



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00407**

(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 METILICI 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 metilici ai acizilor grași omega 3, 6, 9 din ulei rafinat de urs. Procedeu conform invenției constă din aceea că un amestec din alcool metilic și ulei rafinat de urs se încălzește sub agitare la o temperatura de 60°C, după care se adaugă 1% acid sulfuric - soluție metanolică 30%, se răcește masa de reacție până la 50°C, și se adaugă 1% hidroxid de sodiu - soluție metanolică, menținându-se agitarea timp de 3 h la temperatura de

50°C, se separă în continuare un strat inferior care conține glicerină și stratul superior care conține esterii metilici ai acizilor grași care se prelucrează în continuare prin diluare, uscare și cristalizare, din care rezultă un ulei cu o densitate relativă de 1,89 și un indice de refracție 1,49.

Revendicări: 4



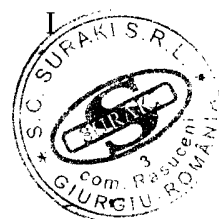
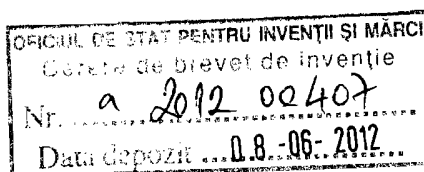
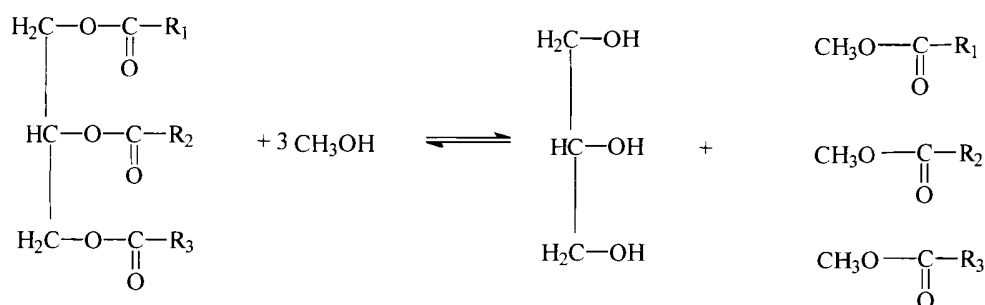
PROCEDEU PENTRU OBTINEREA ESTERILOR METILICI AI ACIZILOR GRASI OMEGA 3, OMEGA 6 SI OMEGA 9 DIN ULEIUL RAFINAT DE URS

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

Esteri metilici ai acizilor grasi sunt larg utilizati ca intermediari in producerea de detergenti, emulgatori, stabilizatori, agenti de umectare, agenti de tratare a textilelor. Cantitati mai mici de ester metilici ai acizilor grasi sunt utilizate intr-o varietate de aplicatii directe și indirecte: aditivi alimentari, inclusiv de deshidratare a strugurilor pentru a produce stafide, agenți sintetici de aromatizare, precum si in lubrifianti metalici utilizati pentru articole metalice destinate uzului alimentar. Esteri metilici ai acizilor grasi sunt, de asemenea, utilizati ca intermediari in producerea unei varietati de ingrediente alimentare [R. Pearson APAG Secretary General "The safety of fatty acid methyl esters & their acceptability as immediate previous cargoes to be used in foods after further processing", (09.01.1997)]

Huang Chifu [WO 20-11/056327] revendica o noua descoperire referitoare la activitatea antimicrobiana 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 .

Obtinerea esterilor metilici 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 acid-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 metilici 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 metilici 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 metilici 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,

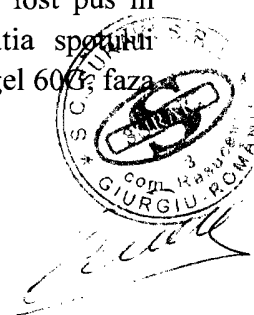
- *Acizi grasi mononesaturati (MUFA)*: Acid palmitoleic C16:1c, Acid oleic C18:1 (acid omega 9), Acid 11-eicosenoic C20:1 (acid omega 9)

- *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

Exemplul 1: Intr-un balon tip para, capacitate 250 ml, prevazut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, palnie picurare, baie de incalzire se introduc 140 ml(120,9 g, densitatea 0,863 g/cm³) ulei rafinat de urs si 60 ml alcool metilic p.a. abs. si se incalzesc sub agitare la 60⁰C, dupa care se adauga catalizatorul – acid sulfuric solutie metanolica 30%, in proportie de 1 % fata de cantitatea de ulei. Se incalzeste sub agitare timp de 3 ore la 65⁰C. In continuare se raceste masa de reactie la 50⁰C. Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 50⁰, se adauga hidroxid de sodiu (1 % fata de cantitatea de ulei) solutie metanolica. Se incalzeste masa de reactie, sub agitare la aceeasi temperatura timp de 3 ore. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire, cand s-a observat disparitia spotului corespunzator materiei prime – uleiul de urs rafinat .(faza stationara – silicagel 6003, faza



mobila-n hexan:acetat de etil:acid acetic.: 90 : 10 :1(v:v:v)). Se lasa la separat timp de 2 ore. Se separa stratul inferior ce contine glicerina (51,9 g). Stratul organic superior (123,17 g) continand esterii metilici ai acizilor grasi se dilueaza cu hexan (150 ml), se spala cu apa (200 ml), pana la pH neutru, se usuca pe sulfat de sodiu anhidru si se concentreaza la evaporatorul rotativ. Se obtin 118 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 300 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 75 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi. (densitate relativa 1,89; indice de refractie 1,49). Profilul de ester metilici ai acizilor grasi a fost determinat prin gaz-cromatografie. (Tabel Nr.1).

Exemplul 2: Intr-un balon tip para, capacitate 250 ml, prevazut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, palnie picurare, baie de incalzire se introduc 110 ml(120,9 g, densitatea $0,863 \text{ g/cm}^3$) ulei rafinat de urs si 40 ml alcool metilic p.a. abs. si se incalzesc sub agitare la 60°C , dupa care se adauga catalizatorul – acid sulfuric solutie metanolica 30%, in proportie de 1 % fata de cantitatea de ulei. Se incalzeste sub agitare timp de 4 ore la 65°C . In continuare se raceste masa de reactie la 50°C . Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 50° , se adauga metoxid de sodiu (1 % fata de cantitatea de ulei) solutie metanolica. Se incalzeste masa de reactie, sub agitare la aceeasi temperatura timp de 2 ora. Sfarsitul reactiei de transesterificare a fost pus in evidenta prin cromatografie in strat subtire, cand 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)).Se lasa la separat timp de 2 ore.Se separa stratul inferior ce contine glicerina (29,79 g). Stratul organic superior (98,35 g) continand esterii metilici ai acizilor grasi se dilueaza cu hexan (100 ml), se spala cu apa (200 ml), pana la pH neutru, se usuca pe sulfat de sodiu anhidru si se concentreaza la evaporatorul rotativ. Se obtin 95 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 285 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 65 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi. (densitate relativa 1,89; indice de refractie 1,49). Profilul de ester metilici ai acizilor grasi a fost determinat prin gaz-cromatografie. (Tabel Nr.1).

Exemplul 3: Intr-un balon tip para, capacitate 250 ml, prevazut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, palnie picurare, baie de incalzire se introduc 40 ml alcool metilic p.a. abs. si 140 ml (120,9 g, densitatea $0,8635 \text{ g/cm}^3$) ulei de urs rafinat si se incalzeste sub agitare la $60-65^\circ\text{C}$, dupa care se adauga 1,209 g – acid p-toluensulfonic monohidrat.Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la $60-65^\circ\text{C}$. In continuare se raceste masa de reactie la 50°C . Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 50° , se adauga o solutie metanolica de hidroxid de sodiu (1,209 g hidroxid de sodiu dizolvat in 20 ml alcool metilic p.a. abs.). Se incalzeste masa



de reactie la 60-65⁰ 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 50⁰C si se lasa la separat timp de 2 ore. Se adauga 200 ml apa calda (temperatura de 50⁰ C) pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeasi temperatura si apoi se lasa la separat.Se separa stratul inferior-51,9 g glicerina. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., dupa care se filtraza. Se obtin 117,3 g ulei ce contine esteri metilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 300 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 72,5 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi. (densitate relativa 1,89; indice de refractie 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grasi a fost determinat prin gaz-cromatografie. (Tabel Nr.1).

Exemplul 4: Intr-un balon tip para, capacitate 250 ml, prevazut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent, palnie picurare, baie de incalzire se introduc 40 ml alcool metilic p.a. abs. si 140 ml (120,9 g, densitatea 0,8635 g/cm³ ulei de urs rafinat si se incalzeste sub agitare la 60-65⁰C , dupa care se adauga 1,209 g – acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se incalzeste sub agitare energica, timp de 3 ore la 60-65⁰C. In continuare se raceste masa de reactie la 50⁰C.Peste masa de reactie, sub agitare si incalzita la temperatura de 50⁰ , se adauga o solutie metanolica de metoxid de sodiu (1,209 g de sodiu dizolvat in 20 ml alcool metilic p.a. abs.). Se incalzeste masa de reactie la 60-65⁰ 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 50⁰C si se lasa la separat timp de 2 ore. Se adauga 200 ml apa calda (temperatura de 50⁰ C) pentru indepartarea urmelor de catalizator. Se agita circa 30 min la aceeasi temperatura si apoi se lasa la separat.Se separa stratul inferior-50 g glicerina. Stratul superior se usuca pe sulfat de sodiu anh., dupa care se filtraza. Se obtin 115 g ulei ce contine esteri metilici ai acizilor grasi, care se prelucreaza prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolva uleiul in 300 ml acetona, si se lasa sa cristalizeze la rece timp de 24 ore. Se obtin dupa filtrare si concentrare pentru indepartarea solventului 70 g ulei ce contine esterii metilici ai acizilor grasi. (densitate relativa 1,89; indice de refractie 1,49). Profilul de esteri metilici ai acizilor grasi a fost determinat prin gaz-cromatografie. (Tabel Nr.1).

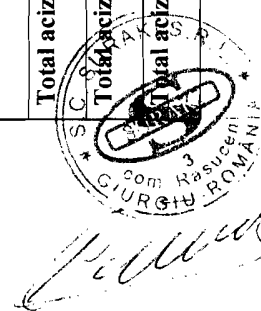


Tabelul Nr. 1

Q-2012-00407 - -

08-06-2012

Profil de ester metilici ai acizilor grasi (g.c.) %	Denumire proba					
	Ulei rafinat	Ex. 1	Ex. 2	Ulei rafinat de urs	Ex.3	Ex. 4
C12:0 (acid lauric)	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06
C14:0 (acid miristic)	0,66	0,65	0,64	0,90	0,86	0,88
C16:0 (acid palmitic)	27,49	27,36	27,37	31,11	30,80	30,76
C16:1c(acid palmitoleic)	7,06	6,89	6,96	9,18	8,97	9,03
C18:0 (acid stearic)	5,88	6,02	5,95	5,53	5,65	5,55
C18:1t (acid elaidic)	0,26	0,30	0,28	0,35	-	-
C18:1c (acid oleic) (acid ω 9)	35,31	35,61	35,53	33,76	34,64	34,30
C18:2c (acid linoleic) (acid ω 6)	18,10	17,90	18,00	13,11	13,07	13,09
C20:0(acid arahidic)	0,05	0,05	0,05	0,04	-	-
C18:3α(acid α linolenic)(acid ω 3)	1,41	1,38	1,39	1,59	1,55	1,56
Acid 18:3γ(acid γ linolenic)(acid ω6)	0,055	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C20:1c(acid 11-eicosenic) (acid ω9)	0,24	0,25	0,25	0,23	0,25	0,25
C20:4 (acid arahidonic)(acid ω6)	0,23	0,22	0,22	0,15	0,15	0,15
Total acizi C18: 1-izomeri trans	0,26	0,30	0,28	0,35	-	-
Total acizi C18: 2-izomeri trans	0,17	0,15	0,09	0,26	0,29	0,62
Total acizi C18: 3-izomeri trans	0,10	0,10	0,10	0,13	0,12	0,13
Total acizi grasi -izomeri trans	0,53	0,55	0,47	0,74	0,41	0,75
Total acizi omega 3	1,41	1,38	1,39	1,59	1,55	1,56
Total acizi omega 6	18,39	18,57	18,27	13,31	13,27	13,29
Total acizi omega 9	35,55	35,86	35,78	33,99	34,89	34,55



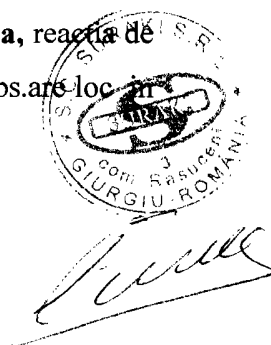
Revendicari

1.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 methanol 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 65⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65⁰C 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 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 methanol 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 65⁰C timp de 4 ore, si drept catalizator bazic : metoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 65⁰C timp de 2 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 methanol 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 60-65⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : hidroxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 60-65⁰C 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 methanol 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 60-65⁰C timp de 3 ore, si drept catalizator bazic : metoxid de sodiu in proportie de 1% fata de cantitatea de ulei, la o temperature de 60-65⁰C timp de 3 ore, in acelasi vas fara etapa intermediara de prelucrare a masei de reactie dupa prima treapata de transesterificare in cataliza acida.

