



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

(21) **PI0620310-8 A2**

(22) Data de Depósito: 18/12/2006
(43) Data da Publicação: 08/11/2011
(RPI 2131)



(51) *Int.Cl.:*

B01D 15/18
G01N 30/42
G01N 30/46
B01J 20/284

(54) **Título:** MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO USANDO CROMATOGRAFIA DE ARGENTAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 16/12/2005 US 60/750,794

(73) **Titular(es):** Archer-Daniels-Midland Company

(72) **Inventor(es):** Ahmad K. Hilaly, Doug Geier, John G. Soper, Robert Duane Sandage, Thomas P. Binder

(74) **Procurador(es):** ALEXANDRE FERREIRA

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006048098 de 18/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/075499 de 05/07/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO USANDO CROMATOGRAFIA DE ARGENTAÇÃO A presente invenção está voltada a um método para preparar composições enriquecidas em compostos que contêm cadeias de carbono de graus variados de insaturação que usam cromatografia de argentação. O presente método utiliza uma resina catiônica argentada ou uma alumina argentada condicionada para separar compostos contendo cadeias de carbono saturadas ou mono-insaturada a partir de compostos que têm cadeias de carbono poliinsaturadas presente em uma composição inicial. A invenção é particularmente útil para preparar uma composição enriquecida em ésteres de alquila de ácido graxo poliinsaturado de misturas de ésteres de ácido graxo em uma composição inicial derivada de óleos vegetais. A presente invenção também está voltada a um método para preparar um adsorvente de alumina argentado condicionado que tem seletividade aumentada para compostos que contêm uma ou mais cadeias de carbono poliinsaturadas.

"MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO USANDO CROMATOGRAFIA DE ARGENTAÇÃO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

5 A presente invenção está relacionada aos métodos para preparar composições enriquecidas em compostos que contêm cadeias de carbono tendo vários graus de saturação. O presente método está relacionado à cromatografia de leito móvel simulado usando um adsorvente argentado.

10 Técnica Antecedente

O uso de cromatografia de íon de prata para separação de ésteres de metila de ácido graxo (FAME) pelo grau de insaturação da fração de ácido graxo é conhecido (Nikolova-Damyanova, B., *Advances in Lipid Methodology-Five: 43-123*, Oily Press Library (2003)). A cromatografia em camada fina de íon de prata (TLC) e cromatografia de coluna em batelada de FAME, usam ácido silícico tratado com prata, resina de permuta de íon ou sílica gel como um suporte (Nikolova-Damyanova, B., *Advances in Lipid Methodology--Five:43-123*, Oily Press Library (2003)). Alumina foi usada sem íon de prata para separação de parafinas de olefinas (Patente U.S. No. 2.985.589); porém, os aluminossilicatos foram os suportes preferidos. A alumina neutra argentada (tratada com íon de prata) também foi usada para separar olefinas de octadeceno cis de trans (Chapman, L., Kuemmel, D., *Anal. Chem.* 37:1598-1600 (1965)). Para separação de FAME por TLC, a alumina argentada foi usada para separar estearato de metila, oleato de metila, e linoleato de metila (Zinkel, D., e

Rowe, J., *J. Chromatogr.* 13:74-77 (1964)); depois, estes também foram separados de linolenato de metila, configurações trans, e ésteres de metila de ácidos graxos cadeia longa (Breuer, B., e outros, *J. Chromatogr. Sci* 25:302-306 (1987)). Porém, estas separações analíticas são realizadas descontinuamente (em batelada) e não são responsáveis pelo uso em grande escala para produzir quantidades comercialmente úteis de composição enriquecida em compostos de carbono tendo um grau desejado de insaturação.

10 A separação de cromatografia líquida (LC) de FAME em suportes com base em sílica tal como sílica gel (o Patente U.S. No. 5,672,726) e ácido silícico (de Vries, B., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40:184-186 (1963)) foi reportada. A resina de permuta de íon macrorreticular argentada, tal como
15 Amberlite XE-284 (Scholfield, C., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 57:332-334 (1980); Scholfield, C., e Mounts, T., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 54:319-321 (1977); DeJarlais, W., e outros, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 60:975-978 (1983)), e resinas de permuta de íon argentadas com grupos de ácido sulfônico fortes
20 (Patente U.S. No. 4.305.882; 6.153.774; e 6.410.763) também foram usados para separação de LC de FAME na base de insaturação e isômeros de ligação dupla (cis ou trans). O uso de alumínio como um suporte para separação de FAME foi aconselhado contra porque ele reage com alguns lipídios e
25 solventes (Monchilova, S., e Nikolova-Damyanova, B., *J. Sep. Sd.* 26:261-270 (2004)). A sílica gel é o suporte mais amplamente usado para separação de LC de FAME (Cert, A., e Moreda, W., *J. Chromatog. A* 823:291-297 (1998)). Porém, estes

processos de batelada operam descontinuamente, os tornando sem atrativos para separação em ampla escala de compostos com base no grau desejado de insaturação.

É amplamente ensinado que é necessário grande cuidado na preparação de suportes argentados para a separação de lipídios (Nikolova-Damyanova, B., *Advances in Lipid Methodology-Five*:43-123, Oily Press Library (2003); Breuer, B., e outros, *J. Chromatogr. Sci.* 25:302-306 (1987)). As dificuldades citadas incluem a falta de força e homogeneidade em materiais de suporte disponíveis, (Cert, A., e Moreda, W., *J. Chromatog.* A823:291-297 (1998)) e instabilidade inerente devido a sensibilidade a luz e umidade (Monchilova, S., e Nikolova-Damyanova, B., *J. Sep. Sci* 26:261-270 (2004)). Precauções indicadas incluem proteger os suportes argentados de exposição a luz embalando-os em colunas de aço inoxidável (DeJarlais, W., e outros, *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 60: 975-978 (1983)) ou embalando-os com um pano escuro (de Vries, B., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 40:184-186 (1963); Patente U.S. No. 6.153.774 e 6.410.763). Esta precaução não é limitada a sílica argentada; tratamento de ativação térmico de placas de TLC de alumina argentada foi limitado a 15 minutos e 70°C para prevenir o escurecimento do adsorvente (Breuer, B., e outros., *J. Chromatogr. Sci.* 25:302-306 (1987)).

Embora a cromatografia de leito móvel simulado (SMB) tenha sido usada por muitos anos na separação de açúcares e petroquímicos (Juza, M., *J. Chromatog.* A865:35-49 (1999)), ela teve aplicação limitado na separação de subs-

tâncias oleosas. SMB foi usado com CO₂ supercrítico para extrair sementes oleosas e separar alfa-tocoferol de ácido oléico (Bertucco, A., e outros, *J. Supercritical Fluidos* 5:138-148 (1995)). Uma técnica de leito sólido empregando
5 zeólitos permutados com potássio foi aplicada para separação de oleato de metila e linoleato de metila de estearato de metila e palmitato de metila; porém, nenhum íon de prata é usado no processo (Patente U.S. No. 4.049.688).

BREVE RESUMO DA INVENÇÃO

10 A presente invenção está voltada a um método para preparar composições enriquecidas em compostos que contêm cadeias de carbono tendo graus desejados de insaturação por cromatografia de leito móvel simulado usando um adsorvente argentado. O presente método utiliza uma resina catiônica
15 argentada ou uma alumina argentada condicionada em um processo de cromatografia de leito móvel simulado para separar os compostos contendo cadeias de carbono saturadas de compostos que contêm cadeias de carbono insaturadas presentes em uma composição inicial.

20 Além disso, o presente processo pode ser usado para separar carbono mono insaturada e/ou cadeia de compostos saturada tendo cadeia de carbono poliinsaturada presente em uma composição inicial.

25 Além disso, o processo presente pode ser usado para separar cadeias de carbono saturadas, cadeias de carbono monoinsaturada, e cadeias de carbono poliinsaturada presentes em uma composição inicial em três frações, cada fração sendo enriquecida em cadeias de carbono que têm graus dife-

rentes de insaturação.

Além disso, o presente processo pode ser usado para separar as cadeias de carbono saturadas, cadeias de carbono monoinsaturadas, cadeias de carbono diinsaturadas e cadeias de carbono triinsaturadas presentes em uma composição inicial em quatro frações, cada fração sendo enriquecida em cadeias de carbono tendo graus diferentes de insaturação.

A invenção é particularmente útil para preparar uma composição enriquecida em ésteres de alquila de ácido graxo monoinsaturadas e poliinsaturadas de misturas de ésteres de ácido graxo em uma composição inicial derivada de óleos vegetais. A presente invenção também está voltada a um método para preparar um adsorvente de alumina argentada condicionado tendo uma cor mais escura do que o adsorvente não envelhecido e/ou seletividade aumentada para compostos contendo uma ou mais cadeias de carbono insaturadas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS/FIGURAS

Figura 1 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para a separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja em resina EXC04 catiônica argentada do Exemplo 1 eluída com metanol, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 2 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para a separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja em resina CS24 catiônica argentada do Exemplo 2 eluída com metanol, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 3 descreve um sistema de leito móvel simu-

lado em uma configuração 4-3-2-3 usada para separação de ésteres de metila de ácido graxo em resina EXC04 argentada do Exemplo 3 eluída simultaneamente com metanol e isopropanol, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 4 descreve um sistema de leito móvel simulado em uma configuração 2-3-3-3-1 usada para separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja em resina Finex CS24 argentada do Exemplo 4 eluída simultaneamente com metanol e isopropanol, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 5 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para a separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja em alumina neutra granular argentada do Exemplo 5 eluída sequencialmente com heptano e acetato de etila, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 6 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para a separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja com alumina neutra granular condicionada do Exemplo 6 eluída sequencialmente com heptano e acetato de etila, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 7 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para separação de ésteres de metila de ácido graxo com alumina ácida condicionada do Exemplo 7 eluída sequencialmente com heptano e acetato de etila, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são cole-

tados.

Figura 8 descreve um perfil de eluição de um teste de pulso para a separação de ésteres de metila de ácido graxo de soja com alumina esférica condicionada do Exemplo 8 eluída sequencialmente com heptano e acetato de etila, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 9 descreve um sistema de leito móvel simulado em uma configuração 2-5-3-2 usada para separação proposta de ésteres de metila de ácido graxo de soja em alumina esférica argentada. A coluna é simultaneamente eluída com heptano e acetato de etila, e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturação são coletados.

Figura 10 descreve um sistema de leito móvel simulado em uma configuração 1-3-4-2-2 usada para separação proposta de ésteres de metila de ácido graxo de soja não saturada em alumina esférica argentada. A coluna é simultaneamente eluída com heptano, e os eluentes de acetato de etila em duas relações diferentes e acetato de etila e os efluentes enriquecidos em FAME de graus variados de insaturada são coletados.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção inclui métodos para preparar uma composição enriquecida em compostos que contêm cadeias de carbono insaturadas por cromatografia de leito móvel simulada usando um adsorvente argentado.

Em uma modalidade do presente método, os compostos contendo pelo menos uma cadeia de carbono insaturada em uma

primeira composição podem ser separados da primeira composição para formar uma composição enriquecida em compostos que contêm pelo menos uma cadeia de carbono insaturada.

Em outra modalidade do presente método, uma composição pode ser separada em pelo menos duas frações com base no grau de insaturação em que, pelo menos uma das frações é enriquecida em compostos que contêm pelo menos uma cadeia de carbono saturada e/ou cadeia de carbono mono- insaturada, e pelo menos uma das frações é enriquecida em compostos que contêm pelo menos uma cadeia de carbono poliinsaturada. Alternativamente, pelo menos uma fração é enriquecida em compostos que contêm pelo menos uma cadeia de carbono saturada e pelo menos uma fração é enriquecida em compostos contendo pelo menos uma cadeia de carbono monoinsaturada e/ou uma cadeia de carbono poliinsaturada. Este método preferido compreende:

(a) combinar uma primeira composição compreendendo, i) pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono saturada ou mono-insaturada, e ii) pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono saturada ou poliinsaturada, com um adsorvente argentado selecionado do grupo que consiste em uma resina catiônica e uma alumina condicionada, em que o adsorvente, na hora de uso fica contido em leitos, colunas ou partes cromatográficas destes, em que a alumina, antes de combinar com a primeira composição foi submetida a um processo de condicionamento durante pelo menos cerca de 24 horas na ausência da primeira composição, a alumina tendo um valor de cor Hunter L que é pelo menos

cerca de 10% mais baixo do que o valor de cor antes do condicionamento;

(b) contatar a primeira composição combinada e o adsorvente com um ou mais solvente(s) simultaneamente ou em
5 seqüência; e

(c) separar pelo menos uma segunda composição que seja enriquecida relativa à primeira composição em pelo menos um dos compostos contendo pelo menos uma cadeia de carbono saturada, monoinsaturada, ou poliinsaturada, onde uma
10 composição enriquecida em um ou mais dos compostos saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados é preparada e tirada de um aparato de leito móvel simulado como um efluente.

A composição que é enriquecida em um composto ou compostos, tem uma concentração mais elevada do composto ou
15 compostos relativo à composição inicial. Uma composição também pode ser enriquecida com respeito à concentração relativa de cada composto poliinsaturado, por meio do qual a concentração de um ou mais dos compostos poliinsaturados pode aumentar relativo a qualquer outro composto poliinsaturado
20 do relativo às concentrações na composição inicial.

Em outra modalidade, a primeira composição da etapa a) contém pelo menos uma cadeia de carbono saturada, pelo menos uma cadeia de carbono monoinsaturada, e pelo menos uma cadeia de carbono poliinsaturada. Após as etapas a) e b)
25 serem realizadas, a etapa c) pode ser realizada para separar pelo menos uma segunda composição que é enriquecida relativa à primeira composição em pelo menos um dos compostos contendo pelo menos uma cadeia de carbono saturada, monoinsatura-

da, ou poliinsaturada, em que uma composição enriquecida em um ou mais dos compostos saturados, monoinsaturados ou poliinsaturados são preparados.

Em outra modalidade, uma segunda e uma terceira
5 composição são recuperadas, onde uma das segundas e tercei-
ras composições é enriquecida em cadeias de carbono satura-
das e monoinsaturadas, e a composição é enriquecida em ca-
deias de carbono poliinsaturada.

Em outra modalidade, uma segunda, terceira e quar-
10 ta composição são recuperadas, onde uma das segunda, tercei-
ra e quarta composições são enriquecidas em cadeia de carbo-
no saturada, outra é enriquecida em cadeia de carbono mono-
insaturada, e outra é enriquecida em cadeias de carbono po-
liinsaturadas.

Em outra modalidade, uma segunda, terceira, quarta
15 e quinta composição são recuperadas, onde uma das segunda,
terceira, quarta e quinta composições são enriquecidas em
cadeia de carbono saturada, outra é enriquecida em cadeia de
carbono monoinsaturada, e outra é enriquecida em cadeia de
20 carbono poliinsaturada, e outra é enriquecida em cadeia de
carbono poliinsaturada tendo um grau diferente de insatura-
ção do que a outra fração enriquecida em cadeias de carbono
poliinsaturada.

"Grau de insaturação" também é descrito como "grau
25 de saturação", e indica o número de ligações duplas em uma
cadeia de carbono, e pode ser 0, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6.

Os adsorventes úteis incluem resina ou alumina ar-
gentada. Se o adsorvente for uma resina, então a resina te-

rá sido argentada como descrito aqui para formar o adsorvente útil. As resinas adequadas para argentação incluem resinas capazes de complexar com um íon de prata. Estas incluem resinas catiônicas, tal como, resinas de permuta de íon de ácido forte que incluem, porém não está limitada à resina de permuta de cátion de ácido forte que contém frações de ácido sulfônico. Se o adsorvente for uma alumina argentada condicionada, a alumina terá sido argentada e condicionada como descrito aqui para formar o adsorvente útil. Preferivelmente, a alumina é esférica. Também preferida é alumina que tem uma área de superfície de cerca de 100 a cerca de 400 metros quadrados/grama, mais preferivelmente de cerca de 150 a cerca de 350, e preferivelmente cerca de 150.

O presente método prepara uma composição enriquecida em compostos que contêm pelo menos uma cadeia de carbono insaturada separando os componentes de uma primeira composição. Então, a primeira composição compreenderá uma mistura de componentes. Em uma modalidade, a primeira composição compreende uma mistura tal que pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono poliinsaturada, e pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono saturada ou uma cadeia de carbono monoinsaturada. Em outra modalidade, a primeira composição compreenderá uma mistura de componentes tal que pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono poliinsaturada e pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono monoinsaturada. Em ainda outra modalidade, a primeira composição compreenderá uma mistura de componentes tal que pelo menos um composto contenha uma cadeia de

carbono poliinsaturada, pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono monoinsaturada, e pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono saturada. Todavia também em outra modalidade, a primeira composição compreenderá uma
5 mistura de componentes tal que pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono monoinsaturada, e pelo menos um composto contenha uma cadeia de carbono saturada.

Como usado aqui, uma cadeia de carbono pode estar em qualquer lugar de cerca de 3 a cerca de 80 carbonos em
10 comprimento. Preferivelmente, a cadeia de carbono é de cerca de 10 a cerca de 30 carbonos em comprimento. As cadeias de carbono mais preferidas são de cerca de 12 a cerca de 24 carbonos em comprimento. As cadeias podem ser identificadas referindo-se ao número de átomos de carbono na fração de a-
15 cila da cadeia de carbono, ao número de ligações duplas e, se necessário identificar, ao local das ligações duplas. Deste modo, C18:1 (ou 18:1) se refere a uma cadeia de carbono tendo uma fração de acila de 18 carbonos em comprimento e tendo uma ligação dupla. Os compostos que contêm a cadeia
20 de carbono também conterão outras frações a menos que a cadeia de carbono insaturada seja um hidrocarboneto de olefina não substituído. Quando presente, as outras frações podem ser ésteres, hidroxilas, polióis, epóxidos, aminas, amidas, arilas, heteroarilas, tióis e outros.

25 Uma primeira composição preferida é derivada de óleos ou gorduras e conterá uma ligação de éster que se liga à cadeia de carbono, que é uma cadeia de alquila de ácido graxo. Tais ligações de éster podem compreender um composto

de monoéster ou podem ser uma ligação que conecta a cadeia de carbono a um poliol ou um poliéster, tal como um di- ou triglicerídeo.

Preferivelmente, a primeira composição é derivada de óleos, gorduras e ceras (coletivamente conhecido como lipídios). A primeira composição então conterá uma variedade de cadeias de alquila de ácido graxo que são características do lipídio. Estes lipídios incluem óleos de madeira tal como óleos tung; óleos derivados de animal, tal como sebo, balsa de porco, gordura de aves, ou lanolina; e óleos vegetais. Os óleos vegetais preferidos incluem, porém não estão limitados a, óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de girassol, óleo de rícino, óleo de milho, óleo de canola, óleo de semente de colza, óleo de semente de palma, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim, óleo de coco, óleo de palma, óleo tung, óleo de açafrão e derivados, derivados conjugados, derivados geneticamente modificados e misturas destes. Como usado aqui, uma referência a um óleo vegetal inclui todos seus derivados tal como ácidos graxos, ésteres de alquila de ácido graxo e mono- ou di-glicerídeos. Os ácidos graxos conjugados, tal como aqueles formados por hidrogenação, desodorização, tratamento térmico, ou sopro de óleos poliinsaturados ou ácidos graxos são cargas de alimentação adequadas.

Mais preferivelmente, a primeira composição é derivada de óleos vegetais e compreende ésteres de alquila de ácido graxo (C_{1-5}). A preparação de ésteres de alquila de ácido graxo (C_{1-5}) de gorduras e óleos, e particularmente,

óleos vegetais, é bem conhecida na técnica. Estes ésteres de alquila de ácido graxo incluem, porém não estão limitados a, ésteres de ácidos graxos saturados, incluindo porém não limitados a ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ou ácido araquídico; ésteres de ácido monoinsaturados, incluindo, porém não limitados a ácido palmitoléico, ácido oléico, ácido erúcico, ou ácido elaídico; e ésteres de ácidos graxos poliinsaturados, incluindo porém não limitados a ácido linoléico, ácido linolênico, ácido eleosteárico, ácido de ricinoléico, ácido araquidônico, ácido cetoléico, ácido eicosapentaenóico, ou ácido docosaexaenóico. Os ésteres de ácidos graxos poliinsaturados podem conter 2, 3, 4, 5, 6 ou mais ligações duplas na fração de acila da cadeia de carbono. Os ésteres de alquila mais preferidos incluem ésteres de metila e etila de ácido graxo (FAME).

Em certas modalidades, o presente método utiliza um adsorvente de alumina argentada condicionado. A alumina pode ser ácida ou neutra dependendo do tratamento que é dado durante a preparação como descrito aqui. O condicionamento do adsorvente pode ser realizado antes ou após o carregamento do adsorvente em leitos, colunas ou partes cromatográficas destes.

Antes do condicionamento, uma alumina argentada terá uma seletividade inicial quando argentada. Uma alumina argentada condicionada significa que a alumina não é usada na hora da argentação. De preferência, ela é submetida ao condicionamento durante pelo menos cerca de 24 horas, ou mais preferivelmente 48 horas, e preferivelmente 72 horas.

O processo de condicionamento melhora a seletividade de alumina argentada a compostos com base no grau de insaturação da fração de acila da cadeia de carbono e/ou torna a alumina argentada mais escura na cor. A seletividade é calculada pela seguinte equação:

$$\text{Coeficiente de seletividade} = (B) = \frac{[\text{percentual em vol C} \backslash \text{percentual em vol.D}]_A}{[\text{percentual em vol C} \backslash \text{percentual em vol.D}]_U}$$

10 Equação I

Onde: A = fase de adsorvida

U = fase não adsorvida

C = primeiro componente(s)

D = segundo componente(s)

15 Deste modo, o coeficiente de seletividade (B) (também se referido aqui como "seletividade") de um adsorvente é a relação do primeiro componente e segundo componente na fase adsorvida, dividido pela relação do primeiro componente e segundo componente na fase não adsorvida, quando
20 medido.

Em uma modalidade, o primeiro componente compreende FAME saturado e o segundo componente compreende FAME insaturado. Em outra modalidade, o primeiro componente compreende FAME saturado e FAME monoinsaturado e o segundo componente compreende FAME poliinsaturado.

25

O processo de condicionamento descrito aqui pode aumentar a seletividade (B) e pode ser determinado comparando-se a seletividade inicial, B_i designada B_1 com um pós-

condicionamento, segunda seletividade, B_2 . A seletividade (B) para uma alumina pode ser determinada por amostragem de uma porção da alumina antes e depois de condicionar e contactar cada um com uma composição que compreende pelo menos um primeiro componente que compreendendo um primeiro grau de insaturação e um segundo componente que compreende um segundo, diferente, grau de insaturação. Tal contato pode ser realizado executando-se um teste de pulso em uma única coluna que não requer um processo de leito móvel simulado. Os valores do denominador da equação 1 podem ser obtidos determinando os teores de C e D em fase líquida após o contato com o adsorvente. Os valores do numerador da equação 1 ([percentual em vol.C/percentual em vol.D]_A) podem ser obtidos removendo o adsorvente de contato com a fase não adsorvida, eluindo a fase adsorvida do adsorvente e fazendo com que ele saia da coluna como um efluente, e determinando os teores de C e D da fase adsorvida.

A seletividade também pode ser convenientemente expressa como o denominador da equação 1 (percentual em vol.C/percentual em vol.D]_U), como a relação de C para D na fase não adsorvida. O teor C e D na fase não adsorvida pode ser determinado facilmente submetendo a fase não adsorvida à análise, tal como através de cromatografia líquido gasosa. Em algumas modalidades aqui nas quais os ésteres de metila insaturados são separados de ésteres de metila insaturados (monoinsaturado mais poliinsaturado), a relação de C para D na fase não adsorvida é expressa como ésteres de metila saturados para ésteres de metila insaturados (SME/UME).

Quando o coeficiente de seletividade (B) é um quociente, os valores que se aproximam de um representam quantidades aproximadamente iguais de C e D nas fases não adsorvidas e adsorvidas, e deste modo pobre seletividade. Quando a seletividade aumenta, os valores mais distantes de um são obtidos. Quando o coeficiente de seletividade (B) chega 1.000, há uma diminuição na seletividade preferida de um componente, pelo adsorvente, acima do outro. Quando B se torna menos do que 1.000, há uma adsorção preferida de componente D tal que o efluente da coluna seja enriquecido em componente C. Quando B se torna maior do que 1.000, há uma adsorção preferida do componente C tal que o efluente de coluna seja enriquecido em componente D.

Os cálculos são com base no percentual em peso dos componentes. Deste modo, as maiores diferenças de 1.000 em valores B ou na relação de saturado/insaturado (por exemplo, SME/UME) indicam uma seletividade melhor entre cadeia de carbono saturada e insaturada contendo os compostos.

O que é entendido por eluir é a interação entre uma fase adsorvida e um solvente, no qual uma porção da fase adsorvida seletivamente desorve da fase adsorvida na presença do solvente. Uma fase adsorvida é preparada carregando uma mistura de dois ou mais compostos de carbono tendo graus variados de separação (tal como, pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono saturada, e pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono insaturada) sobre um adsorvente argentado. Subseqüentemente, os solventes são aplicados para seletivamente

eluir (dessorver) os compostos do grau desejado de insaturação.

Na presente descrição, as porções da fase adsorvida são dessorvidos com base no número de ligações duplas (o grau de insaturação) dos componentes do alimento ou fase adsorvida. O solvente é enriquecido em composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono de um determinado grau de insaturação, e a fase adsorvida é esvaziada naquela pelo menos uma cadeia de carbono daquele mesmo grau de insaturação. Esta eluição tipicamente ocorre em uma zona; o material eluído pode então ser feito com que saia do SMB como um efluente enriquecido em pelo menos uma cadeia de carbono daquele grau de insaturação, e o leito adsorvente pode ser feito com que passe na zona seguinte para outro tratamento.

Descobriu-se que a seletividade (B) e SME/UME aumentam quando a alumina argentada é submetida a um processo de condicionamento, que compreende exposição ao solvente. A seletividade inicial (B_1) da alumina argentada é a seletividade antes de 24 horas de exposição ao solvente ou antes de combinar com a composição a ser enriquecida. A seletividade condicionada (B_2) é a seletividade após 24 horas de exposição ao solvente, ou após combinar com a composição a ser enriquecida. Em todas as modalidades, a alumina argentada envelhecida terá um valor de B_1 entre 1.000 e o valor de B_2 . Um modo eficiente de determinar os valores de B_1 e B_2 , é pelo método de amostragem descrito acima.

Também se descobriu que a seletividade (B) pode se referir ao valor de cor da alumina argentada expresso como a

cor Hunter L. Uma alumina argentada que foi submetida às condições de condicionamento possuirá um valor de cor Hunter L (ou qualquer outra determinação de cor apropriada) que seja pelo menos cerca de 10% mais escuro (aproximadamente um valor de cor Hunter L 10% mais baixo) do que a alumina argentada na hora de fabricação. Preferivelmente, o valor de cor é pelo menos cerca de 25% mais escuro (aproximadamente um valor de cor Hunter L 25% mais baixo), e preferivelmente cerca de 50% mais baixo (aproximadamente um valor de cor Hunter L 50% mais baixo). Um valor de cor absoluto para a alumina argentada envelhecida é abaixo de cerca de 70. Mais preferivelmente, o valor de cor é abaixo de cerca de 50. Mais preferivelmente, o valor de cor é abaixo de cerca de 35.

A presente invenção está voltada a um método para preparar um adsorvente de alumina argentada condicionado, compreendendo:

(a) fornecer um adsorvente de alumina argentada que tem: i) uma seletividade inicial (B_1) como determinado pela equação I acima; e ii) um valor de cor Hunter L inicial (IHC);

(b) submeter, a alumina argentada, a um processo de condicionamento por meio do qual um adsorvente de alumina argentada condicionado que tem: i) uma seletividade (B_2) como determinado pela equação I acima; e, ii) um valor de cor Hunter L (HC-2); em que, B_1 é um valor entre B_2 e 1.000, e HC-2 é pelo menos cerca de 10% mais baixo do que IHC; em que um adsorvente de alumina argentada condicionado é preparado.

O processo de condicionamento pode compreender contatar a alumina com um líquido para uma porção ou todo o condicionamento. O líquido é preferivelmente um solvente fracamente polar a não polar, tal como hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada incluindo, porém não limitada a pentanos, hexanos, heptanos, octanos, nonanos, decanos, éteres de petróleo; e ésteres fracamente polares, tal como acetato de etila. Preferivelmente, o adsorvente é contatado com um solvente durante essencialmente o tempo de processo de condicionamento total, porém esta não é uma exigência uma vez que contatar o adsorvente com um solvente durante uma porção do tempo pode ser suficiente para produzir um adsorvente condicionado tendo as propriedades desejadas como descrito aqui.

O adsorvente pode ser contatado com um solvente em um modo de batelada para produzir um adsorvente condicionado e carregado em colunas para uso em separação. Em outra modalidade, o adsorvente pode ser carregado em colunas e contatado com um solvente para produzir um adsorvente condicionado.

O solvente(s) de eluição usado no processo cromatográfico de leito móvel simulado pode ser qualquer solvente útil para solvatar compostos que têm pelo menos uma cadeia de carbono. Tais solventes incluem solventes capazes de solvatar lipídios, tal como solventes orgânicos que incluem acetato de etila, compostos alifáticos, compostos aromáticos, e álcoois. Em uma modalidade que emprega resinas de permuta de íon argentadas em uma configuração de leito móvel

simulado, preferivelmente, os solventes são álcoois, tal como álcoois C₁₋₅ alquila. Os solventes mais preferidos incluem isopropanol, etanol e metanol.

Em uma modalidade que emprega alumina condicionada em uma configuração de leito móvel simulada, os solventes úteis são solventes não polares, tal como acetato de etila, hexano, heptano, e outros solventes não polares alifáticos ou aromáticos. Os solventes polares são freqüentemente incompatíveis com alumina, levando a deterioração da matriz de alumina física.

Quando mais de um solvente é usado, os solventes podem ser usados simultaneamente, tal que as zonas diferentes do adsorvente e os compostos desejados entrem em contato com solventes diferentes ao mesmo tempo. Além disso, os solventes podem ser usados em seqüência tal que o adsorvente em uma determinada zona e os compostos desejados sejam contactados com predominantemente um ou outro solvente.

Quando o Leito Móvel Simulado é realizado de uma maneira contínua, a aplicação simultânea de solventes em partes diferentes do aparato de SMB é preferida. O Leito Móvel Simulado (SMB) é dividido em zonas, onde cada zona pode ser distinguida das outras zonas pelo fluxo de solvente aplicado ao SMB naquela zona. As zonas também podem ser distinguidas pelo efluente que flui delas. Em uma modalidade, dois solventes podem ser aplicados de um modo gradiente, de forma que o solvente aplicado seja enriquecido em um primeiro solvente; um aumento gradiente no teor de um segundo solvente pode ser aplicado de forma que o teor relativo do

primeiro solvente diminua e o teor relativo do segundo solvente aumente. Por exemplo, os compostos compreendendo cadeias de carbono saturadas são feitos com que saiam do SMB como efluentes na zona mais próxima da zona de carregamento, e o adsorvente enriquecido em compostos insaturados entram na próxima zona do SMB.

Em testes de pulso realizados em colunas únicas com dois solventes, empregando aplicação seqüencial de solventes e deste modo eluição em etapas, os valores separados para coeficientes de seletividade são obtidos para cada solvente. Por exemplo, os coeficientes de Seletividade de 0-2 BV (Volume de Leito) podem definir o coeficiente de seletividade de um primeiro eluente ao mesmo tempo em que os coeficientes de Seletividade 2-4 BV podem definir o coeficiente de seletividade de um segundo eluente.

Um teste preliminar descontínuo de coluna única usado na técnica de cromatografia de leito móvel simulado para identificar condições cromatográficas adequadas para purificação de compostos desejados, pode ser realizado. Um nome adequado para um tal teste é um "Teste de Pulso". Um teste de pulso pode ser realizado preparando um material adsorvente em uma única coluna.

Se necessário, uma etapa de condicionamento pode ser aplicada ao material adsorvente antes ou após ele ser colocado na coluna para formar um leito. Uma quantidade de uma primeira composição (alimento) de composição conhecida e contendo pelo menos dois compostos diferentes é aplicada ao topo da coluna. O nível da primeira composição pode ser

permitido diminuir no topo do leito. Os solventes adequados são aplicados à coluna para seletivamente eluir os compostos ao mesmo tempo em que coletando o efluente da coluna.

Um coletor de fração é adequado para obter frações do efluente que pode ser analisado para determinar a eficácia dos solventes aplicados na separação da primeira composição em frações seletivamente enriquecidas em compostos contidos na primeira composição. As concentrações dos compostos nas frações podem ser então plotadas como nas Figuras 1, 2, 5, 6 e 7 para fornecer orientação na otimização dos solventes aplicados.

Um teste de ciclo é um teste para determinar a força de um adsorvente em uma determinada aplicação. Um teste de ciclo consiste em sequencialmente realizar a alimentação, enxágüe (se necessário), eluição por um ou mais solventes, permitindo o solvente carregar pelo menos um componente separado do alimento para fora da coluna, seguido por um enxágüe (se necessário) a uma determinada taxa de fluxo por um único leito de material de adsorvente. Cada líquido é passado pela coluna durante quantidades diferentes de tempo, dependendo da aplicação. O tamanho de partícula do adsorvente é determinado antes e após o teste de ciclo. Os testes de ciclo determinam: 1) mudança no desempenho de um adsorvente em certo número de ciclos; e 2) a degradação física da partícula adsorvente em certo número de ciclos.

O presente método para enriquecer uma composição em compostos que contêm cadeias de carbono insaturadas utiliza cromatografia de leito móvel simulado. Vários leitos

cromatográficos, colunas ou partes destes são alinhados em uma série onde uma carga de alimentação flui por qualquer número de dispositivos cromatográficos. Uma disposição de válvulas no topo e fundo de cada coluna direciona o fluxo de eluentes e produtos para colunas subseqüentes dentro da mesma ou uma zona diferente. Desta maneira, o movimento contínuo do material de leito é simulado. Deste modo, "zonas" não são definidas pelas colunas físicas, porém pela função que cada coluna realiza em um determinado momento.

10 Em um ciclo completo, cada coluna passa através de cada zona na mesma seqüência e continua. Os solventes de eluição e alimento podem ser aplicados a qualquer coluna, e o composto(s) para eluir pode ser retirado das séries por qualquer coluna através de uma saída em uma corrente de e-
15 fluente. Alguém de experiência ordinária na técnica pode ajustar parâmetros, tal como taxa de alimento da carga de alimentação, taxa de fluxo de solvente, taxa de desorbent, taxa de recarga e tempo de etapa para melhorar a separação.

20 No presente método de enriquecimento, a cromatografia de leito móvel simulada pode compreender uma ou mais zonas. Uma zona é aqui definida pela função primária dos leitos, colunas ou partes cromatográficas destes. Em uma modalidade preferida, o presente método utiliza quatro zonas, em que cada zona compreende um ou mais dispositivos
25 cromatográficos. Em certas modalidades, uma ou mais das zonas descritas pode ser substituída ou pode ser eliminada. Em outras modalidades, uma ou mais zonas pode ser duplicada e pode ser operada sequencialmente com as outras zonas.

Em uma modalidade preferida, a cromatografia de leito móvel simulado compreende preferivelmente em seqüência: uma terceira zona de eluição, uma segunda zona de eluição, uma zona de enriquecimento e uma zona de alimentação/adsorção/primeira eluição.

O alimento de éster de metila de ácido graxo é continuamente aplicado na zona de alimentação/adsorção/primeira eluição, adsorção de FAME insaturada para leito adsorvente, e um efluente enriquecido em ésteres de metila saturados e esvaziado de ésteres de metila monoinsaturados e poliinsaturados é continuamente eluído do SMB nesta zona e permitido sair do SMB como um efluente rotulado "Refinado". O leito adsorvente entra na zona de enriquecimento, na qual os ésteres de metila monoinsaturados e poliinsaturados restante no leito são enriquecidos para alcançar uma concentração mais alta no fluxo de solvente. O leito adsorvente entra na segunda zona de eluição, na qual um segundo solvente eluente é continuamente aplicado e uma fração enriquecida em ésteres de metila monoinsaturados e esvaziado de ésteres de metila saturados e poliinsaturados, é continuamente eluído e permitido sair do SMB como um efluente rotulado de "Produto A". O leito adsorvente entra terceira zona de eluição na qual um terceiro solvente eluente é continuamente aplicado e uma fração enriquecida em ésteres de metila poliinsaturados e esvaziado de ésteres de metila saturados e monoinsaturados é continuamente eluído como "Produto B" e permitido sair do SMB como um efluente. Em uma modalidade, a zona de enriquecimento pode ser eliminada.

Em uma modalidade que usa resina de permuta de íon, a cromatografia de leito móvel simulado compreende preferivelmente em seqüência: Uma zona de eluição de solvente A (terceira zona de eluição) na qual um solvente A, tal como isopropanol, é aplicado ao SMB, uma zona de eluição de solvente B (segunda zona de eluição) na qual um solvente B, tal como metanol, é aplicado ao SMB, uma zona de enriquecimento e uma zona de alimentação/adsorção/primeira eluição.

O que é entendido por uma "zona de eluição" é uma zona na qual um composto de um determinado grau de insaturação é feito com que se dissocie do leito de resina pela aplicação de um solvente. Após o composto ter eluído da resina, ele pode ser tirado do dispositivo de SMB como um efluente. Em uma modalidade, a zona de enriquecimento pode ser eliminada.

Em uma modalidade usando alumina condicionada, a cromatografia de leito móvel simulado compreende preferivelmente em seqüência: Uma terceira zona de eluição na qual o heptano é aplicado ao SMB, uma segunda zona de eluição na qual o acetato de etila é aplicado ao SMB, uma zona de enriquecimento e uma zona de alimentação/adsorção/primeira eluição. O que é entendido por uma zona de eluição é uma zona na qual um composto é feito com que se dissocie do leito de alumina condicionado pela aplicação de um solvente. Após o material ter eluído da resina, ele é pode ser tirado da zona na próxima zona, ou pode ser tirado do dispositivo de SMB como um efluente. Em uma modalidade, a zona de enriquecimento pode ser eliminada.

O número de leitos, colunas ou partes cromatográficas destes contido na série pode ser ilimitado. O presente método pode ser otimizado usando os parâmetros declarados acima para melhorar a produção do produto.

5 Outra variável útil para otimizar o presente método é o número de dispositivos cromatográficos usado nas séries. Dentro das séries, cada zona pode ter um número otimizado de dispositivos cromatográficos. Deste modo, o presente método é de modo algum limitado a um certo número de
10 dispositivos cromatográficos.

Dentro das séries de dispositivos cromatográficos, há uma ou mais zonas como descrito acima. Cada zona contém um número independente de dispositivos cromatográficos.

A modalidade preferida não está limitada a qualquer
15 número de dispositivos cromatográficos porque o método é escalonável, onde os parâmetros do processo são facilmente escalonável por alguém de experiência ordinária na técnica. Um dos parâmetros é o número ilimitado de dispositivos cromatográficos em uma série e o número dentro de cada zona nas
20 séries.

A presente invenção também está voltada a qualquer um dos métodos anteriores, em que a operação é sequencial ou contínua. Preferivelmente, quaisquer dos métodos anteriores do presente método são conduzidos como um processo contínuo.

25 EXEMPLOS

Exemplo 1

Teste de Pulso de Resina Catiônica Argentada

A resina Mitsubishi EXC04 (Mitsubishi Chemical

Corp. Tóquio, Japão) foi moída em partículas de 90-150 microns. A resina foi então embalada em uma coluna e enxaguada com 3 volumes de leite (BV) de água deionizada, após o que a resina foi argentada passando 20 BV de uma solução de 5% de nitrato de prata pela coluna de resina. Isto foi seguido por um enxágüe de água deionizada de 4 BV e então secado por enxágüe completo com metanol seco para produzir uma coluna que contém um primeiro adsorvente argentado. O primeiro adsorvente argentado foi então usado para realizar um teste de pulso em Soygold 1100, uma mistura comercialmente disponível de ésteres de metila de ácido graxo de soja (FAMA) (Ag Environmental Products L.L.C., Omaha, Nebraska; a relação de SME/UME de Soygold é 0,193).

Um teste de pulso foi realizado a temperatura ambiente usando uma coluna de vidro jaquetada de 15mm x 600mm carregada com 100 mililitros do primeiro adsorvente argentado. O material de alimento (Soygold 1100, 2 ml) foi adicionado sobre o topo da coluna e permitido escoar de forma que o nível de líquido ficasse igual ao topo do primeiro leite adsorvente argentado. Metanol (99+%) foi então bombeado no topo da coluna como um eluente a uma taxa de fluxo de 5 ml/min, e o efluente foi coletado em um coletor de fração.

A separação entre o FAME saturado (Sats) e alguns do FAME insaturado ocorreu (Figura 1). FAMES insaturados na Figura 1 inclui éster de metila de ácido oléico (C18:1), e éster de metila de ácido linoléico (C18:2), e éster de metila de ácido linolênico (C18:3). Ao coletar o efluente como frações eluídas a 0,8 para 1 volumes de leite, uma fração

enriquecida em Sais e C18:1 FAME e desprovido de FAME 18:2 foi obtida. Alternativamente, ao começar a coleta de efluente a 1,2 volumes de leito, uma fração enriquecida em C18:2 e esvaziada de Sal e FAME C18:1 foi obtida.

5 Exemplo 2

Teste de Pulse de Resina Catiônica Argentada

Finex CS 24 (Finex Ltd., Kotka, Finlândia) foi argentada como no Exemplo 1 para formar um segundo adsorvente argentado e usado em um teste de pulso como no Exemplo 1. A eluição de ASoygold 1100 desenvolvIDaram depois de um volume menor de eluente, porém mais seguindo aconteceu com este segundo adsorvente argentado que em Exemplo 1 (Figura 2). Uma fração enriquecida em FAME C18:2 e esvaziada de Sais e FAME C18:1 pode ser obtida coletando o efluente que começa em 1,3
10 volumes de leito.
15

Exemplo 3

Cromatografia de Leito Móvel Simulada de Resina Catiônica Argentada

Com base na informação obtida no Exemplo 1, a Cromatografia de Argentação de Leito Móvel Simulada foi realizada em um sistema de leito móvel simulado (SMB) tipo 12-coluna AST (Figura 3) usando colunas de vidro que contêm 40 mililitros, cada, de resina de cátion de ácido forte de permuta de íon argentada (neste caso Mitsubishi EXC04, moída e
20 argentada como no Exemplo 1).
25

O alimento contendo compostos a serem separados (neste caso, FAME Soygold 1100) foi alimentado continuamente pelo sistema, que foi configurado em uma configuração 4-3-2-

3. Dois solventes de eluição foram simultaneamente alimentados em zonas diferentes. Quando a operação prosseguiu, as válvulas mudaram o ponto no qual o alimento e os solventes foi aplicado, simultâneo a mudança dos pontos nos quais as correntes de efluente foram removidas. Desta maneira, o movimento do leito é simulado.

O SMB foi operado com 3 colunas na zona de adsorção. Nesta zona o alimento foi introduzido no sistema. Os ésteres de metila insaturados (monoinsaturado e poliinsaturado) no alimento adsorvido no adsorvente, ao mesmo tempo em que ésteres de metila saturados continuaram a se mover para frente com o fluxo de solvente e foram eluídos do aparato de SMB em uma corrente de efluente chamada "Rafinado". O Rafinado foi uma composição enriquecida em ésteres de metila saturados e esvaziada de ésteres de metila monoinsaturados e poliinsaturados.

O fluxo de éster de metila insaturado, agora esvaziado de ésteres de metila saturados, continuou fluindo na zona de enriquecimento que compreendeu 2 colunas. A zona de enriquecimento pode ser usada para concentrar ou enriquecer um composto desejado; isto pode ser efetuado aplicando-se uma taxa de fluxo mais baixa do que as taxas de fluxo do efluente. Deste modo, a concentração de eluente de ésteres de metila insaturados foi aumentada nesta zona.

A próxima zona (zona de metanol) compreendeu três colunas. Uma corrente contínua de metanol foi fornecida para a zona de metanol. Nesta zona, uma corrente enriquecida em ésteres de metila monoinsaturados e esvaziada de ésteres

de metila saturados e poliinsaturados foi eluída como "Produto A" (produto purificado) e saiu do SMB como uma corrente de efluente.

Uma corrente contínua de isopropanol (IPA) foi aplicada à zona de isopropanol, que compreendeu quatro colunas, e um grau adicional de separação não obtido no Exemplo 1 foi realizado. Os ésteres de metila poliinsaturados eluídos do adsorvente como "Produto B" e saiu do SMB como uma corrente de efluente. O IPA também agiu como uma lavagem para preparar as colunas para carregamento subsequente de alimento quando um novo ciclo começou. O Alimento, Metanol, e IPA foram alimentados continuamente, e os efluentes de Rafinado, Produto A e Produto B saíram do SMB continuamente e simultaneamente, de forma que o processo operou de modo contínuo.

A composição do alimento e a pureza de produto (com base no percentual de insaturados) são determinadas na Tabela 1. O tempo de etapa foi 10 minutos. A temperatura do sistema foi ambiente exceto do IPA que foi a 55°C. As taxas de fluxo foram como segue:

Alimento: 0,4 ml/min. Enriquecimento: 3,0 ml/min.

Metanol: 5,0 ml/min. IPA: 5,0 ml/min.

Tabela 1: Pureza e Produção

	Pureza (com base no percentual de FAME insaturado)	Produção
Alimento	86,0	-
Efluente de Rafi-	78,3	-

nato		
Efluente de Pro- duto A	89,0	50,0
Efluente de Pro- duto B	84,4	0,5

O Rafinato foi mais baixo em FAME insaturado do que o alimento e deste modo foi enriquecido em FAME saturado.

Exemplo 4

5 Cromatografia de Leito Móvel Simulada com Resina Catiônica Argentada

A Cromatografia de Argentação de Leito Móvel Simulada foi realizada em um sistema de leito móvel simulado tipo 12-coluna AST (Figura 4) usando colunas de vidro que con-
 10 têm 40 mililitros, cada, de resina de cátion de ácido forte de permuta de íon argentada (neste caso Finex CS 24, argentada como no Exemplo 1). O sistema foi configurado em uma configuração 2-3-3-3-1 onde houve 2 colunas na zona de metanol 2, que deslocou o álcool de isopropila já na zona e pre-
 15 parou as colunas na zona para aceitar alimento, 6 colunas na zona de IPA (2 conjuntos de três em série) no qual IPA foi aplicado para eluir como "Produto A" (enriquecido em FAME monoinsaturada e esvaziado de FAME saturado e poliinsaturado) e "Produto B" (enriquecido em FAME poliinsaturado e es-
 20 vaziado de FAME saturado e monoinsaturado); eles foram então tirados do SMB como "efluente do Produto A" e "efluente de Produto B", respectivamente; 3 colunas na zona 1 metanol, que moveu os saturados do alimento para frente e faz com que

o FAME saturado saia do SMB como um efluente chamado "Rafinado" (enriquecido em FAME saturado e esvaziado de FAME insaturado (monoinsaturado e poliinsaturado)) e 1 coluna da zona de adsorção na qual o alimento foi carregado sobre a

5 coluna.

Soygold 1100 foi continuamente alimentado pelo topo da coluna 12 na zona de Adsorção. O tempo de etapa foram 13 minutos. A temperatura do sistema foi ambiente, exceto o IPA que ficou a 55°C. As taxas de fluxo foram como segue:

10 Soygold FAME: 0,1 ml/min. Metanol 2: 5,8 ml/min.

Metanol 1: 3,0 ml/min. IPA: 10,6 ml/min.

Tabela 2: Pureza e Produção

	Pureza de insaturado	Produção
Alimento	86,0	-
Rafinado	69,7	-
Produto A	97,3	52,2
Produto B	100,0	3,1

Um efluente de refinado esvaziado em FAME insaturado (e deste modo enriquecido em FAME saturado), um efluente de fração enriquecido em FAME monoinsaturado (Produto A) e um efluente enriquecido em FAME poliinsaturado (Produto B) saíram do SMB e foram analisados (Tabela 2).

15

O efluente de Refinado foi esvaziado de FAME insaturado, efluente do Produto A foi enriquecido em monoinsaturados, e efluente de produto B conteve somente o poliinsaturado desejado.

20

Exemplo 5

Teste de Pulso de Alumínio Argentado

Alumina básica granular (DD-6), Almatís AC, INC., Vidalia, LA) foi suspensa em água e o pH da suspensão foi ajustado para 7,2 para neutralizar a lama. A lama foi filtrada e a massa de filtro de alumina granular foi secada durante a noite a 85°C, em seguida assada a 650°C durante 2 horas (durante este tratamento, a área de superfície da alumina diminuiu de cerca de 350 metros quadrados/grama a cerca de 150 metros quadrados/grama). A alumina assada foi então suspensa em uma solução a 5% em peso de nitrato de prata em água deionizada. Esta lama foi secada durante a noite às 85°C, em seguida assada a 180°C durante 2 horas para produzir um primeiro adsorvente de alumina argentada que foi pálido em cor.

O primeiro adsorvente de alumina argentada foi embalado em uma coluna como no Exemplo 1 e um teste de pulso de FAME Soygold 1100 foi realizado como no Exemplo 1, exceto que a eluição foi realizada em dois estágios (com dois solventes em série). O teste de pulso foi realizado imediatamente após o tratamento de argentação, de forma que nenhum condicionamento fosse aplicado. Nenhum escurecimento visível ocorreu.

Após o Soygold 1100 pulso foi carregado no topo da coluna como no Exemplo 1, dois volumes de leito (BV) de heptano foram passados pelo leito de primeiro adsorvente de alumina argentada. Subseqüentemente, 3,5 volumes de leito de acetato de etila foram passados pelo leito.

Nenhuma eluição de FAME ocorreu com heptano; porém, quando acetato de etila foi passado pelo leito, a elui-

ção seletiva imediata de uma fração muito pequena enriquecida em FAME saturado (Sais Totais) e FAME monoinsaturado (C18:1) e destituído de FAME poliinsaturado (C18:2) foi observada em 2-2,2 volumes de leito (Figura 5; Concentração no eixo de ordenada é determinado em gramas/quilograma).

Deste modo, as frações de efluente coletadas antes de cerca de 2,2 volumes de leito foram destituídas de FAME poliinsaturado (C18:2 e C18:3 neste exemplo). Porém, uma fração de efluente que contém FAME substancialmente saturado (Sais Totais), e destituída de FAME insaturado, não foi obtida. Sem condicionar, a alumina argentada foi ineficaz no fornecimento de uma separação desejada de FAME saturado de FAME monoinsaturado.

Exemplo 6

15 Teste de Pulso de Alumina Argentada Condicionada

A alumina neutra (SIGMA A9003, Sigma-Aldrich, St., Louis, MO) tendo uma área de superfície de aproximadamente 150 metros quadrados/grama foi suspensa em uma solução de 20% em peso/peso de nitrato de prata e secada durante a noite a 85°C. O adsorvente foi carregado em heptano em uma coluna jaquetada de 100 ml e armazenado cerca de 72 horas em heptano para produzir um primeiro adsorvente de alumina argentada condicionado. O primeiro adsorvente argentado condicionado escureceu visivelmente após condicionamento com heptano.

A temperatura de coluna foi elevada para 50°C, e Soygold 1100 (2 ml) foi carregado sobre a coluna como no Exemplo 1. A eluição foi realizada com dois solventes como

no Exemplo 5, exceto com um volume menor de um primeiro solvente de heptano (0,6 BV), seguido por um segundo solvente (acetato de etila, 3,5 BV).

Uma fração altamente enriquecida em FAME saturado e destituída de FAME monoinsaturado e FAME poliinsaturado eluído a 0,7-1,3 BV (Figura 6) e tirada do SMB como um efluente. Uma fração enriquecida em FAME insaturado e destituída de FAME saturado e FAME poliinsaturado eluído a 1,3-1,4 BV e tirada do SMB como um efluente. Além disso, uma fração enriquecida em FAME poliinsaturado e destituída de FAME saturado e muito baixa em FAME monoinsaturado foi obtida coletando o efluente do adsorvente de 1,6 a 2,5 volumes de leito. A concentração no eixo de ordenada é determinada em gramas/quilograma.

Um segundo teste de pulso no primeiro adsorvente de alumina argentada condicionado foi realizado. Um primeiro efluente foi coletado até aproximadamente 1,2 BV, e um segundo efluente foi coletado de cerca de 1,2 a cerca de 2,5 BV, e pureza e produções foram calculadas. Os insaturados incluem C18:1, C18:2 e C18:3.

Tabela 3. Pureza e Produção

	Sais	C18:1	C18:2	C18:3	Pureza(%)	Produção(%)
	(g)	(g)	(g)	(g)		
Alimento	0,29	0,40	0,96	0,14	86,0% de insaturados	
Primeiro	0,23	0,00	0,00	0,00	99,3%	

ro E- fluente					de Sais	
Segundo Efluen- te	0,03	0,37	0,37	0,15	97,8% de in- satura- dos	100,2

O primeiro efluente foi enriquecido em FAME saturado e destituído de FAME insaturado. O segundo efluente foi enriquecido em FAME insaturado e conteve uma quantidade muito pequena de FAME saturado.

5 Exemplo 7

Coeficientes de Seletividade

Os coeficientes de seletividade de vários adsorventes foram calculados de testes de pulso realizados como no Exemplo 5 exceto que 2 BV de acetato de etila foram aplicados em vez de 3,5 BV. A alumina básica DD-6 granular (Al-
 10 matis CA, Inc., Vidalia, LA) foi argentada como recebido na forma básica e condicionada para um teste. Em outro teste o pH de DD6 foi ajustado usando ácido nítrico para fornecer alumina neutra antes da argentação e condicionamento. A a-
 15 lumina ácida Sigma (A-8753) foi argentada como recebida e condicionada. Os adsorventes foram secados em forno a 85°C durante a noite antes de ser argentada com soluções de nitrato de prata (indicadas na Tabela 4) como no Exemplo 1.

Seguinte ao tratamento de argentação com nitrato
 20 de prata, os adsorventes foram secados a 85°C, em seguida aquecidos a 180°C durante duas horas. Todos os adsorventes foram embalados em colunas. O adsorvente argentado (Fila 1)

foi pálido na cor e foi usado em um teste de pulso diretamente após a preparação. Os adsorventes condicionados (Filas 2-5) foram condicionados incubando-se em heptano nas colunas durante 72 horas antes de testes de pulso e escureceu na cor após o condicionamento.

Tabela 4. Seletividade de adsorvente argentado e adsorventes condicionados argentados

Fi-la	Adsorvente	Concentração de solução de nitrato de prata (%)	Seletividade (B) em eluição de heptano (0-2 BV)	Seletividade (B) em eluição de acetato de etila (0-2 BV)
1	Adsorvente argentado (nenhum condicionamento, como no exemplo 5)	5	1,06	0,37
2	Alumina básica condicionada	10	0,809	0,202
3	Alumina Neutra Condicionada	20	0,01	36,61
4	Alumina ácida condicionada	20	0,03	10,41
5	Adsorvente condicionado (como no exemplo 6)	5	0,01	4,61

A seletividade de adsorvente de alumina argentada sem condicionamento (fila 1) foi perto de 1.000 e deste modo baixo. A alumina básica condicionada teve seletividade li-

geiramente melhor, porém ainda foi baixa. A alumina neutra condicionada demonstrou a seletividade mais elevada, seguido pela forma ácida e pelo adsorvente condicionado.

O perfil de eluição para alumina ácida condicionada (Fila 4 de Tabela 4) é dado na Figura 7 (Concentração no eixo de ordenada é determinada em gramas/quilograma). Uma fração enriquecida em FAME saturado e virtualmente destituída de FAME monoinsaturado e FAME poliinsaturado pode ser obtida coletando o efluente em 0,6-2,2 BV. Além disso, uma fração enriquecida em FAME monoinsaturado e contendo muito pouco FAME saturado ou FAME poliinsaturado, foi obtida coletando efluente a 2,2-2,3 volumes de leito. Uma fração enriquecida em FAME poliinsaturada e esvaziada de FAME saturado e FAME monoinsaturado foi obtida coletando efluente em 2,3-3,5 BV.

Exemplo 8

Testes de Pulso de Alumina Esférica Argentada Condicionada

A alumina esféricos (LaChemCo, Gramercy, LA) tendo um valor de Hunter L de 82,58 foi suspensa com água e neutralizada com ácido nítrico concentrado. Neutro foi definido como o ponto no qual a porção de água da lama foi ajustada a pH 7,0. A lama foi secada durante a noite a 85°C. A alumina esférica neutralizada secada foi então suspensa com uma solução de 20% de nitrato de prata (AgNO_3) e a lama foi secada durante a noite a 85°C e colocada em um forno a 180°C durante duas horas, esfriada para formar um adsorvente de alumina esférica argentada. A cor Hunter L foi determinada

ser 69,27 (Tabela 5).

O adsorvente de alumina esférica argentada tendo um valor de Hunter L de 69,27 foi dividido em quatro lotes, carregado em quatro colunas de vidro jaquetada idênticas como no Exemplo 1 e cada leito adsorvente foi enxaguado com heptano.

O primeiro lote (Lote A) não foi condicionado, porém foi submetido imediatamente a um teste de pulso (40°C) com 2 ml de Soygold 1100 como no Exemplo 1, com 1,5 BV de heptano e 3,5 BV de acetato de etila. O valor de coeficiente de seletividade foi calculado ser 1,06 para a fração de heptano e 0,37 para a fração de acetato de etila. As relações de SME/UME para Lote A foram 0,17 (0-2 BV) e 0,359 (2-4 BV).

O segundo lote (Lote B) foi condicionado incubando-se em heptano durante 72 horas até que o adsorvente argentado fosse observado ter escurecido visivelmente, então o adsorvente de alumina esférico argentado condicionado foi removido da coluna e dividido em três partes. Parte B1 foi dessolventizado em ar em temperatura ambiente. A Parte B2 foi dessolventizada em ar a temperatura ambiente, então aquecida em um forno a 85°C durante uma hora. Parte B3 foi lavada com acetato de etila suficiente para deslocar heptano, dessolventizada em ar a temperatura ambiente e aquecida em um forno a 85°C durante uma hora. Após esfriar, os valores de cor Hunter L foram medidos.

O terceiro lote (Lote C) foi condicionado incubando-se em heptano durante 72 horas até que o adsorvente visi-

velmente escureceu para cinza, e um teste de pulso Soygold 1100 foi realizado com 1,5 BV de heptano e 3,5 BV de acetato de etila. As relações de SME/UME foram 13,0 (0-2 BV) e 0,06 (2-4 BV). Após o teste de pulso, foi calculado o valor de seletividade e a alumina argentada foi removida da coluna e 5 secada em ar. Os valores de cor Hunter L foram então medidos. O Lote C escureceu a um valor de Hunter L de 53,85 após o condicionamento e o teste de pulso.

O quarto lote (Lote D) foi tratado como Lote A, 10 exceto que o adsorvente esférico argentado foi condicionado incubando-se em heptano durante 120 horas antes que um teste de pulso fosse executado com 1,5 BV de heptano e 3,5 BV de acetato de etila. Coeficientes de seletividade excelentes foram obtidos (0-2 BV (heptano): 0,0; 2-4 BV (acetato de e- 15 tila): 298,5). Após o teste de pulso ter sido concluído, o adsorvente de alumina esférico argentado condicionado foi removido da coluna e secado por ar, e os valores de cor Hunter L foram medidos.

Tabela 5. Valores de Cor Hunter L

Valores de cor Hunter L	L
Alumina granular como recebida	82,58
Alumina granular argentada lote A (antes do condicionamento)	69,27
Lote B1 (condicionado com heptano)	60,51
Lote B2 (condicionado com heptano e aquecido)	60,43
Lote B3 (condicionado com heptano, lavado com acetato de etila e aquecido)	33,96

Lote C (condicionado com heptano (72 horas) e usado em um teste de pulso)	53,85
Lote D (condicionado com heptano (120 horas) e usado em um teste de pulso)	27,97

Exemplo 9

Teste de Pulso de Alumina Esférica Condicionada

Nos exemplos 5, 6, e 7, a separação boa foi obtida com alumina granular. Entretanto, o material não foi tão forte quanto desejado e deteriorou durante o uso, causando desenvolvimento de partículas finas após 2 ou 3 ciclos. Isto poderia criar problemas devido aos aumentos na queda de pressão pela coluna durante uso. "Alumina esférica" foi obtida de LaChemCo (Gramercy. LA). A área de superfície foi 312 m²/gm, o volume de poro total foi 0,1519 cc/gm. O teor de umidade livre foi 20,9%, e a perda total em ignição (LOI) foi 31,7%.

O pH da Alumina Esférica foi ajustado como no Exemplo 5 e aquecido durante a noite a 85°C para secar. A alumina esférica seca foi suspensa em 5% de nitrato de prata e água deionizada, e aquecida durante a noite a 85°C para secar. O material adsorvente foi então aquecido a 180°C durante 2 horas para produzir alumina argentada esférica. Após a preparação, o valor de cor Hunter L deste adsorvente de alumina esférico argentado foi 69,27.

O adsorvente de Alumina Esférico argentado foi carregado em uma coluna em heptano e condicionado em heptano durante 72 horas para formar uma adsorvente de alumina esférico argentado condicionado que escureceu visivelmente.

Um teste de pulso com Soygold 1100 foi realizado como no Exemplo 5 exceto que 1,5 BV de heptano foi aplicado, seguido por 2,5 BV de acetato de etila. Foram obtidas excelentes seletividade e relações de SME/UME (Tabela 6). Uma
 5 fração enriquecida em FAME saturado (SME) e esvaziada de FAME monoinsaturado e FAME poliinsaturado foi obtida coletando-se o efluente a 0,6-2,0 BV. Uma fração esvaziada de FAME saturado e enriquecida em FAME insaturado (C18:1 + C18:2 + C18:3; UME) foi obtida coletando-se o efluente a
 10 2,0-3,0 BV (Figura 8; Concentração no eixo de ordenada é determinada em gramas/quilograma).

Tabela 6. Seletividade e relações de SME/UME de Alumina Esférica

0-2 BV de Seletividade de Heptano	0,013
0-2 BV de SME/UME de Heptano	7,053
2-4 BV de Seletividade de EtOAc	11,529
2-4 BV de SME/UME de EtOAc	0,024

Exemplo 10

15 Tamanho de Partícula da Alumina Esférica

Um teste de ciclo de Alumina Esférica argentada condicionada (17 ml em coluna embalada) condicionada substancialmente como no Exemplo 9 foi realizado durante 102,5 ciclos para determinar a força do adsorvente. Em um deter-
 20 minado ciclo, o alimento (Soygold 1100) foi alimentado ao topo da coluna durante 24 segundos, seguiu por eluente de heptano durante 30 minutos; isto foi seguido por eluente de acetato de etila durante 50 minutos e então uma lavagem de heptano durante 60 minutos (tudo a uma taxa de fluxo de 2

ml/min).

A análise do tamanho de partícula foi feita no adsorvente antes e após o teste de ciclo. O tamanho de partícula da Alumina Esférica condicionada foi substancialmente inalterado após 102,5 ciclos, indicando a força do adsorvente (Tabela 7).

Tabela 7. Tamanhos de Partícula de Alumina Esférica antes e após os testes de ciclo.

Diâmetro da Partícula	$\leq 10\%$	$\leq 50\%$	$\leq 90\%$
Antes do Teste	242 μm	397 μm	581 μm
Após 102,5 ciclos	310 μm	460 μm	666 μm

Exemplo 11

10 Cromatografia de Leito Móvel Simulada com Adsorvente de Alumina Argentado Condicionado Esférico e Duas Correntes de Eluição

A alumina esférica é suspensa com água e neutralizada com ácido nítrico concentrado. Neutro é definido como o ponto no qual a porção de água da lama foi ajustado a pH 7,0. A lama é secada durante a noite a 85°C. A alumina esférica neutralizada secada é então suspensa com uma solução de 20% de nitrato de prata (AgNO_3) e a lama é secado durante a noite a 85°C, colocada em um forno a 180°C durante duas horas, e esfriada para formar um adsorvente de alumina esférico argentado.

O adsorvente de alumina esférico argentado é emba-

lado em 12 colunas de vidro, cada contendo 40 mililitros, e incubado em heptano durante 72 horas para fornecer um adsorvente de alumina esférico argentado condicionado. A Cromatografia de Argentação de Leito Móvel simulada é realizada em um sistema de leito móvel simulado (SMB) tipo 12-coluna AST (Figura 9) usando as colunas de vidro contendo 40 mililitros, cada, de material adsorvente.

O alimento contendo compostos a serem separados (neste caso, FAME Soygold 1100) é continuamente alimentado ao sistema que é configurado em uma configuração 2-5-3-2 como segue: 2 colunas estão em uma zona de evacuação de acetato de etila (esta zona desloca acetato de etila de coluna e a prepara para zona de adsorção); 5 colunas estão em uma segunda zona de dessorção (esta zona elui os ésteres de metila insaturados, como também extrai qualquer material restante da zona, tirando ambos do SMB como um efluente); 3 colunas estão em uma primeira zona de extração (esta zona extrai qualquer éster de metila saturado restante da zona, deixando o éster de metila insaturado adsorvido e tirando um efluente enriquecido em ésteres de metila saturado do SMB); e 2 colunas estão em uma zona de alimentação/adsorção/refinado (esta zona permite a adsorção de todo éster de metila insaturado ao mesmo tempo em que a adição de heptano proíbe a adsorção dos ésteres de metila saturados) tendo uma corrente de efluente na qual um efluente enriquecido em FAME saturado é tirado do SMB. O tempo de etapa são 10 minutos. A temperatura do sistema é ambiente em todas as zonas exceto a zona de dessorção insaturada (acetato de etila). As taxas de fluxo

são como segue:

Alimento: 0,4-1,0 ml/min. Acetato de etila: 2,0-4,0 ml/min.

Heptano 1: 2,0-3,5 ml/min. Heptano 2: 1,0-3,0 ml/min.

O uso de heptano, na zona de extração saturada e zona de alimentação/adsorção/rafinato, causa a eluição de uma corrente de refino enriquecida em FAME saturado e esvaziada de FAME insaturado (que são adsorvidos no adsorvente), e permite o refino sair do SMB como um efluente. A eluição de acetato de etila, na segunda zona de dessorção, fará com que FAME insaturado dessorva e a corrente de efluente que sai da coluna seja enriquecida em FAME insaturado e esvaziada de FAME saturado.

15 Exemplo 12

Cromatografia de Leito Móvel Simulada com Adsorvente de Alumina Esférica Argentada Condicionada e Três Zonas de Eluição

A alumina esférica argentada condicionada é substancialmente preparada como no Exemplo 11 e a Cromatografia de Argentação de Leito Móvel Simulada é realizada em um sistema de leito móvel simulado (SMB) tipo 12-coluna AST (Figura 10) usando colunas de vidro contendo 40 mililitros, cada, de adsorvente.

25 O alimento contendo compostos a serem separados (neste caso, efluente de acetato de etila dessolventizado enriquecido em FAME insaturado da segunda zona de dessorção no Exemplo 11) é alimentado continuamente em coluna 11 do

sistema de SMB que é configurado em uma configuração 1-3-4-2-2 como segue: Coluna 1 está na zona de recarga (esta zona desloca acetato de etila da coluna e o prepara para a zona de alimentação/adssorção). As colunas 2-4 compreendem a zona de extração de acetato de etila (esta zona elui o FAME altamente insaturado [C18:3], como também extrai qualquer material restante da zona, ao mesmo tempo em que permitindo tirar do SMB como um fluxo de efluente enriquecido em FAME C18:3). As colunas 5-8 compreendem a zona de dessorção intermediária (esta zona dessorve [usando heptano/EA na relação 2] os ésteres de metila intermediariamente insaturados [C18:2] da zona, deixando a maioria dos ésteres de metila altamente insaturados adsorvidos, e permite uma fração enriquecida em C18:2 sair do SMB como um efluente).

As colunas 9-10 compreendem a zona de dessorção mais baixa (esta zona permite a dessorção de todo o éster de metila monoinsaturado [C18:1] porém a relação de acetato de heptano/etila [relação 1] permiet que os ésteres de metila altamente insaturados permaneçam no adsorvente, permitindo uma fração enriquecida em FAME monoinsaturado saia do SMB como um efluente). As colunas 11-12 compreendem a zona de adsorção intermediária e mais alta (esta zona permite a adsorção do éster de metila altamente insaturado [C18:2, C18:3] ao mesmo tempo em que a relação de heptano/acetato de etila proíbe a adsorção dos componentes de graus mais baixos de insaturação [C18: 1]).

O heptano/acetato de etila na relação 2 contém uma maior proporção de acetato de etila do que heptano/acetato

de etila na relação 1. O heptano/acetato de etila na relação 2 contém menos do que cerca de 6% de acetato de etila, e heptano/acetato de etila na relação 1 contém menos do que cerca de 3% de acetato de etila. Os termos mais baixo, intermediário e mais elevado (ou mais altamente) se referem ao grau de insaturação dos componentes individuais.

O tempo de etapa são 10 minutos. A temperatura do sistema é ambiente na recarga, mais elevada e intermediária na adsorção, e mais baixa na zona de dessorção; 35°C na zona de dessorção intermediária, e 40°C na zona de acetato de etila. As taxas de fluxo seriam como segue:

Alimento: 0,4-1,0 ml/min. Acetato de etila: 1,0-4,0 ml/min.

relação 1 de Hept/EA: 2,0-3,0 ml/min. Recarga: 0,5-4,0 ml/min.

relação 2 de Hept/EA: 1,0-3,0 ml/min.

O uso de relações diferentes de heptano e acetato de etila e temperaturas diferentes pelo sistema permite a eluição de um efluente enriquecido insaturada mais baixo (C18:1), um efluente enriquecido não insaturada intermediário (C18:2); deixando os ésteres de metila principalmente altamente insaturados adsorvidos no adsorvente. A eluição de acetato de etila, na zona de extração de acetato de etila, faz com que os ésteres de metila altamente insaturados dessorvam e o efluente da coluna então seja enriquecido em ésteres de metila altamente insaturados (C18:3).

Todas as publicações, patentes e pedidos de patentes mencionados nesta especificação são indicativos do nível

de capacidade daqueles versados na técnica à qual esta invenção pertence, e estão aqui incorporados por referência na mesma extensão como se cada publicação, patente ou pedido de patente individual especificamente e individualmente fossem
5 indicados serem incorporados aqui por referência.

Tendo agora completamente descrito esta invenção, será entendido por aqueles de experiência ordinária na técnica que o mesmo pode ser realizado dentro de uma faixa ampla e equivalente de condições, formulações, e outros parâ-
10 metros sem afetar o escopo da invenção ou qualquer modalidade deste.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma composição enriquecida, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido método é um processo cromatográfico de leito móvel simulado que compre-

5 ende:

(a) combinar uma primeira composição compreendendo,

i) pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono saturada C_{12-24} , e

10 ii) pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada,

com um adsorvente argentado selecionado do grupo que consiste em

uma resina catiônica argentada e

15 uma alumina argentada condicionada tendo sido contactada com um solvente não polar durante pelo menos cerca de 24 horas na ausência da referida primeira composição,

onde o referido adsorvente argentado está contido nos leitos, colunas ou partes cromatográficos deste dispo-

20 tos em uma disposição cromatográfica de leito móvel simulado;

(b) contatar a referida primeira composição combinada e o referido adsorvente com um ou mais solvente(s) simultaneamente ou em seqüência; e

25 (c) eluir a segunda composição que é enriquecida relativa à primeira composição em pelo menos um dos referidos compostos contendo pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada,

onde uma segunda composição enriquecida em um ou mais dos referidos compostos contendo uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada é preparada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida segunda composição compreende pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} monoinsaturada, e opcionalmente pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} poliinsaturada.

10 3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

(d) combinar a referida segunda composição com um segundo adsorvente selecionado do grupo que consiste na referida resina argentada catiônica e no referido alumínio argentado condicionado, o referido segundo adsorvente sendo o
15 mesmo ou um adsorvente argentado diferente da referida etapa (b);

em que o referido segundo adsorvente está contido nos leitos, colunas ou partes cromatográficas destes, dis-
20 postos em uma disposição cromatográfica de leito móvel simulado;

(e) contatar a referida segunda composição combinado e o referido segundo adsorvente com um ou mais solventes simultaneamente ou em seqüência; e

25 (f) eluir uma terceira composição que é enriquecida relativa à referida segunda composição no referido pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} monoinsaturada;

onde uma composição enriquecida no referido pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ monoinsaturada é preparada.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

(g) eluir uma quarta composição que é enriquecida relativa à referida segunda composição no referido pelo menos um composto contendo pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ poliinsaturada.

10 5. Método, de acordo com a reivindicação 4,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ poliinsaturada é di-insaturada ou tri-insaturada.

6. Método, de acordo com a reivindicação 4,
CARACTERIZADO pelo fato de que adicionalmente compreende,
15 subsequente a referida etapa (f) e antes da referida etapa (g), contatar o referido adsorvente com um ou mais solventes simultaneamente ou em sequência.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4,
CARACTERIZADO pelo fato de que adicionalmente compreende:
20 (h) eluir uma quinta composição que é enriquecida relativa à referida segunda composição no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ insaturada, em que a referida cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ insaturada é tri-insaturada.

25 8. Método, de acordo com a reivindicação 7,
CARACTERIZADO pelo fato de que adicionalmente compreende: subsequente a referida etapa (g) e antes da referida etapa (h), contatar o referido adsorvente com um ou mais solventes

simultaneamente ou em seqüência.

9. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

(h) combinar a referida quarta composição com um terceiro
5 adsorvente que é o mesmo ou um adsorvente argentado diferente da referida etapa (b) e/ou da referida etapa (e), e é selecionado do grupo que consiste em uma resina catiônica argentada e uma alumina argentada condicionada;

em que o referido adsorvente argentado está contido
10 do em leitos, colunas ou partes cromatográficas destes, dispostos em uma disposição cromatográfica de leito móvel simulado;

(i) contatar a referida quarta composição combinada e o referido terceiro adsorvente com um ou mais solventes
15 simultaneamente ou em seqüência; e

(j) eluir uma quinta composição que é enriquecida relativa à referida quarta composição no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ di-insaturada;

20 em que uma composição enriquecida no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ di-insaturada é preparado.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

25 (k) eluir uma sexta composição que é enriquecida relativa à referida primeira composição no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ insaturada, em que a referida cadeia de carbono C₁₂₋₂₄ insatu-

rada é tri-insaturada.

11. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende: subsequente a etapa referida (j) e antes da referida etapa (k), contatar o referido adsorvente com um ou mais solventes simultaneamente ou em sequência.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende: subsequente a referida etapa (b) e antes da referida etapa (c), eluir uma composição enriquecida em pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} saturada.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido adsorvente é uma alumina argentada condicionada.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido adsorvente é uma alumina argentada esférica.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido adsorvente é uma alumina neutra argentada condicionada.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido adsorvente é uma alumina ácida argentada condicionada.

17. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido adsorvente é uma resina catiônica argentada.

18. Método, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que a referida resina catiônica argentada é uma resina de troca de íon de ácido forte.

19. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida primeira composição compreende lipídios.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido lipídio compreende ésteres de alquila de ácido graxo (C_{1-5}).

21. Método, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os referidos ésteres de alquila de ácido graxo (C_{1-5}) são ésteres de etila ou metila.

22. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida alumina argentada condicionada tem um valor de cor Hunter L que é pelo menos cerca de 10% mais baixo do que o valor de cor Hunter L antes do condicionamento.

23. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida alumina argentada condicionada tem um valor de cor Hunter L que é pelo menos cerca de 20% mais baixo do que o valor de cor Hunter L da referida alumina antes do condicionamento.

24. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido solvente não polar é heptano ou hexano.

25. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido processo cromatográfico de leito móvel simulado compreende uma ou mais zonas, onde cada zona é definida pela função primária de um ou

mais leito(s), coluna(s) ou parte(s) cromatográfica deste contido em cada zona.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as seguintes zonas:

- (a) zona de eluição de solvente A;
- (b) zona de eluição de solvente B;
- (c) zona de enriquecimento; e
- (d) zona de adsorção; em que o referido solvente A

10 de (a) e solvente B de (b) são diferentes.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido solvente A é isopropanol e o referido solvente B é metanol.

28. Método, de acordo com a reivindicação 26, 15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido solvente A é acetato de etila e o referido solvente B é heptano.

29. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende as seguintes zonas:

- 20 (a) zona de adsorção intermediária e mais elevada,
- (b) zona de dessorção mais baixa;
- (c) zona de dessorção intermediária;
- (d) zona de extração; e
- (e) zona de recarga;

25 em que uma composição enriquecida em ésteres de metila de ácido graxo monoinsaturada é tirada do leito móvel simulado como um efluente da zona de adsorção mais baixa;
uma composição enriquecida em C18:2 é tirada do

leito móvel simulado como um efluente da zona de dessorção intermediária; e

uma composição enriquecida em ésteres de metila de ácido graxo C18:3 é permitida sair do leito móvel simulado
5 como um efluente da zona de extração.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo fato de que heptano/acetato de etila em uma relação 1 é aplicado na zona de adsorção mais baixa;

heptano/acetato de etila em uma relação 2 é aplicado na zonas de dessorção intermediária; e
10

acetato de etila é aplicado na zona de extração;

em que o teor de acetato de etila em heptano/acetato de etila na relação 1 é menor do que o teor de acetato de etila na relação 2 de heptano/acetato de etila.

15 31. Método, de acordo com a reivindicação 30, **CARACTERIZADO** pelo fato de que heptano/acetato de etila na relação 1 contém menos do que cerca de 3% de acetato de etila e o heptano/acetato de etila na relação 2 contém menos do que cerca de 6% de acetato de etila.

20 32. Método, para preparar um adsorvente de alumina argentada, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(a) fornecer um adsorvente de alumina argentada que tem:

(i) uma seletividade inicial (B_1); e,

25 (ii) um valor de cor Hunter L inicial (IHC);

(b) submeter a referida alumina argentada a um processo de condicionamento durante pelo menos cerca de 24 horas por meio do qual um adsorvente de alumina argentada

condicionado é preparado tendo:

(i) uma segunda seletividade (B_2); e,

(ii) um segundo valor de cor Hunter L (HC-2);

em que, B_1 é um valor entre cerca do valor de B_2 e
5 aproximadamente 1.000, e HC-2 é pelo menos cerca de 10% mais
baixo do IHC.

33. Método, de acordo com a reivindicação 32,
CARACTERIZADO pelo fato de que o referido processo de condi-
cionamento compreende contatar a alumina com um líquido para
10 uma porção ou todo o condicionamento.

34. Método, de acordo com a reivindicação 33,
CARACTERIZADO pelo fato de que o referido líquido é um sol-
vente não polar.

35. Método, de acordo com a reivindicação 32,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido segundo valor de
cor Hunter L é abaixo de cerca de 70.

36. Método para preparar uma composição enriqueci-
da, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido método é um
processo cromatográfico de leito móvel simulado que compre-
20 ende:

(a) combinar uma primeira composição compreenden-
do:

(i) pelo menos um composto que contém pelo menos
uma cadeia carbono C_{12-24} saturada e

25 (ii) pelo menos um composto que contém pelo menos
uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada com um adsorvente ar-
gentado selecionado do grupo que consiste em uma resina ca-
tiônica e uma alumina condicionada;

em que o referido adsorvente está contido em leitos, colunas ou partes cromatográficas deste, dispostos em uma disposição cromatográfica de leito móvel simulado;

(b) contatar a referida primeira composição combinada e o referido adsorvente com um ou mais solvente(s) simultaneamente ou em sequência; e

(c) eluir uma segunda composição que é enriquecida relativa à referida primeira composição no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada;

em que uma segunda composição enriquecida no referido pelo menos um composto contendo uma cadeia de carbono C_{12-24} insaturada é preparada.

37. Método, para preparar uma composição enriquecida, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido método é um processo cromatográfico de leito móvel simulado que compreende:

(a) combinar uma primeira composição compreendendo:

(i) pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia carbono C_{12-24} monoinsaturada e

(ii) pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} poliinsaturada com um adsorvente argentado selecionado do grupo que consiste em uma resina catiônica e uma alumina condicionada;

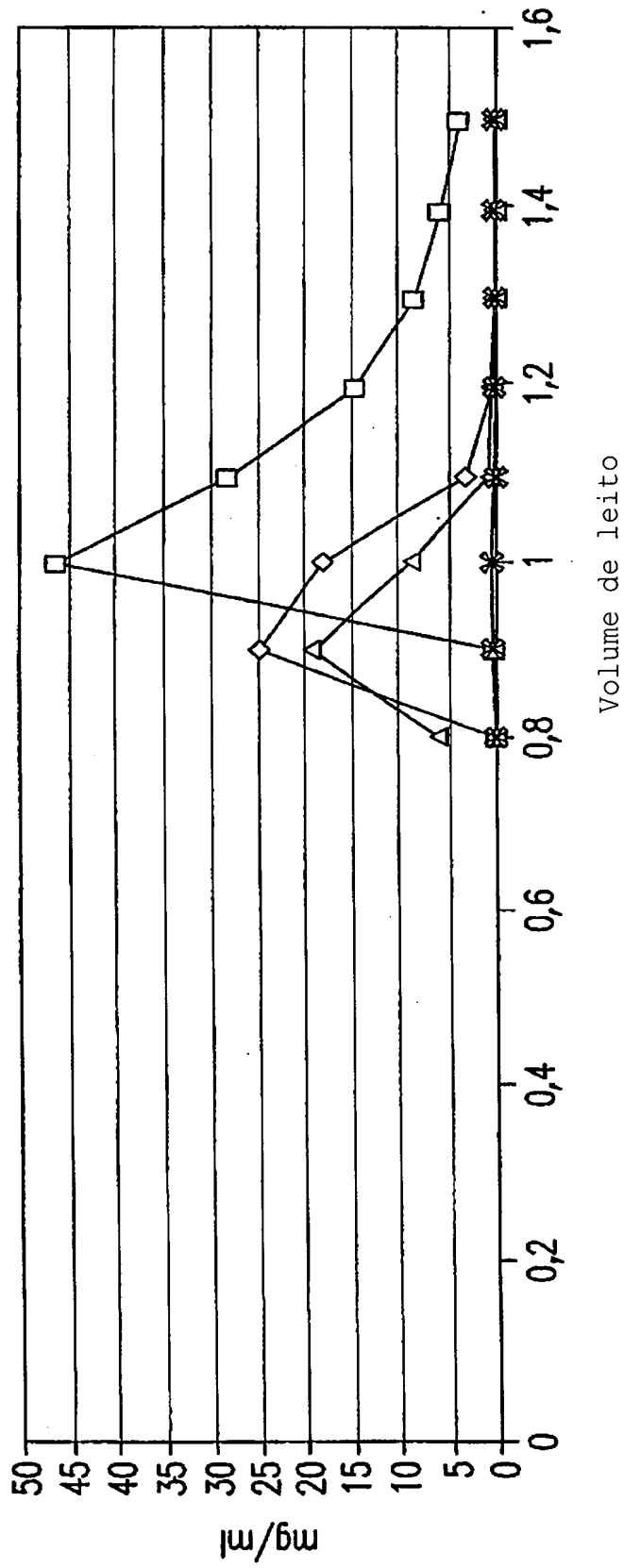
onde o referido adsorvente esta contido em leitos, colunas ou partes cromatográficas destes, dispostos em uma disposição cromatográfica de leito móvel simulado;

(b) contatar a referida primeira composição combinada e referido adsorvente com um ou mais solvente(s) simultaneamente ou em sequência; e

(c) eluir uma segunda composição que é enriquecida
5 relativa à referida primeira composição no referido pelo menos um composto que contém pelo menos uma cadeia de carbono C_{12-24} poliinsaturada;

em que uma segunda composição enriquecida no referido pelo menos um composto contendo uma cadeia de carbono
10 C_{12-24} poliinsaturada é preparada.

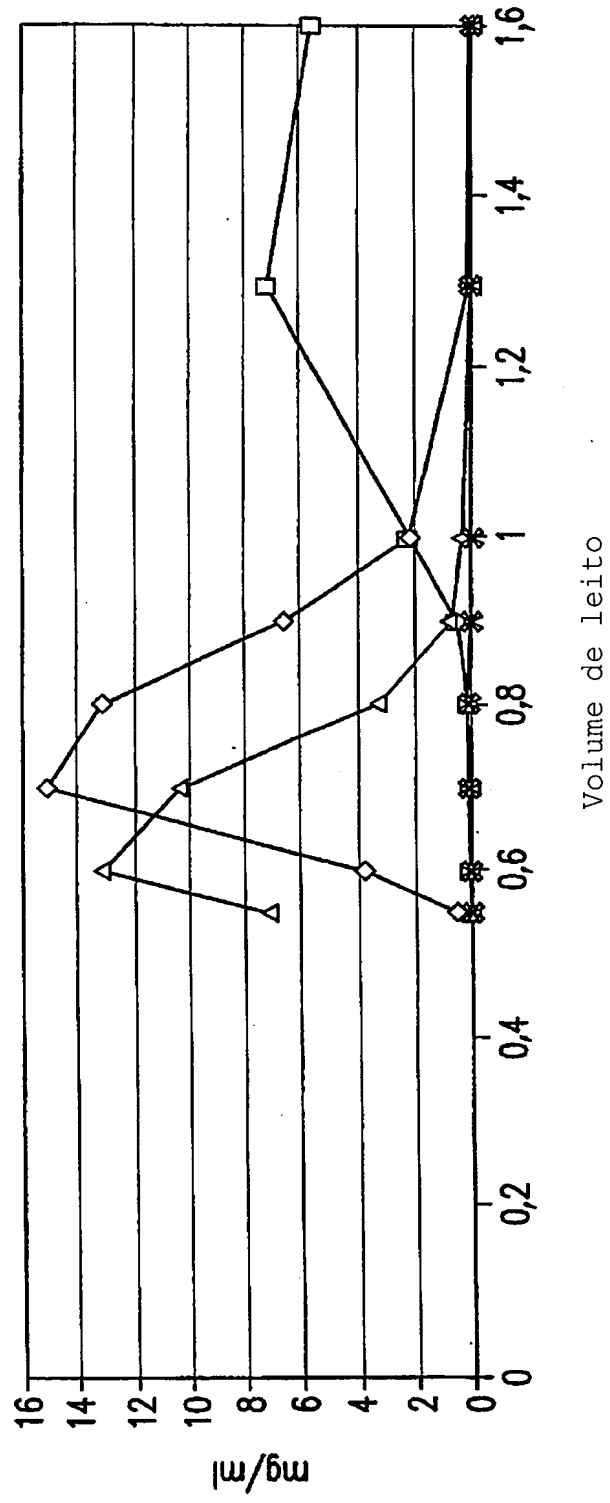
EXC04, MeOH, 2F, 5R, ambiente



—△— Sats —◇— C18:1 —□— C18:2 —*— C18:3

FIG.1

CS24, MeOH, 2F, 5R, ambiente



—△— Sats —◇— C18:1 —□— C18:2 —*— C18:3

FIG.2

(Configuração) 4-3-2-3

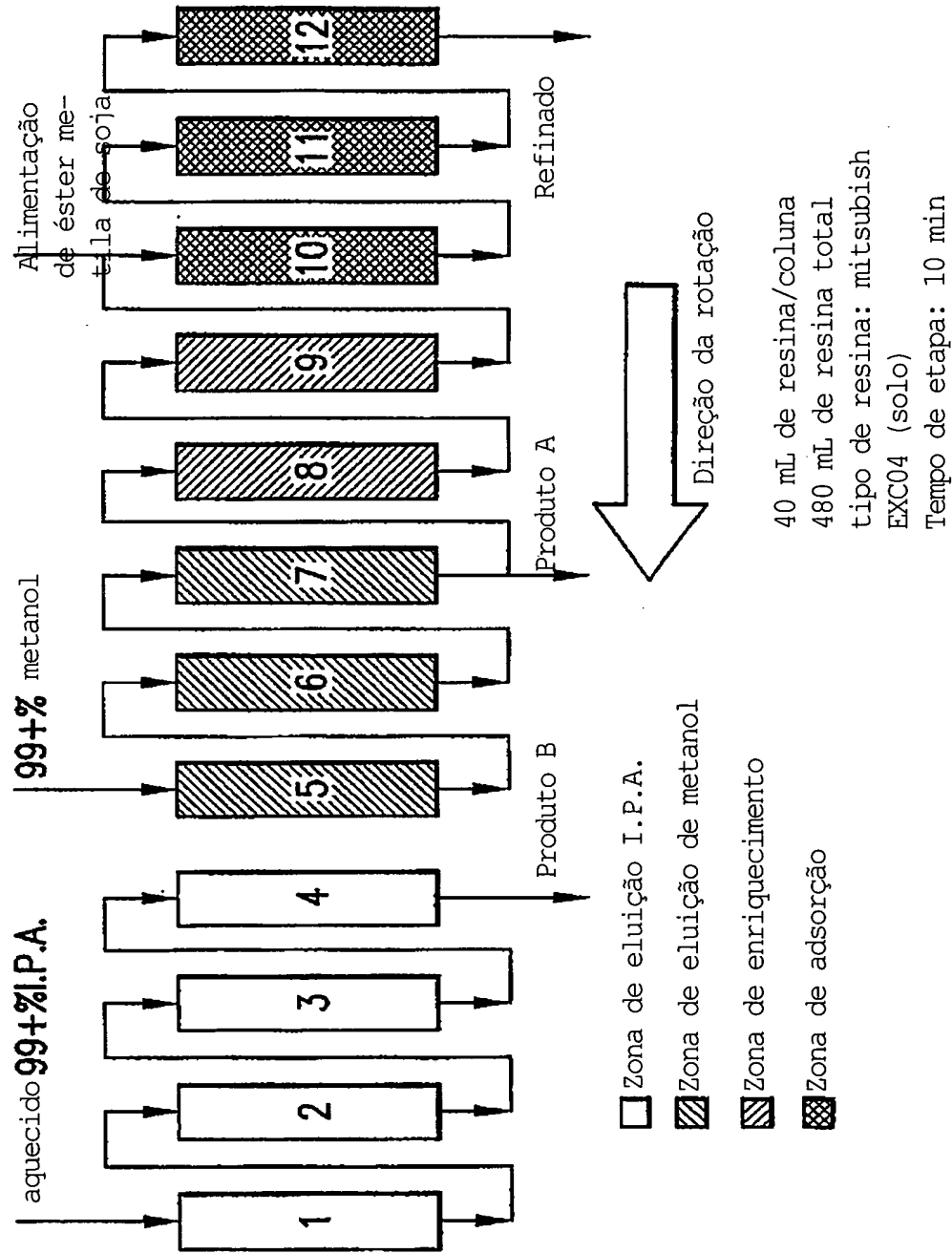


FIG.3

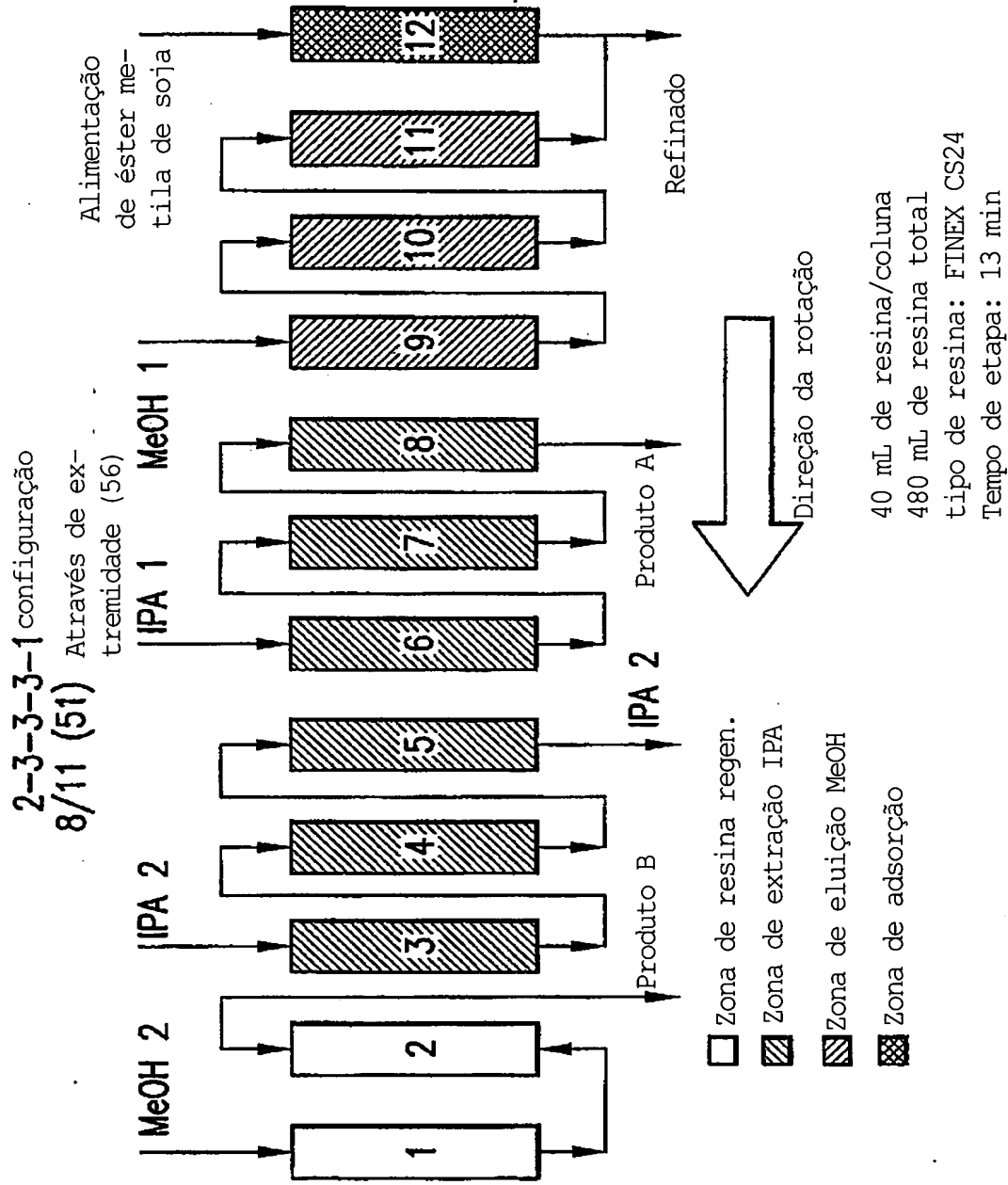


FIG.4

5/11/04 DD6(Lg) (5% Ag) (LSA) Neutro 2F 5R Amb 2BV Hept.-3,5BV EtOAc

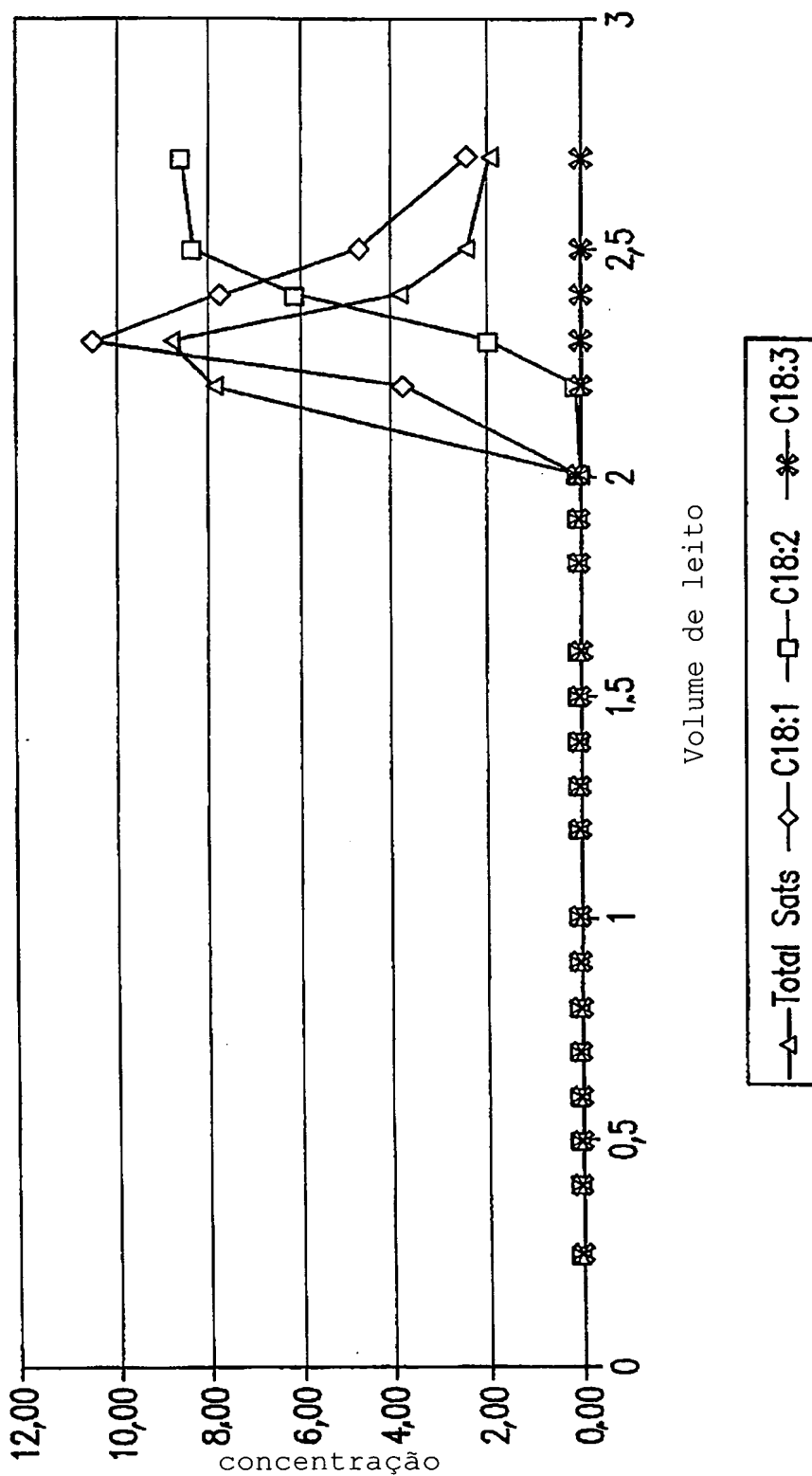


FIG.5

Alumina A9003 (Ag 20%) .6BV_{Heptano}/3.5BV_{Acetato de etila} 2F 5R 50C

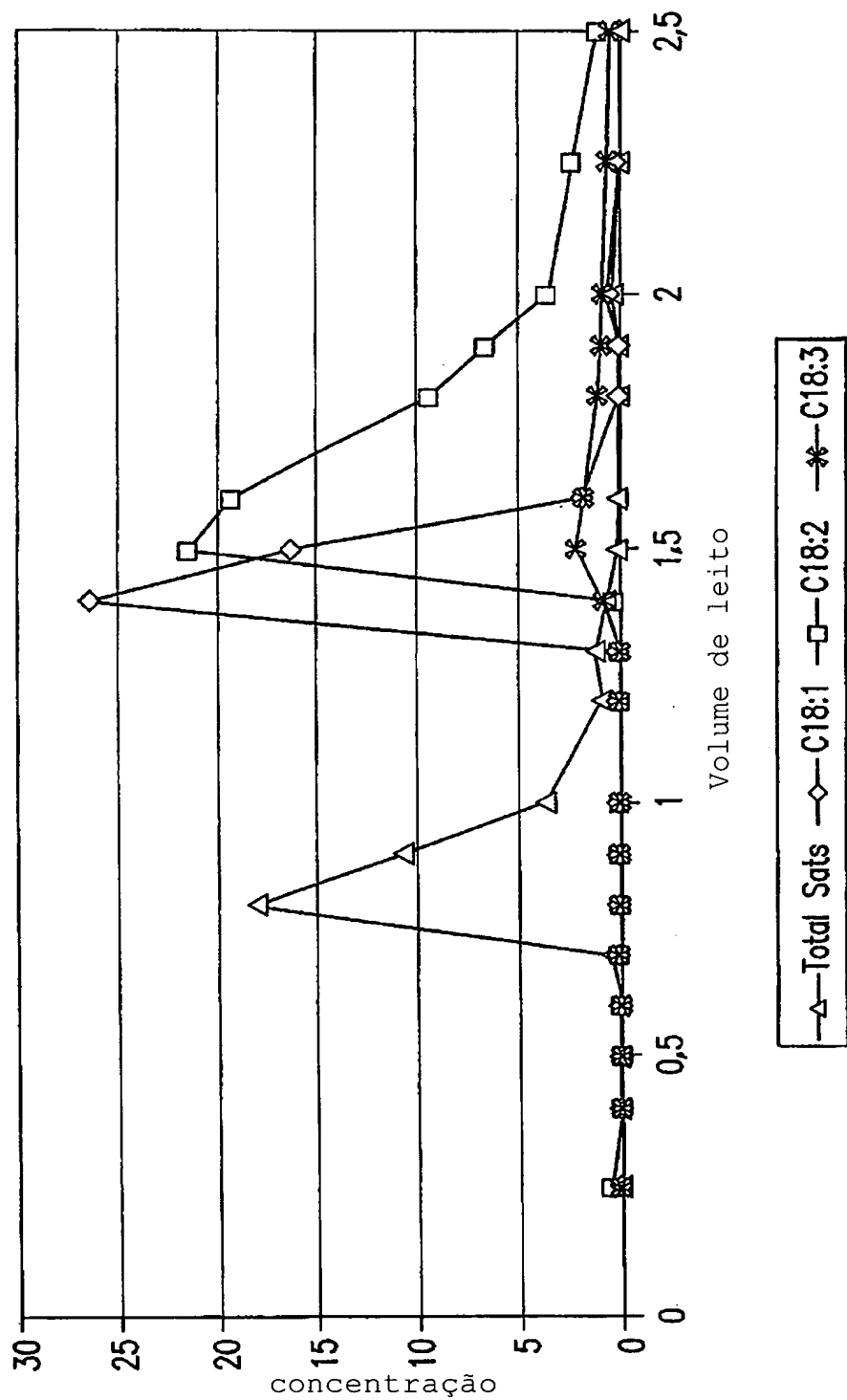


FIG.6

Sigma(A8735)(ácido)(20%Ag) 2F 5R Amb 2BV Heptano -
3.5BV EtOAc

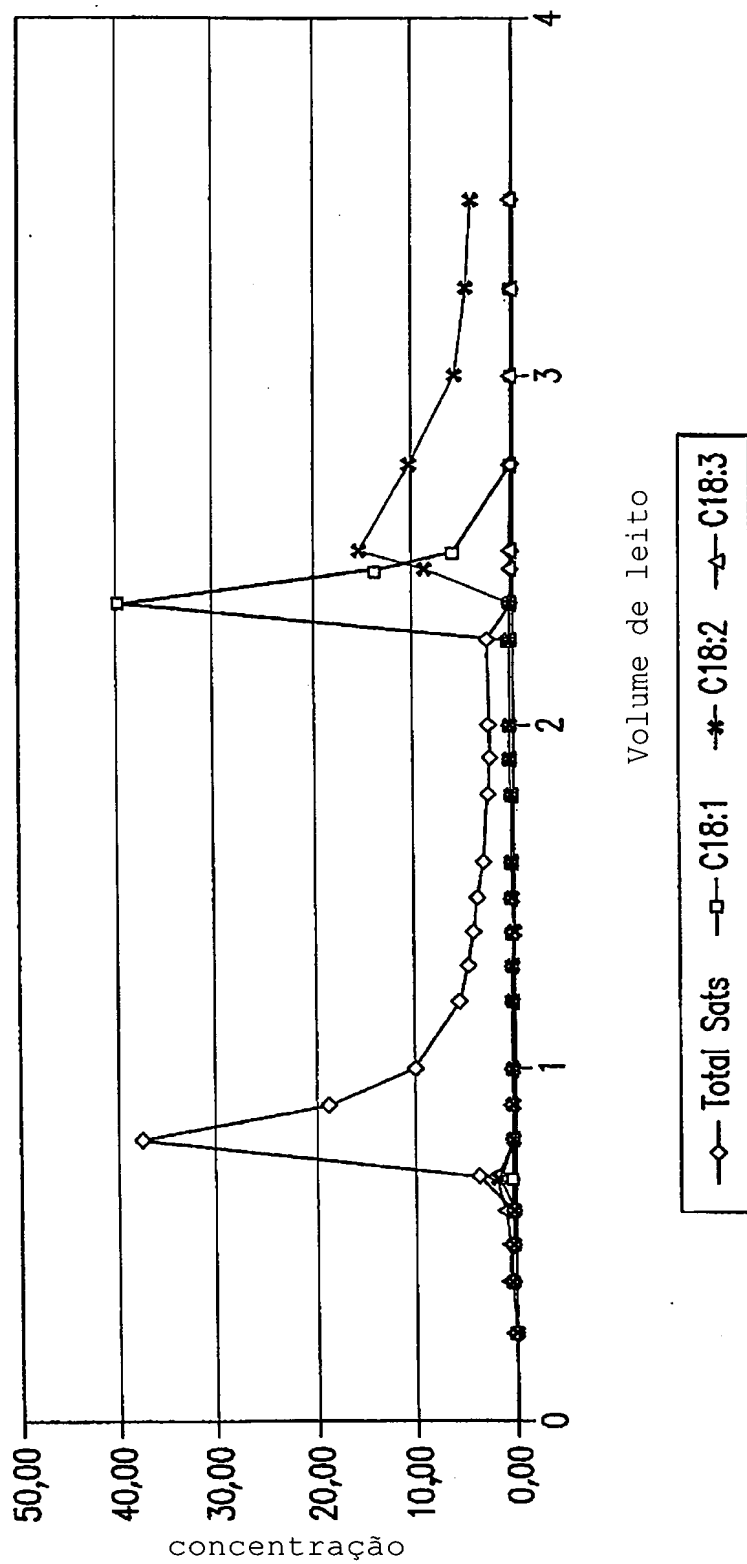
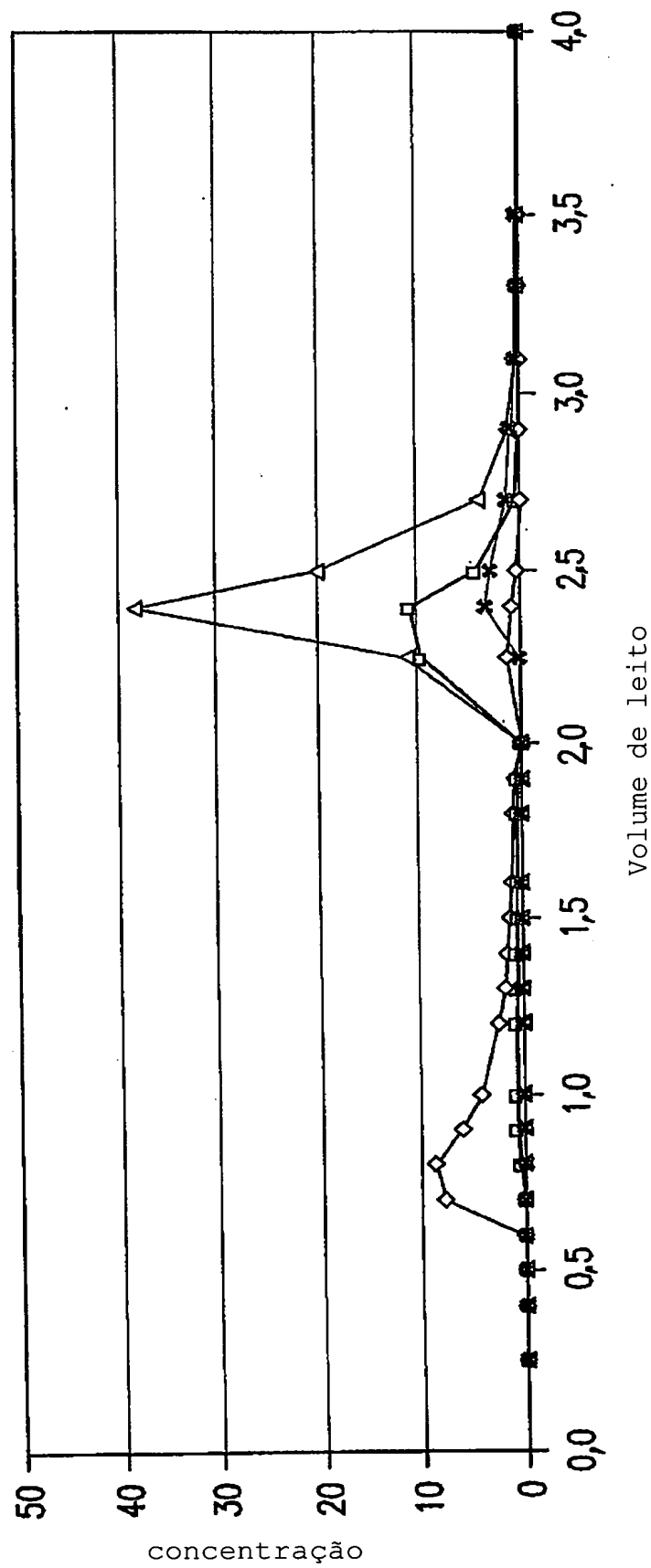


FIG.7

(Alumínio esférico) 10/21/04 LaChemCo (5% Aq) Repetição 10/19/04 2F 5R Amb.
 Hept.(1.5BV) Seguido por acetato de etila (2,5BV)



—◇— Total Sats —□— C18:1 —△— C18:2 —*— C18:3

FIG.8

(Configuração) 2-5-3-2

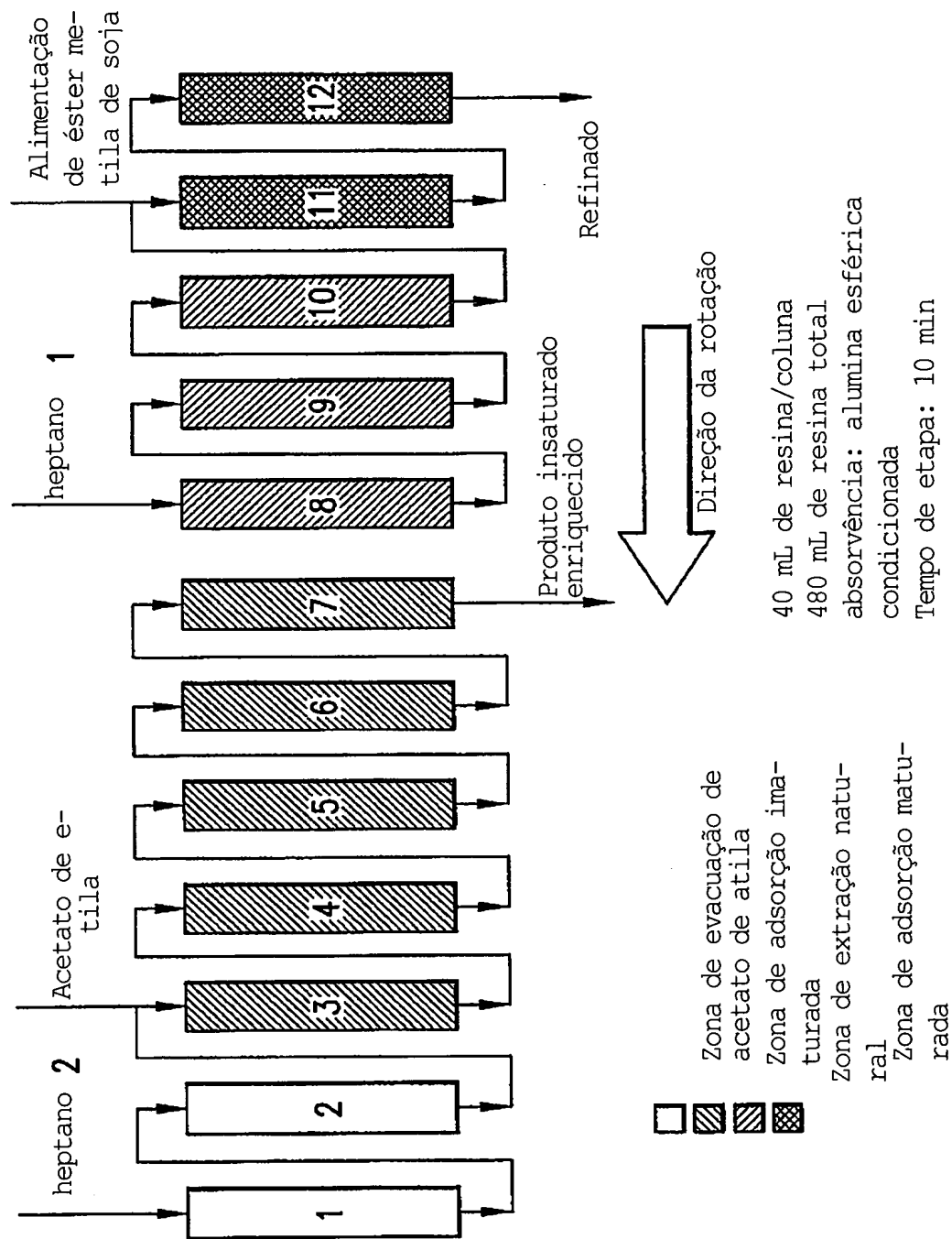
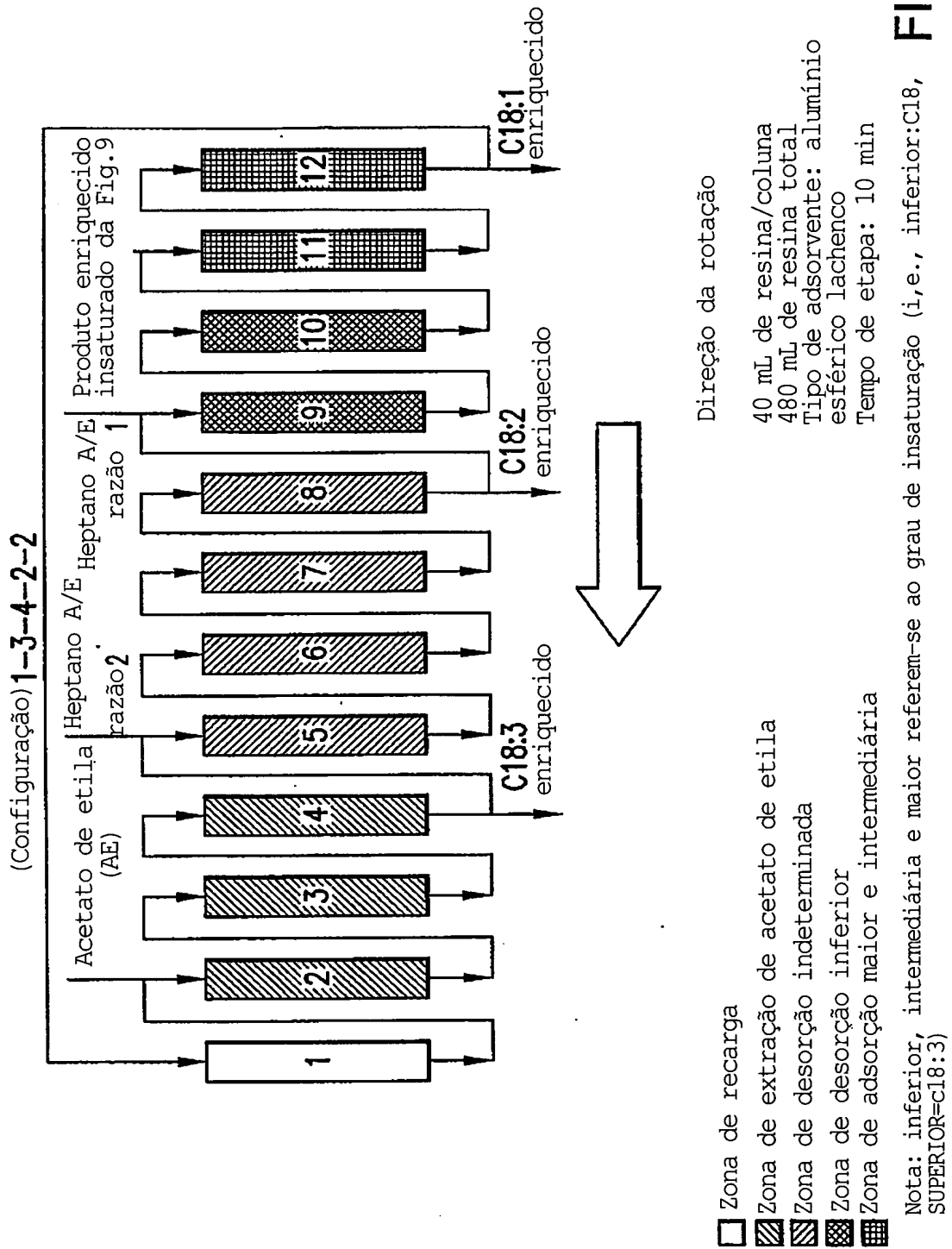


FIG. 9



RESUMO

"MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO USANDO CROMATOGRÁFIA DE ARGENTAÇÃO"

A presente invenção está voltada a um método para
 5 preparar composições enriquecidas em compostos que contêm
 cadeias de carbono de graus variados de insaturação que usam
 cromatografia de argentação. O presente método utiliza uma
 resina catiônica argentada ou uma alumina argentada condi-
 cionada para separar compostos contendo cadeias de carbono
 10 saturadas ou mono-insaturada a partir de compostos que têm
 cadeias de carbono poliinsaturadas presente em uma composi-
 ção inicial. A invenção é particularmente útil para prepa-
 rar uma composição enriquecida em ésteres de alquila de áci-
 do graxo poliinsaturado de misturas de ésteres de ácido gra-
 15 xo em uma composição inicial derivada de óleos vegetais. A
 presente invenção também está voltada a um método para pre-
 parar um adsorvente de alumina argentado condicionado que
 tem seletividade aumentada para compostos que contêm uma ou
 mais cadeias de carbono poliinsaturadas.