



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00403**

(22) Data de depozit: **08/06/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2016** BOPI nr. **8/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2013 BOPI nr. **12/2013**

(73) Titular:
• **SURAKI S.R.L., COMUNA RĂSUCENI, GR, RO**

(72) Inventatori:
• **HLEVCA CRISTINA, STR. LIZEANU NR. 19, ET. II, AP. 4, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LUPESCU IRINA, STR. PREVEDERII NR. 15 A, BL. C 1, SC. A, ET. 2, AP. 9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ALBULESCU RADU NICOLAE AUREL, STR. ROȘIA MONTANĂ NR. 6, BL. 07, SC. C, ET. 2, AP. 125, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PĂTRUȚ ELENA, STR. LUGOJANA NR. 11, BL. 47, SC. 1, ET. III, AP. 17, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PAVALOIU RAMONA DANIELA, STR. BRAILITEI NR. 9, BL. D 9B, SC. 1, PARTER, AP. 11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RĂDULESCU GEORGETA, BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 13, BL. 10, AP. 36, SC. B, ET. II, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SAVOIU VALERIA GABRIELA, STR. MOISE NICOARĂ NR. 41, BL. D3, SC. C, ET. IV, AP. 113, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PINTILIE LUCIA, STR. VORONEȚ NR. 14, BL. D 8, SC. 3, ET. 1, AP. 36, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **NIȚĂ SULTANA, STR. BĂRBAT VOIEVOD NR. 21, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PARASCHIV ILEANA CĂTĂLINA, CALEA VICTORIEI NR. 155, BL. D 1, SC. 3, ET. 10, AP. 101, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IUKSEL RASIT, BD. DINICU GOLESCU NR. 37, BL. 4, SC. B, AP. 40, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PANTELI IRINA MINERVA, STR. SPĂTARUL NICOLAE MILESCU NR. 46-48, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SURAKI DENIS, ȘOS. PANDURI NR. 35, BL. P1, SC. B, AP. 27, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
UMA DEVI PALANISAMY, Ș. A. "AN EFFECTIVE OSTRICH OIL BLEACHING TECHNIQUE USING PEROXIDE VALUE AS AN INDICATOR", MOLECULES, VOL. 16, PP. 5709-5719, 2011; WO 00/44862 A1; RO 108971 B1; WO 01/56395 A1

(54) **PROCEDEU DE DECOLORARE A ULEIULUI DE STRUȚ**



Invenția de față se referă la un procedeu de decolorare a uleiului de struț, utilizabil în industria cosmetică, farmaceutică și alimentară, sau pentru obținerea unor extracte îmbogățite în acizi omega 3, 6, 9. Invenția propune, în procesul de purificare a uleiurilor, utilizarea, în etapa de decolorare a uleiului, a unui amestec de argilă, și anume: o argilă activată acid și o argilă activată bazic sau veguum (silicat de magneziu și aluminiu obținut prin spălarea unei argile naturale de tip smectită), care împiedică creșterea acidității libere, induse de utilizarea argilelor activate acid, și asigură o decolorare și o dezodorizare suplimentară, prin scăderea conținutului în impuritățile ce cauzează aceste caracteristici nedorite.

Este cunoscut faptul că uleiul de struț brut, obținut în urma operațiilor de extracție din grăsimea de struț, conține o serie de impurități, cum ar fi: acizi grași liberi, peroxizi, pigmenti, substanțe, metale etc. Fiecare dintre aceste grupe de substanțe afectează proprietățile uleiului, făcându-l impropriu pentru utilizare ca produs comestibil, sau pentru produse cosmetice și farmaceutice. Din această cauză, este necesar să purificăm (rafinăm) uleiul brut prin diverse tratamente fizice și chimice, care să conducă la obținerea unui produs cu caracteristicile dorite, în funcție de utilizările lui ulterioare.

Rafinarea este procesul în care se elimină substanțele nedorite, îmbunătățindu-se calitatea uleiului: se reduce aciditatea liberă, se ameliorează gustul, mirosul și culoarea, crește transparența și, în același timp, crește durata de conservare. Rafinarea are ca scop și eliminarea acelor compuși care afectează procesarea ulterioară în industria cosmetică și farmaceutică.

Este cunoscut faptul că procesul de rafinare constă în diferite operații fizice și chimice (neutralizare, uscare, decolorare, winterizare și dezodorizare), care se combină în scheme de rafinare, astfel încât calitatea uleiului să corespundă cu destinația acestuia. Fiecare dintre aceste operații are drept scop eliminarea unei grupe de impurități, însă întotdeauna alături de grupa principală se antrenează parțial și substanțe din celelalte grupe (E. Hernandez, *“Emu Oil Processing and Properties”*, Food Protein Research&Development Center, Texas A&M University).

1. Neutralizarea uleiului brut cu alcalii

Această operație se efectuează pentru a elimina acizii grași liberi, deoarece ei sunt precursorii compușilor peroxidici și carbonilici care dau mirosul neplăcut și provoacă rănecizarea uleiurilor. Neutralizarea acizilor grași liberi se realizează cu soluții alcaline de concentrații 10...15%, care se adaugă puțin în exces. Acizii grași saponificați se separă apoi prin centrifugare. După centrifugare, uleiul se spală cu apă deionizată, pentru a îndepărta materiile saponificate reziduale, iar excesul de apă este îndepărtat prin uscare într-un flash dryer.

Într-un brevet american, este descrisă o metodă de neutralizare a acizilor grași din uleiurile gliceridice, care utilizează tratarea uleiurilor brute cu soluție de silicat de sodiu sau alți silicați, și filtrarea impurităților rezultate (S. Sathivel, *“Fish oil extraction, purification, and its properties”*, Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Application, First Edition, Blackwell Publishing Ltd, 2011, pag 423-433). Aplicarea acestei metode de purificare prezintă o serie de avantaje față de metoda clasică de neutralizare cu soluții alcaline:

- se elimină o etapă de spălare, pentru că cea mai mare parte din săpunurile rezultate sunt îndepărtate prin filtrare;

- soluțiile de silicați nu sunt atât de agresive ca soluțiile alcaline, și nu se distrug nutrienți valoroși, cum sunt α -tocoferolul sau orizanolul.

În tehnologiile de rafinare fizică se elimină etapa de neutralizare a acizilor grași liberi din uleiuri cu alcalii. Acizii grași liberi se elimină prin distilare, în timpul celorlalte etape de purificare, de decolorare și dezodorizare.

2. Decolorarea	1
Această operație se efectuează pentru a îndepărta compușii colorați nedoriti din uleiuri, cum ar fi: materiale arse sau polimerizate, clorofilă, carotenoide. De obicei, pentru operația de albire se folosește argila activată (Fuller earth, bentonită, montmorilonit etc.), cărbune activ, kiselgur sau alți adsorbanti (U. Devi Palanisamy, M. Sivanathan, <i>“An Effective Ostrich Oil Bleaching Tehnique Using Per oxide Value as an Indicator”</i> , <i>Molecules</i> 2011, vol. 16, pag 5709-5719, iulie 2011).	3 5 7
În timpul procesului de decolorare are loc și îndepărtarea altor impurități din ulei. Astfel, prin utilizarea argilei activate în combinație cu alți adsorbanti folosiți pentru decolorare, se îndepărtează din ulei, pe lângă pigmenti, peroxizii, ionii metalici, urmele de săpun etc.	9
3. Dezodorizare	11
Această operație se efectuează pentru a îndepărta mirosul, peroxizii și compușii carboxilici ce rezultă în urma procesului de albire. Uneori, prin această operație se realizează și îndepărtarea acizilor grași liberi. Dezodorizarea se realizează prin injectarea de abur pur în uleiul încălzit la 175...210°C, sub vacuum avansat (2...4 mmHg). De obicei, dezodorizarea este ultima etapă în rafinarea uleiurilor. La sfârșitul operației de dezodorizare, se adaugă în ulei un antioxidant de tipul BHT sau α -tocoferol, care asigură stabilitatea produsului pentru mult timp.	13 15 17
4. Winterizare (Cristalizarea fracționată prin răcire)	
După câteva zile de depozitare, uleiul de struț se separă în două straturi, unul solid, bogat în stearină, cu punct de topire ridicat, și altul lichid, bogat în olefină, cu punct de topire scăzut. Dacă se dorește obținerea unui ulei de struț lichid la temperatura camerei, trebuie separată fracția stearică prin filtrare.	19 21
Este cunoscut faptul că se folosesc două tipuri de tehnologii pentru rafinarea uleiurilor (E. Hernandez, S. Rathbone, <i>“Refining of glyceride oils by treatment with silicate solution and filtration”</i> , WO 0068347 (A1)):	23 25
1. rafinarea chimică (alcalină);	
2. rafinarea fizică.	27
Cele două tipuri de tehnologii diferă prin modul cum se face îndepărtarea acizilor grași din ulei.	29
În rafinarea chimică, îndepărtarea acizilor grași se face într-o fază separată a procesului, fază de neutralizare, prin tratarea uleiului cu soluții alcaline în exces față de aciditatea liberă.	31
În rafinarea fizică, îndepărtarea acizilor liberi se face la faza de dezodorizare, când acizii grași liberi sau alți componenți volatili sunt distilați din ulei folosind antrenarea cu aburi în anumite condiții de temperatură și presiune. Pentru a obține un ulei cu aciditatea liberă sub 0,1 mg KOH/g ulei, în timpul fazei de dezodorizare se realizează și dezacidifierea uleiului și, de aceea, în această fază se realizează distilarea prin antrenare cu aburi, sub vid 2...4 mmHg înaintat, și la temperaturi de peste 200°C. Pentru a putea fi folosit în industria farmaceutică și în cosmetică, uleiul de struț trebuie să corespundă anumitor standarde. Caracteristicile esențiale care definesc uleiul de struț de calitate farmaceutică sunt aciditatea liberă, care trebuie să fie <0,1 mg KOH/g ulei, indicele de peroxid care trebuie să fie <2 mE/kg, și conținutul în apă care trebuie să fie < 0,05% (American Emu Association. AEA Oil Standards Team. International Emu Oil Standards. Revision 2- May 1998, http://www.uniquelyemu.com/article13.htm). Pentru a obține ulei de struț cu aceste caracteristici, fie trebuie folosită rafinarea fizică, fie uleiul obținut în urma rafinării alcaline trebuie supus unei faze suplimentare de rafinare, cum ar fi distilarea moleculară (www.lbprocessors.com).	33 35 37 39 41 43 45

RO 129097 B1

Se cunosc modalități de decolorare a uleiului de struț cu bentonită, argilă naturală pe bază de siliciu, și argilă activată acid, decolorare ce are loc la temperatura camerei, sub agitare, timp de 24 h (Uma Devi Palanisamy ș. a., *"An Effective Ostrich Oil Bleaching Technique Using Peroxide Value as an Indicator"*).

Se cunosc, de asemenea, procedee de rafinare a uleiului:

- provenit din surse marine, ulei ce este tratat la temperaturi relativ scăzute, sub vacuum, cu silice și apoi cu pământ decolorant, la temperatură înaltă, sub vacuum (WO 00/44862 A1);
- mineral, cu medii absorbante, rafinare ce se realizează prin contactare cu pământuri decolorante neactivate și/sau activate, într-o treaptă sau în două trepte (RO 108971 B1);
- vegetal, în care etapa de albire are loc prin tratarea uleiului cu o combinație de absorbanti (pământ decolorant și silicat de magneziu), în condiții de vacuum (WO 01/56395 A1).

Invenția de față rezolvă problema creșterii acidității uleiurilor în timpul procesului de decolorare prin utilizarea, alături de bentonita activată acid, a unei cantități echivalente de bentonită bazică sau veguum.

Procedeul de decolorare a uleiului de struț, conform invenției, constă în aceea că uleiul de struț neutralizat este tratat succesiv cu o argilă activată acid și cu o argilă activată bazică în soluție apoasă, fiecare în proporție de 1...5% față de ulei, câte 10...30 min fiecare, la o temperatură de 60...90°C, sub vid, sau la o temperatură de 80...110°C, sub azot.

În realizările optime ale procedurii de decolorare conform invenției, argila activată acid este bentonita activată cu acid sulfuric, argila activată bazică în soluție apoasă poate fi bentonita activată cu carbonat de sodium sau silicat de magneziu și aluminiu; temperatura optimă este 90°C, în cazul în care se lucrează sub vid, și temperatură optimă a procesului este 110°C, în cazul în care se lucrează sub azot.

S-a observat că utilizarea veguumului (silicat de magneziu și aluminiu) asigură și o dezodorizare avansată a uleiului și o decolorare mai bună, probabil prin scăderea conținutului de impurități care dau culoare și miros uleiurilor.

Prezenta invenție se referă la un procedeu de decolorare a uleiului de struț, care utilizează un amestec de argilă activată acid și argilă activată bazică, sau argilă activată acid și veguum, prin care se evită creșterea acidității uleiului, ce are loc de obicei după operația de decolorare, în procesele de rafinare a uleiurilor. Pentru realizarea decolorării uleiurilor conform invenției, uleiul rezultat de la operația de neutralizare și spălare, conținând urme de săpun și alte impurități: peroxizi, pigmenti, ioni metalici etc., precum și apă, este supus întâi operației de uscare prin încălzire la 60...90°C, sub vid. După îndepărtarea apei din ulei, se adaugă în ulei argila activată acid, care se menține sub agitare, la vid, la temperatura de 60...90°C, timp de 10 min, după care se adaugă argila activată bazică sau veguum, și se mai menține în aceleași condiții încă 10 min. Uleiul decolorat se separă prin filtrare de argile, și este supus apoi operației de dezodorizare. Decolorarea uleiului poate fi făcută și în următoarele condiții: după îndepărtarea apei din ulei, se adaugă în ulei argila activată acid, care se menține sub agitare și sub azot, la temperatura de 80...110°C, timp de 10 min, după care se adaugă argila activată bazică sau veguum, și se mai menține în aceleași condiții încă 10 min. Uleiul decolorat se separă prin filtrare de argile și este supus apoi operației de dezodorizare. Uleiul obținut în urma acestei operații este un ulei decolorat, din care s-au eliminat majoritatea impurităților nedorite, fiind reținute în argile.

În plus, uleiul obținut conform invenției este un ulei rafinat, care este și parțial dezodorizat, fiind practic fără miros, și are un conținut scăzut în impurități.

RO 129097 B1

Procedeul propus de noi duce la obținerea unui ulei de calitate farmaceutică, prin
utilizarea rafinării alcaline, fără să mai fie necesare adăugarea unor faze suplimentare de
rafinare pe lângă neutralizare, decolorare, dezodorizare, winterizare. Astfel, uleiul neutralizat,
provenit de la faza de neutralizare cu aciditatea liberă de cel mult 0,1 mg KOH/g ulei, este trecut
la faza de decolorare. Prin utilizarea, ca mediu adsorbant, a unei combinații de argilă acidă și
argilă bazică, se asigură condițiile obținerii unui ulei cu indice de peroxid cel mult doi, fără să
aibă loc o creștere a acidității libere a uleiului. Astfel, de la faza de decolorare, uleiul are deja
caracteristicile uleiului de calitate farmaceutică: aciditatea liberă, care trebuie să fie
<0,1 mg KOH/g ulei, indicele de peroxid, care trebuie să fie <2 mE/kg, și conținutul în apă, care
trebuie să fie <0,05%. În condițiile în care uleiul obținut prin procedeul de decolorare propus are
aciditatea liberă corespunzătoare, nu mai este necesară realizarea în timpul fazei de
dezodorizare și îndepărtarea acizilor liberi, și atunci dezodorizarea poate avea loc la temperaturi
mai scăzute.

Invenția de față este ilustrată în continuare în următoarele 4 exemple.

Exemplul 1

100 ml de ulei, rezultat după fazele de neutralizare, spălare și uscare, se introduce în
instalația de decolorare compusă din: plită cu agitare magnetică, balon de 250 ml cu trei gâturi
(necesare pentru termometru, pentru alimentare de la butelia de azot și pentru evacuarea
excesului de azot) și sursa de azot. După ce uleiul este încălzit la o temperatură de aproximativ
80°C, se adaugă 2 g bentonită activată acid, în porțiuni mici, sub agitare continuă. Se menține
10 min la 80 °C, și sub atmosferă de azot, după care se adaugă 2 g de bentonită sodică și se
mai menține în aceleași condiții încă 10 min. Uleiul decolorat se separă prin filtrare, la cald, prin
hârtie de filtru bandă galbenă, de argile, și este supus apoi operației de dezodorizare.

Exemplul 2

500 ml de ulei, rezultat după fazele de neutralizare, spălare și uscare, se introduce
într-un balon de 1 l cu trei gâturi, din instalația de decolorare similară celei din exemplul 1. După
ce uleiul este încălzit la o temperatură de aproximativ 100°C, se adaugă 12,5 g bentonită
activată acid, în porțiuni mici, sub agitare continuă. Se menține 10 min la 100°C, și sub
atmosferă de azot, după care se adaugă 12,5 g de veguun și se mai menține în aceleași
condiții încă 10 min. Uleiul decolorat se separă prin filtrare, la cald, prin hârtie de filtru bandă
galbenă, de argile, și este supus apoi operației de dezodorizare.

Exemplul 3

O cantitate de 100 ml de ulei, rezultat după fazele de neutralizare, spălare și uscare, se
introduce în instalația de decolorare compusă din: plită cu agitare magnetică, balon de 250 ml
cu două gâturi (necesare pentru termometru și vid) și pompă de vid. Când uleiul ajunge la o
temperatură de aproximativ 90°C, se adaugă 2 g bentonită activată acid, în porțiuni mici, sub
agitare continuă. Se menține 10 min la 90°C, la vid, după care se adaugă 2 g de bentonită
sodică, și se mai menține în aceleași condiții încă 10 min. Uleiul decolorat se separă prin filtrare
la cald, prin hârtie de filtru bandă galbenă, de argile, și este supus apoi operației de
dezodorizare.

Exemplul 4

O cantitate de 100 ml de ulei, rezultat după fazele de neutralizare, spălare și uscare, se
introduce într-un balon de 250 ml cu 2 gâturi, din instalația de decolorare descrisă în exemplul
3. Când uleiul ajunge la o temperatură de aproximativ 100°C, se adaugă 2 g bentonită activată
acid, în porțiuni mici, sub agitare continuă. Se menține 10 min la 90°C, la vid, după care se
adaugă 2 g de bentonită sodică, și se mai menține în aceleași condiții încă 10 min. Uleiul
decolorat se separă prin filtrare, la cald, prin hârtie de filtru bandă galbenă, de argile, și este
supus apoi operației de dezodorizare.

Revendicări

- 1
- 3 1. Procedeu de decolorare a uleiului de struț, **caracterizat prin aceea că** uleiul de struț, neutralizat, este tratat succesiv cu o argilă activată acid, și cu o argilă activată bazic, în soluție
- 5 apoasă, fiecare în proporție de 1...5% față de ulei, câte 10...30 min fiecare, la temperatura de 60...90°C, sub vid, sau la temperatura de 80...110°C, sub azot.
- 7 2. Procedeu de decolorare a uleiului de struț, conform revendicării 1, **caracterizat prin**
- 9 **aceea că** argila activată acid este bentonita activată cu acid sulfuric.
- 11 3. Procedeu de decolorare a uleiului de struț, conform revendicării 1, **caracterizat prin**
- 13 **aceea că** argila activată bazic în soluție apoasă poate fi bentonita activată cu carbonat de sodiu sau silicat de magneziu și aluminiu.
- 15 4. Procedeu de decolorare a uleiului de struț, conform revendicării 1, **caracterizat prin**
- aceea că** temperatura optimă este 90°C, în cazul în care se lucrează sub vid.
5. Procedeu de decolorare a uleiului de struț, conform revendicării 1, **caracterizat prin**
- aceea că**, temperatura optimă a procesului este 110°C, în cazul în care se lucrează sub azot.

