



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(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:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 1941014 B1; US 4695411

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



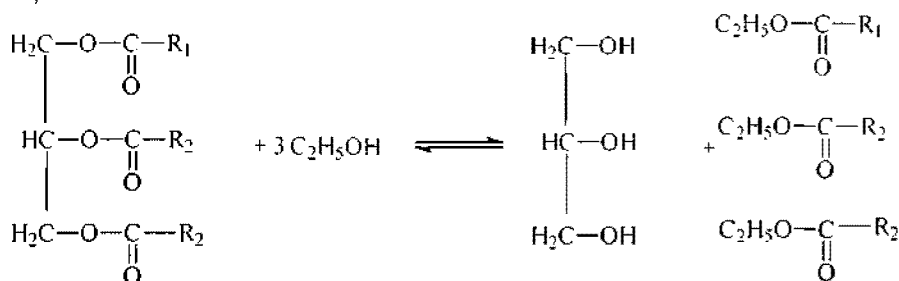
Prezenta invenție se referă la un procedeu de preparare a esterilor etilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9 din uleiul rafinat de struț.

Esterii etilici ai acizilor grași sunt folosiți împreună cu o dietă adecvată, pentru a reduce nivelul trigliceridelor din sânge. Ei pot ajuta la prevenirea problemelor medicale cauzate de vasele de sânge înfundate, cum ar fi atacurile de cord și accidentele vasculare cerebrale [Renee R. Koshi, *Drug Forecast*, 33,(5), (2008), 271].

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

Huang Chifu [WO 20-11/056327] revendică o nouă descoperire referitoare la activitatea antimicrobiană a esterilor etilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9, cât și a esterilor metilici ai acizilor grași omega 3, omega 6 și omega 9 față de bacterii orale, descoperire ce poate fi aplicată în controlul și prevenirea bolilor orale.

În general, obținerea esterilor metilici sau etilici ai acizilor grași se realizează prin procedee cunoscute de transesterificare a trigliceridelor cu alcool metilic în cataliza bazică [RO 109328] [Utai Klinkerson, Aran H-Kittikun, Pavinee Chinachoti, Pairat Sophanodora. *Food Chemistry*, 87, 415-421, (2004)], în cataliza acidă [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 în două trepte acid-bază (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], fără scindarea prealabilă la acizii grași liberi, conform reacției următoare:



În documentul EP 1941014 B1, se prezintă o metodă de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași din uleiuri vegetale sau animale, din grăsimi sau amestecuri ale acestora. Metoda are următoarele etape: transesterificarea uleiului, grăsimii sau amestecului cu etanol în prezența unui catalizator solubil, decantarea și îndepărtarea glicerinei formate, transesterificarea masei de reacție până la obținerea unui produs cu un conținut de ester de 97%, evaporarea excesului de etanol la o temperatură de 120°C, și purificarea și uscarea esterilor obținuți. De asemenea, și în documentul US 4695411, se prezintă un procedeu pentru obținerea unei compoziții de esteri ai acizilor grași, ce are următoarele etape: o primă etapă, în care are loc transesterificarea unui ulei brut în mediu acid cu o soluție alcoolică, în prezența unui catalizator, la o temperatură de 70...150°C, până la transesterificarea a 75% din uleiul brut; o a doua etapă, în care reacționează faza brută de esteri etilici la un pH acid cu un alcool selectat dintre metanol, etanol, propanol, pentru a se obține esteri, și o a treia etapă, în care produsul obținut din etapa a doua reacționează cu un alcool în prezența unui catalizator bazic, pentru obținerea unei compoziții purificate de esteri ai acizilor grași.

RO 129086 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea esterilor etilici ai acizilor grași din uleiul rafinat de struț, cu un conținut ridicat de acizi grași omega 3, 6 și 9. 1

Procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9 prin transesterificarea uleiului rafinat de struț cu alcool etilic, în prezență de catalizator, conform invenției, constă în amestecarea uleiului rafinat de struț cu o densitate de 0,8941 g/cm³ cu alcool etilic p.a. absolut, la o temperatură de 65...70°C, timp de 3 h, în prezență de acid *p*-toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție etanolică 30% în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu sau etoxid de sodiu în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 3 h, la o temperatură de 65...70°C, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar partea uleioasă se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei având conținut ridicat de esterii etilici ai acizilor grași cu o densitate relativă de 0,88926 și un indice de refracție de 1,4911. 3 5 7 9 11

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje: 13

- conversia trigliceridelor în esterii etilici prin esterificare și transesterificare este de peste 95%; 15
- consumul energetic este scăzut;
- acest procedeu poate fi utilizat și pentru uleiuri cu un conținut în acizi liberi mai mare de 0,5%, și cu un conținut de apă mai mare de 0,8%. 17

Prezenta invenție descrie un procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași prin transesterificare chimică în 2 trepte : 19

- treapta unu - pretratamentul cu acid, când are loc esterificarea acizilor liberi din uleiul rafinat de struț; 21
- treapta a doua - transesterificarea în mediu bazic. 23

Acizii grași conținuți în uleiul rafinat de struț sunt:

- acizi grași saturați (FS): acid lauric C12:0, acid miristic C14:0, acid palmitic C16:0, acid stearic C18:0, acid arahidic C20:0; 25
- acizi grași monone saturați (MUFA): acid palmitoleic C16:1c, acid oleic C18:1 (acid omega 9), acid 11-eicosenoic C20:1 (acid omega 9); 27
- acizi grași polinesaturați (PUFA): Omega 3: acid alfa linolenic (ALA) C18:3 n3 29
- Omega 6: acid linoleic (LA) C18:2 n6, acid Gama-linolenic (GLA) C18:3 n6, acid arahidonic (AA) C20:4 n6. 31

Profilul acizilor grași conținuți în uleiul de struț rafinat utilizat pentru obținerea esterilor etilici a fost determinat prin analiza gaz-cromatografică, și este prezentat în tabelul de mai jos. 33

Tabel 35

Profil de esterii etilici ai acizilor grași (g.c.)%	Denumire probă						
	Ulei rafinat de struț	Ex. 1	Ulei rafinat de struț	Ex. 2	Ex. 3	Ulei rafinat de struț	Ex. 4
C12:0 (acid lauric)	5	5	4	4	4	6	6
C14:0 (acid miristic)	77	78	77	80	80	90	91
C16:0 (acid palmitic)	2515	2536	2623	2669	2679	3111	3112
C16:1c (acid palmitoleic)	832	835	695	702	702	918	920
C18:0 (acid stearic)	470	475	601	630	611	553	580

Profil de esteri etilici ai acizilor grași (g.c.)%	Denumire probă						
	Ulei rafinat de struț	Ex. 1	Ulei rafinat de struț	Ex. 2	Ex. 3	Ulei rafinat de struț	Ex. 4
C18:1c (acid oleic) (acid ω 9)	3696	3714	4189	4212	4223	3376	3428
C18:2c (acid linoleic) (acid ω 6)	1835	1830	1216	1095	1099	1311	1308
C20:0 (acid arahidic)	6	5	7	-	-	4	-
C18:3 α (acid α linolenic) (acid ω 3)	133	137	81	73	72	159	161
Acid 18:3 γ (acid γ linolenic) (acid ω 6)	5	6	5	-	-	5	5
C20:1c (acid 11- eicosenoic) (acid ω 9)	32	25	41	40	40	23	19
C20:4 (acid arahidonic) (acid ω 6)	14	13	12	8	8	15	13
Total acizi C18:1-izomeri trans	21	8	28	5	26	35	-
Total acizi C18:2-izomeri trans	16	11	29	29	23	26	20
Total acizi C18:3-izomeri trans	10	5	11	10	9	0,13	8
Total acizi grași -izomeri trans	47	0,24	0,68	44	58	74	28
Total acizi omega 3	133	137	81	73	72	159	161
Total acizi omega 6	1854	1849	12,33	1 1,03	1 1,07	1331	1326
Total acizi omega 9	3728	3739	42,33	4252	4263	3399	3447

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de struț rafinat, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. abs.). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul de struț rafinat (faza staționară - silicagel 60 G, faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1(v:v:v)). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 1173 g ulei ce

RO 129086 B1

conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3500 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 930 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Exemplul 2

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de struț rafinat, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid *p*-toluensulfonic monohidrat. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de etoxid de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul de struț rafinat (faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1(v:v:v)). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se obțin 1100 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3300 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece, timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 900 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Exemplul 3

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de struț rafinat, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid sulfuric soluție etanolică 30%. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu (16,75 g hidroxid de sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de reacție la 65...70°C, timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime - uleiul de struț rafinat (faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid acetic: 90:10:1(v:v:v)). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă, pentru îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, 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 dizolvă uleiul în 3360 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 950 g ulei ce conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui; miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Exemplul 4

Se introduc în vasul de reacție 470 ml alcool etilic p.a. absolut și 1896 ml (1675 g, densitatea 0,8941 g/cm³) ulei de struț rafinat, și se încălzește sub agitare la 65...70°C, după care se adaugă 16,75 g acid sulfuric soluție etanolică 30%. Se încălzește sub agitare energetică, timp de 3 h, la 65...70°C. În continuare se răcește masa de reacție la 60°C. Peste masa de reacție, sub agitare și încălzită la temperatura de 60°C, se adaugă o soluție etanolică de etoxid

RO 129086 B1

1 de sodiu (16,75 g sodiu dizolvat în 343 ml alcool etilic p.a. absolut). Se încălzește masa de
2 reacție la 65...70 timp de 3 h. Sfârșitul reacției de transesterificare a fost pus în evidență prin
3 cromatografie în strat subțire. S-a observat dispariția spotului corespunzător materiei prime -
4 uleiul de struț rafinat (faza staționară - silicagel 60 G; faza mobilă - n-hexan:acetat de etil:acid
5 acetic: 90:10:1 (v:v:v)). Masa de reacție se răcește la 60°C, se adaugă 2000 ml apă pentru
6 îndepărtarea urmelor de catalizator. Se agită circa 30 min la aceeași temperatură, și apoi se
7 lasă la separat. Stratul superior se usucă pe sulfat de sodiu anhidru, după care se filtrează. Se
8 obțin 1130 g ulei ce conține esteri etilici ai acizilor grași, care se prelucrează prin cristalizare la
9 temperaturi joase. Se dizolvă uleiul în 3390 ml acetonă, și se lasă să cristalizeze la rece timp
10 de 24 h. Se obțin, după filtrare și concentrare, pentru îndepărtarea solventului, 960 g ulei ce
11 conține esterii etilici ai acizilor grași (aspect - lichid uleios; culoare - incolor până la slab gălbui;
miros - caracteristic; densitate relativă: 0,88926; indice de refracție: 1,4911).

Procedeu de obținere a esterilor etilici ai acizilor grași de tip omega 3, omega 6 și omega 9, prin transesterificarea uleiului rafinat de struț cu alcool etilic, în prezență de catalizator, **caracterizat prin aceea că** se amestecă ulei de struț rafinat, cu o densitate de $0,8941 \text{ g/cm}^3$, cu alcool etilic p.a. absolut, la o temperatură de $65...70^\circ\text{C}$, timp de 3 h, în prezență de acid *p*-toluen sulfonic sau acid sulfuric soluție etanolică 30% în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, apoi, peste masa de reacție răcită la 60°C , se adaugă o soluție etanolică de hidroxid de sodiu sau etoxid de sodiu în proporție de 1% față de cantitatea de ulei, se amestecă timp de 3 h, la o temperatură de $65...70^\circ\text{C}$, după care masa de reacție se răcește, se separă, iar partea uleioasă se purifică prin cristalizare, pentru obținerea unui ulei cu conținut ridicat de esteri etilici ai acizilor grași cu o densitate relativă de 0,88926 și un indice de refracție de 1,4911.

