecida com celulose e uma fração líquida (primeira descarga de líquido (O1)) é efetuada, por exemplo, através de filtração. De um modo a acelerar a filtração, esta pode ser executada sob uma pressão aumentada no lado da celulose ou sob pressão
15 reduzida no lado da descarga. A separação pode ser igualmente efetuada através de centrifugação. Processos de centrifugação usuais são descritos, por exemplo, em G. Hultsch, H. Wilkesman, "Filtering Centrifuges", em D. B. Purchas, Solid-Liquid Separation, Upland Press, Croydon 1977, págs. 493-559; e por H. Trawinski em "Die äquivalente Klärfläche von Zentrifugen",
20 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 (O1), que compreende o líquido iônico, a lignina e o agente de precipitação (P1), que é obtida na separação, é
25 submetida, de um modo preferido, a um estágio de fracionamento adicional. De um modo particular, uma fração (IL1), compreende essencialmente o líquido iônico aqui isolado. É deste modo possível recuperar a maior parte do líquido iônico valioso. Em uma modalidade preferida do processo da

invenção, a descarga de líquido (O1) é submetida a um processo de fracionamento, de um modo a fornecer uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, uma fração (Lig 1) que compreende essencialmente a lignina, e uma fração (P1), que compreende essencialmente o primeiro agente de precipitação. Por exemplo, pelo menos parte do primeiro agente de precipitação (P1) pode ser primeiramente separada a partir da descarga de líquido (O1) através de evaporação. Aparelhos de separação adequados são colunas de destilação e evaporadores usuais para este propósito, por exemplo evaporadores de filme cadente, evaporadores de cintilação de circulação forçada, evaporadores de trajeto curto, ou evaporadores de filme delgado. Devido à baixa volatilidade dos líquidos iônicos e da lignina, é possível, de um modo geral, eliminar os aparelhos complicados, tal como são usados na separação de misturas tendo pontos de ebulição próximos, por exemplo, dispositivos internos de coluna complicados, colunas tendo um grande número de placas teóricas, etc.

A fração, que compreende essencialmente o primeiro agente de precipitação (P1) pode ser novamente utilizada para a separação do material de partida que compreende lignocelulose, que foi tratado com o líquido iônico, em uma fração enriquecida em celulose e uma fração exaurida em celulose (enriquecida com lignina). Isto é em particular vantajoso quando um solvente orgânico, ou mistura de solvente orgânico, por exemplo, um álcool, cetona ou uma mistura de álcool/cetona, é usado como um precipitado.

A composição, que compreende o líquido iônico e a lignina, que permanece após a separação de pelo menos parte do primeiro agente de precipitação (P1) a partir da descarga de líquido (O1) é, de um modo preferido, submetida a um estágio de fracionamento adicional. Neste caso, não é em geral crítico se a composição remanescente compreender ainda, de um modo adicional, pequenas quantidades do primeiro agente de precipitação (P1). O fracionamento adicional, de modo a fornecer uma fração (IL1), que

compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente a lignina, pode ser alcançada, por exemplo, através da extração ou precipitação da lignina por meio de um agente de precipitação adicional (P2).

5 A extração pode ser executada por meio do uso de um solvente, que é imiscível com o líquido iônico ou pelo menos um solvente, que possui um intervalo de miscibilidade com o líquido iônico, no qual a lignina é suficientemente solúvel. O agente de extração é então colocado em contato íntimo com o líquido iônico, e uma separação de fase é
10 subsequentemente executada.

 A fração adicional da descarga de líquido (O1) para fornecer uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração (Lig1), que compreende essencialmente a lignina, é executada, de um modo preferido, através da precipitação da lignina com um segundo agente de precipitação (P2). (P2) é, de um modo preferido, miscível com a fração (IL2).
15 Os agentes de precipitação adequados (P2) são, por exemplo, água; ésteres, por exemplo acetato de etila; éteres, por exemplo, tetraidrofurano, éter dietílico, éter metil terc-butílico e éter monometílico de dietileno glicol; solventes alifáticos, por exemplo, pentano, hexano, heptano, octano, ligroína,
20 éter de petróleo, cicloexano e decalina. É preferido o uso de água como o segundo agente de precipitação (P2).

 A separação em uma fração (Lig 1), que compreende a lignina precipitada, e uma fração (IL 1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é executada, por exemplo, através de filtração ou centrifugação. Os
25 processos de filtração e centrifugação adequados são aqueles acima descritos. A lignina obtida serve, por exemplo, como uma fonte de substâncias aromáticas. Devido a este alto valor joule, a lignina pode ser também passada à utilização térmica.

 O fracionamento da segunda fase líquida, obtida na

precipitação de lignina para fornecer uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico e uma fração (P2), que compreende essencialmente o segundo agente de precipitação, pode ser executado como acima descrito para o primeiro agente de precipitação (P1), de um modo preferido através de evaporação.

Quando a água é usada como o segundo agente de precipitação, ele é, devido à tolerância acima descrita dos líquidos iônicos, usado de acordo com a invenção para a água, de um modo geral, não necessariamente submetendo-se a fração (IL1), que compreende o líquido iônico, a um estágio de remoção adicional do conteúdo de água residual.

O fracionamento acima descrito da descarga de líquido (O1) permite, de um modo geral, que sejam recuperados pelo menos 80%, em peso, de um modo particularmente referido pelo menos 90%, em peso, de um modo particular pelo menos 93%, em peso, do líquido iônico usado o tratamento do material de partida que compreende lignocelulose. A fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é reutilizada, de um modo preferido, para o tratamento do material de partida que compreende lignocelulose.

Como acima indicado, foi verificado, de um modo surpreendente, o material de celulose, usado para que a hidrólise enzimática possa ainda compreender quantidades de hemicelulose e/ ou lignina, sem que a hidrólise enzimática seja prejudicada de um modo considerável. Além disso, foi verificado, de um modo surpreendente, que o material de celulose pode ainda compreender quantidades de líquido iônico e/ ou agente de precipitação (P1), sem que a hidrólise enzimática seja consideravelmente prejudicada. Deste modo, é possível, de um modo geral, que o material enriquecido em celulose, obtido a partir do material de partida que compreende lignocelulose, que foi tratado com um líquido iônico, seja submetido diretamente à hidrólise enzimática, sem processamento adicional. No entanto, de um modo a que seja

alcançado o objetivo desejado de circuitos de materiais fechado, é vantajoso submeter o material enriquecido com celulose a um processo adicional, antes da hidrólise enzimática. O processamento adicional serve, de um modo particular, para remover o líquido iônico ainda compreendido.

5 Para este propósito, o material enriquecido com celulose pode, por exemplo, ser submetido a um estágio de 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 apenas é dissolvida em pequenas quantidades. Os meios de lavagem
10 preferidos são os agentes de precipitação acima descritos (P1). O meio de lavagem é selecionado, de um modo particularmente preferido, a partir de água e de misturas de água e pelo menos um outro solvente miscível em água. É em particular preferido o uso de água como o meio de lavagem.

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

25 Para a remoção do líquido iônico compreendido, a celulose precipitada pode ser submetida a um tratamento ou a uma pluralidade de tratamentos sucessivos com um meio de lavagem. Para este propósito, a celulose é colocada em contato íntimo com o meio de lavagem, em um aparelho de lavagem, e o meio de lavagem é subsequentemente separado da

celulose. Aparelhos adequados são, por exemplo, vasos agitados que, se necessário, podem ser providos com uma instalação de aquecimento e 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 centrifugação. De um modo a acelerar a filtração, ela pode ser executada sob pressão atmosférica sobre o lado da celulose ou sob pressão reduzida sobre o lado da descarga.

O tratamento da celulose precipitada para a remoção do líquido iônico ainda compreendido produz um meio de lavagem líquido, carregado com o líquido iônico (a segunda descarga de líquido (O2)). O meio de 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. De um modo adicional, a segunda descarga de líquido pode compreender componentes adicionais, em especial o primeiro agente de precipitação (P1).

A descarga de líquido (O2) pode ser submetida a um fracionamento, de um modo a fornecer uma fração (IL2), que compreende essencialmente o líquido iônico, e uma fração, que compreende essencialmente o meio de lavagem e possivelmente o primeiro agente de precipitação (P1). O líquido iônico pode ser então reutilizado para o tratamento do material de partida, que compreende lignocelulose. O meio de lavagem pode igualmente ser reutilizado. Se desejado, a descarga de líquido (O2) pode, dependendo de sua composição, ser submetida a um estágio de separação adicional, de um modo a fornecer pelo menos uma das frações que se seguem:

- uma fração, que compreende essencialmente o primeiro agente de precipitação (P1) e pode, por exemplo, ser reutilizada como um agente de precipitação,

- uma fração, que compreende água, que pode, por exemplo,

ser reutilizada como o meio de lavagem.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção, pelo menos um solvente orgânico é usado como o agente de precipitação (P1) e o meio de lavagem carregado é submetido a uma separação em:

- 5 - uma fração (IL2), que compreende essencialmente o líquido iônico removido,
- uma fração, que compreende essencialmente o agente de precipitação (P1), e
- uma fração que compreende água.

10 O material de lignocelulose, que foi tratado com o líquido iônico, não compreende ou compreende, de um modo geral, apenas pouco material cristalino. O conteúdo do material cristalino pode ser determinado, por exemplo, através de difração de raio X (XRD) através da razão de sinais agudos para as regiões amorfas de raio X.

15 Foi verificado, de um modo surpreendente, que a celulose foi previamente tratada pelo processo da invenção, pode ser submetida à hidrólise enzimática rápida.

 O material de partida, que compreende lignocelulose, que foi tratado pelo processo da invenção, é subsequentemente submetido a uma
20 hidrólise enzimática.

 Enzimas adequadas para o uso no processo da invenção são as celulasas, (1,4-(1,3; 1,4)- β - D- glucan-4-glucanoidrolases), que pertencem à categoria das hidrolases. 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
25 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 - glicosidasas clivam a ligação entre as moléculas de glicose nos oligossacarídeos. As enzimas adequadas são, por exemplo, aquelas a partir de *Trichoderma reesei* (ATCC # 26799), que estão comercialmente disponíveis de Worthington Biochemical Corporation. Outras
5 celulases 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
10 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 0,05 %, em volume, com base no volume total do meio de reação líquido, usado para a hidrólise. O meio
15 aquoso, usado para a hidrólise enzimática, está essencialmente livre de líquidos iônicos, como um resultado do alto grau de recirculado do líquido iônico, alcançado pelo processo da invenção. Este não é um requerimento rigoroso para a hidrólise enzimática.

A hidrólise enzimática é executada em um pH adequado para
20 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,
25 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, as correntes de massa e/ ou os fluxos 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 lignocelulose, com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, o material de partida sendo solubilizado no meio de tratamento,

b) precipitação da celulose a partir da solução solubilizada obtida no estágio a), através da adição de um primeiro agente de precipitação (p1), que em combinação com o líquido iônico, é capaz de dissolver lignina,

c) separação em uma fração, enriquecida em celulose, uma primeira descarga de líquido (A1), que é enriquecida em lignina,

d) separação da descarga (O1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, uma fração (Lig1), que compreende essencialmente a lignina, e uma fração, que compreende essencialmente o agente de precipitação (P1), com (IL1) sendo recirculado, pelo menos parcialmente, ao estágio a) e (F1) sendo recirculado, pelo menos parcialmente, ao estágio b),

e) tratamento da fração enriquecida com celulose, de um modo a remover o líquido iônico ainda compreendido e o agente de precipitação (P1), ainda compreendido no meio de lavagem aquoso,

f) separação em uma fração enriquecida com celulose purificada e uma segunda descarga de líquido (O2),

g) separação da descarga (O2) em:

- uma fração IL2), que compreende essencialmente o líquido

iônico removido e é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio a),

- uma fração, que compreende essencialmente o agente de precipitação (P1) e é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio b),

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

h) uso da fração enriquecida em celulose, obtida no estágio f), na hidrólise enzimática.

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

10 Com relação a modalidades adequadas e preferidas dos estágios a) a h) faz-se referência ao que foi acima descrito com relação a estes estágios. De um modo a executar a separação da descarga (O1) no estágio d), é preferido primeiramente a separação de pelo menos parte do agente de precipitação (P1) através de evaporação, adição de um segundo agente de precipitação (P2) à composição remanescente após (P1) ter sido separado, a
15 lignina sendo, pelo menos parcialmente, precipitada, e subsequentemente executar uma separação em uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente a lignina, e uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico. O segundo agente de precipitação (P2) é, de um modo
20 preferido, água; ésteres, por exemplo, acetato de etila; éteres, por exemplo, tetraidrofurano, éter dietílico, éter metil terc-butílico e éter dietileno glicol monometílico; solventes alifáticos, por exemplo pentano, hexano, heptano, octano, ligroína, éter de petróleo, cicloexano e decalina. O segundo agente de precipitação (P2) é, de um modo particularmente preferido, a água.

25 O estágio h) produz um produto de glicose, que pode compreender não apenas glicose, mas também os componentes do material de partida, que compreende lignocelulose, originalmente usado. Estes incluem a hemicelulose, que, de um modo similar à glicose, é produzida a partir de unidades de açúcar ligadas de um modo glicosídico, mas na qual as cadeias

são mais ou menos ramificadas e o grau de polimerização é mais baixo do que no caso de celulose (de um modo geral, de cerca de 50 a 250). Devido à similaridade química de hemicelulose e de celulose, o material enriquecido com celulose, obtido através do processo da invenção, compreende também,
5 de um modo geral, parte da hemicelulose compreendida no material de partida.

De um modo geral, o produto de glicose obtido no estágio h) não compreende mais do que 50%, em peso, por exemplo não mais do que 40%, em peso, de hemicelulose, com base no peso total do produto de glicose.

10 Em uma modalidade específica do processo da invenção, as enzimas, que são também capazes de degradar a hemicelulose, são usadas para a hidrólise enzimática (estágio h). Deste modo, é possível reduzir o conteúdo de hemicelulose do produto de glicose obtido no estágio h) e, ao mesmo tempo, aumentar o conteúdo de açúcar da glicose. A hidrólise
15 enzimática da hemicelulose fornece, principalmente, a arabinose e a xilose. As enzimas adequadas são as hemicelulases conhecidas para este propósito, por exemplo, as xilanases.

O produto de glicose, obtido no estágio h) compreende, de um modo geral, não mais do que 30%, em peso, de lignina, com base no peso
20 total do produto de glicose.

Em muitos casos, o produto de glicose, obtido no estágio h), é adequado para o uso em um processo subsequente, por exemplo, em uma fermentação, sem um processamento adicional. Em uma outra modalidade, um produto de glicose, que é obtido no estágio h) e compreende ainda
25 hemicelulose e/ ou lignina, está sujeito a uma separação em uma fração, que compreende essencialmente a glicose, e uma fração, que compreende a hemicelulose e/ ou a lignina (= Estágio i). Neste caso, a fração, que compreende glicose, compreende, de um modo preferido, pelo menos 80 % em peso, de um modo particularmente preferido pelo menos 90%, em peso,

da glicose compreendida no produto de glicose. A fração, que compreende hemicelulose e/ ou lignina compreende, de um modo preferido, pelo menos 50%, em peso, da lignina compreendida no produto da glicose e da hemicelulose.

5 A separação de glicose- hemicelulose / lignina é executada, por exemplo, através de filtração ou de centrifugação. Os processos acima são adequados para este propósito.

A fração, que compreende hemicelulose e/ ou lignina, que é obtida no estágio de processo i) opcional, pode ser submetida a um processamento adicional. Se esta fração compreende hemicelulose, é possível executar, por exemplo, uma hidrólise enzimática usando enzimas, que são capazes de degradar a hemicelulose a açúcares de glicose. Deste modo, a quantidade total de açúcar de glicose, obtida no processo da invenção pode ser ainda adicionalmente aumentada. O conteúdo de lignina da fração, que
10 compreende hemicelulose e/ ou lignina, não é mais alto do que cerca de 10%, em peso, com base no peso total da hemicelulose e da lignina, uma degradação enzimática da hemicelulose sendo possível, mesmo sem a prévia remoção de lignina. O produto de degradação obtido deste modo pode, se
15 desejado, ser submetido a um fracionamento, de um modo a fornecer uma fração, que compreenda essencialmente a glicose e açúcares adicionais, tais que arabinose e xilose, e uma fração compreendendo lignina.

A invenção provê ainda o produto de glicose, que é obtido através do processo da invenção. Este é, em uma primeira modalidade, o produto de glicose que pode ser obtido no estágio h) e compreende glicose,
20 junto com outros componentes do material de partida que compreende lignocelulose originalmente usado. Ele é, de um modo preferido, um produto de glicose, que compreende de 0,1 a 50%, em peso, de um modo particularmente preferido de 0,5 a 40%, em peso, em especial de 1 a 25%, em peso, com base no peso total do produto de glicose, de hemicelulose. Em

adição a, ou em lugar de hemicelulose, o produto de glicose pode compreender diferentes açúcares diferentes de glicose, em especial arabinose e xilose. O produto de glicose compreende, de um modo preferido, não mais do que 15%, em peso, de um modo particularmente preferido não mais do que 10%, em peso, de lignina, com base no peso total do produto de glicose. O conteúdo de glicose é, de um modo geral, de pelo menos 0,001%, em peso, por exemplo de pelo menos 0,01%, em peso, com base no peso do produto de glicose. Em uma segunda modalidade, o produto de glicose da invenção é o produto de glicose, que pode ser obtido no estágio i). Este compreende, de um modo preferido, pelo menos 80%, em peso, de um modo particularmente preferido, pelo menos 90%, em peso, de glicose. Ele é, de um modo preferido, um produto de glicose, que contém de 0,1 a 20%, em peso, por exemplo de 0,5 a 10%, em peso, com base no peso total do produto de glicose, de hemicelulose e/ ou açúcares diferentes de glicose, em especial arabinose e xilose. O conteúdo de lignina é, de um modo geral, de pelo menos 0,001%, em peso, por exemplo de pelo menos 0,01%, em peso, com base no peso total do produto de glicose.

A invenção provê ainda o produto de lignina, que pode ser obtido através do processo da invenção. Em contraste com os produtos de lignina conhecidos a partir da arte anterior, aqueles de acordo com a invenção estão livres de compostos que compreendem enxofre.

A separação de glicose e de lignina é efetuada, por exemplo, através de filtração ou de centrifugação. De um modo a acelerar a filtração, ela pode ser executada sob pressão supertmosférica sobre o lado de celulose ou sob pressão reduzida sobre o lado do fluxo de descarga

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

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 triglicérides 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. Um bom suplemento 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 transformação de material microbiano, em particular o etanol, que compreende, de um modo adicional, o estágio k):

K) Fermentação da glicose obtida no estágio h) ou no estágio i).

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 usados em produtos orgânicos valiosos. Produtos de metabolismo, isto é, os compostos orgânicos que podem ser obtidos deste modo, compreendem, por

exemplo, os compostos voláteis de baixo peso molecular, tais que o etanol, produtos de metabolismo não- voláteis, tais que os aminoácidos, vitaminas e carotenóides, e além disso, muitas outras substâncias adicionais. O processo da invenção torna possível produzir produtos de metabolismo microbianos voláteis e não voláteis, tendo pelo menos dois átomos de carbono, por fermentação. A glicose obténível pelo processo da invenção, que, como acima mencionado, pode compreender pequenas quantidades de oligossacarídeos, é adequada como material de partida.

Produtos de metabolismo microbianos, 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 arbinitol (pentano-1,2,3,4,5-pentol); 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-hidroxiopropiônico, 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 nicotinamida –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

oxidorreduções, 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; 5 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 de material microbiano são descritos por Gutcho em Chemicals by Fermentation, Noyes 10 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 15 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 produzida pelos microorganismos usados (se existirem diferentes enantiômeros). Os microorganismos usados 20 na fermentação dependem de um modo em si conhecido, dos respectivos produtos de transformação do material 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	Microorganismo:	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	Microorganismo: Lactobacilli, (por exemplo, Lactobacillus delbrueckii)	Referência: Rehm, H. –J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes 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. 75, WO 99/06532, US 5. 869. 301, US 5. 770.435.
Ácido hidróxi propiônico	Lactobacillus delbrückii, L. Leichmannii ou Sporolactobacillus inulinus	RÖMPP Online Version 2.2.
Ácido propiônico	Propionibacterium, por exemplo P. arabinosum, P. schermanii, P. freudenreichii, Clostridium propionicum	Rehm, H. –J.; Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980, e 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	Referência: 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 Biotechnology15 (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 Biotechnology15 (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 Biotechnology15 (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 Biotechnology15 (10), 401- 409;

		Zhu, H.: Utilization of Rice Bran by <i>Pythium irregulare</i> for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Ácido docosaexaênico	<i>Thraustochytrium</i> , <i>Entomophthora</i> spp., <i>Rhodospseudomonas</i> , <i>Shewanella</i> 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 <i>Pythium irregulare</i> for Lipid Production. Master Thesis, Louisiana State University, 31. 10. 2002 (URN etd – 1111102-205855).
Propanodiol	<i>E. coli</i>	DE 3924423, US 440379, WO 9635799, US 5164309
Butanodiol	<i>Enterobacter aerogenes</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Klebsiella oxytoca</i>	Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinheim, 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	<i>Clostridium</i> (por exemplo, <i>Clostridium acetobutylicum</i> , <i>C. propionicum</i>)	Rehm, H. – J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980- e 1993- 1995; Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Glicerol	Levedura, <i>Saccharomyces rouxii</i>	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973).
Manitol	<i>Aspergillus candida</i> , <i>Torulopsis Mannitofaciens</i>	Gutcho, Chemicals by Fermentation Noyes Data Corporation (1973),
Arabitol	<i>Saccharomyces rouxii</i> , <i>S. mellis</i> , <i>Sclerotium glucanicum</i> , <i>Pichia ohmeri</i>	Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973)
Xilitol	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Referência: Gutcho, Chemicals by Fermentation, Noyes Data Corporation (1973)
Ácido Hialurônico	<i>Streptococcus</i> sp.	Rehm, H. –J.: Biotechnology, Weinheim, VCH, 1980 e 1993- 1995;
Ácido Ascórbico	<i>Gluconobacter melanogenes</i>	RömPP Online Version 2.2.
Vitamina B ₁₂	<i>Propionibacterium</i> spp., <i>Pseudomonas denitrificans</i>	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. melitoti	EP 0765939
Enzimas	Aspergilli (por exemplo, Aspergillus niger A oryzae), Trichoderma, E. coli, Hansenulna ou Pichia (por exemplo, Pichia pastorius), Bacillus (por exemplo, Bacillus licheniformis, B. subtilis) e Muitos outros.	Rehm, H. -J.: Biotechnolgy, 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.
Cantaxantina	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), Biopolymers, 1 Edição, 2003, Wiley- VCH, Weiheim e referências neste citadas.
Acetona	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).
Acetoína	Enterobacter aerogenes, Clostridium, acetobutylicum, Lactococcus lactis	Legeler, J. W., Drews, G., Schelegel, H.G.; Editores, Biology of the Procaryotes, Thieme, Stuttgart (1999), pág. 307; RÖMPP Online – Edition
Turigensina	Bacillus thuringiensis	Jian-Zhong Jong et al: Fed-batch culture of Bacillus thuringiensis for thuringensin production in a tower type bioreactor. Biotechnology and Bioengineering 48 (3)(2004), 207 – 213.
Poliquetídeos	Streptomyces fradiae, Sorangium celuloseum	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 Sorngium celluloseum So ce26 in Streptomyces lividans. Microbiology 150 (8), (2004), 2761 – 745.
Ácido Giberélico	Gibberella fujikuroi	Hollman et al: Extrativ - Fermentation von Gibberellinsäure mit Giberella fujikuroi. CIT 7 (1995), 892-895.

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

É também possível o uso de microorganismos imobilizados no processo da invenção para a produção de um produto de metabolismo

microbiano. 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 preparado é o etanol. A fermentação no estágio K) 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 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, 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 $> 0,1 \mu\text{m}$ (descrita, por exemplo, em J. Altman, S. 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. 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 através de exemplos não – limitativos, que se seguem:

5 Líquidos iônicos da BASF Aktiengesellschaft foram usados.

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).

10 O material de lignocelulose usado (madeira de álamo ou grama) é submetido à trituração por moagem em um rotor universal Alpine LU 100, provido com um rotor Ultraplex e um cesto de tela, antes do tratamento com líquido aniônico. O material moído obtido apresentou um tamanho de menos do que 300 μm .

15 I. Solubilização do material de lignocelulose em um líquido iônico e isolamento de uma fração enriquecida em celulose.

Exemplo 1: Tratamento de madeira de álamo com acetato de 1- etil-3-metilimidazólio (acetato de EMIM)

20 107,6 g de acetato de EMIM e 5,0 g de madeira de álamo foram agitados a 100°C, durante 69 horas. A madeira é bem dissolvida; apenas as partículas finas podem ser observadas. 188, 6 g (240 ml) de uma mistura de acetona / etanol (1:1) foram adicionados à solução de madeira a 40°C e a mistura da reação foi agitada durante mais uma hora. A filtração sob pressão reduzida e a lavagem com 70,6 g de uma mistura de acetona/ etanol
25 fornece um produto enriquecido com celulose.

O produto enriquecido com celulose é mais uma vez aquecido em 500 ml de água quente, filtrado com sucção e lavado duas vezes com cerca de 100 ml de água. O produto úmido obtido deste modo pode ser subsequentemente usado para a hidrólise enzimática ou ser secado a 100°C,

sob pressão reduzida, de um modo a determinar o rendimento (peso obtido = 2,96 g).

5 A mistura do líquido iônico, acetona e etanol e também os constituintes do material de lignocelulose ainda dissolvidos na mesma, que foram separados a partir do produto enriquecido com celulose, foram evaporados em um evaporador rotativo. Isto fornece 89,6 g de constituintes do líquido iônico do material de lignocelulose dissolvido no mesmo, que são de novo submetidos à precipitação em 600 ml de água quente. Isto fornece uma suspensão turva, castanho clara, que é filtrada com sucção através de um
10 filtro de fibra de vidro (peso obtido = 0,55 g de lignina).

Análise: Análise Elementar

Exemplo 2: Tratamento de grama com acetato de EMIM

105,3 g de acetato de EMIM e 5,0 g de grama moída são misturados em temperatura ambiente, aquecidos a 100°C, e agitados nesta
15 temperatura durante 69 horas. As fibras são bem dissolvidas; apenas as partículas finas podem ser observadas. 240 ml de uma mistura de acetona/etanol (1:1) são adicionadas à solução de fibra a 40°C e a mistura resultante é agitada (1:1) e adicionada à solução de fibra, a 40 °C, e a mistura resultante é agitada durante mais uma hora. A filtração sob pressão reduzida e a lavagem
20 com 70,6 g de uma mistura de acetona/etanol fornece um produto enriquecido em celulose.

O produto enriquecido em celulose é novamente fervido em 500 ml de água quente, filtrado com sucção, e lavado duas vezes, com cerca de 100 ml de água. O produto úmido, obtido deste modo, pode ser
25 subsequentemente usado para a hidrólise enzimática, ou ser secado a 100°C, sob pressão reduzida, de um modo a determinar o rendimento (peso obtido = 2,94 g).

A mistura de líquido iônico, acetona e etanol e também os constituintes do material lignocelulósico ainda dissolvidos na mesma, que

foram separados a partir do produto enriquecido com celulose, é evaporada em um evaporador rotativo. Isto fornece 90,4 g do líquido iônico, que compreende os constituintes do material lignocelulósico dissolvidos no mesmo, que são novamente submetidos à precipitação em 600 ml de água quente. Isto fornece uma suspensão turva, castanho clara, que é filtrada com sucção através de um filtro de fibra de vidro (peso obtido = 0,57 g de lignina).

Análise: Análise Elementar

A mistura do líquido iônico e de água, que foi separada a partir da suspensão, é evaporada em um evaporador de filme cadente (evaporador Sambay) de um modo a recuperar o líquido iônico.

Exemplo 3: Tratamento de madeira de álamo com acetato de 1,3-dietilimidazólio (acetato de EEIM)

760,0 g de acetato de EEIM são misturados com 40,0 g de madeira de álamo moída, em temperatura ambiente, e a mistura é aquecida a 100°C e agitada durante 46 horas. A madeira é então inteiramente dissolvida.

De um modo a executar a precipitação, 3,5 l de etanol são colocados em um vaso a 60°C e a solução de madeira é adicionada lentamente. A mistura é então agitada a 60°C durante 30 minutos e então subsequentemente resfriada, enquanto sob agitação, durante um período de 2 horas, e fervida em 3 l de água quente, de um modo a remover o líquido iônico residual. O produto enriquecido com celulose, obtido deste modo, é mais uma vez novamente filtrado com sucção.

Peso obtido: 279,6 g (úmido)

Determinação de massa seca: 10,2 %

28,5 g (seco, correspondente a um rendimento de 71,2%)

Análise: Análise Elementar

A mistura do líquido iônico e de etanol e também dos constituintes do material lignocelulósico ainda dissolvidos na mesma, que foi

separada a partir do produto enriquecido com celulose, é evaporada por meio de um evaporador de filme cadente (702, 3 g, 92,3 %). De um modo a precipitar a lignina remanescente na solução, 4 l de água quente são adicionados e a mistura é agitada durante 5 horas. Após o precipitado ter sido sedimentado, ele é lentamente filtrado, com sucção. A mistura de líquido iônico e de etanol é evaporada em um evaporador de filme cadente (Sambay) de um modo a recuperar o líquido iônico.

À parte dos líquidos iônicos usados nos Exemplos 1 a 3, aqueles abaixo mencionados podem ser usados, de um modo análogo, com igual sucesso:

Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio

Acetato de 1-dodecil-3-metilimidazólio

Acetato de 1-hexadecil-3-metilimidazólio

Dietil fosfato de 1-etil-3-metilimidazólio

Hidrogeno sulfato de 1-etil-3-metilimidazólio

Metano sulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio

Octonoato de 1-etil-3-imidazólio

Acetato de HDBU

Acetato de metil DBU

II. Degradação Enzimática

Exemplo 4: Degradação enzimática dos produtos de celulose dos Exemplos 1 e 2

Um produto de celulose derivado a partir de um material lignocelulósico, obtido de madeira de álamo Exemplo 1) ou de grama (Exemplo 2), em cada caso obtível como acima descrito, é suspenso em uma proporção, em uma base seca, de 1 % de grama e 1,5% de álamo em tampão de acetato 0,05 M, em um pH de 4,8. Em paralelo às preparações de lignocelulose, que foram tratadas com líquidos iônicos, madeira de álamo moída e grama foram usadas, sem tratamento prévio, com um líquido iônico

como exemplos comparativos.

Várias quantidades de uma mistura de celulase, Celluclast 1,5 L (Novozymes, Dinamarca, 700 EG/ g) com Novozym 188 (Novozymes, Dinamarca, 250 CBU/g) foram adicionadas a todas as bateladas, em uma razão volumétrica de 4:1. As quantidades de Celluclast variam em uma faixa de 13 FPU a 291 FPU/g de produto de celulose a partir do material lignocelulósico, e as quantidades de Novozym estão situadas em uma faixa de 88 CBU/g de produto de celulose a partir do material lignocelulósico a 0,34 CBU/ g de produto de celulose a partir do material lignocelulósico. Após a incubação a 55°C durante 3, 6, 18 e 24 horas, as amostras foram tomadas, em cada caso. Após a coleta, as amostras foram brevemente aquecidas a 95°C, de um modo a desativar a enzima. As amostras foram então centrifugadas, filtradas através de um filtro de 0,22 µm e o conteúdo de glicose é determinado através de HPLC. Os valores medidos para a quantidade de glicose liberada nas amostras individuais são apresentados nas Figuras 3a (álamo) e 3 b (grama).

Como pode ser observado a partir da Figura 3, a proporção de glicose liberada a partir de um material de amostra, que foi previamente tratado de acordo com a invenção com um líquido iônico, é aumentada de um modo significativo, comparada com a liberação de glicose a partir de um material, que não havia sido previamente tratado. Nas mesmas quantidades de enzimas de degradação de celulose usadas, no caso de um material de lignocelulose não- tratado, apenas um máximo de 17% (grama) ou 13% (álamo) da quantidade de celulose disponível para a degradação é convertido em glicose. Como um resultado do tratamento com um líquido iônico, a quantidade de enzima pode ser reduzida para 19 FPU/ g de material celulósico, enquanto é ainda observada uma liberação de glicose de 70% da liberação máxima de glicose. Em quantidades mais altas de enzima, virtualmente a conversão completa da quantidade digerível de celulose pode

ser alcançada. Em todos os experimentos, que utilizam o material lignocelulósico previamente tratado, a taxa de hidrólise inicial é um número de vezes que é observado no caso da biomassa não- tratada.

5 Exemplo 5: Degradação enzimática do produto de celulose do Exemplo 3

Um produto de celulose derivado a partir do material lignocelulósico obtido a partir de madeira de álamo, que pode ser obtido como acima descrito no Exemplo 3 (tratamento com acetato de EEIM), é suspenso em uma proporção em peso, em uma base seca, de 2,31 % em tampão de acetato 0,05 M, em um pH de 4,8. Em adição, um produto de celulose derivado a partir do material de lignocelulose, obtido a partir de madeira de álamo, que pode ser obtido como descrito no Exemplo 1 (tratamento com acetato de EEIM) é suspenso em uma proporção, em peso, em uma base seca, de 2,13 % em tampão de acetato 0,05 M, em um pH de 4,8.

Várias quantidades de uma mistura de celulase Celluclast 1,5 L (Novozymes, Dinamarca, 700 EG/ g) com Novozym 188 (Novozymes, Dinamarca, 250 CBU/g) são adicionados a todas as bateladas, em uma razão volumétrica de 4:1. Optimash (Genencor) é usado para a degradação de hemiceluloses. A quantidade de Celluclast foi variada em uma faixa de 5 FPU a 25 FPU / g de lignocelulose, e a quantidade de Novozym 188 estava situada em uma faixa de 3 CBU/ g de lignocelulose para 17, 5 CBU/ g de lignocelulose e as quantidades de Optimash estavam situadas em uma faixa de 0,01% a 1 %.

25 Após a incubação a 55°C durante períodos de 0, 4, 19, 24 e 48 horas, as amostras foram tomadas, em cada caso. Após a coleta, as amostras foram brevemente aquecidas a 95°C, de um modo a desativar a enzima. As amostras foram então centrifugadas, filtradas através de um filtro de 0,22 µm, e o conteúdo de glicose foi examinado por meio de HPLC. Os valores

medidos para a quantidade relativa de glicose ou xilose foram liberados com base na quantidade de material lignocelulósico usado nas quantidades individuais são apresentados, em forma de gráfico, nas Figuras 4 e 5.

5 Como pode ser observado a partir das figuras, a proporção de glicose e de xilose, liberada a partir do material lignocelulósico, que foi previamente tratado de acordo com a invenção com os líquidos iônicos acetato de EMIM ou acetato de EEIM é comparável, isto é o material lignocelulósico tratado com EEIM Ac e o material lignocelulósico tratado com acetato de EMIM exibem a mesma digestibilidade pela mistura de
10 enzima Celluclast, Novozym 188 e Optimash BG.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um produto de glicose a partir de um material lignocelulósico, caracterizado pelo fato de que :

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

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

10 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^- , $R^cOSO_3^-$, $R^cSO_3^-$;

15 - 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 ácidos carboxílicos da fórmula geral:

R^cCOO^- ;

20 em que os radicais R^c e R^d , são selecionados independentemente dentre hidrogênio, cicloalquila, heteroalquila, arila, heteroarila,

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 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 oxigênio, nitrogênio, enxofre e NR^a , e o anel ou sistema de anel é não- substituído ou pode ser substituído.

25

- um material, enriquecido com celulose, é isolado a partir do material tratado, e

- o material, enriquecido com celulose, é submetido a uma hidrólise enzimática.

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, selecionado a partir de:

(A) sais da fórmula geral (I):



10 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.a), (II.b) ou (II.c):

15 $[A^1]^+ [A^2]^+ [Y]^{n-} \quad (II.a), \text{ em que } n = 2,$

$[A^1]^+ [A^2]^+ [A^3]^+ [Y]^{n-} \quad (II.b), \text{ em que } n = 3,$

$[A^1]^+ [A^2]^+ [A^3]^+ [A^4]^+ [Y]^{n-} \quad (II.c), \text{ em que } n = 4,$

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

20

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

$[A^1]^+ [A^2]^+ [A^3]^+ [M^1]^+ [Y]^{n-} \quad (III. a), \text{ em que } n = 4,$

$[A^1]^+ [A^2]^+ [M^1]^+ [M^2]^+ [Y]^{n-} \quad (III.b), \text{ em que } n = 4,$

$[A^1]^+ [M^1]^+ [M^2]^+ [M^3]^+ [Y]^{n-} \quad (III.c), \text{ em que } n = 4,$

25 $[A^1]^+ [A^2]^+ [M^1]^+ [Y]^{n-} \quad (III. d), \text{ em que } n = 3,$

$[A^1]^+ [M^1]^+ [M^2]^+ [Y]^{n-} \quad (III. e), \text{ em que } n = 3,$

$[A^1]^+ [M^1]^+ [Y]^{n-} \quad (III. f), \text{ em que } n = 2,$

$[A^1]^+ [A^2]^+ [M^4]^{2+} [Y]^{n-} \quad (III. g), \text{ em que } n = 4,$

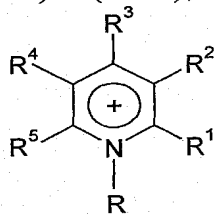
$[A^1]^+ [M^1]^+ [M^4]^{2+} [Y]^{n-} \quad (III. h), \text{ em que } n = 4,$



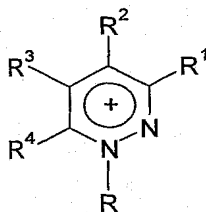
em que $[A^1]^+$, $[A^2]^+$ e $[A^3]^+$ são selecionados independentemente dentre os grupos mencionados para $[A]^+$, $[Y]^{n-}$ é como definido sob (A) e $[M^1]^+$, $[M^2]^+$, $[M^3]^+$ são cátions metálicos monovalentes, $[M^4]^{2+}$ é um cátion metálico divalente e $[M^5]^{3+}$ é um cátion metálico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

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que pelo menos é usado um líquido iônico, tendo pelo menos um cátion selecionado a partir de compostos das fórmulas

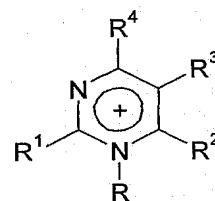
(IV.a) a (IV.z),



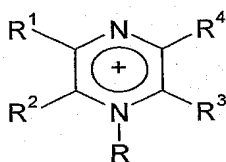
(IV.a)



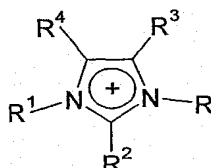
(IV.b)



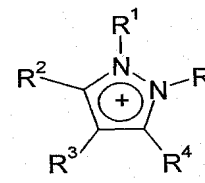
(IV.c)



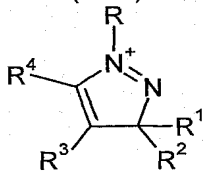
(IV.d)



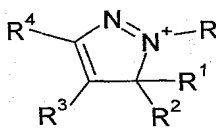
(IV.e)



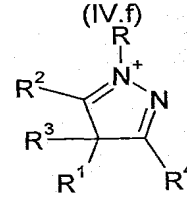
(IV.f)



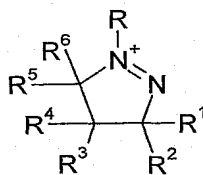
(IV.g)



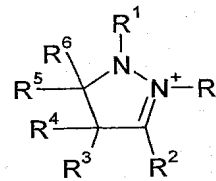
(IV.g')



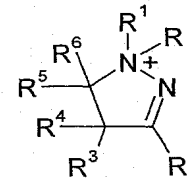
(IV.h)



(IV.i)



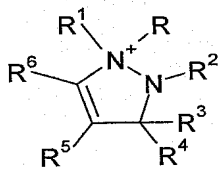
(IV.j)



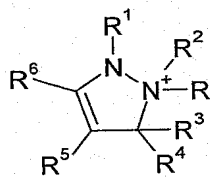
(IV.j')

15

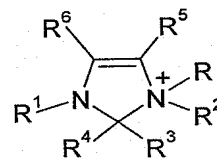
4



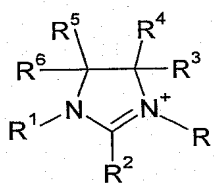
(IV.k)



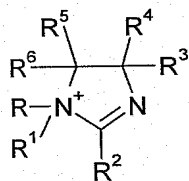
(IV.k')



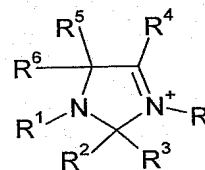
(IV.l)



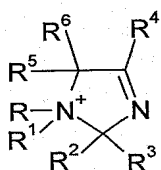
(IV.m)



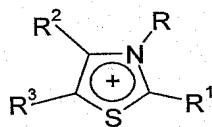
(IV.m')



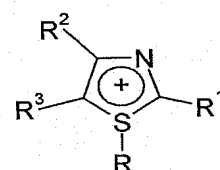
(IV.n)



(IV.n')

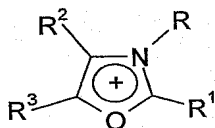


(IV.o)

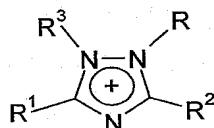


(IV.o')

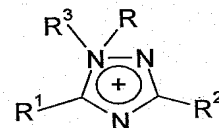
5



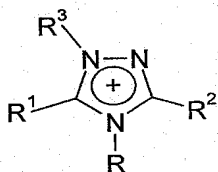
(IV.p)



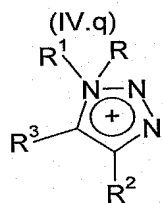
(IV.q)



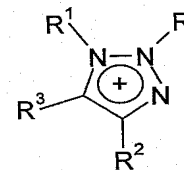
(IV.q')



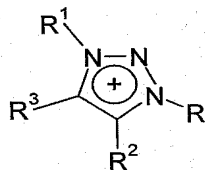
(IV.q'')



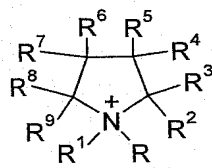
(IV.r)



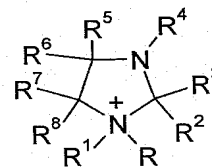
(IV.r')



(IV.r'')

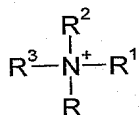


(IV.s)

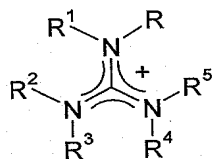


(IV.t)

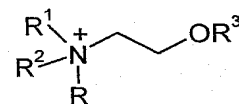
10



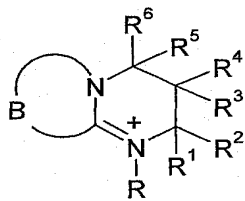
(IV.u)



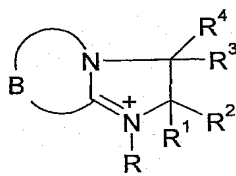
(IV.v)



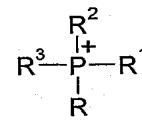
(IV.w)



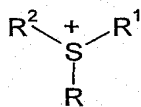
(IV.x.1)



(IV.x.2)



(IV.y)



(IV.z)

e oligômeros compreendendo estas estruturas, em que:

5

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

10

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 carbono no anel, são cada qual, independentemente um do outro, um hidrogênio, um grupo sulfo, COOH, carboxilato, sulfonato, acila, alcoxicarbonila, ciano, halogênio, hidroxila, SH, nitro, NE^1E^2 , alquila, alcóxi, alquiltio, alquilsulfinila, alquilsulfonila, alquenila, cicloalquila, cicloalquilóxi, cicloalquenila, cicloalquenilóxi, policilila, 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,

15

20

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^1E^2 , alquila, alcóxi, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, policilila, 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, e

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.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que é usado pelo menos um líquido iônico, tendo pelo menos um cátion, selecionado a partir de íons de imidazólio da fórmula (IV.e).

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material de partida que compreende lignocelulose, é submetido à trituração mecânica, antes ou durante o tratamento com o líquido iônico.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material de partida, que compreende lignocelulose é solubilizado no meio de tratamento que compreende o líquido iônico.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material enriquecido com celulose, é isolado a partir do material tratado através da adição de um agente de precipitação (P1) e é separado subsequentemente em uma fração

enriquecida com celulose e em uma fração exaurida em celulose.

5 8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que um solvente ou mistura de solventes, que em combinação com o líquido iônico é capaz de dissolver a lignina, é usado como o agente de precipitação (P1).

10 9. Processo de acordo ou com a reivindicação 7 ou 8, caracterizado pelo fato de que o agente de precipitação (P1) é selecionado dentre solventes orgânicos ou misturas de solventes, que são pelo menos parcialmente, de um modo preferido completamente, miscíveis com o líquido iônico usado para o tratamento do material lignocelulósico.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, caracterizado pelo fato de que a mistura obtida na precipitação é fracionada, de um modo a fornecer uma fração enriquecida em celulose e uma descarga de líquido (O1), que é enriquecida em lignina.

15 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a descarga (O1) é submetida a uma separação em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente a lignina, e uma fração (P1), que compreende essencialmente o agente de precipitação.

20 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que pelo menos parte do agente de precipitação (P1) é primeiramente separada através de evaporação, um agente de precipitação (P2) é adicionado à composição remanescente após (P1) ter sido separado, resultando em que a lignina seja pelo menos parcialmente precipitada, e uma
25 separação em uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente a lignina e uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é subsequentemente executado.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido

iônico, é reutilizada para o tratamento do material de partida, que compreende lignocelulose.

5 14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o material enriquecido com celulose é submetido a um tratamento para remover o líquido iônico ainda compreendido.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o material enriquecido em celulose precipitada é submetido à lavagem com um meio de lavagem líquido.

10 16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o tratamento do material enriquecido com 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.

15 17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 ou 16, caracterizado pelo fato de que o meio de lavagem compreende água ou consiste de água.

20 18. Processo para a preparação de um produto de metabolismo microbiano, caracterizado pelo fato de ter pelo menos dois átomos de carbono, que compreende a fermentação da glicose obtida através de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 17.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o produto de metabolismo compreende etanol.

25 20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que compreende os estágios que se seguem:

a) tratamento do material de partida, que compreende lignocelulose, com um meio de tratamento líquido, que compreende um líquido iônico, o material de partida sendo solubilizado no meio de tratamento,

b) precipitação de celulose a partir da solução obtida no

estágio a) através da adição de um agente de precipitação (P1), que em combinação com o líquido iônico é capaz de dissolver lignina,

c) separação em uma fração, enriquecida com celulose, e em uma primeira descarga de líquido (O1), que é enriquecida em lignina,

5 d) separação da descarga (O1) em uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente a lignina, e uma fração, que compreende o agente de precipitação (P1), com (IL1) sendo recirculada, pelo menos parcialmente, ao estágio a) e (F1) sendo recirculado, pelo menos parcialmente, ao estágio
10 b),

e) tratamento da fração enriquecida em celulose, de um modo a remover o líquido iônico ainda compreendido e o agente de precipitação (P1) possivelmente ainda compreendido, com um meio de lavagem aquoso,

f) separação em uma fração enriquecida em celulose purificada
15 e em uma segunda descarga de líquido (O2),

g) separação da descarga (O2) em

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

- uma fração que compreende essencialmente o agente de precipitação (P1) e é, pelo menos parcialmente, recirculada ao estágio b),
20

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

h) uso da fração enriquecida em celulose, obtida no estágio f) na hidrólise enzimática.

25 21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que, no estágio d), pelo menos parte do agente de precipitação (P1) é primeiramente separado através de evaporação, um segundo agente de precipitação (P2) é adicionado à composição remanescente após (P1) ter sido separado, a lignina sendo pelo menos parcialmente precipitada, e uma

separação em uma fração (Lig 1), que compreende essencialmente lignina, e uma fração (IL1), que compreende essencialmente o líquido iônico, é subsequentemente executada.

5 22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as enzimas, que são capazes de degradar hemicelulose para açúcares, em especial xilose, são usados, de um modo adicional, para a hidrólise enzimática.

10 23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 22, caracterizado pelo fato de que o produto de glicose obtido no estágio h) é submetido a uma separação em uma fração, que compreende essencialmente a glicose e uma fração que compreende hemicelulose e/ ou lignina (= estágio i).

15 24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 20 a 23, caracterizado pelo fato de que para a produção de um produto de metabolismo microbiano tendo pelo menos dois átomos de carbono, que compreende adicionalmente:

k) fermentação do produto de glicose obtido no estágio h) ou no estágio i).

20 25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o etanol é obtido como um produto de metabolismo microbiano.

26. Produto de glicose, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido através de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 23.

25 27. Produto de lignina, caracterizado pelo fato de que pode ser obtido através de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 23.

Fig. 1

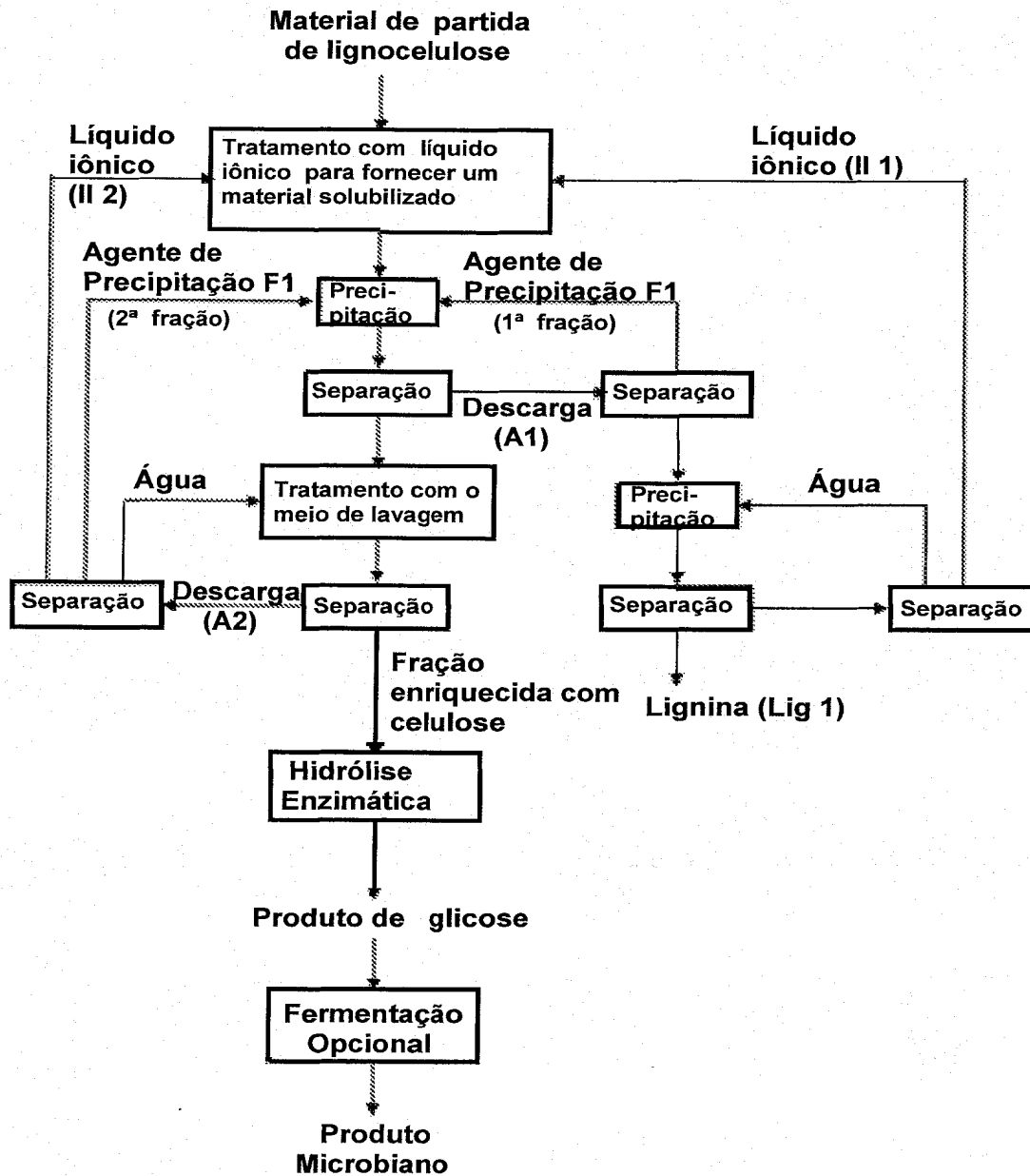


Fig. 2

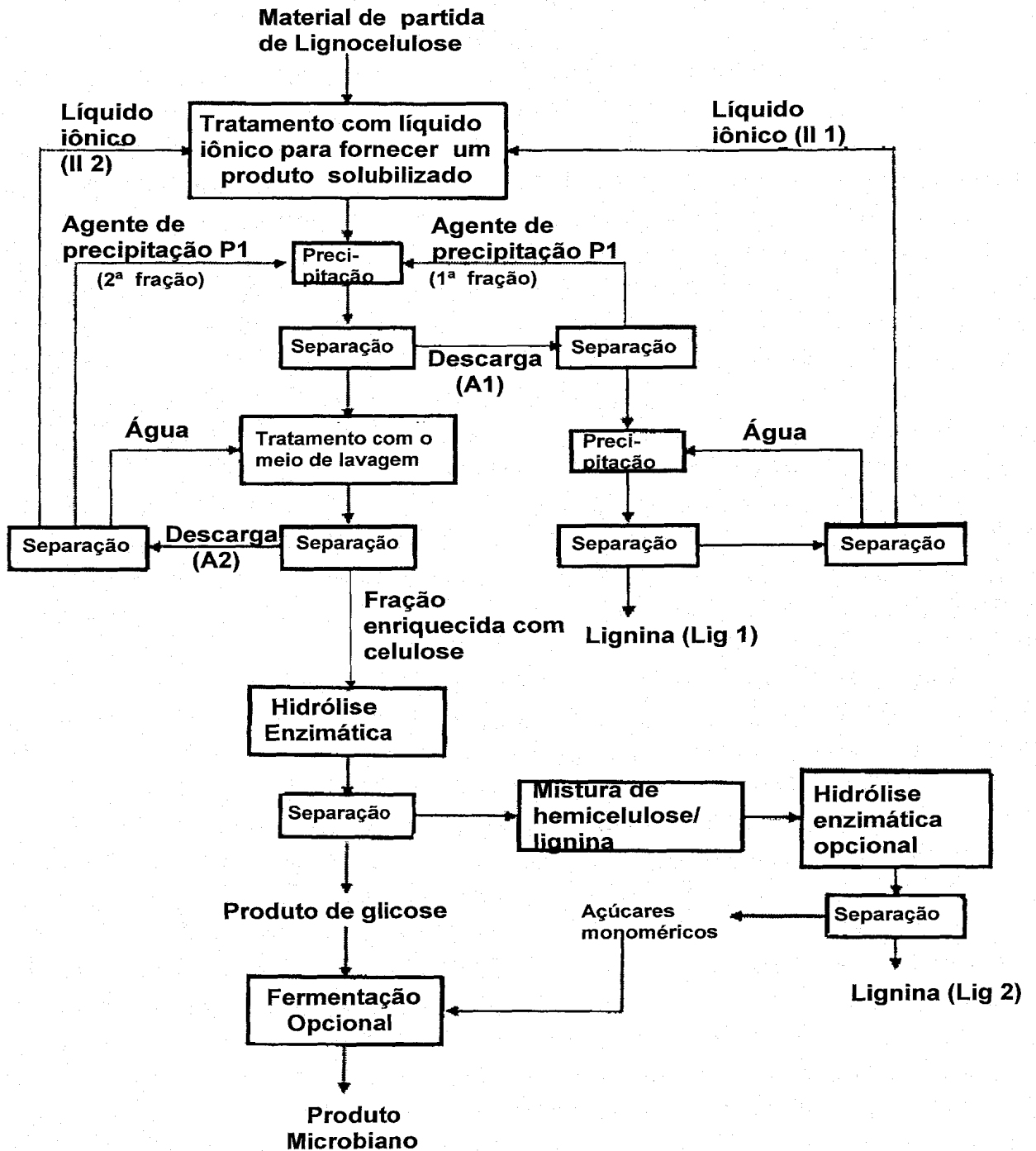


Fig. 3a

Hidrólise enzimática madeirada álamo

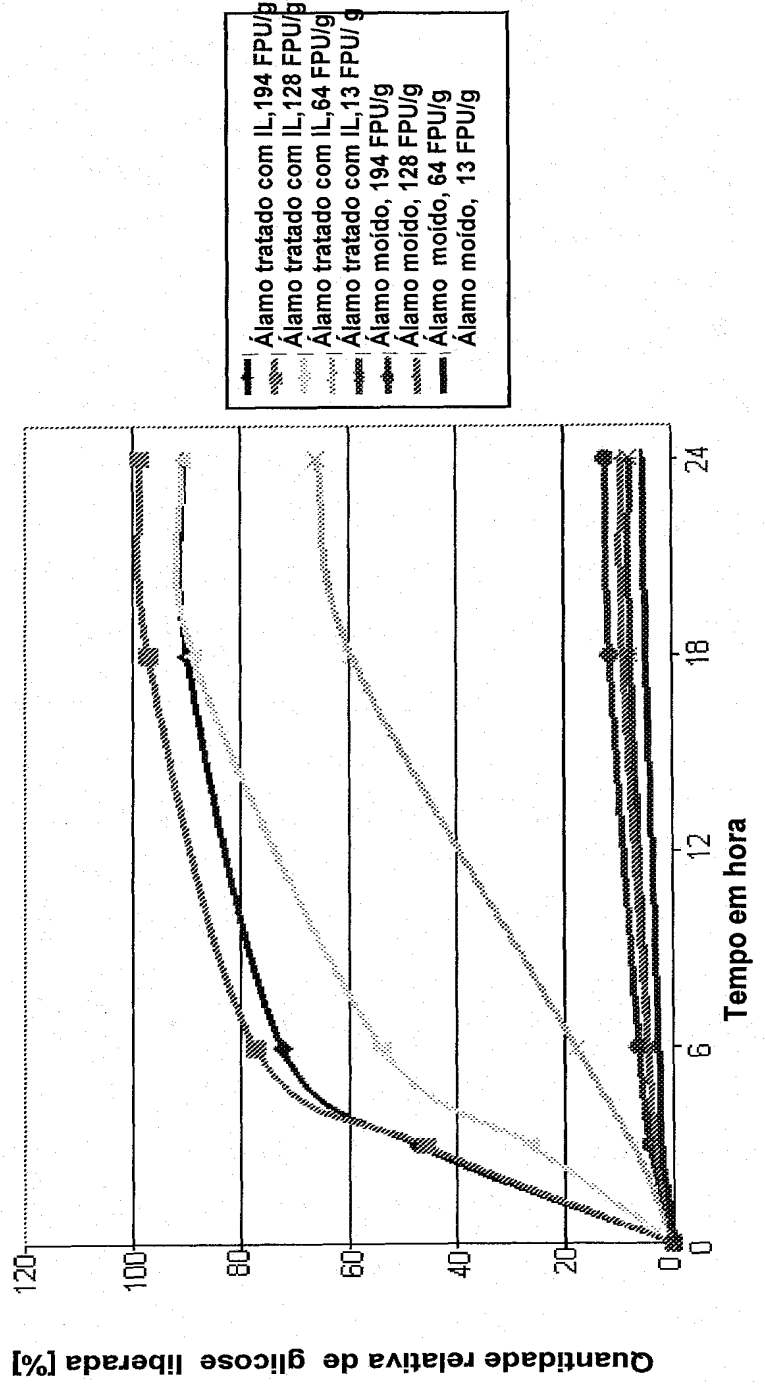


Fig. 3b

Hidrólise enzimática de grama

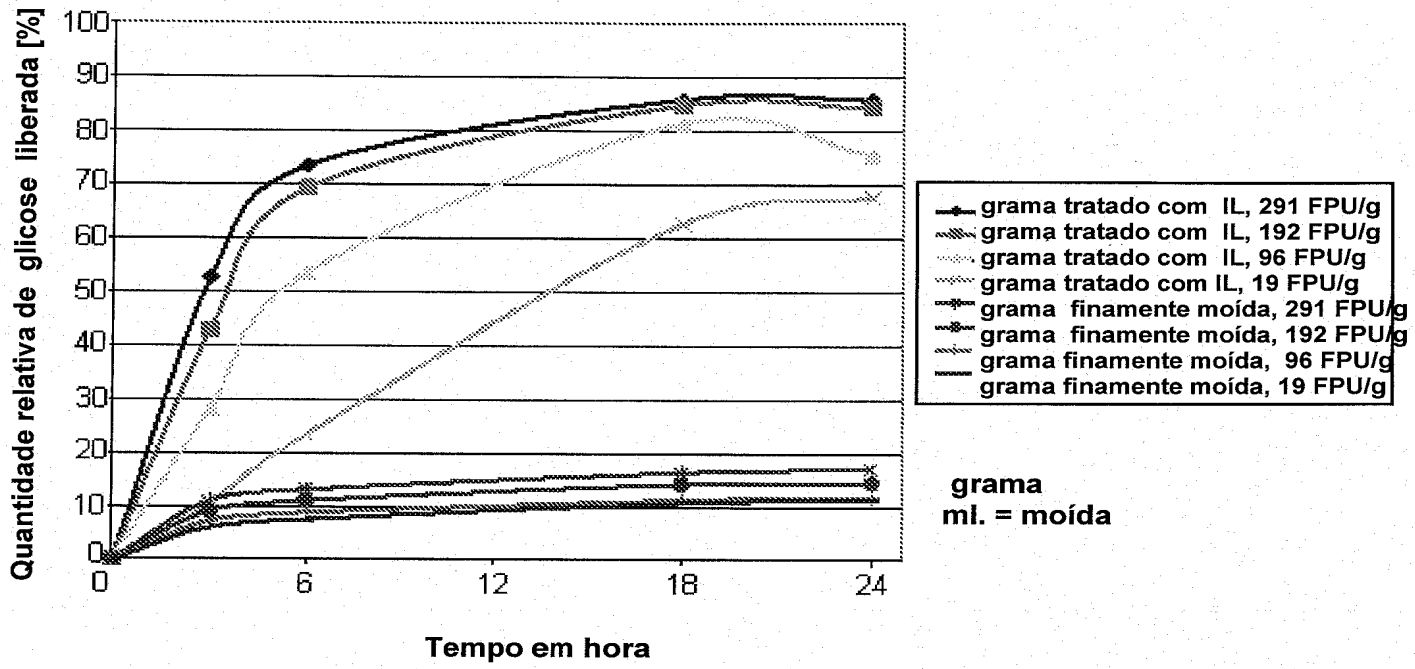


FIG. 4

Hidrólise enzimática de madeira de álamo,
pre-tratados com líquido iônico

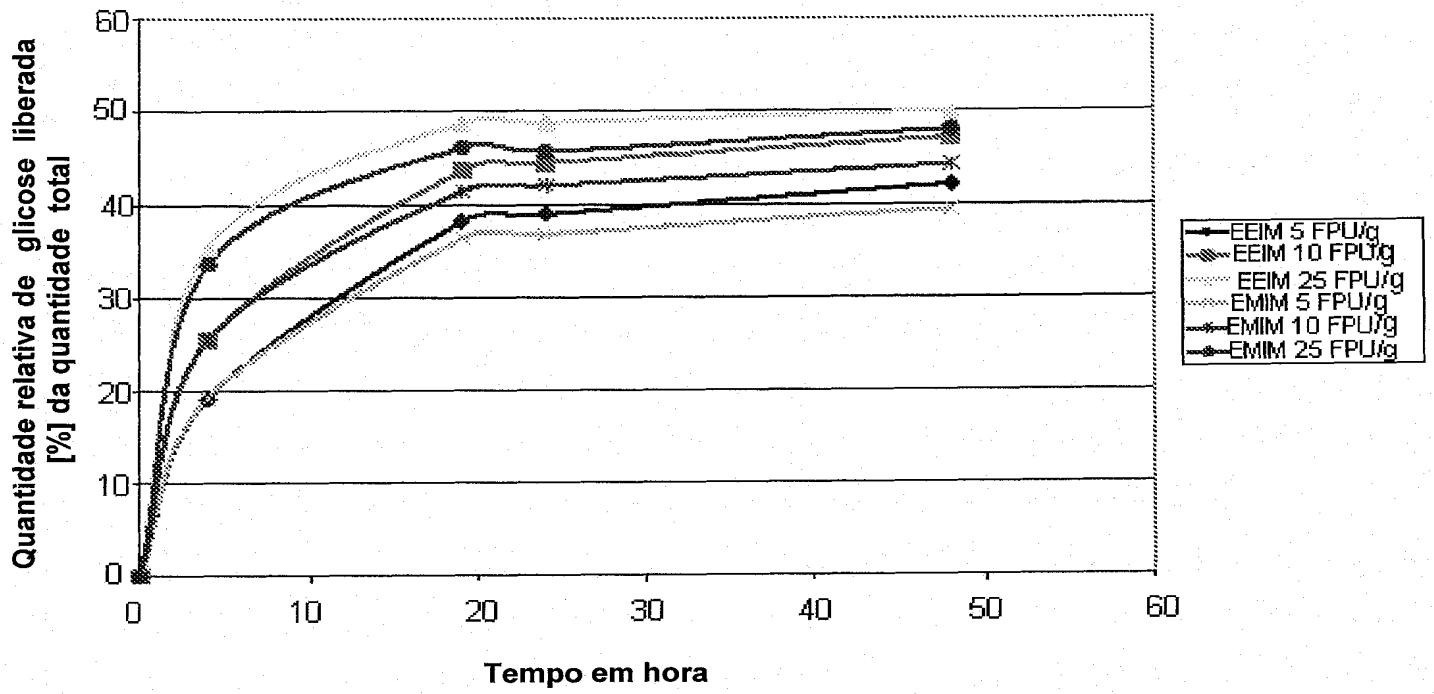
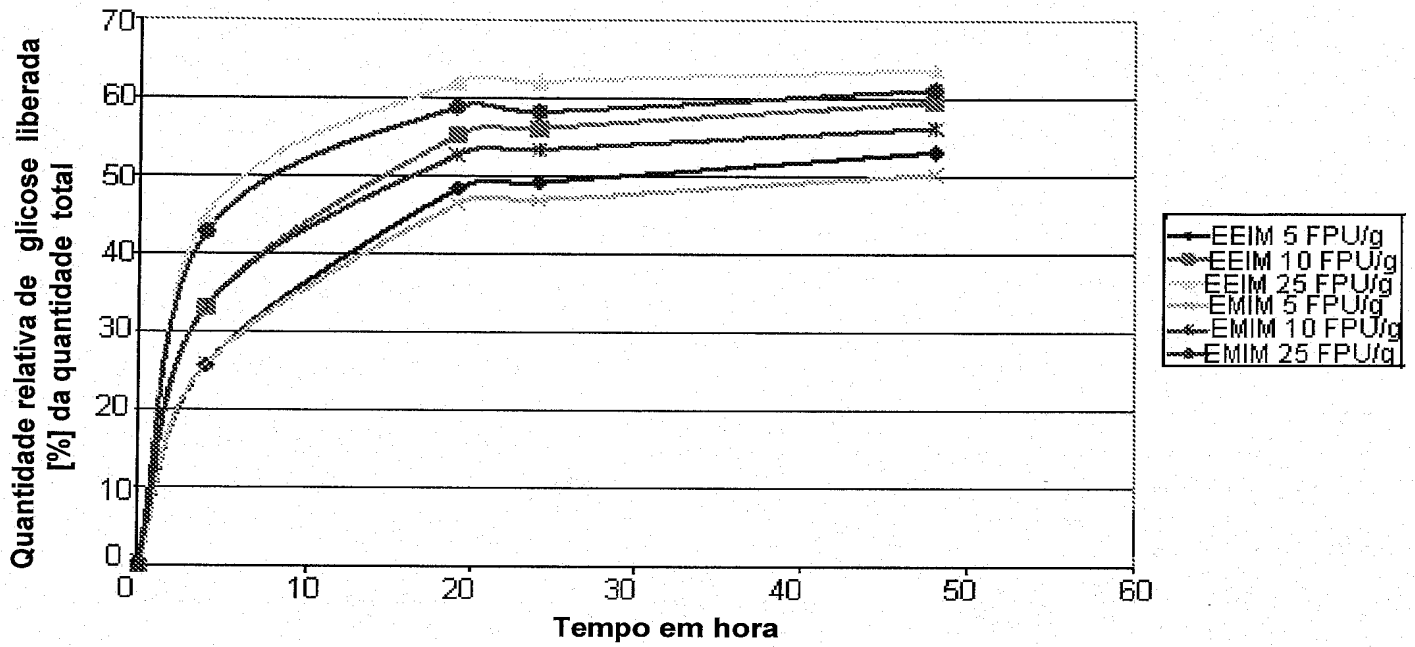


Fig. 5

Hidrólise enzimática de madeira de álamo,
pre-tratados com líquido iônico



RESUMO

“PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE GLICOSE
A PARTIR DE UM MATERIAL LIGNOCELULÓSICO, E PARA A
PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO DE METABOLISMO MICROBIANO,
5 PRODUTO DE GLICOSE, E, PRODUTO DE LIGNINA”

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação
de glicose a partir de um material de partida que compreende lignocelulose,
no qual este é primeiramente tratado com um líquido iônico e
subsequentemente submetido à hidrólise enzimática. A invenção refere-se
10 ainda a um processo para a preparação de produtos de metabolismo
microbianos, em especial etanol, no qual a glicose obtida é adicionalmente
submetida à fermentação.