



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00409**

(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 STRUȚ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor esteri etilici ai acizilor grași omega 3, 6, 9 din ulei rafinat de struț. Procedeul conform invenției constă din aceea că un amestec din alcool etilic și ulei rafinat de struț se încălzește sub agitare, până la o temperatură de 65...70°C, și se adaugă acid *p*-toluensulfonic mono-hidrat, eventual acid sulfuric - soluție etanolică 30%, masa de reacție se menține sub agitare timp de 3 h, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu, se încălzește masa de reacție în aceleași condiții, după

care se adaugă apă sub agitare timp de 30 min, și se separă două straturi, dintre care stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, se filtrează, în continuare fracțiunea uleioasă se prelucrează prin cristalizare, din care rezultă un lichid uleios incolor până la slab-gălbui, cu o densitate relativă de 0,8892 și un indice de refracție 1,4911.

Revendicări: 4.



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

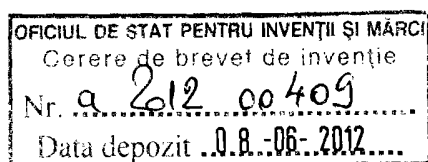
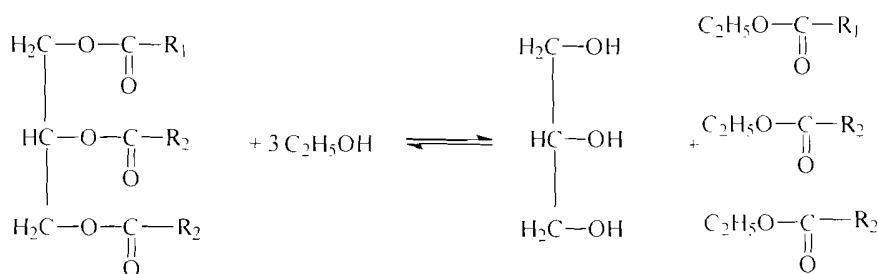
Prezenta inventie se refera la un procedeu de preparare a esterilor etilici ai acizilor grasi omega 3, omega 6 si omega 9 din uleiul rafinat de strut.

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] 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-pretratatamentul cu acid, cand are loc esterificarea acizilor liberi din uleiul rafinat de strut;

- 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 strut 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 strut 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 introduce in vasul de reactie 470 ml alcool etilic p.a. abs. si 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de strut rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70⁰C , dupa care se adauga 16,75 g – acid *p*-toluensulfonic monohidrat..Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70⁰C. In continuare se raceste masa de reactie la 60⁰C. Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60⁰ , 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 65-70⁰C 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 strut 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 60⁰C , 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/cm³) ulei de strut rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70⁰C , dupa care se adauga 16,75 g – acid *p*-toluensulfonic monohidrat..Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70⁰C. In continuare se raceste masa de reactie la 60⁰C.Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60⁰ , 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 65-70⁰ C timp de 3 ore. Sfsarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire: .S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de strut 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 60⁰C , 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/cm³) ulei de strut rafinat si se incalzeste sub agitare la 65-70⁰C , dupa care se adauga 16,75 g – acid sulfuric solutie etanolica 30 %. Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 65-70⁰C. In continuare se raceste masa de reactie la 60⁰C.Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 60⁰ , 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 65-70⁰ C timp de 3 ore. Sfsarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire. S-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de strut 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 60⁰C , 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)



90 : 10 : 1(v:v:v).Masa de reactie se raceste la 60°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 filtrează. Se obțin 1120 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează 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 reacție 470 ml alcool etilic p.a. abs. și 1896 ml (1675 g, densitatea $0,8941\text{ g/cm}^3$) ulei de stru rafinat și se încălzește sub agitare la $65-70^{\circ}\text{C}$, după care se adauga 16,75 g – acid sulfuric soluție etanolică 30 %. Se încălzește sub agitare energică, timp de 3 ore la $65-70^{\circ}\text{C}$. În continuare se racește masa de reacție la 60°C . Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60° , se adauga o soluție etanolică de etoxid de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se încălzește masa de reacție la $65-70^{\circ}$ timp de 3 ore. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire: .S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime – uleiul de stru rafinat . (faza staționară – silicagel 60G; faza mobilă–n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10 : 1(v:v:v).Masa de reacție se racește la 60°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 filtrează. Se obțin 1130 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează 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 strut	Ex. 1	Ulei rafinat de strut	Ex.2	Ex.3	Ulei rafinat de strut	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 arahidononic)(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



2-2712-00423-1
08-16-2112

20

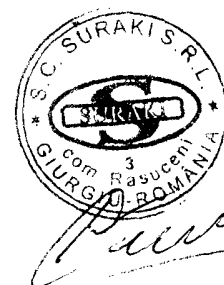
PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR GRASI OMEGA 3, OMEGA 6 SI OMEGA 9 DIN ULEIUL RAFINAT DE STRUT

Revendicari

1.Procedeu pentru obtinerea esterilor etilici ai acizilor grasi prin transesterificarea chimica a uleiului rafinat de strut, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de strut 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 65-70⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic: hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70⁰C 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 strut, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de strut 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 65-70⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : etoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70⁰C 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 strut, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de strut 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 65-70⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70⁰C 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 strut, **caracterizat prin aceea ca**, reactia de transesterificare a trigliceridelor continute in uleiul de strut 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 65-70⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : etoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65-70⁰C timp de 3 ore, in acelasi vas fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapta de transesterificare in cataliza acida.

