



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 93895 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C11B003/00 A

B01D061/14 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.04.27

(30) *Prioridade:* 1989.04.28 GB 8909804

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.11.20

(45) *Data e BPI da concessão:*
07/96 1996.07.10

(73) *Titular(es):*

UNILEVER NV.

455, WEENA NL-3013 AL ROTTERDAM NL

(72) *Inventor(es):*

LUTZ SIGHARD ASBECK

JACOBUS CORNELIS SEGERS

DE
NL

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ

RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA DESPARAFINAÇÃO DE ÓLEO SECO

(57) *Resumo:*

DESPARAFINAÇÃO; ÓLEO; SECAGEM; ARREFECIMENTO;
REMOÇÃO; CERAMSÓLIDA; MICROFILTRAÇÃO

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 93 895

REQUERENTE: UNILEVER N.V., holandesa, industrial e comercial, com sede em Burgemeester s'Jacobplein 1, NL-3000 DK Rotterdam, Países Baixos.

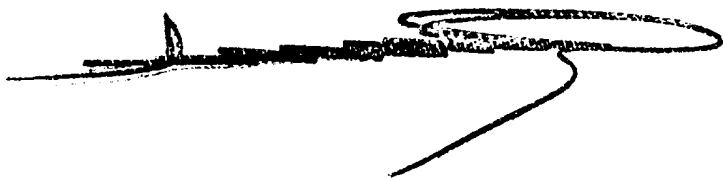
EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA DESPARAFINAÇÃO DE ÓLEO SECO "

INVENTORES: Lutz Sighard Asbeck, e Jacobus Cornelis Segers.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha em 28 de Abril de 1989, sob

o n.º. 89.09804.

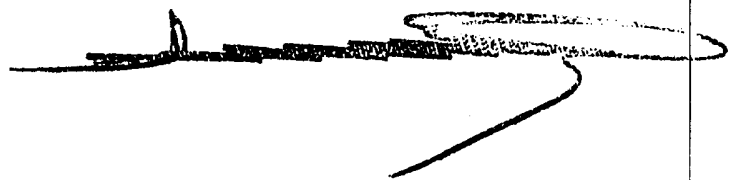


Descrição referente à patente de invenção de UNILEVER N.V., holandesa, industrial e comercial, com sede em Burgemeester s'Jacob plein 1, NL-3000 DK Rotterdam, Países Baixos, (inventores: Lutz Signard Asbeck, residente na Alemanha Ocidental e Jacobus Cornelis Segers, residente na Holanda) para, "PROCESSO PARA DESPARAFINAÇÃO DE ÓLEO SECO".

Descrição

A presente invenção refere-se a um processo para remoção de cera dos óleos, em particular a um método de remoção da cera em que o óleo é pré-seco e depois da formação da cera sólida por arrefecimento, a cera sólida é removida por micro-filtração.

Os óleos, extraídos de tecidos vegetais e animais, contêm várias impurezas, que têm que ser removidas para os tornar óleos adequados para consumo humano. Um tipo de impurezas consiste em ceras, que são esterres, de elevado ponto de fusão, de álcoois gordos e ácidos gordos, possuindo uma baixa solubilidade em óleos. Estas ceras tornam os óleos turvos a baixas temperaturas. A quantidade de ceras em óleos brutos varia de várias centenas de ppm a vários milhares de ppm. O conteúdo de cera tem de ser reduzido a um nível de aproximadamente 10 ppm ou menos, de forma a melhorar a estabilidade do



Óleo a frio.


Um processo para remoção de cera dos óleos consiste no arrefecimento cuidadoso do óleo, seguido da cristalização da cera, que é, depois, removido por centrifugação ou filtração.

G. Haraldsson descreve, numa publicação intitulada "Deguming, dewaxing and refining" em JAACS, vol. 60, páginas 203A - 208A, vários processos para remoção da cera, em que o óleo ao qual se vai remover a cera, é misturado com 4 a 6% em peso de água, de maneira a formar uma fase aquosa com sabão, que é facilmente removível por centrifugação.

K. -H. Brunner descreve, numa brochura Westfalia intitulada "New process developments in the field of edible oil refining with centrifugal separators" um processo de remoção de cera que tem lugar depois de refinação caustica. O óleo é misturado com uma determinada quantidade de água, de forma a obter-se uma separação óptima das fases depois da cristalização.

A cristalização efectua-se a aproximadamente 5°C e a um tempo de retenção de 6 a 8 horas. A cera cristalizada é removida por centrifugação.

G. Rivarola et al descreve, num artigo intitulado "Crystallization of waxes during sunflowerseed oil refining" em JAACS, vol. 62, páginas 1508-1513, condições específicas de remoção de cera de forma a melhorar a separação da cera cristalizada. Estas condições de cristalização óptimas incluem, baixas velocidades de arrefecimento e pequenas diferenças de temperatura entre o óleo e o meio de arrefecimento. É recomendado adicionar água ao óleo ao qual se retira a cera para melhorar a separação da cera na fase aquosa.




Finalmente, a DE-C-3.312.573 descreve um método de remoção de cera, em que depois da cristalização da cera, os cristais de cera são removidos por micro-filtração utilizando um micro-filtro possuindo diâmetros de poros compreendidos entre 0,05 e 5 μm . O óleo a ser refinado possui um conteúdo de água de 2,4% em peso.

Verificou-se que os processos de remoção de cera de acordo com a técnica anterior atrás referidos podem ser melhorados se o óleo ao qual se quer retirar a cera for desidratado e submetido a condições específicas de cristalização o que origina cristais de cera relativamente grandes, que por sua vez são separados por micro-filtração, resultando uma velocidade de filtração significativamente mais elevada. O óleo sem cera obtido apresenta melhores capacidades no ensaio de arrefecimento (24 ou 48 horas a 0°C).

O processo de acordo com a presente invenção inclui as fases de:

- i) secagem do óleo a um conteúdo de água inferior a 0,5% em peso;
- ii) arrefecimento do óleo seco a uma velocidade de arrefecimento inferior a 15°C por hora e a uma diferença de temperatura entre o óleo e o meio de arrefecimento inferior a 15°C , até uma temperatura final do óleo compreendido entre 2 e 10°C ; e
- iii) remoção da cera sólida formada por micro-filtração.

De preferência, seca-se o óleo até um conteúdo em água inferior a 0,1% em peso. O óleo pode ser seco antes ou durante ou depois do aquecimento do óleo a uma temperatura à qual o óleo não contém sementes de nucleação para a formação de cristais de cera, temperatura que varia de acordo com o tipo e grau do óleo a que se retirar a cera.




De preferência, a velocidade de arrefecimento é igual ou inferior a 10°C por hora, mais preferencialmente a velocidade de arrefecimento está compreendida entre 5 e 8°C por hora. A diferença de temperatura entre o óleo e o meio de arrefecimento é, de preferência, igual ou inferior a 10°C , mais preferencialmente, está compreendida entre 5 e 10°C . A temperatura final do óleo está compreendida entre 5 e 8°C .

O mecanismo de cristalização pode ser dividido em duas fases, nomeadamente, uma fase de nucleação em que se formam as sementes dos cristais de cera, e uma fase de crescimento de cristais de cera. A força motriz é a super-saturação, e a cristalização começa depois do arrefecimento do óleo até uma temperatura inferior à temperatura de solubilidade da cera no óleo. A velocidade de nucleação é determinada pela super-saturação, enquanto que o tamanho do cristal é controlado pela velocidade de nucleação. Por outras palavras: o número de sementes de cristal de cera determina as dimensões dos cristais de cera. Uma velocidade de arrefecimento relativamente baixa e uma diferença de temperatura relativamente pequena entre o óleo a que se vai retirar a cera e o meio de arrefecimento, são condições que originam cristais relativamente grandes, que são mais facilmente removíveis.

Verificou-se surpreendentemente que submetendo o óleo pré-seco a estas condições de cristalização proporcionam-se cristais de cera que podem ser removidos por micro-filtração a velocidades de filtração significativamente mais elevadas, e o produto apresenta capacidades melhoradas no ensaio de arrefecimento.

Além disso, depois da cristalização o óleo pode submeter-se directamente à micro-filtração sem permitir qualquer período de tempo de maturação.



Os óleos adequados para o processo de remoção de cera de acordo com esta invenção incluem óleo de girassol, óleo de milho, óleo de semente de colza, óleo de semente de algodão, azeite, óleo de palma, óleo de coco, óleo de soja e análogos.


O método de remoção da cera de acordo com esta invenção é ilustrado numa experiência, em que se utilizam dois tipos diferentes de micro-filtros.

Um primeiro micro-filtro é um módulo de micro-filtração possuindo uma área de filtração de aproximadamente $0,2 \text{ m}^2$. Este módulo é fabricado por Asahi Chemical International Limited no Japão, vendido sob a marca registada Microza TP-113^R. Este módulo é constituído por um involucro contendo um enchimento de aproximadamente 100 fibras ocas feitas de uma membrana simétrica, de polímero sintético possuindo um diâmetro nominal de poro de $0,2 \mu\text{m}$. A capacidade do módulo é de aproximadamente 0,37 litros.

O segundo tipo de micro-filtro é um metal sinterizado produzido por Loeffler Filter Technik GmbH, República Federal Alemã. Este filtro é constituído por um involucro de aço inoxidável contendo uma vela de filtro de aço inoxidável sinterizado possuindo uma área de filtração de aproximadamente $0,18 \text{ m}^2$ e um diâmetro nominal de poro de $0,5 \mu\text{m}$. A capacidade deste filtro é de aproximadamente 4,9 litros.

Experiência 1

Secou-se um óleo de girassol branqueado e convencionalmente neutralizado contendo aproximadamente 500 ppm de cera, até um conteúdo de água, de preferência, inferior a 0,05% em peso, e aqueceu-se até aproximadamente 80°C para assegurar que todos os cristais de




cera se dissolveram. A seguir, submeteu-se o óleo a duas condições diferentes de arrefecimento, nomeadamente arrefecimento brusco e arrefecimento lento de acordo com esta invenção.

O arrefecimento brusco é feito numa fase única a uma velocidade de arrefecimento de aproximadamente 120°C por hora a uma diferença de temperatura inicial de aproximadamente 110°C entre o óleo a que se vai retirar e o meio de arrefecimento.

O arrefecimento lento de acordo com esta invenção inclui uma primeira fase de arrefecimento, em que o óleo é arrefecido rapidamente até à temperatura de solubilidade da cera presente no óleo (aproximadamente 45°C), e uma segunda fase de arrefecimento, a uma velocidade de arrefecimento de 6°C por hora e a uma diferença de temperatura máxima entre o óleo e o meio de arrefecimento de 8°C . A temperatura final do óleo era de 8°C .

A parte de óleo/cera cristalizada obtida foi imediatamente micro-filtrada sem qualquer período de tempo de maturação adicional. Se a viscosidade do óleo é demasiado baixa para manuseamento adequado, baixa-se a viscosidade da pasta por aumento rápido da temperatura da pasta, geralmente o menos de 30°C , de preferência até 15 a 25°C , de forma a minimizar a dissolução dos cristais de cera, isto é, confirmado pelo ensaio de arrefecimento.

Atinge-se um valor máximo de fluxo depois de alguns minutos e é considerado como o fluxo inicial, uma vez que durante os primeiros minutos de micro-filtração o fluxo é influenciado pelo enchimento do módulo do filtro.



Durante a micro-filtração os cristais de cera acumulam-se no micro-filtro, originando uma diminuição da velocidade de fluxo.

Os valores de fluxo são apresentados na Tabela 1.

As amostras do óleo sem cera obtidas depois da micro-filtração são submetidas ao ensaio de arrefecimento. Deitaram-se as amostras em garrafas DURAN-SCHOTTGL45 de 100 ml e armazenaram-se em gelo fundido/água durante 24 ou 48 horas.

As amostras de óleo submetidas a arrefecimento lento apresentavam-se brilhantes depois do ensaio de arrefecimento, enquanto que as amostras de óleo submetidas a arrefecimento rápido apresentavam turbidez.

Experiência 2

Nesta experiência apresenta-se a influência do conteúdo de água na velocidade de fluxo durante a micro-filtração.

Secaram-se as amostras do óleo de girassol neutralizado e branqueado descrito na experiência 1, até vários conteúdos de água, 0,50, 0,25 e 0,07% em peso, respectivamente, e a seguir arrefeceram-se lentamente de acordo com esta invenção e submeteram-se à micro-filtração utilizando o micro-filtro MICROZU TP-113 a uma pressão através da membrana de 2 bar.

Os resultados são resumidos na Tabela 2 e mostram que depois de 30 minutos de micro-filtração, o caudal inicial e o caudal diminuem com um aumento no conteúdo de água do óleo.

~~CONFIDENTIAL~~

Os óleos sem cera que possuíam um conteúdo de água de 0,25 e 0,07% em peso passaram no ensaio de arrefecimento.


Tabela 1

	inicial (l/m ² .h)		depois de 60 min. (l/m ² .h)	
micro-filtro	arrefe cimento brusco	arrefe cimento lento	arrefe cimento brusco	arrefe cimento lento
MICROZA TP-113 ^R	5.8	8.7	4.9	6.2
LOEFFLER ^R	30	155	4.2	28

Nota: 1) pressão através da membrana de 1.5 bar
 2) pressão através da membrana de 3 bar

Tabela 2

Conteúdo de água [% em peso]	caudal inicial (depois de 5 min. micro-filtração) [l/m ² .h]	caudal depois de 30 min. micro-filtração [l/m ² .h]
0.07	16.8	14.1
0.25	15.2	11.4
0.50	9.6	10.4



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para desparafinação de óleo, caracterizado por:

- i) se secar o óleo até um conteúdo de água inferior a 0,5% em peso;
- ii) se arrefecer o óleo seco a uma velocidade de arrefecimento inferior a 15°C por hora a para uma diferença de temperaturas entre o óleo e o meio de arrefecimento inferior a 15°C, obtendo-se uma temperatura final do óleo compreendida entre 2 e 100°C; e
- iii) se remover a cera sólida formada por micro-filtração.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o conteúdo de água do óleo seco ser inferior a 0,3 % em peso.

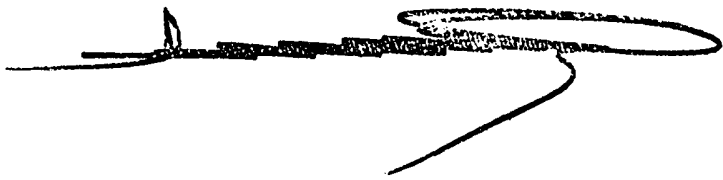
- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o conteúdo de água do óleo seco ser inferior a 0,1 % em peso.

- 4ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado por o óleo ser seco durante ou depois do aquecimento do óleo a uma temperatura para a qual o óleo está no estado de dissolvido ou substancialmente líquido.

- 9 -



- 5ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 3, caracterizado por o óleo ser seco antes do aquecimento do óleo a uma temperatura para a qual o óleo está no estado de dissolvido ou substancialmente líquido.

- 6ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizado por a velocidade de arrefecimento ser igual ou menor do que 10°C por hora.

- 7ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 6, caracterizado por a diferença de temperaturas entre o óleo e o meio de arrefecimento ser igual ou menor do que 10°C .

- 8ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 7, caracterizado por a temperatura final do óleo estar compreendida entre 5 e 8°C .

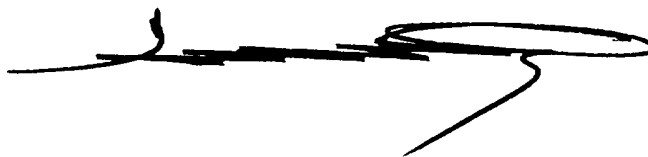
- 9ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 8, caracterizado por depois de atingir a temperatura do óleo, o óleo arrefecido ser directamente micro-filtrado sem permitir maturação.

- 10 -

A requerente reivindica a prioridade do pedido britânico apresentado em 28 de Abril de 1989, sob o nº. 89.09804.

Lisboa, 27 de Abril de 1990.
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke, positioned below the typed text.



R E S U M O

"PROCESSO PARA DESPARAFINAÇÃO DE ÓLEO SECO"

A invenção refere-se a um processo para desparafinação de óleo compreendendo os passos seguintes:

- i) secagem do óleo até atingir um conteúdo de água inferior a 0,5 % em peso;
- ii) arrefecimento do óleo seco a uma velocidade de arrefecimento inferior a 15^oC por hora e para uma diferença de temperaturas entre o óleo e o meio de arrefecimento inferior a 15^oC, obtendo-se uma temperatura final de óleo compreendida entre 2 e 10^oC; e
- iii) remoção de cera sólida formada por micro-filtração.