



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00406**

(22) Data de depozit: **08.06.2012**

(41) Data publicării cererii:  
**30.12.2013** BOPI nr. **12/2013**

(71) Solicitant:  
• **SURAKI SRL, COMUNA RĂSUCENI,  
GIURGIU, GR, RO**

(72) Inventatori:  
• **PINTILIE LUCIA, STR.VORONEȚ NR.14,  
BL.D 8, SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PARASCHIV ILEANA, CALEA VICTORIEI  
NR.155, BL.D1, SC.3, ET.10, AP.101,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **HLEVCA CRISTINA, STR. LIZEANU  
NR. 19, ET. II, AP. 4, SECTOR 2,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RĂDULESCU GEORGETA,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 13, BL. 10,  
AP. 36, SC. B, ET. II, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **DAMIAN ECATERINA, STR. BODEȘTI  
NR.9, BL.29A, SC.B, ET.2, AP.53,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **SURAKI DENIS, ȘOS. PANDURI NR. 35,  
BL. P1, SC. B, AP. 27, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR ETILICI AI  
ACIZILOR GRAȘI OMEGA 3, OMEGA 6 ȘI OMEGA 9 DIN  
ULEIUL RAFINAT DE URS**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași din ulei rafinat de urs. Procedeu conform invenției constă din aceea că un amestec de alcool etilic și ulei de urs rafinat, încălzit până la o temperatură de 65...70°C, este tratat mai întâi cu acid *p*-toluen sulfonic, eventual acid sulfuric soluție etanolică 30%, după care masa de reacție este răcită, și se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu, se menține sub agitare timp de 3 h, apoi se adaugă apă și

se continuă agitarea încă 30 min; în continuare se separă stratul superior, care se usucă pe sulfat de sodiu, se filtrează, după care produsul uleios se prelucrează prin cristalizare, din care rezultă un ulei incolor până la slab gălbui, cu o densitate relativă de 0,889 și indice de refracție 1,4911.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR GRASI OMEGA 3, OMEGA 6 SI OMEGA 9 DIN ULEIUL RAFINAT DE URS

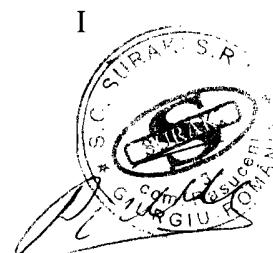
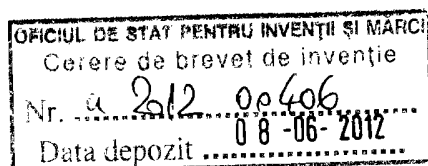
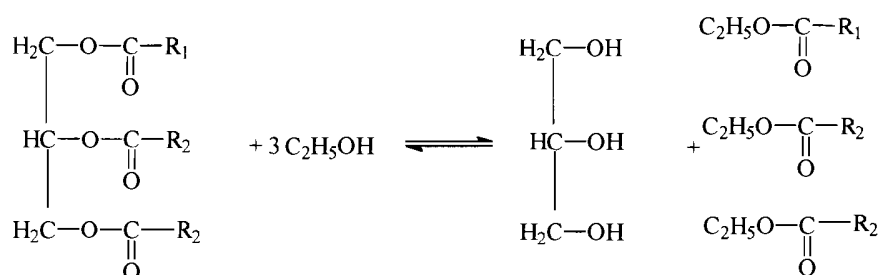
Prezenta inventie se refera la un procedeu de preparare a esterilor etilici ai acizilor grasi omega 3, omega 6 si omega 9 din uleiul rafinat de urs.

Esterii etilici ai acizilor grasi sunt folositi impreuna cu o dieta adecvata pentru a reduce nivelul trigliceridelor din sange. Ei pot ajuta la prevenirea problemelor medicale cauzate de vasele de sange infundate, cum ar fi atacurile de cord si accidentele vasculare cerebrale.[ Renee R. Koshi, Drug Forecast, 33,(5), (2008), 271]

Esterii etilici ai acizilor grasi sunt utilizati ca markeri pentru monitorizarea abuzului de alcool, oferind o abordare practica de evaluare a unui pacient[Michael Laposata; Clinical Chemistry 43:8(B) (1997), 1527-1534]

Huang Chifu [WO 20-11/056327] revendica o noua descoperire referitoare la activitatea antimicrobiana a esterilor etilici ai acizilor grasi omega 3, omega 6 si omega 9 cat si a esterilor metilici ai acizilor grasi omega 3, omega 6 si omega 9 fata de bacterii orale , descoperire ce poate fi aplicata in controlul si prevenirea bolilor orale

In general obtinerea esterilor metilici sau etilici ai acizilor grasi se realizeaza prin procedee cunoscute de transesterificare a trigliceridelor cu alcool metilic in cataliza bazica [RO 109328], [Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora. Food Chemistry, **87**, 415-421. (2004)], in cataliza acida [RO 109328];[Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora. Food Chemistry, **87**, 415-421. (2004)]; [Orchidea Rachmaniah, Yi-Hsu ju, Shaik Ramjan vali, Ismojowati Tjondronegoro and Musfil A.S."A study on aid-catalyzed transesterification of crude rice bran oil for biodiesel production" , [www.revistavirtualpro.com](http://www.revistavirtualpro.com)] sau in doua trepte acid-baza (acid sulfuric-hidroxid de sodiu[Siddarth Jain, M.P.Sharma, Shalini Rajvanshi,;Fuel Processing Technology,92,(2011),32-38], acid sulfuric-alcooxid de sodiu[Bryan R. Moser, Steven F. Vaughn,;Biomass and bioenergy, 34 (2010), 550-558]; [Bryan R. Moser, Steven F. Vaughn,;Biomass and bioenergy, 37 (2012), 31-41]), fara scindarea prealabila la acizii grasi liberi, conform reactiei I:



Prezenta inventie descrie un procedeu de obtinere a esterilor etilici ai acizilor grasi prin transesterificare chimica in 2 trepte :

- treapta unu-pretratamentul cu acid, cand are loc esterificarea acizilor liberi din uleiul rafinat de urs;

- treapta a doua-transesterificarea in mediu bazic;

Acest procedeu prezinta urmatoarele avantaje:

- conversia trigliceridelor in esterii etilici prin esterificare si transesterificare este de peste 95%;

- consumul energetic este scazut;

- acest procedeu poate fi utilizat si pentru uleiuri cu un continut in acizi liberi mai mare de 0,5 % si cu un continut de apa mai mare de 0,8%.

Profilul acizilor grasi continuti in uleiul de urs rafinat utilizat pentru obtinerea esterilor etilici a fost determinat prin analiza gaz-cromatografica si este prezentat in tabelul Nr. 1.

Acizii grasi continuti in uleiul rafinat de urs sunt:

- *Acizi grasi saturati (FS)* : Acid lauric C12:0, Acid miristic C14:0, Acid palmitic C16:0, Acid stearic C18:0, Acid arahidic C20:0,

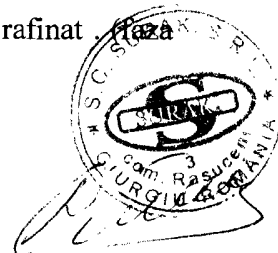
- *Acizi grasi mononesaturati (MUFA)*: Acid palmitoleic C16:1c, Acid oleic C18:1 (acid omega 9), Acid 11-eicosenoic C20:1 (acid omega 9)

- *Acizi grasi polinesaturati (PUFA)* :

Omega 3 : Acid alfa linolenic (ALA) C18:3 n3

Omega 6 : Acid linoleic (LA) C18:2 n6, Acid Gama-linolenic (GLA) C18:3 n6, Acid arahidonic (AA) C20:4 n6

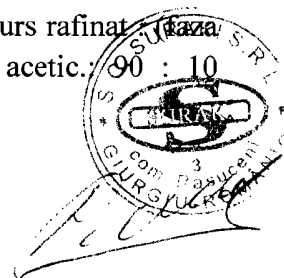
**Exemplu 1:** Se introduc in vasul de reactie 470 ml alcool etilic p.a. abs. si 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm<sup>3</sup>) ulei de urs rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70<sup>0</sup>C , dupa care se adauga 16,75 g – acid *p*-toluensulfonic monohidrat..Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70<sup>0</sup>C. In continuare se raceste masa de reactie la 60<sup>0</sup>C. Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60<sup>0</sup>, se adauga o solutie etanolica de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat in 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se incalzeste masa de reactie la 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire: .S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de urs rafinat .



stationara – silicagel 60G;faza mobila–n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10 :1(v:v:v). Masa de reactie se raceste la 60<sup>0</sup>C , se adauga 2000 ml apa pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeasi temperatura si apoi se lasa la separat. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., dupa care se filtraza. Se obtin 1173 g ulei ce contine esterii etilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 3500 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 930 g ulei ce contine esterii etilici ai acizilor grasi (aspect – lichid uleios;culoare – incolor pana la slab galbui;miros – caracteristic; densitate relativa : 0,88926;Indice de refractie: 1,4911)

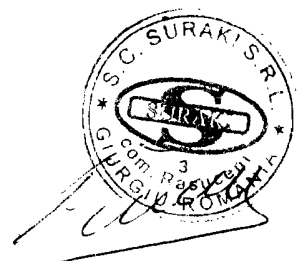
**Exemplu 2:** Se introduc in vasul de reactie 470 ml alcool etilic p.a. abs. si 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm<sup>3</sup>) ulei de urs rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70<sup>0</sup>C , dupa care se adauga 16,75 g – acid *p*-toluensulfonic monohidrat..Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70<sup>0</sup>C. In continuare se raceste masa de reactie la 60<sup>0</sup>C.Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60<sup>0</sup>, se adauga o solutie etanolica de etoxid de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat in 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se incalzeste masa de reactie la 65-70<sup>0</sup> C timp de 3 ore. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire: .S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de urs rafinat . (faza stationara – silicagel 60G;faza mobila–n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10 :1(v:v:v).Masa de reactie se raceste la 60<sup>0</sup>C , se adauga 2000 ml apa pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeasi temperatura si apoi se lasa la separat. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., dupa care se filtraza. Se obtin 1100 g ulei ce contine esterii etilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 3300 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 900 g ulei ce contine esterii etilici ai acizilor grasi (aspect – lichid uleios;culoare – incolor pana la slab galbui;miros – caracteristic; densitate relativa : 0,88926;Indice de refractie: 1,4911)

**Exemplu 31:** Se introduc in vasul de reactie 470 ml alcool etilic p.a. abs. si 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm<sup>3</sup>) ulei de urs rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70<sup>0</sup>C , dupa care se adauga 16,75 g – acid sulfuric solutie etanolica 30 %. Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70<sup>0</sup>C. In continuare se raceste masa de reactie la 60<sup>0</sup>C.Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60<sup>0</sup>, se adauga o solutie etanolica de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat in 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se incalzeste masa de reactie la 65-70<sup>0</sup> C timp de 3 ore. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire. S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de urs rafinat (faza stationara – silicagel 60G;faza mobila–n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10



:1(v:v:v).Masa de reactie se raceste la  $60^{\circ}\text{C}$  , se adauga 2000 ml apa pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeași temperatura și apoi se lasa la separat. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., după care se filtraza. Se obțin 1120 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul în 3360 ml acetona, și se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obțin după filtrare și concentrare pentru indepartarea solventului 950 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect – lichid uleios;culoare – incolor până la slab galbui;miros – caracteristic; densitate relativa : 0,88926;Indice de refractie: 1,4911)

**Exemplu 4:** Se introduc în vasul de reactie 470 ml alcool etilic p.a. abs. și 1896 ml (1675 g, densitatea  $0,8941\text{ g/cm}^3$ ) ulei de urs rafinat și se incalzeste sub agitare la  $65-70^{\circ}\text{C}$  , după care se adauga 16,75 g – acid sulfuric solutie etanolică 30 %. Se incalzeste sub agitare energică, timp de 3 ore la  $65-70^{\circ}\text{C}$ . În continuare se raceste masa de reactie la  $60^{\circ}\text{C}$ . Peste masa de reactie, sub agitare și incalzita la temperatura de  $60^{\circ}$  , se adauga o solutie etanolică de etoxid de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se incalzeste masa de reactie la  $65-70^{\circ}$  timp de 3 ore. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subtire: .S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de urs rafinat . (faza stationara – silicagel 60G; faza mobila–n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10 :1(v:v:v)).Masa de reactie se raceste la  $60^{\circ}\text{C}$  , se adauga 2000 ml apa pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeași temperatura și apoi se lasa la separat. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., după care se filtraza. Se obțin 1130 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul în 3390 ml acetona, și se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obțin după filtrare și concentrare pentru indepartarea solventului 960 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect – lichid uleios;culoare – incolor până la slab galbui;miros – caracteristic; densitate relativa : 0,88926;Indice de refractie: 1,4911)



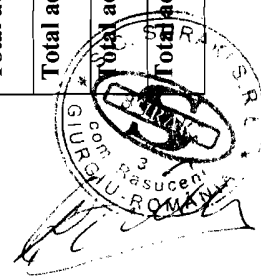
Tabelul Nr. 1

Profil de esteri etilici ai acizilor grasi (g.c.) %	Denumire proba							
	Ulei rafinat de urs	Ex. 1	Ulei rafinat de urs	Ex.2	Ex.3	Ulei rafinat de urs	Ex.4	
C12:0 (acid lauric)	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	
C14:0 (acid miristic)	0,77	0,78	0,77	0,80	0,80	0,90	0,91	
C16:0 (acid palmitic)	25,15	25,36	26,23	26,69	26,79	31,11	31,12	
C16:1c(acid palmitoleic)	8,32	8,35	6,95	7,02	7,02	9,18	9,20	
C18:0 (acid stearic)	4,70	4,75	6,01	6,30	6,11	5,53	5,80	
C18:1t (acid elaidic)	0,21	0,10	0,28	0,05	0,26	0,35	-	
C18:1c (acid oleic) (acid ω 9)	36,96	37,14	41,89	42,12	42,23	33,76	34,28	
C18:2c (acid linoleic) (acid ω 6)	18,35	18,30	12,16	10,95	10,99	13,11	13,08	
C20:0(acid arahidic)	0,06	0,05	0,07	-	-	0,04	-	
C18:3α(acid α linolenic)(acid ω 3)	1,33	1,37	0,81	0,73	0,72	1,59	1,61	
Acid 18:3γ(acid γ linolenic)(acid ω6)	0,05	0,06	0,05	-	-	0,05	0,05	
C20:1c(acid 11-eicosenoic) (acid ω9)	0,32	0,25	0,41	0,40	0,40	0,23	0,19	
C20:4 (acid arahidonic)(acid ω6)	0,14	0,13	0,12	0,08	0,08	0,15	0,13	
Total acizi C18: 1-izomeri trans	0,21	0,08	0,28	0,05	0,26	0,35	-	
Total acizi C18: 2-izomeri trans	0,16	0,11	0,29	0,29	0,23	0,26	0,20	
Total acizi C18: 3-izomeri trans	0,10	0,05	0,11	0,10	0,09	0,13	0,08	
Total acizi grasi -izomeri trans	0,47	0,24	0,68	0,44	0,58	0,74	0,28	
Total acizi omega 3	1,33	1,37	0,81	0,73	0,72	1,59	1,61	
Total acizi omega 6	18,54	18,49	12,33	11,03	11,07	13,31	13,26	
Total acizi omega 9	37,28	37,39	42,33	42,52	42,63	33,99	34,47	

0-2012-00406--

08-06-2012

20



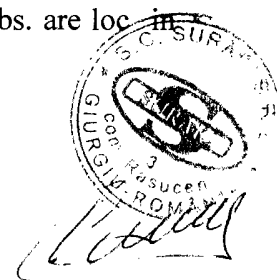
## Revendicari

1.Procedeu pentru obtinerea esterilor etilici ai acizilor grasi prin transesterificarea chimica a uleiului rafinat de urs, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de urs cu etanol p.a. abs. are loc in doua trepte: cataliza acid-baza, utilizandu-se drept catalizator acid-acid sulfuric in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic: hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, in acelasi vas, fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapta de transesterificare in cataliza acida.

2.Procedeu pentru obtinerea esterilor etilici ai acizilor grasi prin transesterificarea chimica a uleiului rafinat de urs, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de urs cu etanol p.a. abs. are loc in doua trepte: cataliza acid-baza, utilizandu-se drept catalizator acid-acid sulfuric in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : etoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, in acelasi vas fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapta de transesterificare in cataliza acida.

3.Procedeu pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi prin transesterificarea chimica a uleiului rafinat de urs, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de urs cu etanol p.a. abs. are loc in doua trepte: cataliza acid-baza, utilizandu-se drept catalizator acid-acid *para*-toluensulfonic monohidrat in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, in acelasi vas fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapta de transesterificare in cataliza acida.

4.Procedeu pentru obtinerea esterilor metilici ai acizilor grasi prin transesterificarea chimica a uleiului rafinat de urs, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de urs cu etanol p.a. abs. are loc



doua trepte: cataliza acid-baza, utilizandu-se drept catalizator acid-acid *para*-toluensulfonic monohidrat in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : etoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70<sup>0</sup>C timp de 3 ore, in acelasi vas fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapata de transesterificare in cataliza acida.

