

"Processo de preparação de adsorventes de sílica amorfa e processos de remoção de clorofila, corpos corados e fosfolípidos dos óleos glicerídeos"

para que

W. R. GRACE & CO., pretende obter privilégio de invenção em Portugal.

#### R E S U M O

O presente invento refere-se ao processo de preparação de um adsorvente de sílica amorfa tendo um factor de acidez de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior caracterizado por:

a) se suspender uma sílica amorfa de elevada área superficial numa solução acídica por um período de tempo suficiente para que o ácido entre nos poros da sílica, de preferência com agitação, em seguida se separar a sílica tratada com ácido da solução, por filtração e se secar até ao teor em voláteis, total, desejado; ou

b) se introduzir uma solução acídica numa sílica amorfa de elevada área superficial, numa configuração de leito fixo, durante um período de tempo que permita que o ácido entre nos poros da sílica; ou

c) se introduzir uma solução orgânica, sob a forma de jacto ou pulverização finos, numa sílica amorfa de elevada área superficial à medida que ela é alimentada a um passo de moagem e calibração ou a qualquer outro passo conveniente.

O presente invento refere-se ainda a processos pelos quais se removem fosfolípidos e/ou clorofila e outros corpos corados de óleos glicerídeos por contacto destes com o referido adsorvente.

MEMÓRIA DESCRITIVA

Antecedentes do Invento

O invento refere-se a um processo de refinação de óleos glicerídeos por contacto dos óleos com um adsorvente capaz de remover selectivamente contaminantes vestigiais. Mais especificamente, descobriu-se que novos suportes de sílica tratada por ácido apresentam excelentes propriedades para remover clorofila e fosfolípidos dos óleos glicerídeos. Isto facilita a produção de óleos com concentrações substancialmente mais reduzidas destes contaminantes vestigiais. O termo "óleos glicerídeos" aqui usado pretende englobar todas as composições lipídicas, incluindo óleos vegetais, gorduras animais e sebos. Este termo pretende principalmente descrever os chamados óleos edíveis, isto é, óleos derivados de frutos ou sementes de plantas usados correntemente em géneros alimentícios, mas deve entender-se que também estão incluídos os óleos não edíveis (i.e. óleos de tipo técnico). Também se deve ter em consideração que o processo deste invento pode ainda ser usado para tratar fracções derivadas destas fontes.

A refinação de óleos glicerídeos em bruto purifica o óleo de muitas substâncias indesejáveis, incluindo componentes corados (como a clorofila A e corpos vermelhos e amarelos), fosfolípidos, ácidos gordos livres e outras espécies voláteis que conferem ao óleo cores, sabores e odores indesejáveis. A remoção destas substâncias produz um óleo com boa aparência, sabor, odor e estabilidade. Muitas destas espécies são removidas quando o óleo em contacto com um adsorvente (por exemplo, terras branqueadoras ou sílica amorfa). Têm sido usadas várias formas de tratamento ácido em diferentes etapas do processo de refinação, para diferentes fins na indústria de refinação de óleos.

Os óleos glicerídeos em bruto, particularmente os óleos vegetais, são refinados por um processo de múltiplas etapas sendo o primeiro passo a eliminação de gomas por tratamento normalmente com água ou com um produto químico como o ácido fosfó

rico, ácido cítrico ou o anidrido acético. Por exemplo, Vinyu kova et al., "Hydration of Vegetable Oils by Solutions of Polarizing Compounds", Food and Feed Chem., Vol. 17-9, pp. 12-15 (1984), descrevem a eliminação de gomas pelo uso de um agente hidratante contendo ácido cítrico, cloreto de sódio e hidróxido de sódio em água para aumentar a remoção de fosfolípidos dos óleos de girassol e de soja. A U.S. 4 049 686 (Ringers et al) descreve a dispersão de um anidrido ou ácido substancialmente concentrado no óleo, junção de água e separação da fase aquosa contendo gomas e fosfolípidos. Além do uso de ácidos orgânicos durante a eliminação de gomas do óleo, têm sido usados ácido cítrico e outros ácidos fracos como agentes desactivadores de vestígios metálicos, para melhorar o sabor e a estabilidade à oxidação dos óleos edíveis.

Após eliminação de gomas, o óleo pode ser refinado quer por um processo químico incluindo passos de neutralização, branqueamento e desodorização, quer por um processo físico incluindo um passo de pré-tratamento e de branqueamento e um passo de refinação por vapor e de desodorização. A remoção de fosfolípidos e de clorofila dos óleos edíveis tem sido objecto de vários passos de processos físicos e químicos anteriormente propostos. As argilas e terras branqueadoras têm sido vulgarmente usadas para remover fosfolípidos e corpos corados dos óleos glicerídeos. Estes adsorventes podem ser usados nas suas formas de ocorrência natural ou podem ser activados por ácido antes de utilizados. A U.S. 4 443 379 (Taylor et al.) descreve argilas branqueadoras e um método de activação por ácido vulgarmente usado para este fim, fazendo notar que a terra de Fuller e as sub-bentonites tratadas por ácido têm uma capacidade de adsorção para impurezas de cor nos óleos e que as sub-bentonites tratadas por ácido têm a mais alta capacidade de adsorção.

Sabe-se também que as sílicas amorfas podem ser usadas no processo de refinação de óleos. A U.S. 4 629 588 (Welsh et al.) mostra a utilidade dos adsorventes de sílica amorfa para remover dos óleos glicerídeos contaminantes vestigiais, especificamente fosfolípidos e iões metálicos associados. A patente pendente USSN 823 217 (Parker et al.), depositada em 28 de Ja-

neiro de 1986 mostra a remoção destes contaminantes vestigiais por adsorção em sílica amorfa que tenha sido tratada com um ácido orgânico como o ácido cítrico, ácido tartárico, ácido acético ou ácido ascórbico. A melhoria directa da cor dos óleos glicéridos não foi até agora associada ao uso de adsorventes de sílicas no passo de branqueamento, ainda que o tratamento com sílica realmente facilite e melhore a descoloração que ocorre na desodorização subsequente.

Na prática corrente de refinação, a clorofila é muito eficientemente removida dos óleos glicéridos pelo uso de argilas activadas por ácido. Ainda que vulgarmente usadas na indústria, as argilas e as terras branqueadoras apresentam certas desvantagens. Normalmente não filtram bem e estão associadas a perdas de óleo significativas. Além disso, as terras branqueadoras depois de usadas têm tendência para combustão espontânea, tornando o seu manuseio de certo modo perigoso.

#### Sumário do Invento

Este invento mostra que os corpos corados e fosfolípidos podem ser removidos eficientemente dos óleos glicéridos por tratamento com composições de sílica amorfa de elevada área superficial com um ácido nela fixado. Descobriu-se que a presença de um ácido forte nos poros do adsorvente de sílica aumenta muito a sua capacidade de remover clorofila bem como corpos vermelhos e amarelos. A capacidade inerente da sílica amorfa de adsorver fosfolípidos não se perde nem compromete, pelo tratamento ácido aqui descrito. As composições referidas utilizam sílicas amorfas sobre as quais se fixou um ácido de modo tal que pelo menos uma parte do ácido fica retida nos poros da sílica.

O objectivo principal deste invento é preparar uma nova composição e processo para reduzir o teor de clorofila e de fosfolípido de óleos sem gomas, até níveis aceitáveis. A adsorção de fosfolípidos e clorofila em sílica amorfa tratada por ácido do modo descrito pode eliminar qualquer necessidade de uso de adsorventes de argilas ou terras branqueadoras no processo de refinação. A eliminação da argila ou terra branqueado

ra resulta num aumento da corrente filtrada na operação de refinação devido à superior filtrabilidade da sílica adsorvente. Além disso, o adsorvente deste invento evita perdas significativas de óleo anteriormente associadas ao bolo filtrante de argila ou terra branqueadora. Considere-se ainda que se podem conseguir menores gastos ou cargas de adsorvente (em base húmida ou seca) do que os necessários se se usassem argilas ou terras branqueadoras.

O uso do adsorvente de sílica tratada por ácido é substancialmente mais eficaz e mais económico do que tratamentos separados com ácido e com adsorvente. O ácido sózinho não é facilmente miscível no óleo e uma função do adsorvente de sílica é facilitar a dispersão no óleo do ácido fixado. O tratamento pode ser seguido por uma simples separação física do adsorvente sólido do óleo líquido. Além disso, elimina-se a armazenagem, em separado, do ácido bem como o passo, em separado, do processo de adição do ácido. O tratamento ácido em separado tornaria necessária a separação por centrifugação do ácido do óleo ou o uso de grandes quantidades de materiais sólidos como as terras branqueadoras para adsorverem a fase separada.

#### Descrição Detalhada do Invento

Descobriu-se que as sílicas amorfas tratadas por ácido são particularmente adequadas para remover fosfolípidos e/ou clorofila dos óleos glicéridos para se obterem óleos com níveis comercialmente aceitáveis destes contaminantes. Além da clorofila podem também os corpos vermelhos e amarelos ser substancialmente reduzidos. O adsorvente deste invento compreende uma sílica amorfa de elevada área superficial, e um ácido nela fixado. O ácido suportado na sílica amorfa tem um  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior. O adsorvente tratado pelo ácido é caracterizado por ter uma factor de acidez (abaixo definido) de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior. O processo de remoção destes contaminantes, como aqui se descreve em detalhe, compreende essencialmente os passos de

seleccionar um óleo glicérido compreendendo fosfolípidos ou clorofila ou ambos, pôr em contacto o óleo com o adsorvente deste invento, deixar que os fosfolípidos e/ou clorofila sejam adsorvidos e separar o óleo tratado do adsorvente para dar origem a óleo glicérido com níveis comercialmente aceitáveis de fosfolípido ou clorofila. Daqui em diante, referências à remoção ou redução da clorofila devem significar a descoloração do óleo, isto é, abrangem a remoção ou redução de corpos vermelhos e amarelos quer estejam ou não na presença de clorofila, a não ser que se especifique de modo contrário.

O processo aqui descrito pode ser usado para remover a clorofila e/ou fosfolípidos de qualquer óleo glicérido, por exemplo, óleos de soja, colza, amendoim, milho, girassol, palma, coco, azeite de oliva, óleo de algodão, etc.. A clorofila só é produzida em plantas e portanto este invento é principalmente dirigido aos óleos vegetais. Pode contudo desejar-se tratar gorduras e sebos animais ou outros óleos que contenham pouca ou nenhuma clorofila, por este processo para remover clorofila dietética ou outros corpos corados. É a clorofila A que levanta maiores problemas mas quaisquer referências à clorofila devem ser entendidas como abrangendo todas as formas relevantes de clorofila ou os produtos da sua degradação, por exemplo a feofitina. A remoção de clorofila dos óleos vegetais é um passo significativo na refinação de óleos vegetais pois a clorofila confere um nível inaceitavelmente alto de cor verde ao óleo. Além disso, a clorofila tem sido considerada como um factor da instabilidade dos óleos quando expostos à luz. Os níveis de clorofila variam drasticamente de óleo para óleo, bem como de colheita para colheita, dependendo das condições de crescimento e de colheita. Ainda que os níveis desejados de clorofila variem de refinador para refinador, eles estão normalmente entre cerca de 0,05 até cerca de 0,15 ppm ou menos, para óleos branqueados e óleos desodorizados.

A remoção de fosfolípidos dos óleos edíveis é também um passo importante no processo de refinação do óleo pois que o fósforo residual pode produzir mau paladar, cor e odor no óleo acabado. Normalmente, a concentração aceitável de fósforo no

Óleo acabado deverá ser inferior a cerca de 15,0 ppm, de preferência inferior a cerca de 5,0 ppm, de acordo com a prática geral da indústria. Para ilustrar os objectivos da refinação de contaminantes vestigiais, indicam-se no QUADRO I os níveis típicos de fósforo em óleo de soja em diversas etapas da refinação química. Os níveis de fósforo nas etapas correspondentes de processos físicos de refinação serão comparáveis

QUADRO I<sup>1</sup>

Etapa	Contaminantes vestigiais (ppm)				
	<u>P</u>	<u>Ca</u>	<u>Mg</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>
Óleo em bruto	450-750	1-5	1-5	1-3	0,03-0,05
Óleo sem gomas	60-200	1-5	1-5	0,4-0,5	0,02-0,04
Óleo refinado por caústico	10-15	1	1	0,3	0,003
Produto final	1-15	1	1	0,1-0,3	0,003

1 - Informação recolhida do "Handbook of Soy Oil Processing and Utilization", QUADRO I, p. 14 (1980) e da Fig. 1 de Christenson, Short Course: Processing and Quality Control of Fats and Oils, apresentado na American Oil Chemists' Society, Lake Geneva, WI (5-7 Maio, 1983).

Em conjugação com a remoção de fosfolípidos, o processo deste invento também remove, dos óleos edíveis, formas iónicas dos metais cálcio, magnésio, ferro e cobre que se crêem estar quimicamente associados aos fosfolípidos. Os próprios iões metálicos têm um efeito prejudicial nos óleos refinados. Os iões cálcio e magnésio podem provocar a formação de precipitados. A presença de iões de ferro e de cobre aumentam a instabilidade por oxidação. Além disso, cada um destes iões metálicos está associado ao envenenamento de catalisadores quando o óleo refinado é hidrogenado cataliticamente. As concentrações típicas destes metais em óleo de soja, em diversas etapas da refinação química, estão indicadas no QUADRO I. Os níveis dos iões metálicos nas correspondentes etapas dos processos fisi-

cos de refinação serão comparáveis. Ao longo da descrição deste invento, a não ser que se especifique em contrário, as referências à remoção de fosfolípidos abrangem também a remoção de contaminantes vestigiais associados.

Os termos "sílica amorfa" aqui usados pretendem abranger os geles de sílica, sílicas precipitadas, sílicas dialíticas e sílicas fumadas nas suas várias formas preparadas ou activadas. Não se espera que o processo específico de produção usado para preparar a sílica amorfa afecte a sua utilidade neste método. O tratamento ácido do adsorvente de sílica amorfa seleccionado para este invento pode ser conduzido como um passo do processo de produção de sílica ou posteriormente. O processo do tratamento ácido é descrito abaixo.

Tanto os geles de sílica como as sílicas precipitadas são preparadas por desestabilização de soluções aquosas de silicatos por neutralização ácida. Na preparação do gel de sílica, forma-se um hidrogel de sílica que é então tipicamente lavado até se obter um baixo teor de sal. O hidrogel lavado pode ser moído ou seco até ao ponto em que a sua estrutura não mais se altera como resultado da retracção. A sílica seca, estável, chama-se xerogel. Na preparação de sílicas precipitadas, a desestabilização realiza-se na presença de sais inorgânicos que baixam a solubilidade da sílica e provocam a precipitação da sílica hidratada. O precipitado é tipicamente filtrado, lavado e seco. Para preparar xerogeles ou precipitados úteis neste invento, prefere-se secá-los e depois juntar água para se obter o desejado teor de água antes de os usar. É contudo possível secar inicialmente o gel ou precipitado até ao teor de água desejado. A sílica dialítica é preparada por precipitação de sílica de uma solução de silicato solúvel contendo sais electrólitos (p. ex.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ) enquanto se procede à electrodiálise como se descreve no pedido de patente pendente americana Nº. 533 206 (Winyall). "Particulate Dialytic Silica", depositada em 20 de Setembro de 1983. As sílicas fumadas (ou sílicas pirogénicas) são preparadas a partir de tetracloreto de silício por hidrólise a alta temperatura ou por outros métodos convenientes.

Na concretização preferida deste invento, o adsorvente de sílica seleccionado terá a área superficial mais elevada possível, sendo capaz de manter boa integridade estrutural após contacto com meios fluidos. A exigência de integridade estrutural é particularmente importante quando os adsorventes de sílicas são usados em sistemas de fluxo contínuo que sejam susceptíveis de rompimento e entupimento. As sílicas amorfas adequadas para este processo têm áreas superficiais de pelo me nos cerca 200, de preferência de pelo menos cerca de 300 e ain da com maior preferência de pelo menos cerca de 350 metros qua drados por grama, medidos pelo método de azoto B-E-T descrito em Brumauer et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 60, p. 309 (1938). As sílicas amorfas que satisfazem esta descrição serão aqui consideradas e referidas como sílicas de elevada área superfi cial. O adsorvente deste invento demonstra excelente capacida de independentemente do diâmetro de poro, ainda que sejam bené ficos poros suficientemente grandes para permitirem o acesso de moléculas de fosfolípidos e clorofilas.

A pureza da sílica amorfa usada neste invento não é con siderada crítica em termos de capacidade de adsorção, ainda que uma maior pureza esteja associada a uma maior capacidade adsor vente. Quando os produtos acabados se destinarem a ser óleos do tipo alimentar, deverá tomar-se cuidado para assegurar que a sílica utilizada não contenha impurezas lixiviáveis que pos sam comprometer a pureza desejada dos produtos. Prefere-se portanto usar uma sílica amorfa substancialmente pura ainda que possam estar presentes quantidades mínimas, i.e., inferior es a cerca de 10% de outros constituintes inorgânicos. Por exemplo, as sílicas adequadas podem conter ferro sob a forma de  $Fe_2O_3$ , alumínio como  $Al_2O_3$ , titânio como  $TiO_2$ , cálcio como  $CaO$ , sódio como  $Na_2O$ , zircónio como  $ZrO_2$  e/ou elementos vesti giais. Se for desejado podem usar-se composições de sílica de pureza inferior. Por exemplo, as sílicas-aluminas com mais de 10% de alumina têm sido consideradas aceitáveis como o demons tram os Exemplos III e XIV.

Verificou-se que a eficácia das sílicas amorfas desta

descrição na remoção de clorofila e de corpos vermelhos e amarelos dos óleos glicéridos é drasticamente melhorada pelo pré-tratamento da sílica com um ácido. A sílica adsorvente mantém-se simultaneamente bastante eficiente na remoção de fosfolípidos. De facto, uma das novas características deste invento é o aumento significativo da capacidade da sílica, após o tratamento ácido aqui descrito, para remover fosfolípidos além da capacidade adicional para remover a clorofila.

Qualquer ácido que possua as características aqui descritas será adequado para preparar o adsorvente deste invento. O ácido pode ser de qualquer tipo - inorgânico, orgânico ou sal ácido - mas deve ter um  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior. Preferem-se os ácidos inorgânicos. Numa concretização preferida, o ácido será um ácido mineral, sendo os ácidos fortes os mais eficazes. O ácido sulfúrico é o de maior preferência tanto pela sua eficácia como pela sua capacidade de permanecer fixo à sílica. O ácido fosfórico é eficaz para a adsorção mas tem tendência a sair da sílica para o óleo o que o torna menos desejável em certas aplicações. Em alternativa pode-se usar o ácido clorídrico. Os ácidos podem ser usados sozinhos ou combinados.

Os ácidos orgânicos fortes também se podem fixar na sílica para uso neste invento. Tipicamente serão ácidos orgânicos modificados como o ácido tolueno-sulfónico, o ácido trifluoroacético e semelhantes. Em alternativa podem usar-se neste invento sais ácidos como o sulfato de magnésio, o cloreto de alumínio e semelhantes.

A possível interacção ácido-base do ácido com o suporte, deverá ser tomada em consideração quando se escolhem os dois materiais. O pH do adsorvente tratado por ácido deverá ser menor ou igual a cerca de 3,0 quando medido com o pH de uma suspensão a 5,0% em peso (base seca) do adsorvente em água desionizada. Por outras palavras, deverá haver suficiente ácido livre disponível no adsorvente tratado por ácido, para além de quaisquer quantidades de ácido que possam interagir com o material de suporte. O teor em ácido do adsorvente tratado por

ácido deverá ser de, pelo menos, cerca de 1,0% em peso, de preferência de cerca de 3,0 a cerca de 10,0% em peso, e ainda com maior preferência de cerca de 5,0% em peso, em relação ao peso seco da sílica amorfa. Pessoas com um conhecimento normal da arte serão capazes de escolher os ácidos adequados para suporte na sílica amorfa de modo a obter, em todo o produto este pH.

O tratamento da sílica pode ser com ácido puro ou com uma solução aquosa do ácido. A força e concentração do ácido no suporte deverá ser tal que:

$$\text{Factor de acidez} = K_a \times \frac{\text{moles de ácido}}{\text{gramas do suporte}} \geq 2,0 \times 10^{-8}$$

onde  $K_a$  é a constante de dissociação do ácido. Note-se que a força e concentração do ácido deve ser facilmente ajustável para se obter um factor de acidez nesta gama.

É desejável fixar na sílica uma quantidade de ácido suficiente para que o teor total de voláteis da sílica tratada por ácido seja de cerca de 10% em peso a cerca de 80% em peso, de preferência de pelo menos cerca de 30% em peso e ainda com maior preferência de cerca de 40 a 80% em peso.

A sílica amorfa pode ser tratada com o ácido ou solução acídica de diferentes modos. Primeiro, a sílica pode ser suspensa na solução acídica por tempo suficiente para que o ácido entre nos poros da sílica, tipicamente por um período de pelo menos cerca de meia hora, até cerca de vinte horas. De preferência a suspensão será agitada durante este período para aumentar a entrada do ácido na estrutura porosa da sílica amorfa. A sílica tratada por ácido é então convenientemente separada da solução por filtração e pode ser seca até ao teor total de voláteis desejado.

Em alternativa, a solução ácida pode ser introduzida na sílica amorfa sob a forma de leito fixo, durante um período de contacto semelhante. Isto será particularmente vantajoso para tratar hidrogel de sílica lavada não calibrada, pois que se eliminará o passo normal de eliminação de água/filtração no pro

cessamento do hidrogel. Um terceiro método consiste em introduzir um chuveiro fino ou jacto da solução orgânica na sílica amorfa, à medida que esta alimenta uma operação de moagem/calibração ou em qualquer outro passo conveniente. Estes dois últimos métodos são os preferidos para tratar a sílica numa operação à escala comercial.

O passo de adsorção é ele próprio realizado por métodos convencionais em que a sílica amorfa tratada por ácido e o óleo são postos em contacto de preferência de modo a facilitar a adsorção. O passo de adsorção pode realizar-se por processo contínuo ou por lotes. Em qualquer dos casos, a agitação ou outro tipo de mistura melhoram a eficácia de adsorção da sílica tratada.

A adsorção pode ser conduzida a qualquer temperatura conveniente à qual o óleo esteja sob forma líquida. Tipicamente a temperatura do óleo estará entre 80 e 150°C, de preferência de cerca de 90 a cerca de 110°C. O óleo glicérido e a sílica tratada por ácido são postos em contacto, como acima se descreveu, durante um período suficiente para se obter o teor de fosfolípidos desejado no óleo tratado. O tempo de contacto, específico, variará de certa forma com o processo escolhido, isto é, contínuo ou por lotes, e com o estado do óleo a ser tratado. Além disso, o gasto de adsorvente, isto é, a quantidade relativa de adsorvente posto em contacto com o óleo, afectará a quantidade de fosfolípidos removidos. O gasto de adsorvente é quantificado pela percentagem ponderal de sílica amorfa (em base seca após ignição a 1750°F), calculada em relação ao peso de óleo processado.

O gasto de adsorvente pode ir de cerca de 0,003% até cerca de 5,0% em peso, de preferência menos de cerca de 1,0% em peso e ainda com maior preferência desde cerca de 0,05 até cerca de 0,5% em peso (base seca). Como se pode ver nos Exemplos, obtém-se uma redução significativa do teor de clorofilas e de fosfolípidos pelo processo deste invento. A capacidade natural de adsorção de fosfolípidos da sílica amorfa não se perde nem reduz pela presença de um ácido forte fixo no adsorvente de sí

lica. De facto a capacidade de adsorção de fosfolípidos é significativamente melhorada pela presença de ácido nos poros do adsorvente. O adsorvente de sílica tratada por ácido deste invento continua portanto a ser bastante eficaz na remoção de fosfolípidos dos óleos glicéridos. O teor específico em fósforo do óleo tratado depende principalmente do próprio óleo, bem como da sílica, quantidades usadas, processo, etc.. Podem contudo alcançar-se níveis de fósforo inferiores a 15 ppm, de preferência inferiores a 5,0 ppm.

Os Exemplos seguintes também demonstram uma redução significativa do teor de clorofila dos óleos vegetais quando se usam os adsorventes de sílica tratada por ácido deste invento. Os adsorventes falham completamente nos tratamentos com apenas sílica amorfa, ácido sózinho, e nos tratamentos sequenciais com ácido seguidos de tratamento com sílica amorfa por nenhum deles tem qualquer impacto apreciável nos níveis de clorofila. Em flagrante contraste, as sílicas tratadas por ácido deste invento reduzem substancialmente o teor de clorofila, removendo alguns completamente, a clorofila das amostras de óleo. Tal como com os fosfolípidos, o teor de clorofila do óleo tratado depende do próprio óleo bem como do adsorvente de sílica tratada por ácido, quantidades usadas, processos, etc.. O nível de clorofila pode ser reduzido abaixo de cerca de 5,0 ppm, de preferência abaixo de cerca de 1,0 ppm e ainda com maior preferência abaixo de cerca de 0,1 ppm. Os níveis da cor vermelha podem ser reduzidos abaixo de cerca de 5,0, de preferência abaixo de cerca de 1,0. Os níveis da cor amarela podem ser reduzidos abaixo de cerca de 10,0. O vermelho e amarelo são convenientemente medidos pelo tintómetro de acordo com as escalas de cor da AOCS.

A seguir à adsorção o adsorvente enriquecido em fosfolípidos e/ou clorofilas é separado por filtração do óleo empobrecido em fosfolípidos e/ou clorofilas, por quaisquer meios de filtração. O óleo pode ser submetido a processos de acabamentos adicionais como a refinação por vapor, branqueamento e/ou desodorização. O processo aqui descrito pode reduzir sufici-

entamente os níveis de fósforo a ponto de eliminar completamente a necessidade de usar terras branqueadoras. Além disso, com a redução dos níveis de clorofila conseguida com o uso dos adsorventes tratados por ácido deste invento, o tratamento com terras branqueadoras deixa de ser necessário para reduzir os níveis de clorofila. Além de remover fosfolípidos e clorofila, o processo de tratamento descrito aumenta a capacidade do óleo perder a cor, permitindo que outros corpos corados sejam retirados sem dificuldade durante a desodorização.

Mesmo quando se mantenham as operações com terras branqueadoras no processo de refinação para descorar o óleo, o tratamento com a sílica amorfa tratada por ácido e com as terras branqueadoras, fornece um processo global extremamente eficiente. O tratamento pode ser em sequência ou simultaneamente. Por exemplo, usando primeiro o processo deste invento para baixar o teor de fosfolípidos e/ou de clorofila e tratando depois com terra branqueadora, o último passo torna-se mais eficaz. Em consequência, a quantidade de terra branqueadora pode ser significativamente reduzida ou a terra branqueadora operará mais eficazmente por unidade de peso. É significativo que a quantidade total de adsorvente usada no processo de tratamento duplo seja menor do que a quantidade de terra branqueadora necessária quando esta actua sozinha. O pré-tratamento (ou o tratamento simultâneo) do óleo com sílica amorfa não tratada, antes de se usar o adsorvente de sílica tratada por ácido deste invento, dará ainda maior aumento da capacidade do adsorvente deste invento para adsorver a clorofila.

Os exemplos seguintes são apresentados com objectivos ilustrativos e não se destinam a limitar o invento aqui descrito. Ao longo da descrição do invento são usadas as seguintes abreviaturas:

- A - Angstrom(s)
- DMP - diâmetro médio de poro
- B-E-T - Brunauer-Emmett-Teller
- Ca - cálcio
- cc - centímetro(s) cúbico(s)

Clor. A	-	clorofila A
cm	-	centímetro
Cu	-	cobre
°C	-	graus centígrados
°F	-	graus Fahrenheit
Fe	-	ferro
g	-	grama(s)
PLI	-	Plasma ligado por Indução
m	-	metro
Mg	-	magnésio
min	-	minutos
ml	-	mililitro(s)
P	-	fósforo
ppm	-	partes por milhão
%	-	percentagem
VP	-	volume do poro
AS	-	área superficial
sec	-	segundos
VT	-	Voláteis totais
p	-	peso

#### EXEMPLO I

(Preparação do Adsorvente de Ácido Sulfúrico/Gel de Sílica)

Preparou-se uma solução de ácido sulfúrico juntando 3,0 g de  $H_2SO_4$  concentrado a 36,0 g de água desionizada. Pulverizou-se esta solução sobre 68,1 g de sílica gel Syloident<sup>TM</sup> 700 (Davison Chemical Division da W. R. Grace & Co.) (AS  $\sim$  700 m<sup>2</sup>/g). Esta preparação (5% p/p de  $H_2SO_4$ ) foi designada por Adsorvente IA. Fizeram-se preparações semelhantes com maiores quantidades de ácido que se designaram por Adsorvente IB (10% p/p de  $H_2SO_4$ ) Adsorvente IC (20% p/p de  $H_2SO_4$ ) e Adsorvente ID (5% p/p de  $H_2SO_4$ , seco até 23% p/p de VT ).

#### EXEMPLO II

(Preparação do Adsorvente do Ácido Fosfórico/Gel de Sílica)

Preparou-se uma solução aquosa a 10,7% em peso de  $H_3PO_4$  e

juntaram-se 112,0 g desta solução a 30,0 g de sílica gel Tri-Syl<sup>TM</sup> (Davison Chemical Division da W. R. Grace & Co.) que é um gel de sílica hidratado finamente dividido (AS  $\sim$  900 m<sup>2</sup>/g). A mistura foi agitada durante uma hora à temperatura ambiente e depois filtrada. O material filtrado, um pó húmido, continha 2,84% em peso de fósforo (sob a forma de PO<sub>4</sub>) e aproximadamente 66,0% em peso, de água. Esta preparação foi designada por Adsorvente II.

#### EXEMPLO III

(Preparação de Adsorventes de Ácido Sulfúrico/Sílica-Alumina e de Sulfato de Magnésio/Sílica-Alumina)

Preparou-se uma solução de ácido sulfúrico juntando 1,5 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 18,0 g de água desionizada. Esta solução foi pulverizada sobre 35,7 g de um pó poroso de sílica-alumina amorfa, comercializada por Davison Chemical Division da W. R. Grace & Co. como catalisador de fraccionamento Low Alumina<sup>TM</sup> (AS  $\sim$  450 m<sup>2</sup>/g). Esta preparação foi designada por Adsorvente IIIA. Fez-se uma preparação semelhante usando 5% em peso de MgSO<sub>4</sub> como ácido e foi designada por Adsorvente IIIB.

#### EXEMPLO IV

(Preparação do Adsorvente de Ácido Clorídrico/Gel de Sílica)

Preparou-se um adsorvente como se descreveu no Exemplo I substituindo os 5% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 5% em peso de HCl. Esta preparação foi designada por Adsorvente IV.

#### EXEMPLO V

(Preparação do Adsorvente de Cloreto de Alumínio/Gel de Sílica)

Preparou-se um adsorvente como se descreveu no Exemplo I, substituindo os 5% em peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 5% em peso de AlCl<sub>3</sub>. Esta preparação foi designada por Adsorvente V.

EXEMPLO VI

(Procedimentos de Avaliação)

Realizaram-se avaliações de todos os materiais usando os seguintes procedimentos. Em cada caso pré-aqueceu-se uma amostra de 100 g de óleo, a 100°C. O material adsorvente a ser ensaiado foi então adicionado ao óleo nas quantidades indicadas nos Quadros III - X. A suspensão óleo/adsorvente foi então mantida a 100°C durante 30 minutos sob agitação. Antes da análise filtrou-se o óleo para retirar o adsorvente.

Os valores indicadores das cores vermelha e amarela, e da clorofila, foram determinados pelo Lovibond<sup>TM</sup> Tintometer<sup>TM</sup> AF960 (The Tintometer Company). Para o óleo de soja usou-se uma célula de 2,5 centímetros; para o óleo de colza usou-se uma célula de 1 cm. Para o vermelho e amarelo, a cor foi medida de acordo com as escalas de cor da AOCS como acima se descreveu. Para a clorofila A, a cor mediu-se em ppm. As amostras de óleo foram analisadas por espectroscopia de emissão por plasma ligado por indução (PLI) ("ICP" - inductively coupled plasma) relativamente aos níveis de fósforo.

EXEMPLO VII

O adsorvente IA foi avaliado quanto à remoção de cor (clorofila A, vermelho e amarelo) de óleo de soja refinado por um cáustico. O tratamento e a análise estiveram de acordo com o procedimento do Exemplo VI. As propriedades de cor do óleo não tratado estão indicadas no Quadro III. As amostras de óleo foram tratadas com uma terra branqueadora comercial, montmorilonite, activada por ácido, para comparação com o adsorvente deste invento. Os resultados estão indicados no Quadro III.

QUADRO III

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u>		<u>Clor. A</u>	<u>Vermelho</u>	<u>Amarelo</u>
	<u>Base Seca</u>	<u>Tal qual</u>	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>
Controlo	--	--	0,33	3,2	70+
Adsorvente IA	0,2	0,37	0,22	3,8	70+
Adsorvente IA	0,5	0,94	0,00	1,4	21
Adsorvente IA	1,0	1,88	0,00	1,0	9
Terra branqueadora	0,2	0,26	0,09	2,0	70+
Terra branqueadora	0,5	0,64	0,01	0,9	15
Terra branqueadora	1,0	1,28	0,00	0,5	4

EXEMPLO VIII

Os adsorventes IA-D, IV e V foram avaliados quanto à remoção de cor (clorofila A, vermelho e amarelo) de óleo de colza sem gomas. As propriedades de cor do óleo não tratado estão indicadas no Quadro IV. As amostras do óleo foram tratadas com a terra branqueadora comercial do Exemplo VII para comparação com os adsorventes deste invento. Como comparação adicional usou-se o componente ácido/água do Adsorvente IA para tratar os óleos, com adições de  $H_2SO_4/H_2O$  equivalentes às cargas de 0,5 e 1,0% de Adsorvente IA. Fez-se uma outra comparação usando adições equivalentes de  $H_2SO_4/H_2O$ , seguidas de adições equivalentes de gel de sílica (tratamento sequencial). O tratamento e análise foram de acordo com o procedimento do Exemplo VI, omitindo o passo de filtração nos tratamentos com  $H_2SO_4/H_2O$ . Os resultados estão indicados no Quadro IV.

QUADRO IV

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u>		<u>Clor. A</u> <u>(ppm)</u>	<u>Vermelho</u> <u>(ppm)</u>	<u>Amarelo</u> <u>(ppm)</u>
	<u>Base Seca</u>	<u>Tal qual</u>			
Controlo	--	--	13,80	11,0	70+
Adsorvente IA	0,2		11,40	6,2	70+
Adsorvente IA	0,5	0,90	2,69	4,3	70+
Adsorvente IA	1,0	1,88	0,06	0,7	5,8
Adsorvente IB	0,2		12,10	9,0	70+
Adsorvente IB	0,5		3,06	4,6	70+
Adsorvente IB	1,0		0,02	0,6	5,0
Adsorvente IC	0,2		7,51	6,5	70+
Adsorvente IC	0,5		0,20	1,0	70+
Adsorvente IC	1,0		0,00	0,7	8,4
Adsorvente ID	0,2		12,00	6,3	70+
Adsorvente ID	0,5		1,84	4,7	70+
Adsorvente ID	1,0		0,08	0,8	7,1
Terra branqueadora	0,2	0,26	10,10	--	--
Terra branqueadora	0,5	0,64	5,47	6,7	70+
Terra branqueadora	1,0	1,28	1,04	1,8	29
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	--	(a)	12,90	8,3	70+
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	--	(b)	13,30	7,8	70+
Tratamento sequen <u>c</u> ial	--	(a)	13,80	--	--
Tratamento sequen <u>c</u> ial	--	(b)	12,30	--	--
Adsorvente IV	0,5		12,40		
Adsorvente IV	1,0		5,59		
Adsorvente V	0,5		11,25		
Adsorvente V	1,0		4,10		

(a) Equivalente a 0,5% p/p de Adsorvente IA.

(b) Equivalente a 1,0% p/p de Adsorvente IA.

EXEMPLO IX

O adsorvente IA foi avaliado quanto à capacidade de remover simultaneamente fosfolípidos e clorofila de óleo de colza sem gomas, de acordo com o procedimento do Exemplo IV. Para fins de comparação, este óleo foi também tratado com Tri-Syl<sup>TM</sup> (Davison Chemical Division da W. R. Grace & Co.), um adsorvente de gel de sílica amorfa do comércio, para remover os fosfolípidos. O tratamento e análise estiveram de acordo com o procedimento do Exemplo VI. Os resultados estão indicados no Quadro V.

QUADRO V

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u>		<u>Clor. A</u> (ppm)	<u>P</u> (ppm)
	<u>Base Seca</u>	<u>Tal qual</u>		
Controlo	--	--	24,60	18,4
Adsorvente IA	0,5	0,93	0,22	2,3
Tri-Syl <sup>TM</sup>	0,3	0,86	--	10,2
Tri-Syl <sup>TM</sup>	0,6	1,71	--	3,1

EXEMPLO X

Repetiu-se a experiência do Exemplo VII, comparando o Adsorvente IA com a terra branqueadora comercial do Exemplo VII no tratamento de óleo de colza desengomado por ácido. O tratamento e análise estiveram de acordo com o procedimento do Exemplo VI. Os resultados estão indicados no Quadro VI.

67 113  
01-7022  
01-7041

-21-

QUADRO VI

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u>		<u>Clor. A (ppm)</u>	<u>P (ppm)</u>
	<u>Base Seca</u>	<u>Tal qual</u>		
Controlo	--	--	22,80	18,5
Adsorvente IA	0,2	0,4	15,70	6,2
Adsorvente IA	0,5	1,0	0,14	1,4
Adsorvente IA	1,0	2,0	0,02	0,5
Terra branqueadora	0,2	0,26	14,9	12,5
Terra branqueadora	0,5	0,64	6,8	10,9
Terra branqueadora	1,0	1,28	1,4	8,7
Terra branqueadora	2,0	2,56	0,1	5,5

EXEMPLO XI

O Adsorvente IA foi comparado com a terra branqueadora comercial do Exemplo VII no tratamento de óleo de soja de refinação cáustica, de acordo com o procedimento do Exemplo IV. O tratamento e análise estiveram de acordo com o procedimento do Exemplo VI. Os resultados estão indicados no Quadro VII.

QUADRO VII

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u>		<u>Clor. A (ppm)</u>	<u>P (ppm)</u>
	<u>Base Seca</u>	<u>Tal qual</u>		
Controlo	--	--	0,31	1,26
Adsorvente IA	0,1	0,2	0,25	0,90
Adsorvente IA	0,2	0,4	0,16	--
Adsorvente IA	0,5	1,0	0,00	0,70
Adsorvente IA	1,0	2,0	0,00	0,10
Terra branqueadora	0,1	0,13	0,17	0,75
Terra branqueadora	0,2	0,22	0,06	0,60
Terra branqueadora	0,5	0,64	0,02	0,51

EXEMPLO XII

Foi avaliado o efeito do pré-tratamento do óleo com sílica amorfa antes do tratamento com o adsorvente deste invento. O pré-tratamento foi realizado com Tri-Syl<sup>TM</sup> (Davison Chemical Division da W. R. Grace & Co.), um gel de sílica amorfa comercial. O Adsorvente IA foi o material de ensaio e a terra branqueadora comercial do Exemplo VII foi usada para fins de comparação. Seguiu-se o procedimento do Exemplo VI com exceção do pré-tratamento com Tri-Syl<sup>TM</sup> antes do branqueamento com o Adsorvente IA ou com terra branqueadora. Os resultados estão indicados no Quadro VIII.

QUADRO VIII

<u>Pré-tratamento com Tri-Syl<sup>TM</sup></u>	<u>Terra branqueadora</u>	<u>Carga (% p/p bs)</u>	<u>Clor. A (ppm)</u>	<u>P (ppm)</u>
<u>A. Óleo de colza desengomado com ácido</u>				
Controlo	--	--	13,70	
1,0	--	--	13,70	
--	Adsorvente IA	0,2	11,40	
--	Adsorvente IA	0,5	2,69	
--	Adsorvente IA	1,0	0,08	
1,0	Adsorvente IA	0,2	8,40	
1,0	Adsorvente IA	0,5	0,39	
1,0	Adsorvente IA	1,0	0,06	
<u>B. Óleo de colza desengomado por ácido</u>				
Controlo	--	--	22,80	18,5
0,3	--	--	22,00	6,1
0,6	--	--	21,20	3,7
--	Terra branqueadora	0,75	5,17	9,8
--	Terra branqueadora	1,50	0,34	6,2
--	Terra branqueadora	3,00	0,13	3,1
0,6	Terra branqueadora	0,75	0,55	
0,6	Terra branqueadora	1,50	0,07	
0,6	Terra branqueadora	3,00	0,01	

EXEMPLO XIII

O Adsorvente II foi avaliado quanto à remoção de clorofila A de óleo de soja de refinação cáustica, seguindo o método do Exemplo VI. Os resultados estão indicados no Quadro IX.

QUADRO IX

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u> <u>Base Seca</u>	<u>Clor. A</u> <u>(ppm)</u>
Controlo	--	0,41
Adsorvente II	0,1	0,36
Adsorvente II	0,2	0,31
Adsorvente II	0,4	0,22
Adsorvente II	0,5	0,10

EXEMPLO XIV

Os adsorventes IIIA e IIIB foram avaliados quanto à remoção de clorofila A de óleo de colza desengomado com ácido, seguindo o método do Exemplo VI. Os resultados estão indicados no Quadro X.

QUADRO X

<u>Material</u>	<u>Carga (% p/p)</u> <u>Base Seca</u>	<u>Clor. A</u> <u>(ppm)</u>
Controlo	--	23,5
Adsorvente IIIA	0,2	17,6
Adsorvente IIIA	0,5	11,7
Adsorvente IIIA	1,0	3,9
Adsorvente IIIB	0,2	21,7
Adsorvente IIIB	0,5	16,4
Adsorvente IIIB	1,0	8,9

67 113  
01-7022  
01-7041

-24-

Os princípios, concretizações preferidas e modos de operação do presente invento foram descritos na especificação acima. O invento que se pretende aqui proteger não está, contudo, limitado às formas particulares reveladas visto que estas devem ser consideradas como ilustrativas e não como restritivas. Podem ser feitas variações e alterações pelos peritos na arte sem que se saia do espírito do invento.

REIVINDICAÇÕES

1 - Processo de preparação de um adsorvente de sílica amorfa tendo um factor de acidez de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior, caracterizado por:

a) se suspender uma sílica amorfa de elevada área superficial numa solução acídica por um período de tempo suficiente para que o ácido entre nos poros da sílica, de preferência com agitação, em seguida se separar a sílica tratada com ácido da solução, por filtração e se secar até ao teor em voláteis, total, desejado; ou

b) se introduzir uma solução acídica numa sílica amorfa de elevada área superficial, numa configuração de leito fixo, durante um período de tempo que permita que o ácido entre nos poros da sílica; ou

c) se introduzir uma solução orgânica, sob a forma de jacto ou pulverização finos, numa sílica amorfa de elevada área superficial à medida que ela é alimentada a um passo de moagem e calibração ou a qualquer outro passo conveniente.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida sílica amorfa ser um hidrogel de sílica, xerogel de sílica, sílica precipitada, sílica fumada, sílica dialítica ou sílica-alumina.

3 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida sílica amorfa ter uma área superficial de pelo menos cerca de 200 metros quadrados por grama,

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o adsorvente ter um teor em ácido de cerca de 3,0 até cerca de 10,0% em peso, em relação ao peso seco da sílica.

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido ácido ser um ácido inorgânico.

67 113

01-7022

01-7041

-26-

6 - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido ácido inorgânico ser o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico ou o ácido clorídrico.

7 - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o referido ácido inorgânico ser o ácido sulfúrico e o referido ácido sulfúrico ser fixado à referida sílica amorfa numa concentração de cerca de 5% em peso ou superior, em relação ao peso seco da sílica.

8 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido ácido ser um ácido orgânico.

9 - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o referido ácido orgânico ser o ácido toluenossulfônico ou o ácido trifluoroacético.

10 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido ácido ser um sal ácido.

11 - Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o referido sal ácido ser o sulfato de magnésio ou o cloreto de alumínio.

12 - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o teor em voláteis totais do adsorvente estar entre cerca de 10 e cerca de 80% em peso.

13 - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o referido teor de voláteis totais estar entre cerca de 40 e cerca de 80% em peso.

14 - Processo de preparação de uma composição adequada para remoção de vestígios contaminantes, especificamente de fosfolípidos ou de clorofila ou de ambos, dos óleos glicéridos, caracterizado por se incluir uma amorfa cujos poros contêm um ácido com um  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior.

15 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por a composição ter um factor de acidez de pelo menos

cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

16 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por a composição ter um teor em ácido de cerca de 3,0 até cerca de 10,0% em peso, em relação ao peso seco da sílica.

17 - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o referido ácido ser o ácido sulfúrico.

18 - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o referido ácido sulfúrico estar fixado sobre a sílica amorfa numa concentração de cerca de 5,0% em peso ou superior, em relação ao peso seco da sílica.

19 - Processo de preparação de uma composição adequada para a remoção da cor de óleos glicéridos, caracterizado por se incluir sílica amorfa sobre a qual está fixado um ácido com um  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, tendo a referida composição um factor de acidez de pelo menos  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

20 - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o referido ácido ser o ácido sulfúrico.

21 - Processo para remover fosfolípidos ou clorofila ou ambos de óleos glicéridos por tratamento com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido, para se obterem óleos glicéridos com níveis de fosfolípidos e clorofila comercialmente aceitáveis, caracterizado por compreender:

(a) seleccionar um óleo glicérido que contenha fosfolípidos ou clorofila ou ambos,

(b) seleccionar um adsorvente compreendendo uma sílica amorfa com elevada área superficial que tenha sido tratada com um ácido de  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, de tal modo que pelo menos uma porção do referido ácido esteja retida nos poros da sílica e tendo o adsorvente tratado pelo ácido um factor de acidez de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior,

(c) pôr em contacto o óleo glicérido do passo (a) e o adsorvente tratado com ácido do passo (b),

(d) permitir que os fosfolípidos ou clorofila ou ambos sejam adsorvidos no referido adsorvente tratado com ácido, e

(e) separar o óleo glicérido tratado, do adsorvente.

22 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o referido óleo glicérido ser óleo de soja ou óleo de colza.

23 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por a referida sílica amorfa ter uma área superficial de pelo menos cerca de 200 metros quadrados por grama.

24 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por a referida sílica amorfa ser escolhida entre as do grupo constituído por geles de sílica, sílicas precipitadas, sílicas dialíticas, sílicas fumadas e sílica-alumina.

25 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o ácido usado no passo (b) ser um ácido inorgânico.

26 - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por o referido ácido inorgânico ser ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido clorídrico.

27 - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por o referido ácido inorgânico ser ácido sulfúrico e o referido ácido sulfúrico estar fixado sob o adsorvente tratado com ácido numa concentração de cerca de 5,0% em peso ou superior, em relação ao peso de sílica.

28 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o ácido usado no passo (b) ser um ácido orgânico ou um sal ácido.

29 - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o referido sal ácido ser o sulfato de magnésio ou o cloreto de alumínio.

30 - Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o adsorvente tratado com ácido no passo (b) ter um teor em voláteis totais entre cerca de 10 e cerca de 80% em peso.

31 - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por o referido teor de voláteis totais estar entre cerca de 40 e cerca de 80% em peso.

32 - Processo para refinar óleos glicéridos, aperfeiçoado caracterizado por compreender os passos de remoção de fosfolípidos, branqueamento e desodorização, consistindo o aperfeiçoamento na remoção de fosfolípidos ou clorofila ou ambos por contacto do referido óleo glicérido com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido contendo uma sílica de elevada área superficial, tendo a referida sílica sido tratada com um ácido de  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, de tal modo que pelo menos uma porção do referido ácido fica retida nos poros da sílica, tendo o resultante adsorvente tratado com ácido um factor de acidez de pelo menos  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

33 - Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por o referido óleo glicérido ser óleo de soja ou óleo de colza.

34 - Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por o referido ácido ser o ácido sulfúrico ou o ácido fosfórico.

35 - Processo de acordo com a reivindicação 32, caracterizado por o teor em voláteis totais do referido adsorvente tratado com ácido se encontrar entre cerca de 40 e cerca de 80% em peso.

36 - Processo de tratamento sequencial para reduzir o teor em fosfolípidos e para descorar óleos glicéridos, caracterizado por compreender:

(a) tratar o referido óleo glicérido por contacto com sílica amorfa, e

(b) pôr em contacto o óleo tratado do passo (a) com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido compreendendo uma sílica de elevada área superficial, tendo a referida sílica sido tratada com um ácido de  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, de tal modo que pelo menos uma porção do referido ácido fica retida nos poros da sílica, tendo o resultante adsorvente tratado com ácido um factor de acidez de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

37 - Processo de tratamento sequencial para reduzir o teor em fosfolípidos e para descorar óleos glicéridos, caracterizado por compreender:

(a) tratar o óleo glicérido com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido, compreendendo uma sílica de elevada área superficial, tendo a referida sílica sido tratada com um ácido de  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, de tal modo que pelo menos uma porção do referido ácido fica retida nos poros da sílica, tendo o resultante adsorvente tratado com ácido um factor de acidez de pelo menos  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior, e

(b) tratar o óleo resultante do passo (a) com terra branqueadora.

38 - Processo para reduzir o teor em fosfolípidos e para descorar um óleo glicérido, caracterizado por compreender tratar o referido óleo com terra branqueadora e com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido, que compreende uma sílica amorfa de elevada área superficial, tendo a referida sílica nela fixado um ácido com um  $pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, tendo o referido adsorvente tratado com ácido um factor de acidez de pelo menos cerca de  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

39 - Processo para descorar um óleo glicérido caracterizado por o referido óleo ser tratado com um adsorvente de sílica amorfa tratada com ácido, compreendendo uma sílica amorfa, de elevada área superficial, tendo nela fixado um ácido com um

67 113  
01-7022  
01-7041

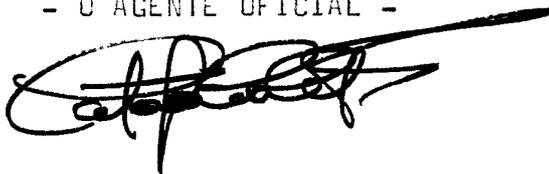
-31-

$pK_a$  de cerca de 3,5 ou inferior, e tendo o referido adsorvente tratado com ácido um factor de acidez de pelo menos  $2,0 \times 10^{-8}$  e um pH de cerca de 3,0 ou inferior.

Lisboa, 10. MM 1971

Por W. R. GRACE & CO.

- O AGENTE OFICIAL -

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'W. R. Grace', written over the typed name of the agent.