

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

(21) **PI0610082-1 A2**

(22) Data de Depósito: 25/04/2006
(43) Data da Publicação: 25/05/2010
(RPI 2055)



(51) *Int.Cl.:*
C11C 3/12
C07C 5/05
C07C 5/03
B01J 23/72

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES DA HIDROGENAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 20/04/2006 US 11/407.193,
26/04/2005 US 60/674.707

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

(72) Inventor(es): RONALD T. SLEETER

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2006015473 de 25/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/116313 de 02/11/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES DE HIDROGENAÇÃO. São reveladas composições de cobre que são úteis como catalisadores de hidrogenação. Em particular, os compostos de cobre são catalisadores para a hidrogenação seletiva de óleos que contêm componentes de acil graxo insaturado, tais como óleos vegetais insaturados. Também são revelados métodos de preparação das composições de cobre. Também são apresentados métodos de hidrogenação de composições insaturadas que contêm pelo menos dois sítios de insaturação com o uso dos catalisadores de hidrogenação, juntamente com produtos obtidos pelas reações de hidrogenação aqui descritas.

"COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES
DA HIDROGENAÇÃO"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da invenção

5 A presente invenção é dirigida aos catalisadores de cobre úteis para a hidrogenação de composições insaturadas, métodos de preparação dos catalisadores, métodos de hidrogenação de composições insaturadas e produtos hidrogenados por eles obtidos.

10 Fundamentos da invenção

A hidrogenação de substratos insaturados é uma tecnologia amplamente usada para a obtenção de produtos que podem ser usados em vários campos, desde a indústria alimentícia até o campo dos materiais plásticos e semelhantes. São
15 conhecidos vários métodos para hidrogenação (uma redução química por meio de adição de hidrogênio através de uma ligação dupla), a maioria dos quais usa hidrogênio gasoso na presença de um catalisador adequado. Esse último normalmente compreende um metal de transição, normalmente um metal do
20 grupo 10 da tabela periódica, ou seja, Ni, Pd ou Pt. Casos esses estejam presentes como impurezas no substrato hidrogenado, eles podem causar oxidação ou problemas toxicológicos no caso de alimentos. Catalisadores da hidrogenação baseados em outros metais de transição que possuem menos desvantagens
25 do que aqueles listados acima também são conhecidos, mas eles também têm uma atividade catalítica menor.

A hidrogenação de óleos de plantas remove ou reduz a quantidade de componentes no óleo responsáveis por odores

desagradáveis, sabor ruim e baixa estabilidade. Dessa forma, a hidrogenação fornece óleos de plantas que são úteis como componentes para muitos produtos nutricionais, tais como nutracêuticos e alimentos, e para a preparação de alimentos, tais como óleos para frituras.

Sementes de soja (ou seja, *Glycine max* L. Merr.) representam reconhecidamente uma das culturas de oleaginosas mais importantes cultivadas atualmente no mundo. Tais sementes fornecem uma excelente fonte de óleo vegetal. Embora o óleo de soja represente uma fonte de alimentos importante em todo o mundo, problemas relacionados ao sabor e à estabilidade oxidativa associados à sua composição habitual de ácidos graxos reduzem sua atratividade em algumas aplicações.

A estabilidade oxidativa está relacionada à facilidade com a qual os componentes de um óleo se oxidam, o que cria sabores desagradáveis no mesmo, e é medida por análise instrumental como, por exemplo, Índice de Estabilidade do Óleo ou Método Acelerado de Oxigênio (AOM). O grau de estabilidade oxidativa é classificado como o número de horas até alcançar um valor de peróxido de 100.

O óleo de soja contém cinco ácidos graxos diferentes (na forma de acilglicerol ésteres de ácido graxo) como seus principais componentes. Esses cinco ácidos graxos são: ácido palmítico (C16:0), que tem em média cerca de 11 por cento por peso; ácido esteárico (C18:0), que tem em média cerca de 4 por cento por peso; ácido oléico (C18:1), que tem em média cerca de 20 por cento por peso; ácido linoléico (C18:2), que tem em média cerca de 57 por cento por peso; e

ácido linolênico (C18:3), que tem em média cerca de 8 por cento por peso dos ácidos graxos totais. O problema de estabilidade que influencia o sabor do óleo de soja foi atribuído à oxidação de seus ácidos graxos e, particularmente, à oxidação do componente de ácido linolênico (C18:3).

Ácidos graxos oxidados se decompõem para formar compostos voláteis que interferem com o sabor. A ordem relativa de sensibilidade à oxidação é linolênico > linoléico > oléico > saturados. O ácido linolênico é conhecido por ser o precursor primário para o desenvolvimento de odor e sabor indesejáveis. Como o produto de óleo de soja atualmente comercializado contém quantidades relativamente altas de ácido linolênico (7-10%) comparado com outros óleos alimentícios como, por exemplo, o óleo de milho, que tem cerca de 1%, seu uso é restrito, a menos que tenha sido hidrogenado. Como regra geral, o teor de ácido linolênico deve estar abaixo de 1-2% a fim de ter a mais ampla aplicação em alimentos e para se qualificar aos ambientes de uso rigoroso, como para óleos para frituras.

O óleo de soja sofre da ausência de estabilidade para aplicações em frituras, em função de sua concentração relativamente elevada de ácido linolênico de 7 a 10%. Isso faz com que o óleo se oxide rapidamente e libere sabores e também causa uma degradação precoce nas aplicações em frituras, resultando na formação de espuma e escurecimento prematuros. A estabilidade para frituras pode ser aumentada se a concentração de ácido linolênico puder ser reduzida.

Para solucionar os problemas de sabor e estabili-

dade do óleo de soja causados pelo teor de ácido linolênico, foram propostas várias abordagens de processamento. Esse processamento do óleo vegetal de soja inclui: (1) minimização da capacidade de os ácidos graxos se submeterem à oxidação pela adição de agentes quelantes de metal, antioxidantes ou embalagem na ausência de oxigênio; ou (2) a eliminação do ácido linolênico endógeno por hidrogenação seletiva. Essas abordagens não foram inteiramente satisfatórias. O processamento adicional é caro, demorado, comumente ineficaz e frequentemente gera subprodutos indesejáveis. Embora a hidrogenação seletiva para reduzir o teor de ácido linolênico possa melhorar um pouco a estabilidade do óleo, isso também gera isômeros posicionais e geométricos dos ácidos graxos insaturados que não estão presentes no óleo de soja natural.

15 A hidrogenação pode ser usada para melhorar os atributos de desempenho ao diminuir a quantidade de ácidos linolênico e linoléico no óleo. Nesse processo, o óleo aumenta em ácidos graxos saturados e trans, ambos indesejáveis quando se consideram implicações para a saúde. Em muitos casos, o aumento em ácidos graxos trans é proporcional à quantidade de ácido linolênico no óleo de partida.

25 Em função do maior conhecimento sobre o comportamento das gorduras trans, ou seja, ésteres de ácido graxo trans, no corpo humano e também em função das preocupações sobre sua contribuição para a doença cardíaca coronária, recomenda-se que a ingestão de gorduras trans seja reduzida. Pesquisas demonstraram que dietas ricas em gorduras saturadas aumentam lipoproteínas de baixa densidade, o que promove

o depósito de colesterol nos vasos sanguíneos. Mais recentemente, o consumo dietético de alimentos ricos em ácidos graxos trans também foi ligado a uma diminuição da lipoproteína de alta densidade em relação à lipoproteína de baixa densidade e a um aumento da inflamação. Nos Estados Unidos, indústrias alimentícias são obrigadas a rotular o teor de trans de seus produtos acima de um nível limite. Isso estimulou a diminuição da quantidade de gorduras trans nos alimentos, particularmente alimentos com teor de óleo relativamente alto, tais como alimentos fritos, incluindo batatas fritas etc. No entanto, a hidrogenação permanece a opção primária para converter um óleo instável em um óleo estável.

Dessa forma, óleos poliinsaturados são hidrogenados para reduzir o grau de insaturação no óleo, antes do processamento subsequente para a obtenção de produtos secundários, tais como óleos de grau alimentar, aditivos, lubrificantes e semelhantes. O teor de ácido linolênico (C18:3) no óleo é reduzido por hidrogenação até um óleo mais saturado, que contém quantidades aumentadas do monoeno (C18:1) e dieno (C18:2).

A redução do teor de ligações duplas em óleos poliinsaturados é tradicionalmente realizada por hidrogenação parcial, catalisada por um catalisador de metal de transição. Vários metais de transição como, por exemplo, níquel, paládio e platina foram usados como catalisadores de hidrogenação. Os catalisadores variam em termos de grau de seletividade. A seletividade citada nesse contexto é a habilidade de reduzir preferivelmente o ácido linolênico, antes do

ácido linoléico e do ácido oléico. A seletividade nesse contexto também se aplica à habilidade de um catalisador para reduzir hidrogenando apenas para formar monoenos, sem reduzir até a saturação completa. Catalisadores de metais preciosos são geralmente os mais ativos e também os menos seletivos. Eles tipicamente produzem altas quantidades de ácidos graxos saturados para uma redução mínima de ácido linolênico. Catalisadores de níquel são mais seletivos e têm uma maior preferência para redução de ácido linolênico em monoenos, enquanto produzem menos saturados. No entanto, até hoje não foi comprovado que catalisadores com a combinação cobre-cromo (ou seja, catalisador de cromita de cobre) são os mais seletivos para a produção do monoeno. A hidrogenação dos óleos poliinsaturados com cromita de cobre pode produzir o monoeno correspondente, com pouca ou nenhuma produção do ácido graxo saturado.

A hidrogenação catalisada por níquel utiliza pequenas quantidades de catalisador por períodos de tempo relativamente curtos para reduzir o teor de ácido linolênico até o nível desejado, que é freqüentemente 1,5%. O óleo pode então ser adicionalmente preparado para o inverno (resfriado e filtrado gelado) para remoção de quaisquer frações cristalinas. Um problema com os processos de hidrogenação de hoje é que as ligações duplas em ácidos graxos também podem isomerizar para formar ácidos graxos trans durante a hidrogenação, muitos dos quais são raros na natureza. Alguns destes são ácidos graxos trans. Quando são usados catalisadores de níquel, são produzidos ácidos graxos saturados e trans em

altas quantidades em relação à quantidade desejada de redução de ácido linolênico. Isso ocorre porque os catalisadores de níquel não apresentam uma seletividade ideal. Como resultado, o teor de ácido graxo trans de óleos hidrogenado com catalisadores de níquel pode ser maior do que 10%.

As condições de hidrogenação para minimizar a formação de isômero trans reduzindo ao mesmo tempo as espécies oxidativamente instáveis em óleos comestíveis como, por exemplo, os ácidos poliinsaturados linolênico e linoléico, estão sendo muito estudadas atualmente na indústria. Os catalisadores que estão sendo atualmente examinados são geralmente baseados em metal precioso, e a hidrogenação é realizada sob condições extremamente leves, por exemplo, temperaturas baixas. No entanto, até o momento, esse processo resultou somente em uma diminuição mínima no teor de ácido graxo trans em óleos hidrogenados, ao custo de um teor aumentado de ácido graxo saturado e com o uso de catalisadores muito caros.

Os catalisadores de metal precioso podem ser contaminados por vários componentes secundários em óleos. Em consequência, perde-se atividade ao longo do tempo e as condições de reação devem ser continuamente monitoradas e alteradas. Esses catalisadores podem ser empregados em reatores de coluna que exigem esvaziamento e recarga após o término da vida útil do catalisador. O catalisador deve então ser enviado ao fabricante para carga e regeneração. Tudo isso envolve a perda do catalisador e um custo maior para a reciclagem da coluna. Como os catalisadores de metal precioso

perdem atividade e devem ser recuperados, os usuários de catalisadores de metal precioso precisam freqüentemente adquirir um grande excesso de metal precioso para formar um "pool" ou "fundo" de metal precioso, de forma que o produtor do catalisador possa fornecer catalisador fresco, quando necessário. Como resultado, o uso de catalisadores de metal precioso é acompanhado por um investimento de capital muito grande em metais preciosos.

A hidrogenação seletiva para a produção de óleos para aplicações em frituras que utiliza catalisador de cromita de cobre é conhecida desde, pelo menos, o fim dos anos 60. Óleos vegetais têm sido seletivamente hidrogenados para diminuir o teor de ácido linolênico sem aumentar o teor de ácido graxo saturado constante e diminuir apenas minimamente o teor de ácido linoléico no óleo de soja. O teor de trans não era preocupação naquela época, pois ainda não tinham sido descobertos os efeitos prejudiciais desses isômeros para a saúde humana. A hidrogenação seletiva de óleos de soja produzia óleo com menos de 2% de ácido linolênico e uma maior estabilidade para frituras. No entanto, cromita de cobre tem baixa atividade catalítica e exige tempos de reação muitos longos. Dessa forma, o tempo no reator é medido em horas, e não em minutos, acrescentando um aumento dos custos de produção em relação às reações comparáveis catalisadas com níquel.

Além disso, a cromita de cobre apresenta o problema de o cromo ser um dos componentes do catalisador e, dessa forma, qualquer indústria que utiliza esse catalisador deve

lidar com a reciclagem e o descarte do cromo de forma satisfatória. Primeiro, o catalisador deve ser recuperado do óleo após a reação de hidrogenação por meios adequados, por exemplo, por centrifugação ou filtração. Traços de catalisador
5 que permanecem no óleo devem ser removidos de forma cuidadosa, por exemplo, filtração através de argila de clarificação (*bleaching earth*). Essa remoção gera quantidades significativas de dejetos sólidos que contêm catalisador de cromita de cobre consumido e que devem ser encaminhados para um aterro sanitário ou para uma possível instalação de recuperação.
10 Além disso, o catalisador na forma de um pó fino contendo cromo apresentaria um risco importante para os trabalhadores que operam os processos.

O óleo filtrado ainda exige uma lavagem com uma
15 solução adequada de agente quelante para recuperar ainda mais o cromo. Essa água de lavagem deveria ser passada através de colunas de resina de troca iônica caras para reduzir a concentração de cromo na água, antes do descarte, a fim de que sejam alcançados os limites permitidos. Além disso, devem ser obtidas licenças dos órgãos reguladores que permitam
20 o descarte de níveis de traço de cromo na água residual. A fim de medir o cromo liberado no ambiente, são necessários equipamentos analíticos de monitoramento caros e operadores treinados. Como o uso de cromita de cobre não é atraente pelas razões apresentadas anteriormente, seu uso comercial
25 como catalisador de hidrogenação é obsoleto.

Outros catalisadores com base em cobre são conhecidos na técnica. Esses catalisadores têm a vantagem de não

possuírem cromo. No entanto, eles ainda possuem a desvantagem de não serem mais rápidos do que cromita de cobre em termos de tempo de reação. Além disso, alguns foram fabricados em um suporte, geralmente uma peneira molecular, tornando a sua fabricação relativamente cara. Além disso, eram necessárias altas temperaturas de hidrogenação (170 a 200°C). Para a preparação desses catalisadores, um material de suporte era misturado em uma solução de nitrato de cobre (II), e carbonato de sódio era adicionado para precipitar o carbonato de cobre (II) sobre o suporte. Essa preparação era então aquecida até 350°C por duas horas.

Variedades genéticas de grãos de soja contendo óleo com baixo teor de ácido linolênico necessários para frituras apenas começaram a ser comercializadas. A variedade mais recente a ser comercializada utilizou um programa genético tradicional de reprodução para o seu desenvolvimento. Em geral, óleos produzidos a partir de variedades genéticas são alternativas caras para os óleos hidrogenados.

Há uma necessidade evidente na indústria de gorduras e óleos de um catalisador econômico para a hidrogenação do óleo de soja que reduza seletivamente o ácido linolênico, sem a geração de níveis significativos de ácidos graxos trans ou a formação de ácidos graxos saturados.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

As composições de cobre aqui reveladas são úteis como catalisadores de hidrogenação. Em particular, as composições de cobre são catalisadores para a hidrogenação seletiva de óleos que contêm componentes de acil graxo insatura-

do. A presente invenção também se dirige a um método de preparação das composições de cobre que são úteis como catalisadores de hidrogenação. A presente invenção é ainda dirigida a um método de hidrogenação de composições que contêm pelo menos dois sítios de insaturação. A presente invenção também se dirige aos produtos obtidos pelas reações de hidrogenação aqui descritas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em modalidades da invenção, a presente invenção é dirigida aos processos de hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação. Os processos compreendem: a) preparação de uma mistura colocando em contato a composição com um catalisador de hidrogenação que compreende pelo menos um dos seguintes materiais: metal cobre tratado por aquecimento, quimicamente e, opcionalmente, hidróxido de cobre tratado por aquecimento, carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente ou por aquecimento, e um material de malaquita; e b) aquecimento da mistura em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio; em que a composição é hidrogenada.

Em todos os aspectos da presente invenção, a temperatura, temperaturas ou faixas de temperaturas representam a temperatura na qual a etapa é realizada. No entanto, a temperatura pode ser mais de uma temperatura na faixa definida, por causa das flutuações da temperatura durante a etapa.

Em uma modalidade, a temperatura para a etapa b)

pode ser qualquer temperatura(s) de cerca de 50°C a cerca de 250°C. Em outras modalidades, a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 250°C, ou de cerca de 100°C a cerca de 200°C, ou de cerca de 160°C a cerca de 200°C, ou de cerca de 140°C a cerca de 220°C. Ilustrativamente, a temperatura é de cerca de 160°C, cerca de 180°C ou cerca de 200°C.

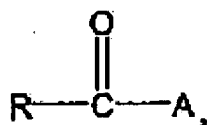
O termo "hidrogenação" é bem conhecido na técnica, e o termo "atmosfera de hidrogênio" é conhecido por significar que a atmosfera em contato com a composição insaturada compreende gás de hidrogênio. A pressão de hidrogênio inclui a faixa de cerca de 34,47 kPa a cerca de 689,47 kPa. Em modalidades da invenção, o valor é de cerca de 137,89 kPa a cerca de 1.034,21 kPa, ou de cerca de 275,79 kPa a cerca de 551,58 kPa.

O tempo durante o qual a mistura é aquecida sob uma atmosfera de hidrogênio depende, entre outros, do catalisador da invenção que é usado e das propriedades desejadas da composição hidrogenada resultante. Por exemplo, o tempo pode variar de cerca de 1 minuto a cerca de 48 horas (por exemplo, cerca de 30 minutos a cerca de 8 horas ou cerca de 30 minutos a cerca de 4 horas).

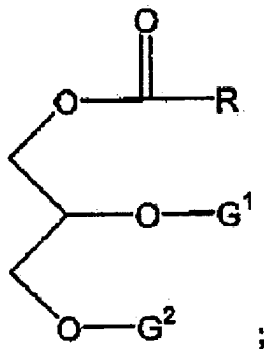
Composições adequadas para o presente método incluem qualquer composição que contenha pelo menos dois sítios de insaturação. Tais composições podem compreender um composto único ou misturas de compostos nas quais pelo menos um composto contém pelo menos dois sítios de insaturação. O método aqui descrito é útil para hidrogenar totalmente ou hidrogenar parcialmente a composição. Como tal, os termos

"hidrogenação" ou "hidrogenar", como aqui usados, visam a incluir a hidrogenação parcial.

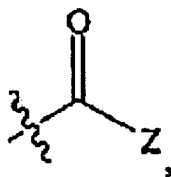
Composições de acil graxo poliinsaturado compreendem compostos e misturas que contêm compostos da seguinte
5 estrutura genérica:



em que R é uma cadeia de carbono de cerca de 2 a cerca de 23 carbonos e contém pelo menos dois sítios de insaturação; A pode ser um resíduo de um álcool monoídrico, um diol, poliol ou glicerol, ou uma porção hidróxi, alcóxi ou
10 arilóxi. A estrutura geral acima inclui a seguinte subestrutura:



em que R é como descrito anteriormente, e G^1 e G^2 são selecionados, cada um independentemente, do grupo que consiste em hidrogênio e,



15 em que Z represente uma cadeia de carbono de cerca

de 2 a cerca de 23 carbonos de comprimento, tendo opcionalmente pelo menos dois sítios de insaturação. Essa fórmula engloba os ésteres de ácido graxo comumente encontrados em óleos vegetais e óleos vegetais poliinsaturados, tais como

5 ácido palmítico (C16:0); ácido esteárico (C18:0); ácido oléico (C18:1); ácido linoléico (C18:2); e ácido linolênico (C18:3).

De preferência, a composição de acil graxo que contém pelo menos dois sítios de insaturação é uma gordura

10 ou um óleo vegetal, animal ou sintética, ou derivados ou misturas destes. Referências nesta especificação a "ácidos graxos" visam a significar ácidos graxos na forma de ésteres de ácido graxo na composição de acil graxo, que é uma gordura ou um óleo vegetal, animal ou sintética, ou derivados ou

15 misturas destes, a menos que o ácido graxo seja especificamente referido como "ácido graxo livre". Nesse contexto, prefere-se que o ácido graxo ou derivado deste seja um triglicerídeo, diglicerídeo ou monoglicerídeo, ou éster de alquila contendo um resíduo do ácido graxo.

20 Referências aos níveis de "ácidos graxos" em óleos referem-se ao nível de cadeias de ácido graxo na forma de ésteres como, por exemplo, glicerídeos. Por exemplo, uma composição que contém acil graxo que compreende um ou mais ácidos graxos vegetais poliinsaturados (ou seja, dois ou

25 mais sítios de insaturação), ou derivados ou misturas destes, pode incluir os ácidos graxos contidos em óleos na forma de ésteres de ácido graxo.

Na estrutura genérica acima, quando A for um resí-

duo de glicerol, a composição de acil graxo poderá compreender um triglicerídeo, diglicerídeo e/ou monoglicerídeo de um ácido graxo (ou seja, alcanos de glicerol), e misturas destes. Um diglicerídeo ou triglicerídeo como esse terá duas
5 ou três cadeias de ácido graxo, respectivamente, em que pelo menos uma das cadeias tem pelo menos dois sítios de insaturação. Os mono-, di- e triglicerídeos mais preferidos incluem glicerídeos de ácidos graxos de óleo vegetal. Principalmente, tais glicerídeos são de ocorrência natural em um ma-
10 terial de partida de óleo vegetal.

Nessa modalidade preferida, a composição que contém acil graxo é um óleo comestível. Óleos comestíveis preferidos incluem óleos vegetais. Óleos vegetais adequados incluem, sem limitação: óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de
15 girassol, óleo de canola, óleo de colza, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim, óleo de açafrão, derivados e derivados conjugados dos óleos citados, e misturas destes. Esses óleos são conhecidos como óleos vegetais poliinsaturados. Principalmente, o óleo é óleo de soja.

20 A presente invenção pode ser usada para a preparação de óleos de baixo teor de ácido linolênico e teor mais baixo de ácidos graxos trans do que óleos parcialmente hidrogenados preparados por processos convencionais como, por exemplo, com catalisadores de níquel. Os óleos da invenção
25 têm boa estabilidade oxidativa em função do menor teor de ácido linolênico.

Aplicações ilustrativas para o uso desses óleos incluem, sem limitação, alimentos e bebidas, ração animal,

aplicações técnicas, suplementos nutricionais, bebidas, cosméticos e produtos de higiene pessoal, e farmacêuticos/nutracêuticos.

Aplicações ilustrativas de alimentos incluem gorduras e óleos para frituras, óleo de margarina, óleo para untar, gorduras de confeitado, massa congelada, biscoitos com óleo, bolos cremosos, bolos que levam fermento, produtos de panificação (pão, pão do tipo francês, brioches), pão frito (com antioxidantes), produtos de confeitaria, glacês, produtos laticínios, produtos de queijo, produtos de massas, banha, misturas de gordura, emulsões, óleos para untar, molhos, leite, pós protéicos não derivados de laticínios, sopas, temperos, carnes, molhos de carne, carnes enlatadas, análogos de carne, beneficiadores de pães, bebidas, drinques energéticos, aperitivos, sobremesas, sorvete e barras, corantes, misturas de sabor, misturas emulsificantes, alimento para bebês, gordura de alimentos congelados, óleo de untar para aplicações em confeitarias; óleo para agente de untar para panelas, cintas, moldes, e semelhantes; incorporação em emulsões tais como molhos, cremes, maionese, coberturas, iogurtes, gordura para pipoca de micro-ondas e antioxidantes.

Aplicações ilustrativas para rações incluem fontes de valor nutricional em reações para, por exemplo, peixe, camarão, bezerros (como substituto do leite), porcos, javalis, leitões, animais de companhia, animais de estimação, marta e aves.

Além disso, os óleos da invenção podem ser usados como material de partida para processos e produtos deriva-

dos, tais como matéria-prima para modificações lipídicas como fracionamento e reações de transesterificação química ou enzimática ou interesterificação para a preparação de triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ésteres e
5 ceras úteis. Os óleos da invenção também podem ser misturados com outros óleos ou gorduras para o fornecimento de uma mistura com as características desejadas.

Derivados desses óleos incluem óleos modificados geneticamente. Uma característica desejada desses óleos modificados geneticamente é o menor teor de ácido linolênico,
10 comparado com óleos naturais. Algumas variedades de nível baixo têm níveis de ácido linolênico de até cerca de 1,2 a cerca de 1,6%. Em variedades naturais, o nível de ácido linolênico é geralmente de cerca de 7-10%. Variedades com baixo
15 teor de ácido linolênico podem se beneficiar substancialmente pelo método de hidrogenação da presente invenção, especialmente quando o nível de ácido linolênico é acima de cerca de 2%, mas abaixo da quantidade normal contida na variedade natural correspondente. O presente método irá gerar
20 um óleo vegetal hidrogenado ou parcialmente hidrogenado que contém ácido(s) linolênico(s) conjugado (CLA), que não está presente nas variedades de baixo teor.

Quando aplicado a um óleo vegetal, o presente método de hidrogenação gera vantajosamente um óleo vegetal hidrogenado ou parcialmente hidrogenado com características
25 desejadas para uso quando forem necessários óleos líquidos, por exemplo, em alimentos e na preparação de alimentos. O presente método produz óleos vegetais que possuem um teor de

linolênico de, no máximo, cerca de 5%. O mesmo produto também terá um teor de ácido linolênico conjugado de, no máximo, cerca de 1%, e um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 10%. Os produtos mais preferidos de óleo vegetal do presente método têm um teor de ácido linolênico de, no máximo, cerca de 3% e, principalmente, 1%. Esses óleos vegetais mais preferidos também podem ter um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8% e, principalmente, no máximo cerca de 3%, além de um teor de ácido linolênico conjugado de, no máximo, cerca de 1%.

Os catalisadores de cobre da invenção incluem metal cobre tratado por aquecimento, quimicamente e, opcionalmente, hidróxido de cobre tratado por aquecimento, e composições carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratadas por aquecimento ou quimicamente (por exemplo, tratadas com peróxido de hidrogênio) (também denominado carbonato básico de cobre). Verificou-se que os compostos de cobre acima, em sua condição pura, não catalisam a hidrogenação aqui descrita em um grau apreciável, se é que o fazem, e que esses compostos podem ser tornados mais catalíticos pelo emprego dos métodos de preparação de um catalisador aqui descritos. Em outra modalidade, um catalisador de hidrogenação usado nos métodos de hidrogenação da invenção compreende um material de malaquita (incluindo malaquita mineral natural e malaquita preparada sinteticamente (por exemplo, uma malaquita precipitada)).

Em várias modalidades da invenção, os catalisadores usados nos métodos de hidrogenação da invenção (por e-

xemplo, pó de cobre tratado por aquecimento, carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado por aquecimento, carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente, hidróxido de cobre tratado quimicamente ou material de malaquita) são catalisadores não suportados.

Um material de pó de metal cobre pode se tornar um catalisador de hidrogenação útil quando tratado da forma aqui descrita. Um pó de metal cobre representativo pode ser obtido de "Urnicore Canada" (Fort Saskatchewan, Canadá). De preferência, esses pós de cobre são produtos esferoidais de alta pureza, não aglomerados, que também são usados em aplicações eletrônicas, tais como pastas de terminação, tintas para eletrodos internos e traços condutores. Quatro graus de pó de cobre podem ser obtidos desse fabricante: UCP 500, UCP 1000, UCP 2000 e UPC 4000. Eles são caracterizados pelo fabricante como tendo as seguintes densidades empacotadas (gramas/centímetro cúbico), respectivamente: 3,6; 3,5; 3,6; e 4,8. Além disso, eles são caracterizados pelo fabricante como tendo as seguintes áreas de superfície (metros quadrados/grama), respectivamente: 1,0; 0,8; 0,6; e 0,4; e tamanhos de partícula (microns), respectivamente; 0,5; 1,0; 2,0; e 4,0.

Em particular, um metal cobre tratado por aquecimento pode ser usado na hidrogenação ou na hidrogenação parcial de um composto de acil graxo insaturado com o uso do processo descrito acima. Principalmente, um material como esse compreende ou consiste essencialmente em um catalisador de hidrogenação de metal cobre tratado por aquecimento que

possui um tamanho de partícula de cerca de 0,5 micron. O tratamento por aquecimento para esse catalisador em particular compreende o aquecimento do pó de metal cobre em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 500°C. Mais preferi-
5 velmente, a temperatura é de cerca de 150°C a cerca de 400°C e, principalmente, a temperatura é de cerca de 200°C a cerca de 350°C. Prefere-se também que o material de pó de cobre seja aquecido na presença de oxigênio. O oxigênio pode estar presente durante o tratamento por aquecimento permitindo-se
10 que o ar ambiente ou O₂ mais purificado entre em contato com o material de pó de cobre.

Esse catalisador é preparado começando-se com um pó de metal cobre como descrito anteriormente. Esse material é então aquecido como descrito anteriormente, e depois o ma-
15 terial é preferivelmente submetido a um processo que produz um pó de consistência substancialmente uniforme. O termo "consistência substancialmente uniforme" significa um material em pó que é essencialmente livre de material aglomerado ou grumos. Durante o tratamento por aquecimento, pode ocor-
20 rer a aglomeração ou formação de grumos do pó de cobre. Verificou-se que a atividade catalítica do pó de metal cobre é aprimorada se os aglomerados ou grumos foram rompidos para formar um material em pó de consistência substancialmente uniforme. Um catalisador de hidrogenação de pó de metal co-
25 bre tratado por aquecimento pode compreender aglomerados ou grumos, mas prefere-se que o material seja essencialmente livre deles.

Qualquer método de rompimento dos aglomerados ou

grumos é previsto. De preferência, o material é revolvido, desaglomerado, triturado, agitado ou misturado (com ou sem trituração) para rompimento dos aglomerados ou grumos. De preferência, após ruptura dos aglomerados ou grumos, o material pode ser aquecido novamente como descrito anteriormente, e/ou o material pode então ser seco por vácuo, aquecimento ou qualquer outro método de secagem conhecido na técnica.

Um pó de metal cobre preparado como descrito anteriormente é um catalisador de hidrogenação útil especialmente para a produção de óleos vegetais hidrogenados como ingredientes de alimentos ou para a produção de alimentos. Com a utilização do método aqui descrito, esses catalisadores de hidrogenação de metal cobrem geram preferivelmente óleos vegetais hidrogenados contendo as seguintes proporções de ácidos graxos: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,0; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 2; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 1. O processo gera preferivelmente um óleo hidrogenado que ainda compreende um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8%, dependendo do teor de ácido linolênico no óleo de soja de partida.

Todas as proporções de ácido graxo aqui descritas foram derivadas pela determinação do perfil de ácido graxo dos óleos de partida e do óleo hidrogenado por cromatografia a gás (GC) de acordo com métodos AOCS. Os valores para C18:0 foram registrados diretamente da cromatografia, os valores para C18:1 e C18:2 foram obtidos pela soma dos teores de isômeros cis e trans de C18:1 e ácidos graxos C18:2, respec-

tivamente. As reações foram monitoradas pelo índice refrativo (RI) e, quando os perfis de ácido graxo foram registrados a partir desses dados, eles foram obtidos correlacionando-se esses valores do índice refrativo com dados publicados con-
5 tendo dados tanto do índice refrativo quanto da cromatografia a gás.

Um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre pode se tornar um catalisador de hidrogenação útil quando tratado da forma aqui descrita. Um material de carbonato
10 de cobre/hidróxido de cobre compreende carbonato de cobre e hidróxido de cobre, e pode ser descrito como carbonato básico de cobre. Carbonato básico de cobre é um produto comercial e contém cerca de 50+% de carbonato de cobre, com o restante consistindo essencialmente em hidróxido de cobre. Um
15 material representativo pode ser obtido de "World Metal", LLC (Sugar Land, TX, EUA). A densidade pode variar de cerca de 500 a cerca de 2.000 kg/metro cúbico. O material é de característica básica e insolúvel em água. Da forma recebida de um fabricante, o material pode ter cor verde. No entanto,
20 os fornecedores freqüentemente variam as tonalidades e densidade da cor (verde mais escuro ou verde oliva, e mais pesado, mais leve ou mais macio), o que reflete as variações das matérias-primas e dos procedimentos de fabricação. Apesar das variações na aparência física do material, a quanti-
25 dade de metal cobre contida permanece essencialmente constante.

Um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente ou por aquecimento pode ser usado

na hidrogenação ou hidrogenação parcial de um composto de acil graxo insaturado com a utilização do processo descrito acima. Um material como esse compreende ou consiste essencialmente em um catalisador de hidrogenação de carbonato de
5 cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente ou por aquecimento.

O tratamento por aquecimento para o catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre compreende o aquecimento de um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre como descrito anteriormente, até uma
10 temperatura de, no mínimo, cerca de 100°C, até que o material adquira uma cor preta, e um catalisador de hidrogenação seja preparado. Em uma modalidade preferida, o método de preparação de um catalisador de hidrogenação de carbonato de
15 cobre/hidróxido de cobre compreende: a) aquecimento de um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre em uma temperatura de, no máximo, cerca de 320°C (por exemplo, em uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 320°C), e b) aquecimento do material da etapa (a) em uma temperatura de
20 pelo menos cerca de 5°C acima da temperatura na etapa (a). Dessa forma, na etapa (a), o material é aquecido, e, então, na etapa (b), a temperatura é aumentada, de tal forma que o material é então aquecido em uma temperatura de pelo menos cerca de 5°C acima da temperatura na etapa (a). Ao final
25 desse processo, o catalisador terá a cor preta.

Principalmente, o método compreende três etapas:
a) aquecimento de um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre em uma temperatura de, no máximo,

cerca de 320°C por um primeiro período de tempo, b) ruptura de quaisquer aglomerações ou grumos no material possivelmente formados durante o aquecimento, e c) aquecimento do material da etapa de ruptura anterior em uma temperatura de pelo menos cerca de 5°C acima da temperatura na etapa (a) por um segundo período de tempo.

De preferência, o primeiro período de tempo é de, no máximo, cerca de 30 minutos, e o segundo período de tempo é um período de tempo suficiente para produzir um catalisador de hidrogenação. Especificamente, o segundo período de tempo será suficientemente longo para gerar um catalisador que tem a cor preta. Esse segundo período de tempo é preferivelmente de cerca de 1 minuto a cerca de 2 horas. Mais preferivelmente, o segundo período de tempo é de cerca de 5 minutos a cerca de 1 hora. Principalmente, o segundo período de tempo é de cerca de 10 minutos a cerca de 25 minutos.

Em qualquer modalidade, a preparação desse catalisador também pode incluir uma etapa de ruptura de aglomerados ou grumos durante o aquecimento. Métodos de ruptura de aglomerados e grumos foram descritos acima. Após a realização de um processo de ruptura dos aglomerados e grumos, prefere-se que o material tenha consistência substancialmente uniforme.

Prefere-se também que o material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre seja aquecido na presença de oxigênio. O oxigênio pode estar presente durante o tratamento por aquecimento permitindo-se que o ar ambiente ou O₂ mais purificado entre em contato com o material de pó de cobre.

O catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre descrito anteriormente é útil para a produção de óleos vegetais hidrogenados como ingredientes de alimentos ou para a produção de alimentos. Com a utilização do método aqui descrito, esses catalisadores de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre geram preferivelmente óleos vegetais hidrogenados contendo as seguintes proporções de ácidos graxos, respectivamente: Óleo Ilustrativo 1: 18:2/18:0 acima de cerca de 11,0; 18:2/18:1 no máximo cerca de 2,2; 18:3/18:0 no máximo cerca de 1,7; e Óleo Ilustrativo 2: 18:2/18:0 acima de cerca de 11,0; 18:2/18:1 no máximo cerca de 2,2; 18:3/18:0 no máximo cerca de 1. Os óleos acima preferivelmente ainda compreendem um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8%.

Em outra modalidade da invenção, um catalisador que compreende um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente pode ser usado na hidrogenação ou hidrogenação parcial com a utilização do processo descrito acima. O termo "material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente" significa que o material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre é colocado em contato com um reagente para aprimorar sua habilidade para catalisar uma reação de hidrogenação.

Em uma modalidade, o material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre é tratado quimicamente com uma solução de peróxido de hidrogênio. Dessa forma, nessa modalidade, um carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente é preparado por: a) preparação de uma mistura colo-

cando em contato material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a referida mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C ; e b) separação de um material sólido da referida mistura; em que é preparado um catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio pode estar na forma de uma solução aquosa. As concentrações de peróxido de hidrogênio aquoso podem variar de cerca de 1% a cerca de 90% de peróxido de hidrogênio. Em modalidades da invenção, a concentração é de cerca de 40% a cerca de 60%, ou de cerca de 45% a cerca de 55%. Ainda em outra modalidade, a concentração é de cerca de 50%, como fornecida comercialmente.

Como mencionado anteriormente, a mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C . Em uma modalidade, a mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 30°C .

A preparação desse catalisador também pode incluir a ruptura de aglomerados ou grumos no material. Os aglomerados ou grumos no material podem ser rompidos antes e/ou depois de o material sólido ser separado da mistura (etapa b, acima). Métodos de ruptura de aglomerados e grumos são descritos acima. Em modalidades da invenção, os aglomerados ou grumos no material são rompidos por trituração, preferivelmente por trituração da mistura em um líquido apropriado. Por exemplo, o material pode ser moído em mistura em peróxido de hidrogênio, que pode ser o mesmo ou diferente, e na

mesma concentração ou em concentração diferente do peróxido de hidrogênio usado na etapa (a). Após moagem em mistura, o material pode ser separado da fase líquida por qualquer método conhecido na técnica como, por exemplo, filtração (por
5 exemplo, filtração a vácuo), decantação, centrifugação ou qualquer combinação destes. Opcionalmente, o material pode então ser seco por vácuo, aquecimento ou outro método de secagem conhecido na técnica.

Em uma modalidade, o catalisador de hidrogenação
10 de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio pode ser submetido a ou mais tratamentos químicos adicionais com uma solução de peróxido de hidrogênio. O catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio
15 pode ser submetido a qualquer um de lavagem, filtração ou secagem, antes de ser submetido a um ou mais tratamentos químicos adicionais com uma solução de peróxido de hidrogênio.

O catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre descrito anteriormente é útil para a
20 produção de óleos vegetais hidrogenados como ingredientes de alimentos ou para a produção de alimentos. Com a utilização do método aqui descrito, estes catalisadores de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre geram preferivelmente
25 mente óleos vegetais hidrogenados contendo as seguintes proporções de ácidos graxos: Óleo Ilustrativo 1: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,0; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 2,2; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 1,7; Óleo Ilustrativo 2:

C18:2/C18:0 acima de cerca de 12,0; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 2,1; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 1,6; Óleo Ilustrativo 3: C18:2/C18:0 acima de cerca de 12,2; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 2,0; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 1,4; e Óleo Ilustrativo 4: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,65; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 0,65. Os óleos acima preferivelmente ainda compreendem um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8%.

10 Em outra modalidade da invenção, pode ser usado um catalisador que compreende ou que consiste essencialmente em um material de hidróxido de cobre tratado quimicamente na hidrogenação ou hidrogenação parcial com a utilização do processo descrito acima. O termo "material de hidróxido de
15 cobre tratado quimicamente" significa que o material de hidróxido de cobre é colocado em contato com um reagente para aprimorar sua habilidade para catalisar uma reação de hidrogenação.

 Em uma modalidade, o material de hidróxido de co-
20 bre é tratado quimicamente com uma solução de peróxido de hidrogênio. Dessa forma, nessa modalidade, o tratamento químico de um material que compreende ou que consiste essencialmente em um material de hidróxido de cobre compreende: a) preparação de uma mistura colocando em contato um material
25 de hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a referida mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C; e b) separação de um sólido que compreende o referido catalisador, em que é prepa-

rado um catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio pode estar na forma de uma solução aquosa. As concentrações de peróxido de hidrogênio aquoso podem variar de cerca de 1% a cerca de 90% de peróxido de hidrogênio. Em modalidades da invenção, a concentração é de cerca de 40% a cerca de 60%, ou cerca de 45% a cerca de 55%. Ainda em outra modalidade, a concentração é de cerca de 50%, como fornecida comercialmente.

10 A(s) temperatura(s) na etapa (a) é preferivelmente de cerca de 0°C a cerca de 100°C. O material pode ser separado da fase líquida por qualquer método conhecido na técnica como, por exemplo, filtração (por exemplo, filtração a vácuo), decantação, centrifugação ou qualquer combinação
15 destes. Opcionalmente, o material pode então ser seco por vácuo, aquecimento ou outro método de secagem conhecido na técnica.

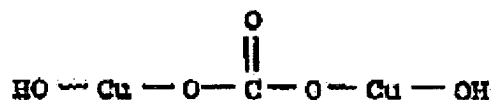
O catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre também pode ser preparado colocando em contato com peróxido de hidrogênio, como aqui descrito, seguido por separação do peróxido de hidrogênio pelos métodos aqui descritos, secagem por qualquer método na técnica e, subsequente-
20 mente, por aquecimento em um óleo em uma temperatura acima de cerca de 50°C. De preferência, a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 250°C. O óleo pode ser qualquer óleo, mas preferi-
25 velmente o óleo é um óleo comestível como, por exemplo, um óleo vegetal. O catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre pode ser separado do óleo se, por exemplo, o óleo nes-

sa etapa não for uma composição a ser hidrogenada e usada para hidrogenar uma composição que compreende pelo menos dois sítios de insaturação. De preferência, o catalisador é aquecido até que a cor do catalisador seja preta.

5 O catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado quimicamente descrito anteriormente é útil para a produção de óleos vegetais hidrogenados como ingredientes de alimentos ou para a produção de alimentos. Com a utilização do método aqui descrito, esses catalisadores de hidrogenação de hidróxido de cobre geram preferivelmente óleos ve-
10 getais hidrogenados contendo as seguintes proporções de ácidos graxos: Óleo Ilustrativo 1: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,0; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,8; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 1,0; Óleo Ilustrativo 2: C18:2/C18:0 acima
15 de cerca de 11,5; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,7; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 0,55; e Óleo Ilustrativo 3: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,7; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,69; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 0,53. Os óleos acima preferivelmente ainda compreendem um teor de ácido
20 graxo trans de, no máximo, cerca de 10%. Mais preferivelmente, os óleos acima ainda compreendem um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8%.

Um catalisador de hidrogenação que compreende um material de malaquita também pode ser usado na hidrogenação
25 ou hidrogenação parcial de um composto de acil graxo insaturado com a utilização do processo descrito acima. "Material de malaquita" significa um material sintético ou natural que contém malaquita. Malaquita (também denominada na literatura

científica hidróxido de carbonato de cobre (II), $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, carbonato básico de cobre ou carbonato de cobre/hidróxido de cobre) tem o Número de Registro no CAS 1319-53-5 com a seguinte estrutura:



5 Em uma modalidade da invenção, o material de malaquita é malaquita mineral de ocorrência natural. Malaquita natural pode ser encontrada na zona de oxidações de depósitos polinietálicos em campos de minérios, e surge como agregados radiantes-fibrosos, esferoidais e aglutinados que se
10 descamam como uma concha, com brilho sedoso e uma cor verde característica em uma banda multicolorida em consequência dos grãos de tamanhos variados. A malaquita natural pode ser adquirida em grumos de colecionadores de pedras, e pode conter quantidades de traços de fósforo, cálcio, estrôncio,
15 zinco e manganês.

 Em outra modalidade da invenção, o material de malaquita é malaquita preparada sinteticamente. A malaquita preparada sinteticamente pode ser preparada por qualquer método adequado. Por exemplo, a malaquita preparada sinteticamente é uma malaquita precipitada, ou seja, malaquita preparada por um método de precipitação como, por exemplo, por precipitação de cátions de cobre e ânions de carbonato. Um método de preparação adequado de malaquita precipitada é apresentado em H. Parekh e A. Hsu, "Preparation of synthetic
20 malachite. Reaction between cupric sulfate and sodium car-
25 malachite. Reaction between cupric sulfate and sodium car-

bonate solutions" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 7(3): 222-6 (1968). Exemplos da preparação de malaquita precipitada são descritos no Exemplo 9, abaixo.

5 Em uma modalidade, o catalisador de hidrogenação que compreende um material de malaquita (por exemplo, um mineral de ocorrência natural ou preparado sinteticamente por precipitação) é não suportado. Ou seja, pode ser usado um catalisador não suportado que compreende um material de malaquita de acordo com a presente invenção para hidrogenação de uma composição insaturada, e particularmente para uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação.

 Em modalidades da invenção, o material de malaquita pode ser tratado quimicamente, ou seja, colocado em contato com um reagente para aprimorar sua habilidade para catalisar uma reação de hidrogenação. Em uma modalidade, o material de malaquita é tratado quimicamente por sua colocação em contato com uma solução de peróxido de hidrogênio. Por exemplo, o material de malaquita pode ser tratado quimicamente por: a) contato do material de malaquita com uma solução de peróxido de hidrogênio para formar a mistura, e mantendo-se a mistura a cerca de -5°C a cerca de 100°C e b) separando-se o material tratado da mistura. As condições para a preparação da malaquita tratada quimicamente (por exemplo, concentração de reagente(s), temperatura e técnica(s) de separação) incluem aquelas discutidas para o catalisador de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente, acima.

Um catalisador de hidrogenação que compreende um material de malaquita como descrito anteriormente é útil para a produção de óleos vegetais hidrogenados como ingredientes de alimentos ou para a produção de alimentos. Esses catalisadores de hidrogenação de material de malaquita (e, particularmente, o catalisador não suportado de malaquita sintética precipitada) geram preferivelmente óleos vegetais hidrogenados contendo as seguintes proporções de ácidos graxos: C18:2/C18:0 acima de cerca de 10; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,76; C18:3/C18:0 no máximo cerca de 0,61. Em modalidades, os óleos hidrogenados acima ainda compreendem um teor de ácido graxo trans de, no máximo, cerca de 8%.

Qualquer um dos catalisadores da presente invenção (ou seja, metal cobre tratado por aquecimento, quimicamente e, opcionalmente, hidróxido de cobre tratado por aquecimento, carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado quimicamente ou por aquecimento, e um material de malaquita) pode ser adicionalmente tratado antes do uso em uma reação de hidrogenação a fim de aprimorar sua habilidade para catalisar uma reação de hidrogenação. Os catalisadores são adicionalmente tratados por aquecimento dos catalisadores em um óleo na presença ou ausência de hidrogênio adicional. Os catalisadores adicionalmente tratados são então recuperados do óleo e podem ser usados para catalisar as reações de hidrogenação aqui reveladas.

O óleo que pode ser usado no tratamento adicional dos catalisadores da invenção não é particularmente limitado, e pode incluir qualquer óleo vegetal, óleo animal, óleo

de manteiga, manteiga de cacau, substitutos de manteiga de cacau, manteiga de illipe, manteiga de Garcinia Indica, gordura do leite, gordura de *mowrah*, manteiga de *phulwara*, gordura de "sal fat" (*Shorea robusta*), gordura de karité, banha

5 de Borneo, banha de porco, lanolina, banha de carne de boi, banha da carne de carneiro, banha, gordura animal, óleo de canola, óleo de rícino, óleo de coco, óleo de coentro, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de avelã, óleo de semente de cânhamo, óleo de pinhão, óleo de linhaça, óleo de

10 caroço de manga, óleo de *meadowfoam*, óleo de mostarda, óleo de mocotó, azeite de oliva, azeite de dendê, óleo de caroço de palmeira, óleo de amendoim, óleo de colza, óleo de farelo de arroz, óleo de açafroa, óleo de camélia sasanqua, manteiga de karité, óleo de soja, óleo de semente de girassol, resina líquida, óleo de *tsubalci*, óleo de tungue, óleos mari-

15 nhos, óleo de *menhaden*, óleo de *candlefish*, óleo de fígado de bacalhau, óleo de *orange roughy*, óleo de *pile herd*, óleo de sardinha, óleos de baleia, óleos de arenque, triglicerídeo, diglicerídeo, monoglicerídeo, oleína de trioleína de

20 palmeira, estearina de palmeira, oleína de caroço de palmeira, estearina de caroço de palmeira, triglicerídeos de ácidos graxos de cadeia média, e derivados, derivados conjugados, derivados modificados geneticamente e misturas destes.

A temperatura e o tempo nos quais a mistura catalisador/óleo é aquecida para tratar adicionalmente o catalisador não são particularmente limitados. Em modalidades da invenção, a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de

25 200°C, e o tempo varia de cerca de 1 minuto a cerca de 120

minutos, tipicamente cerca de 15 minutos.

Espera-se que os catalisadores adicionalmente tratados da invenção forneçam teor diminuído de ácido linolênico e/ou uma formação diminuída de ácido graxo trans em uma
5 reação de hidrogenação, comparados com os catalisadores que não são adicionalmente tratados. O tratamento adicional de um catalisador de hidróxido de cobre e os resultados da hidrogenação com a utilização desse catalisador são ilustrados no Exemplo 7, abaixo.

10 Os catalisadores da presente invenção podem ser reutilizados ou reciclados. Dessa forma, os catalisadores aqui descritos podem ser usados para hidrogenar ou hidrogenar parcialmente composições subseqüentes que compreendem pelo menos dois sítios de insaturação. Em um exemplo dessa
15 modalidade, após a etapa de aquecimento de uma mistura que compreende um catalisador e uma composição que compreende pelo menos dois sítios de insaturação sob uma atmosfera de hidrogênio, o material sólido é separado da mistura.

A separação do material sólido de um óleo hidrogenado pode ser realizada por qualquer meio, por exemplo, aqueles descritos acima para a separação de um sólido de um material não sólido, e em qualquer temperatura de processamento conveniente. Métodos adequados incluem centrifugação, assentamento, decantação, filtração (por exemplo, filtração
20 a vácuo), contato com um filtro auxiliar, contato com um agente quelante líquido ou sólido, adição de um adsorvente ativado, ou qualquer combinação destes. Por exemplo, a filtração a vácuo pode ser realizada com o uso de um filtro au-

xiliar, por exemplo, Terra Diatomácea Celite 503 (World Minerals Inc., Goleta, CA). Outros métodos de separação incluem contato com um agente quelante líquido ou sólido, por exemplo, uma solução de ácido cítrico, por adição de adsorvente ativado, por exemplo, SorbsilR92 ativado (INEOS Silicas Americas, LLC, Joliet, IL), e filtração através de um filtro auxiliar.

Após a separação, o material sólido pode ser colocado em contato com uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação para formar uma mistura, e essa será então aquecida em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio, em que a referida composição é hidrogenada. Esse processo pode ser repetido, de tal forma que o material sólido que compreende o catalisador de hidrogenação é colocado em contato com composições subseqüentes que contém pelo menos dois sítios de insaturação e depois separado das composições hidrogenadas, em que as composições hidrogenadas terão sido hidrogenadas usando os métodos aqui descritos.

20 EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Hidrogenação com o uso de pós puros

Foram testados pós puros da forma recebida de várias companhias fornecedoras de substâncias químicas como catalisadores de hidrogenação, sem nenhum pré-tratamento.

Reação de hidrogenação: Óleo de soja (Ácido linolênico 7,1%, ácido graxo trans 0,2%, Ácido linoléico conjugado 0,1%) foi desidratado sob vácuo (ca. 66,66-266,64 Pa) a

80-85°C; 600 gramas de desidratado óleo de soja foram carregados em um reator de pressão de 2 litros (Modelo Parr 4542). Foi adicionado catalisador (nominalmente 0,1% de cobre como uma percentagem de óleo usada em certa reação), e o vaso foi selado. A mistura de reação foi aquecida até 160°C sob uma atmosfera de hidrogênio de 413,68 kPa com um ligeiro expurgo de gás de hidrogênio através de um disco de filtração no fundo do vaso. Os resultados são fornecidos abaixo na Tabela 1:

TABELA 1

Catalisador	Tempo de reação	Teor final de ácido linolênico (%)	Teor final de ácido graxo trans (%)	Teor final de CLA* (%)
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	Sem reação			
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Sem reação			
CuCl_2	Sem reação			
CuS	Sem reação			
CuSO_4	Sem reação			
CuO	Sem reação			
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	5 horas	5,8	Sem dados	Sem dados

10

* CLA: Ácido linoléico conjugado

Os compostos de cobre da forma recebida demonstraram que são catalisadores de hidrogenação ineficazes sob as

condições descritas.

EXEMPLO 2

Hidrogenação de referência usando cromita de cobre

Um catalisador de cromita de cobre disponível co-
 5 mercialmente (G2212 na forma de pó de Sud Chemie Inc.) foi
 usado sem modificação. A reação de hidrogenação foi idêntica
 à do Exemplo 1. Os resultados fornecidos abaixo na Tabela 2
 mostram que esse catalisador produziu níveis desejáveis de
 ácido linolênico com baixo teor de gordura trans e aproxima-
 10 damente 1% de formação de CLA:

TABELA 2

Catalisador	Tempo de reação	Teor final de ácido linolênico (%)	Teor final de ácido graxo trans (%)	Teor final de CLA* (%)
Cromita de cobre	5 horas	1,74	7,45	0,96

EXEMPLO 3

Hidrogenação com a utilização de pó de cobre

Foram realizadas reações de hidrogenação com o uso
 15 de pó de cobre disponível comercialmente (Umicore Canada
 Inc., produto # UCP 500, tamanho de partícula: 5 microns).
 Os resultados são fornecidos na Tabela 3 abaixo.

Sem tratamento: UPC 500 (12,1 gramas) foi adicionado sem tratamento a 598 gramas de óleo de soja refinado

seco e clareado. As condições de hidrogenação foram como no Exemplo 1.

Tratamento 1: UPC 500 (12,0 gramas) foi aquecido em uma fornalha da mufla a 300°C por vários intervalos de 4-5 minutos. Após o terceiro intervalo, o material foi submetido à ruptura dos aglomerados ou grumos. A hidrogenação foi efetuada como no Exemplo 1.

TABELA 3

Pó de cobre	Tempo de reação (h)	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	Teor final de ácido linolênico (%)	Trans (%)
Óleo de soja		4,3	22,0	52,9	7,2	0,2
Sem tratamento	7	4,3	24,3	51,7	7,0*	0,6
Tratamento 1	5	4,3	31,4	49,2	2,4	7,8

* Teor de ácido linolênico estimado por RI (índice refrativo)

10 O pó de cobre da forma recebida ("Sem tratamento" na Tabela 3) foi ineficaz sob condições de hidrogenação, e elevou o teor de ácidos graxos trans indesejáveis, sem diminuir o nível de ácido linolênico significativamente. Após tratamento por aquecimento, incluindo a ruptura de quaisquer
15 aglomerados e grumos, o catalisador produziu um óleo com uma diminuição de C18:3 com um aumento razoável de ácidos graxos trans. Como mostrado na Tabela 3, o nível de C18:1 aumentou,

e o nível de C18:0 ficou inalterado.

EXEMPLO 4

Carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado por aquecimento ou tratado com peróxido de hidrogênio

5 Foram realizadas reações de hidrogenação com o uso de carbonato de cobre/hidróxido de cobre disponível comercialmente (carbonato básico de cobre, CUCOCER, adquirido de "World Metals", Inc. e carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich"). Os resultados são fornecidos nas Tabelas 4.1 e
10 4.2 abaixo.

Sem tratamento: CUCOCER e carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich" (6 gramas) foram usados da forma recebida.

Seco a vácuo: CUCOCER foi seco a vácuo de um dia
15 para o outro a 177°C ou 260°C por 1 hora a 20 mmHg.

Tratamento por aquecimento:

Tratamento 1a: CUCOCER (1,05 grama) foi tratado rapidamente a 360°C em uma fornalha de mufla até que a cor se tornasse verde-abacate. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando toda a quantidade como catalisador.
20

Tratamento 1b: CUCOCER (1,05 grama) foi tratado a 360°C em uma fornalha de mufla, até que a cor se tornasse mais escura do que o tratamento 1a, até um marrom esverdeado
25 (verde-oliva). A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando toda a quantidade como catalisador.

Tratamento 1c: CUCOCER (1,05 grama) foi aquecido em uma fornalha de mufla a 300°C por dez minutos, seguido

por 350°C por cerca de 10 minutos. A cor do catalisador ficou preta após esse tratamento. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando toda a quantidade como catalisador.

- 5 Tratamento 1d: Carbonato básico de cobre da Sigma-Aldrich (25,0 gramas) foi aquecido a 350°C em intervalos de quatro minutos, removido do forno e agitado rapidamente para misturar, e depois retornou à fornalha da mufla por quatro minutos de aquecimento adicional. Quando removido da fornalha, o material tinha ficado preto. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando todas as 25 gramas como catalisador.

TABELA 4.1

Carbonato básico de cobre	Tempo de reação	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	Teor final de ácido linolênico (%)	Teor de ácido graxo trans (%)
CUCOCER e Sigma. Aldrich sem tratamento	5 horas				Sem reação	
CUCOCER seco a vácuo	4 horas				Sem reação	
Tratamento 1a	5 horas				Sem reação	
Tratamento 1b	5 horas	4,2	24,6	51,8	6,9	1,3

	ras					
Tratamento 1c	5 ho- ras	4,3	31,7	48,8	2,5	8,6
Sigma-Aldrich Tratamento 1d	2 ho- ras				Sem reação	

Os resultados acima mostram que carbonato de cobre/hidróxido de cobre da forma recebida foi ineficaz como catalisador de hidrogenação. Quando CUCOCER foi aquecido a 350°C de tal forma que o pó ficou preto (Tratamento 1 c),
5 foi obtido um excelente catalisador de hidrogenação por esse processo. O óleo hidrogenado com esse catalisador diminuiu o teor de ácido linolênico e C18:2. Adicionalmente, o teor de C18:1 aumentou, sem nenhuma alteração perceptível do C18:0.

Tratamento com peróxido de hidrogênio:

10 Quando CUCOCER entrou em contato com peróxido de hidrogênio, ele escureceu até uma cor marrom, mas não ficou preto como quando foi aquecido a 350°C.

Tratamento 2a: CUCOCER (4,0 gramas) foi misturado com 10 ml de peróxido de hidrogênio 5% por poucos minutos.
15 Foi gerado calor durante o tratamento, e o CUCOCER adquiriu uma cor verde-abacate durante o tratamento. A reação do tratamento foi terminada por CUCOCER tratado por filtração através de um funil de Büchner, seguida por lavagem com água deionizada. O CUCOCER tratado quimicamente foi seco em um
20 dessecador a vácuo. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador.

Tratamento 2b: CUCOCER (5,4 gramas) foi misturado

com 10 ml de peróxido de hidrogênio 5% por poucos minutos. Foi gerado calor durante o tratamento, e o CUCOCER adquiriu uma cor verde-abacate durante o tratamento. A reação do tratamento foi terminada por CUCOCER tratado por filtração através de um funil de Büchner, seguida por lavagem com água deionizada. O CUCOCER tratado quimicamente foi seco em um dessecador a vácuo. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador.

Tratamento 2c: Carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich" (24,4 gramas) foi misturado em 60 ml de água. Foram adicionadas alíquotas (10-15 ml) de uma solução 5% de peróxido de hidrogênio, totalizando 40 ml, à mistura, e permitiu-se que ela incubasse por 60 minutos. A mistura foi filtrada através de um funil de Büchner, e lavada com água deionizada, depois seca em temperatura ambiente de um dia para o outro em um dessecador a vácuo. A reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador.

Tratamento 2d: Carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich" (20,0 gramas) foi misturado em água com um total de 10 ml de H_2O_2 50% adicionado em alíquotas de 2 ml, enquanto a mistura era mantida em um banho gelado. O produto foi filtrado, lavado e seco em um dessecador, como no tratamento 2c. A reação foi realizada como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador, exceto pelo fato de que a reação foi executada a 200°C.

Tratamento 2e: Carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich" tratado do Tratamento 2d (6 gramas) foi tratado

adicionalmente por sua colocação em um pilão e triturando-se a mistura com 2 ml de H₂O₂ 50%; permitiu-se que ela entrasse em contato por 30 minutos durante agitação. O catalisador foi filtrado e seco em um dessecador a vácuo. A hidrogenação
5 foi realizada como no Tratamento 2d, usando 1,05 g de catalisador.

TABELA 4.2

Carbonato bá- sico de cobre	Tempo de reação	C18: 0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	Teor fi- nal de ácido li- nolênico (%)	Teor de ácido graxo trans (%)
CUCOCER Trata- mento 2a	5 horas	4,3	25,3	51,6	6,6	1,9
CUCOCER Trata- mento 2b*	7 horas	4,3	26,4	51,8	4,3	3,6
Sigma-Aldrich Tratamento 2c*	6 horas	4,2	25,7	51,4	5,5	2,5
Sigma-Aldrich Tratamento 2d	3 horas	4,3	31,3	48,6	2,8	8,1
Sigma-Aldrich Tratamento 2e	45 min.	4,3	30,0	49,4	2,8	6,5

* Ácidos graxos estimados por RI

CUCOCER preparado pelo Tratamento 2a era cataliti-
10 camente ativo. CUCOCER tratado até uma cor mais escura no

Tratamento 2b era ainda mais ativo. Esse último gerou uma redução desejável de ácido linolênico, sem alterar substancialmente os outros níveis de ácido graxo. Os tratamentos com peróxido de hidrogênio foram muito eficazes com carbonato básico de cobre de "Sigma-Aldrich". O Tratamento 2c produziu um catalisador ativo; no entanto, o tratamento 2d produziu um catalisador mais ativo. A atividade foi aumentada ainda mais no Tratamento 2e. O catalisador resultante produziu uma diminuição do teor de ácido linolênico e um aumento do teor de C18:1 desejáveis em um tempo de reação muito curto (45 minutos).

EXEMPLO 5

Hidrogenação com o uso de hidróxido de cobre tratado com H_2O_2

Foram realizadas reações de hidrogenação com o uso de hidróxido de cobre disponível comercialmente (CUHSULC de World Metals, Inc., também denominado hidróxido de cobre (II)). Os resultados são fornecidos na Tabela 5 abaixo.

Tratamento com peróxido de hidrogênio:

Tratamento 2a: CUHSULC (4,5 gramas) foi misturado em 10 ml de uma solução 50% de peróxido de hidrogênio. A mistura foi filtrada em um funil de Büchner, lavada com água, e permitiu-se que secasse por 48 horas em um dessecador a vácuo. Esse catalisador (0,96 grama) foi adicionado a 600 g de óleo, e a reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1.

Tratamento 2b: CUHSULC (5,0 g) foi misturado em um banho gelado em 10 ml de uma solução 50% de peróxido de hi-

drogênio, seguido por adição de 5 ml de peróxido de hidrogênio 50%. A mistura foi filtrada em um funil de Büchner, lavada com água, e permitiu-se que secasse por 48 horas em um dessecador a vácuo para formar um pó de cor verde-oliva. Foi

5 adicionado 1,05 grama desse catalisador CUHSULC a 600 gramas de óleo de soja RB (seco), e a reação de hidrogenação foi realizada como no Exemplo 1.

Tratamento 2c: CUHSULC (5,43 gramas) foi tratado com 10 ml de H₂O₂ 50% adicionados gota a gota sobre um banho

10 gelado, e seco em um dessecador a vácuo. A hidrogenação foi feita como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador.

Tratamento 2d: CUHSULC (10,205 g) foi misturado em 25 ml de água, tratados com 10 ml de H₂O₂ 50% adicionados gota a gota sobre um banho gelado, e seco em um dessecador a

15 vácuo. A hidrogenação foi feita como no Exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador.

TABELA 5

Trat. de hidróxido de cobre	Tempo de reação	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	Teor final de ácido linolênico (%)	Teor final de ácido graxo trans (%)	Teor final de CLA (%)
Nenhum	5 horas				Sem reação		

2a	2 horas	4,3	30,5	51,0	1,9	~7,5	0,7
2b	2 horas	4,2	32,2	49,0	1,69	9,1	0,6
2c	2 horas	4,3	29,9	50,4	2,3	7,3	0,8
2d	1 hora	4,3	29,9	50,0	2,2	7,3	0,8

Os catalisadores de hidróxido de cobre (II) preparados por todas as variações do tratamento 2 foram catalisadores de hidrogenação extremamente eficazes e produziram rapidamente um óleo com níveis desejáveis de ácido linolênico com baixo teor de gordura trans e pouca formação de CLA.

EXEMPLO

6

Reutilização do catalisador de hidróxido de cobre

CUHSULC (10,21 gramas) foi tratado adicionando-se, primeiramente, 25 ml de H₂O para fazer uma mistura, e depois foram adicionados 10 ml de peróxido de hidrogênio 50% gota a gota à mistura em um banho gelado. A mistura tratada foi então filtrada, lavada e seca em um dessecador a vácuo. A hidrogenação foi efetuada com o uso de 2,108 gramas de catalisador de acordo com Exemplo 1. O RI do óleo foi de 1,46151 após 15 minutos, e 1,46140 em 30 minutos.

Segundo uso: o catalisador foi recuperado por centrifugação da mistura de reação a 9.000 rpm por 15 minutos. Não permaneceu nenhum catalisador visível no óleo. O óleo foi removido por decantação e foi adicionado óleo fresco e usado para transferir o catalisador para o vaso de reação na forma de mistura com uma perda mínima de catalisador. Um total de 600 gramas de óleo foi usado para essa reação, e ela foi executada como no Exemplo 1. O RI após 15 minutos foi de

1,46131, e após 30 minutos foi de 1,46121, indicando uma hidrogenação inicial bem mais rápida do que no primeiro uso. Esse exemplo demonstrou que o catalisador é recuperável e reutilizável sem perda observável de atividade na primeira
 5 reutilização. O RI em uma hora foi de 1,46112.

Terceiro uso: o catalisador foi recuperado novamente como para o segundo uso, e reutilizado com 600 g de óleo de soja RB seco como no Exemplo 1. A reação foi um pouco mais lenta do que a primeira reutilização, mas ainda era
 10 mais rápida do que a reação inicial. O RI após 30 minutos foi de 1,46132 (que era mais rápido do que na execução original, 1,46140) e 1,46121 após uma hora.

Quarto uso: o catalisador do terceiro uso foi recuperado como no segundo e no terceiro usos, e reutilizado
 15 uma quarta vez com 600 gramas de óleo de soja RB seco como no Exemplo 1. O RI após 30 minutos foi de 1,46134, e 1,46123 após uma hora. O tempo até alcançar 2,5% de ácido linolênico para essa reação foi de 2 horas. Os resultados são fornecidos na Tabela 6 abaixo.

TABELA 6

Uso	Tempo até alcançar ~2,5% de ácido linolênico	Ácido linolênico (%)	Trans (%)
1°	1 Hora	2,2	7,3
2°	1 Hora +	2,6	7,9
3°	1 Hora +	2,4	8,8
4°	2 Horas	2,4	9,07

EXEMPLO 7

Tratamentos combinados de catalisador de hidróxido de cobre

Hidróxido de cobre (5 g) foi misturado em 10 ml de uma solução 5% de peróxido de hidrogênio, seguido por adição de 5 ml de peróxido de hidrogênio 50% à mistura em um banho gelado. A mistura foi filtrada em um funil de Büchner, lavada com água, e permitiu-se que secasse por 48 horas em um dessecador a vácuo para formar um pó de cor verde-oliva. Uma reação de controle foi executada como no Exemplo 1, com 1,05 grama desse catalisador. O resto do catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre foi adicionado a 30 ml de óleo de soja, e aquecido até 160- 170°C com agitação até que o catalisador ficasse preto (cerca de 15 minutos na temperatura). O catalisador foi recuperado por filtração e usado para catalisar reações de hidrogenação como no exemplo 1, usando 1,05 g de catalisador a 160°C e 180°C. Os resultados são fornecidos na Tabela 7 abaixo.

TABELA 7

Tratamento de hidróxido de cobre	Tempo de reação	C18:0 (%)	C18:1 (%)	C18:2 (%)	Teor final de ácido linolênico (%)	Teor final de ácido graxo trans (%)
Controle 160°C	2	4,3	29,9	48,6	2,3	7,3

160°C	2	4,3	30,7	50,03	1,9	8,2
180°C	1,5	4,3	29,3	50,3	2,6	6,6

A combinação de tratamento de peróxido de hidrogênio e aquecimento em óleo na ausência de hidrogênio adicional forneceu um catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio com excelente redução no teor de ácido linolênico em tempos de reação curtos com pouca formação de ácidos graxos trans.

EXEMPLO 8

Hidrogenação com o uso de malaquita mineral

Uma amostra de malaquita mineral do Congo, África, foi obtida de um colecionador de pedras. A malaquita mineral foi triturada em um pilão manual no laboratório. Após trituração, a distribuição do tamanho de partícula foi: menos de 10 microns, 2,1 %; entre 10 e 20 microns, 13,3%; acima de 20 microns, 65,5%. A mineral malaquita triturada foi usada a 0,1% (p, cobre/p, óleo) para hidrogenar óleo de soja desodorizado, seco, refinado, clareado, a 165°C a 413,68 kPa/g de hidrogênio por 4 horas. O óleo resultante continha 5,39% de C18:0, 37,82% de C18:1, 41,48% de C18:2, 2,92% de C18:3 e 16,23% de ácidos graxos trans.

EXEMPLO 9

Hidrogenação com o uso de malaquita precipitada não suportada

Malaquita precipitada foi preparada pelos procedimentos seguintes, e usada para catalisar reações de hidrogenação, como apresentado abaixo.

Procedimento 1: Malaquita precipitada não suportada foi preparada de acordo com a descrição em H. Parekh e A. Hsu, "The Preparation of Malachite. Reaction between cupric sulfate and sodium carbonate solutions" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* (1968), 7 (3), 222-6. Carbonato básico de cobre disponível comercialmente (20,04 gramas, World Metal LLC, Sugar Land, TX) foi misturado em 140 ml de água, e 10,2 ml de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados para formar uma solução de sulfato de cobre dissolvido. Carbonato de sódio anidro (24 gramas) foi dissolvido em 600 ml de água.

A solução de sulfato de cobre dissolvido foi adicionada à solução de carbonato de sódio ao longo de um período de cinco minutos, à medida que a solução de carbonato de sódio era agitada em uma placa de agitação. Formou-se um precipitado e permitiu-se que ele se depositasse. Cerca de 450 ml da camada líquida foram removidos por decantação e outros 200 ml foram removidos por retirada com sifão. O precipitado foi enxaguado por três vezes com água (400 ml) para obter um precipitado verde claro de malaquita, que foi filtrado por vácuo em um funil de Büchner. A malaquita precipitada foi então colocada em um forno de vácuo a 150°C de um dia para o outro para secar.

A malaquita precipitada seca foi então usada como um catalisador não suportado sem tratamento adicional para catalisar reações de hidrogenação de óleo desodorizado, refinado, clareado, como no exemplo 1, usando 1,04 grama de catalisador. Os resultados são fornecidos na Tabela 8 abaixo

(são ilustradas duas condições de reação diferentes).

Procedimento 2: Malaquita precipitada não suportada foi preparada de acordo com a descrição em H. Parekh e A. Hsu, "The Preparation of Malachite. Reaction between cupric sulfate and sodium carbonate solutions" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* (1968), 7 (3), 222-6. Carbonato básico de cobre disponível comercialmente (10,15 gramas, World Metal LLC, Sugar Land, TX) foi misturado em 50 ml de água, e 6,6 ml de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados para formar uma solução de sulfato de cobre dissolvido. Um adicional de 20 ml de H₂O foi adicionado para re-solubilizar uma parte do CuSO₄ que se precipitou da solução saturada. Carbonato de sódio anidro (12 gramas) foi dissolvido em 200 ml de água.

Dois terços da solução de sulfato de cobre dissolvido foram adicionados gota a gota à solução de carbonato de sódio, à medida que a solução de carbonato de sódio era agitada em uma placa de agitação; o terço final foi derramado lentamente e causou uma efervescência significativa. Formou-se um precipitado e permitiu-se que ele se depositasse. Parte da camada líquida foi removida por decantação e parte da camada líquida foi removida com o auxílio de um sifão. O precipitado foi enxaguado por três vezes com água para obter um precipitado verde claro de malaquita, que foi filtrado por vácuo em um funil de Büchner. A malaquita precipitada foi então colocada em um forno de vácuo a 150°C de um dia para o outro para secar.

A malaquita precipitada seca foi então usada como

um catalisador não suportado sem tratamento adicional para catalisar reações de hidrogenação de óleo desodorizado, refinado, clareado, como no exemplo 1, usando 1,04 grama de catalisador. Os resultados são fornecidos na Tabela 8 abaixo.

Procedimento 3: malaquita precipitada não suportada foi preparada de acordo com a descrição em H. Pareldi e A. Hsu., "The Preparation of Malachite. Reaction between cupric sulfate and sodium carbonate solutions" *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* (1968), 7 (3), 222-6. Carbonato básico de cobre disponível comercialmente (20,04 gramas, World Metal LLC, Sugar Land, TX) foi misturado em 140 ml de água, e 10,2 ml de H_2SO_4 concentrado foram adicionados para formar uma solução de sulfato de cobre dissolvido. Carbonato de sódio anidro (24 grãos) foi dissolvido em 600 ml de água.

Ambas as soluções foram aquecidas até $60^\circ C$, e a solução de sulfato de cobre dissolvido foi adicionada à solução de carbonato de sódio ao longo de um período de cinco minutos, à medida que a solução de carbonato de sódio era agitada em uma placa de agitação aquecida. Formou-se um precipitado e permitiu-se que ele se depositasse. Cerca de 450 ml da camada líquida foram removidos por decantação e outros 200 ml foram removidos por retirada com sifão. O precipitado foi enxaguado por três vezes com água (400 ml) para obter um precipitado verde claro de malaquita, que foi filtrado por vácuo em um funil de Büchner. A malaquita precipitada foi então colocada em um forno de vácuo a $150^\circ C$ de um dia para o

outro para secar.

A malaquita precipitada seca foi então usada como um catalisador não suportado sem tratamento adicional para catalisar reações de hidrogenação de óleo desodorizado, refinado, clareado, como no exemplo 1, usando 1,04 grama de catalisador. Os resultados são fornecidos na Tabela 8 abaixo.

Procedimento 4: catalisador de malaquita precipitada não suportada preparado pelo procedimento 1 foi tratado adicionalmente com peróxido de hidrogênio da seguinte forma: catalisador de malaquita precipitada não suportada (1 grama) foi misturado em água sobre gelo, e foi adicionado peróxido de hidrogênio 50% (1 ml) gota a gota ao longo de um período de 30 minutos. Permitiu-se que a mistura aquecesse até a temperatura ambiente, e depois ela foi filtrada a vácuo em um funil de Büchner para fornecer um catalisador de malaquita precipitada tratada quimicamente. O catalisador de malaquita precipitada tratada quimicamente foi então colocado em um forno a vácuo a 150°C de um dia para o outro para secar; a seguir, ele foi usado para catalisar reações de hidrogenação de óleo desodorizado, refinado, clareado, como no exemplo 1, usando 1,04 grama de catalisador. Os resultados são fornecidos na Tabela 8 abaixo.

Carbonato básico de cobre comercial: carbonato básico de cobre comercial adquirido previamente de Mallinckrodt Laboratory Chemicals (Phillipsburg, NJ) foi testado como catalisador sem tratamento adicional para catalisar reações de hidrogenação de óleo desodorizado, refinado, clare-

ado, como no Exemplo 1, usando 0,504 grama de catalisador. Os resultados são fornecidos na Tabela 8 abaixo.

TABELA 8

Expt N°	Proced. de preparação do catali- sador	Temp. de Hidrog. (°C)	Tempo de re- ação	C18: 0 (%)	C18: 1 (%)	C18: 2 (%)	Teor final de á- cido lino- lênico (%)	Teor final de á- cido graxo trans (%)
	Óleo de partida			4,3	22,0	52,8 5	7,5	0,2
1	1	200	3 hrs	4,32	31,1 8	48,8 9	2,18	7,38
2	1	160	7 hrs	4,6	28,6 4	50,4 5	2,8	5,9
3	2	200	1 hr	4,63	32,9 2	46,2 1	1,9	8,7
4	3	160	7 hrs	4,56	30,8 7	48,5 5	2,2	8,3
5	4	200	6 hrs	4,32	33,1 4	47,1	1,94	9,98
6	Comercial	200	30 min	4,20	30,7 2	48,7 9	1,82	6,94

Foram obtidos catalisadores muito bons com todos

os procedimentos. O catalisador preparado pelo procedimento 2 foi bem mais rápido do que os catalisadores preparados pelos outros procedimentos. O carbonato básico de cobre de Mallinckrodt gerou a reação mais rápida, com uma diminuição
5 de ácido linolênico a 1,82% em 30 minutos.

EXEMPLO

9

Remoção do catalisador de cobre das reações de hidrogenação

A hidrogenação de óleo de soja refinado clareado foi realizada usando hidróxido de cobre comercial (CUHSULC,
10 World Metal, LLC, Sugarland, TX). Catalisador (1,02 grama) foi adicionado ao óleo de soja (600 gramas) e a hidrogenação foi efetuada por sete horas. A remoção do cobre do óleo hidrogenado foi realizada por filtração a vácuo através de um leito (70 mm de diâmetro, 12 mm de profundidade do leito) de
15 Terra Diatomácea de Celite 503 (World Minerals Inc., Goleta, CA) para a obtenção de óleo filtrado contendo 3,47 mg de cobre por kg de óleo. O cobre restante foi removido por tratamento do óleo filtrado com uma solução de ácido cítrico e SorbsilR92 ativado (INEOS Silicas Americas, LLC, Joliet,
20 IL.,) e filtração através de Celite uma segunda vez. O óleo filtrado (466 gramas) foi aquecido até 80°C, e foram acrescentadas 14 gotas de solução 40% de ácido cítrico ao óleo filtrado. Essa mistura foi agitada por cerca de 15 minutos a 80°C. SorbsilR92 (1,86 grama) foi adicionado e agitado por
25 cerca de 30 minutos. A mistura foi novamente filtrada a vácuo através de um leito de Celite 503, como descrito anteriormente para a obtenção de óleo tratado livre de cobre (limite de detecção: 0,1 mg/kg).

EXEMPLO

10

proporções de ácidos graxos

Foram calculadas as proporções de ácidos graxos em: a) óleo de soja de partida, e b) óleo obtido após hidrogenação do óleo de soja de acordo com os métodos acima (citados abaixo pelo N° da Tabela), e elas são fornecidas abaixo na Tabela 9.

TABELA 9

Descrição	#	C18:2/C18:0	C18:2C/18:1	Linolênico /C18:0
Óleo de partida		12,09	2,18	1,81
Tabela 2 Cromita de cobre	15	10,94	1,85	0,53
Tabela 2 Cromita de cobre	16	12,05	1,87	0,86
Tabela 3 Pó de cobre trat. N°	17	12,02	2,13	1,63
Tabela 3 Pó de cobre trat. N° 1	18	11,44	1,57	0,56
Tabela 4.1 Trat. 1b World Metals	19	12,33	2,11	1,64
Tabela 4.1 Trat. 1c World Metals	20	11,35	1,54	0,58
Tabela 4.2 Trat. 2a World Metals	21	12,00	2,04	1,53
Tabela 4.2 Trat. 2b	22	12,05	1,96	1,00

World Metals				
Tabela 4.2 Trat. 2c Sigma-Aldrich	23	12,24	2,00	1,31
Tabela 4.2 Trat. 2d Sigma-Aldrich	24	11,30	1,55	0,65
Tabela 4.2 Trat. 2e Sigma-Aldrich	25	11,49	1,65	0,65
Tabela 5 2a	26	11,86	1,67	0,44
Tabela 5 2b	27	11,67	1,52	0,40
Tabela 5 2c	28	11,72	1,69	0,53
Tabela 5 2d	29	11,63	1,67	0,51
Tabela 7 Controle	30	11,30	1,63	0,53
Tabela 7 160°C	31	11,63	1,63	0,44
Tabela 7 180°C	32	11,70	1,72	0,60
Exemplo 8 Malaquita mineral	33	7,70	1,10	3,01
Tabela 8 Exc. 1	34	11,32	1,57	0,50
Tabela 8 Exc. 2	35	10,97	1,76	0,61
Tabela 8 Exc. 3	36	9,98	1,40	0,41
Tabela 8 Exc. 4	37	10,65	1,57	0,48
Tabela 8 Exc. 5	38	10,90	1,42	0,45
Tabela 8 Exc. 6	39	11,62	1,59	0,43

Os perfis desejados de ácido graxo incluem aqueles com teor reduzido de ácido linolênico sem níveis maiores de ácidos graxos trans, comparados com o óleo de partida. Também é altamente desejável realizar essa reação sem reduzir o

teor de ácidos graxos C18:2 ou C18:1, ou aumentar o teor de ácidos graxos C18:0.

Ilustrativamente, óleos vegetais que são hidrogenados com a utilização dos processos de acordo com a presente invenção podem ser compostos de cadeias de ácido graxo que possuam um dos seguintes perfis:

C18:2/C18:0 proporção acima de cerca de 11,0;
C18:2/C18:1 proporção de, no máximo, cerca de 2,2;
C18:3/18:0 proporção de, no máximo, cerca de 1,7;

10 C18:2/18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,65; C18:3/18:0 de, no máximo, cerca de 0,65;

C18:2/18:0 acima de cerca de 9,95; C18:2/C18:1 no máximo cerca de 1,80; C18:3/18:0 de, no máximo, cerca de
15 0,65; e

C18:2/18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,70; C18:3/18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

Após a descrição completa desta invenção, será
20 compreendido por aqueles habilitados na técnica que a mesma pode ser realizada dentro de uma ampla e equivalente gama de condições, formulações e outros parâmetros, sem afetar o escopo da invenção ou qualquer modalidade desta.

Todos os documentos, por exemplo, publicações científicas, patentes, pedidos de patente e publicações de patentes, caso aqui citados, são aqui incorporados por referência em sua totalidade, na mesma extensão como se cada documento individual fosse específica e individualmente indi-
25

cado para ser incorporado por referência em sua totalidade. Quando o documento citado fornecer apenas a primeira página do documento, todo o documento estará incluído, incluindo as páginas restantes do mesmo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação, **CARACTERIZADO** por compreender:

5 (a) preparação de uma mistura colocando em contato a referida composição com um catalisador de hidrogenação que compreende um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio; e

(b) aquecimento da referida mistura em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio;

em que a referida composição é hidrogenada.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 200°C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida atmosfera de hidrogênio é de cerca de 34,47 kPa a cerca de 689,47 kPa.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição compreende uma composição que contém acil graxo, em que o referido acil graxo contém pelo menos dois sítios de insaturação em uma cadeia de carbono.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição que contém acil graxo compreende uma gordura ou um óleo poliinsaturado vegetal, animal ou sintético, ou derivados ou misturas destes.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição poliinsaturada que contém acil graxo é um óleo comestível.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **5 CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo é um óleo vegetal.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo vegetal é selecionado do grupo que consiste em óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de colza, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim, óleo de açafrão, derivados e derivados conjugados dos referidos óleos, e misturas destes.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **15 CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 5% de ácido linolênico.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 8% de ácido(s) graxo(s) trans.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **25 CARACTERIZADO** por ainda compreender a remoção do catalisador da mistura.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12,

CARACTERIZADO pelo fato de que a remoção do referido catalisador da referida mistura compreende centrifugação, assentamento, decantação, filtração, contato com um filtro auxiliar, contato com um agente quelante líquido ou sólido, adição
5 de um adsorvente ativado, ou qualquer combinação destes.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem o seguinte perfil: C18:2/C18:0 proporção acima
10 de cerca de 11,0; C18:2/C18:1 proporção de, no máximo, cerca de 2,2; C18:3/18:0 proporção de, no máximo, cerca de 1,7.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo
15 que possuem o seguinte perfil: C18:2/18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,65; C18:3/18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

16. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender:

- 20 (a) preparação de uma mistura colocando em contato material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a referida mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C;
e
25 (b) separação de um material sólido da referida mistura;

em que é preparado um catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxi-

do de hidrogênio.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 1% a 90% de peróxido de hidrogênio.
5 nio.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 40% a 60% de peróxido de hidrogênio.

10 19. Processo, de acordo com a reivindicação 16,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 30°C.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 16,
CARACTERIZADO pelo fato de que a separação do referido material sólido da referida mistura compreende centrifugação, assentamento, decantação, filtração, ou qualquer combinação destes.
15

21. Processo, de acordo com a reivindicação 16,
CARACTERIZADO por ainda compreender a moagem em mistura do material sólido da etapa (b) com uma solução de peróxido de hidrogênio.
20

22. Catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por ser feito pelo processo da reivindicação 16.

23. Catalisador, de acordo com a reivindicação 22,
CARACTERIZADO pelo fato de que o catalisador é não suportado.
25

24. Processo para a hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação,

CARACTERIZADO por compreender:

(a) preparação de uma mistura colocando em contato a referida composição com um catalisador de hidrogenação que compreende um material de malaquita; e

5 (b) aquecimento da referida mistura em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio;

em que a referida composição é hidrogenada.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24,
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido catalisador compreende um material de malaquita precipitada.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25,
CARACTERIZADO pelo fato de que o referido catalisador é não suportado.

15 27. Processo, de acordo com a reivindicação 24,
CARACTERIZADO pelo fato de que o material de malaquita é um material de malaquita tratado com peróxido de hidrogênio.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 24,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida composição compre-
20 ende um óleo vegetal poliinsaturado ou um derivado deste, e o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 24,
CARACTERIZADO por ainda compreender a remoção do catalisador
25 da referida mistura.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 24,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo

que possuem o seguinte perfil: C18:2/18:0 acima de cerca de 9,95; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,80; C18:3/18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

31. Processo para a hidrogenação de uma composição
5 que contém pelo menos dois sítios de insaturação,
CARACTERIZADO por compreender:

(a) preparação de uma primeira mistura colocando
em contato a referida composição com um catalisador de hi-
drogenação selecionado do grupo que consiste em catalisador
10 de hidrogenação de pó de metal cobre tratado por aquecimen-
to, catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre trata-
do quimicamente e catalisador de hidrogenação de hidróxido
de cobre/carbonato de cobre tratado por aquecimento; e

(b) aquecimento da referida mistura em uma tempe-
15 ratura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera
de hidrogênio;

em que a referida composição é hidrogenada.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 31,
CARACTERIZADO pelo fato de que a temperatura é de cerca de
20 100°C a cerca de 200°C.

33. Processo, de acordo com a reivindicação 31,
CARACTERIZADO pelo fato de que a referida atmosfera de hi-
drogênio é de cerca de 34,47 kPa a cerca de 689,47 kPa.

34. Processo, de acordo com a reivindicação 31,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição compre-
ende um óleo vegetal poliinsaturado ou um derivado deste.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 34,
CARACTERIZADO pelo fato de que o referido óleo é hidrogenado

para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 35, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 8% de ácido(s) graxo(s) trans.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** por ainda compreender a remoção do catalisador da referida mistura.

10 38. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem o seguinte perfil: C18:2/18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,70; C18:3/18:0
15 de, no máximo, cerca de 0,65.

39. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender:

(a) preparação de uma mistura colocando em contato um material de hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a referida mistura é mantida em
20 temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C; e

(b) separação de um sólido que compreende o referido catalisador,

em que é preparado um catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio.
25

40. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 1% a cerca de 90% de peróxido de

hidrogênio.

41. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas temperaturas na etapa (a) são de cerca de -5°C a cerca de 30°C .

5 42. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** por ainda compreender o aquecimento do catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio em um óleo na ausência de hidrogênio adicional.

10 43. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender o aquecimento de um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre em uma temperatura de, no mínimo, cerca de 100°C , até que o referido material adquira a cor preta, em que é preparado um cata-
15 lisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado por aquecimento.

44. Processo, de acordo com a reivindicação 43, **CARACTERIZADO** por compreender:

(a) aquecimento de um material de carbonato de co-
20 bre/hidróxido de cobre em uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 320°C , e

(b) aquecimento do material da etapa (a) em uma temperatura de pelo menos cerca de 5°C acima da temperatura na etapa (a).

25 45. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender:

(a) aquecimento de um material de pó de metal cobre em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 500°C ; e

(b) submeter o referido pó de cobre da etapa (a) a um processo que rompa aglomerados e grumos,

em que é preparado um catalisador de hidrogenação de pó de cobre tratado por aquecimento.

5 46. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido pó de cobre tem um tamanho de partícula médio de cerca de 0,5 micron.

 47. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADO** por ainda compreender:

10 c) submeter o produto da etapa (b) a um vácuo e/ou a uma etapa de secagem.

 48. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADO** por ainda compreender:

 c) aquecimento do produto da etapa (b) em uma tem-
15 peratura de cerca de 50°C a cerca de 500°C.

RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES DA HIDROGENAÇÃO"

São reveladas composições de cobre que são úteis
5 como catalisadores de hidrogenação. Em particular, os compostos de cobre são catalisadores para a hidrogenação seletiva de óleos que contêm componentes de acil graxo insaturado, tais como óleos vegetais insaturados. Também são revelados métodos de preparação das composições de cobre. Também
10 são apresentados métodos de hidrogenação de composições insaturadas que contêm pelo menos dois sítios de insaturação com o uso dos catalisadores de hidrogenação, juntamente com produtos obtidos pelas reações de hidrogenação aqui descritas.

"COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES
DE HIDROGENAÇÃO"

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Campo da invenção

5 A presente invenção é dirigida aos catalisadores de cobre úteis para a hidrogenação de composições insaturadas, métodos de preparação dos catalisadores, métodos de hidrogenação de composições insaturadas e produtos hidrogenados por eles obtidos.

10 Fundamentos da invenção

A hidrogenação de substratos insaturados é uma tecnologia amplamente usada para a obtenção de produtos que podem ser usados em vários campos, desde a indústria alimentícia até o campo dos materiais plásticos e semelhantes. São
15 conhecidos vários métodos para hidrogenação (uma redução química por meio de adição de hidrogênio através de uma ligação dupla), a maioria dos quais usa hidrogênio gasoso na presença de um catalisador adequado. Esse último normalmente compreende um metal de transição, normalmente um metal do
20 grupo 10 da tabela periódica, ou seja, Ni, Pd ou Pt. Casos esses estejam presentes como impurezas no substrato hidrogenado, eles podem causar oxidação ou problemas toxicológicos no caso de alimentos. Catalisadores da hidrogenação baseados em outros metais de transição que possuem menos desvantagens
25 do que aqueles listados acima também são conhecidos, mas eles também têm uma atividade catalítica menor.

A hidrogenação de óleos de plantas remove ou reduz a quantidade de componentes no óleo responsáveis por odores

pode ser qualquer temperatura(s) de cerca de 50°C a cerca de 250°C. Em outras modalidades, a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 250°C, ou de cerca de 100°C a cerca de 200°C, ou de cerca de 160°C a cerca de 200°C, ou de cerca de 140°C a cerca de 220°C. Ilustrativamente, a temperatura é de cerca de 160°C, cerca de 180°C ou cerca de 200°C.

O termo "hidrogenação" é bem conhecido na técnica, e o termo "atmosfera de hidrogênio" é conhecido por significar que a atmosfera em contato com a composição insaturada compreende gás de hidrogênio. A pressão de hidrogênio inclui a faixa de cerca de 34,47 kPa (5 psi) a cerca de 6894,7 kPa (1000 psi). Em modalidades da invenção, o valor é de cerca de 137,89 kPa (20 psi) a cerca de 1.034,21 kPa (150 psi), ou de cerca de 275,79 kPa (40 psi) a cerca de 551,58 kPa (80 psi).

O tempo durante o qual a mistura é aquecida sob uma atmosfera de hidrogênio depende, entre outros, do catalisador da invenção que é usado e das propriedades desejadas da composição hidrogenada resultante. Por exemplo, o tempo pode variar de cerca de 1 minuto a cerca de 48 horas (por exemplo, cerca de 30 minutos a cerca de 8 horas ou cerca de 30 minutos a cerca de 4 horas).

Composições adequadas para o presente método incluem qualquer composição que contenha pelo menos dois sítios de insaturação. Tais composições podem compreender um composto único ou misturas de compostos nas quais pelo menos um composto contém pelo menos dois sítios de insaturação. O método aqui descrito é útil para hidrogenar totalmente ou hidrogenar parcialmente a composição. Como tal, os termos

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 (a) preparar uma mistura através do contato da composição com um catalisador de hidrogenação que compreende um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio; e

(b) aquecer a mistura em uma temperatura de cerca
10 de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio;
em que a composição é hidrogenada.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 200°C.

15 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a atmosfera de hidrogênio é de cerca de 34,47 kPa (5 psi) a cerca de 6894,7 kPa (1000 psi).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição compreende uma composição contendo acil graxo, em que o acil graxo contém pelo menos dois sítios de insaturação em uma cadeia de carbono.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição contendo acil graxo compreende uma gordura ou um óleo poliinsaturado vegetal, animal ou sintético, ou derivados ou misturas destes.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5,

19. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 30°C .

20. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **5 CARACTERIZADO** pelo fato de que a separação do material sólido da referida mistura compreende centrifugação, assentamento, decantação, filtração, ou qualquer combinação destes.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **10 CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a moagem em mistura do material sólido da etapa (b) com uma solução de peróxido de hidrogênio.

22. Catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por ser feito pelo processo conforme definido na reivindicação 16.

15 23. Catalisador, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é não suportado.

24. Processo para a hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação, **20 CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(a) preparar uma mistura através do contato da referida composição com um catalisador de hidrogenação que compreende um material de malaquita; e

(b) aquecer a mistura em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio; **25** em que a composição é hidrogenada.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador compreende um

CARACTERIZADO pelo fato de que a composição contendo acil graxo poliinsaturado é um óleo comestível.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é um óleo vegetal.

5 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo vegetal é selecionado do grupo que consiste em óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de colza, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim, óleo de açafrão, derivados e
10 derivados conjugados dos óleos, e misturas destes.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 5% de ácido linolênico.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 7,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 8% de ácido(s) graxo(s) trans.

20 12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a remoção do catalisador da mistura.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a remoção do catalisador da
25 mistura compreende centrifugação, assentamento, decantação, filtração, contato com um filtro auxiliar, contato com um agente quelante líquido ou sólido, adição de um adsorvente ativado, ou qualquer combinação destes.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem o seguinte perfil: C18:2/C18:0 proporção acima de cerca de 11,0; C18:2/C18:1 proporção de, no máximo, cerca de 2,2; C18:3/C18:0 proporção de, no máximo, cerca de 1,7.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem o seguinte perfil: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,65; C18:3/C18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

16. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

15 (a) preparar uma mistura através do contato do material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C; e

(b) separar um material sólido da mistura;
20 em que um catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio é preparado.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 1% a 90% de peróxido de hidrogênio.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 40% a 60% de peróxido de hidrogênio.

material de malaquita precipitada.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é não suportado.

5 27. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material de malaquita é um material de malaquita tratado com peróxido de hidrogênio.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição compreende um
10 óleo vegetal poliinsaturado ou um derivado deste, e o referido óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a re-
15 moção do catalisador da mistura.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem o seguinte perfil: C18:2/C18:0 acima de cerca de 9,95;
20 C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,80; C18:3/C18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

31. Processo para a hidrogenação de uma composição que contém pelo menos dois sítios de insaturação, **CARACTERIZADO** por compreender:

25 (a) preparar uma primeira mistura através do contato da composição com um catalisador de hidrogenação selecionado do grupo que consiste em catalisador de hidrogenação de pó de metal cobre tratado por aquecimento, catalisador de

hidrogenação de hidróxido de cobre tratado quimicamente e catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre/carbonato de cobre tratado por aquecimento; e

(b) aquecer a referida mistura em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 250°C sob uma atmosfera de hidrogênio;

em que a composição é hidrogenada.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a temperatura é de cerca de 100°C a cerca de 200°C.

33. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a atmosfera de hidrogênio é de cerca de 34,47 kPa a cerca de 6894,7 kPa.

34. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição compreende um óleo vegetal poliinsaturado ou um derivado deste.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 34, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 10% de ácido(s) graxo(s) trans.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 35, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo é hidrogenado para conter, no máximo, cerca de 8% de ácido(s) graxo(s) trans.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender a remoção do catalisador da mistura.

38. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição hidrogenada é um óleo vegetal composto de cadeias de ácido graxo que possuem

o seguinte perfil: C18:2/C18:0 acima de cerca de 11,3; C18:2/C18:1 de, no máximo, cerca de 1,70; C18:3/C18:0 de, no máximo, cerca de 0,65.

39. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender:

(a) preparar uma mistura através do contato de um material de hidróxido de cobre com uma solução de peróxido de hidrogênio, em que a mistura é mantida em temperaturas de cerca de -5°C a cerca de 100°C; e

(b) separar um sólido que compreende o catalisador,

em que um catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio é preparado.

40. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a solução de peróxido de hidrogênio é cerca de 1% a cerca de 90% de peróxido de hidrogênio.

41. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as temperaturas na etapa (a) são de cerca de -5°C a cerca de 30°C.

42. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **CARACTERIZADO** pelo fato de adicionalmente compreender o aquecimento do catalisador de hidrogenação de hidróxido de cobre tratado com peróxido de hidrogênio em um óleo na ausência de hidrogênio adicional.

43. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** por compreender o aquecimento de um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre em uma

temperatura de, no mínimo, cerca de 100°C, até que o material adquira a cor preta, em que um catalisador de hidrogenação de carbonato de cobre/hidróxido de cobre tratado por aquecimento é preparado.

5 44. Processo, de acordo com a reivindicação 43, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(a) aquecer um material de carbonato de cobre/hidróxido de cobre em uma temperatura de cerca de 100°C a cerca de 320°C, e

10 (b) aquecer o material da etapa (a) em uma temperatura de pelo menos cerca de 5°C acima da temperatura na etapa (a).

45. Processo de preparação de um catalisador de hidrogenação, **CARACTERIZADO** fato de que compreende:

15 (a) aquecer de um material de pó de metal cobre em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 500°C; e

(b) submeter o pó de cobre da etapa (a) a um processo que rompa aglomerados e grumos,

20 em que um catalisador de hidrogenação de pó de cobre tratado por aquecimento é preparado.

46. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o pó de cobre tem um tamanho de partícula médio de cerca de 0,5 micron.

25 47. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **CARACTERIZADO** por ainda compreender:

c) submeter o produto da etapa (b) a um vácuo e/ou a uma etapa de secagem.

48. Processo, de acordo com a reivindicação 45,

CARACTERIZADO pelo fato de adicionalmente compreender:

c) aquecer o produto da etapa (b) em uma temperatura de cerca de 50°C a cerca de 500°C.

RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE COBRE E SEU USO COMO CATALISADORES DE HIDROGENAÇÃO"

São reveladas composições de cobre que são úteis
 5 como catalisadores de hidrogenação. Em particular, os com-
 postos de cobre são catalisadores para a hidrogenação sele-
 tiva de óleos que contêm componentes de acil graxo insatura-
 do, tais como óleos vegetais insaturados. Também são revela-
 dos métodos de preparação das composições de cobre. Também
 10 são apresentados métodos de hidrogenação de composições in-
 saturadas que contêm pelo menos dois sítios de insaturação
 com o uso dos catalisadores de hidrogenação, juntamente com
 produtos obtidos pelas reações de hidrogenação aqui descri-
 tas.