



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 143 939**

②① Número de solicitud: 009800413

⑤① Int. Cl.⁷: C07C 31/26

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **26.02.1998**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2000**

Fecha de concesión: **23.10.2000**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2000**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.12.2000

⑦③ Titular/es: **Consejo Superior de
Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es:
**Fernández Bolanos Guzmán, Juan;
Heredia Moreno, Antonia;
Felizón Becerra, Blanca;
Guillén Bejarano, Rafael;
Jiménez Araujo, Ana y
Rodríguez Arcos, Rocío**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de obtención de manitol a partir de pulpa extractada de aceitunas.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de obtención de manitol a partir de pulpa extractada de aceitunas.

La novedad de la invención consiste en que se ha revalorizado la pulpa extractada, un subproducto residual de la extracción de aceite de oliva que, tras ser sometida a un proceso de explosión al vapor, ha permitido el aislamiento y recuperación de todo el manitol presente en la misma y que, mediante varios pasos sencillos de purificación (ultrafiltración, intercambio iónico y cristalización fraccionada) admitidos por la tecnología de alimentos, ha conseguido obtenerlo con un alto grado de pureza.

ES 2 143 939 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Procedimiento de obtención de manitol a partir de pulpa extractada de aceitunas.

Sector de la técnica

La patente está dirigida a los sectores alimentario, farmacéutico y de cosmética.

Estado de la técnica

De la industria de extracción del aceite de oliva por el sistema tradicional de tres fases, se obtiene como subproducto la llamada *pulpa extractada* constituida por restos de piel, pulpa y almendra o semilla. Entre sus diversas aplicaciones destacan: a) el empleo en alimentación animal, ya que por su contenido en fibra y proteínas puede resultar un producto útil para este fin. Se han llevado a cabo numerosos ensayos de mejora de su bajo valor nutritivo, debido fundamentalmente a su elevado contenido en lignina y casi nula solubilidad y digestibilidad de las materias nitrogenadas, habiéndose encontrado que los métodos más apropiados son los tratamientos con NaOH y NH₃, con lo que disminuye su grado de lignificación (Nefzaoui, A. 1987. *Olivae* 19: 17-28); b) la utilización como abono, por su elevado contenido en materia orgánica y elementos minerales (K, Ca y Fe), previa fermentación (Ramos, F. y Ramos, R. 1990. "Valoración de los residuos lignocelulósicos producidos en la extracción del aceite y en la elaboración de aceitunas de mesa". Sevilla. Publicación dei C.S.I.C.).

Está técnicamente comprobada la utilización de esta pulpa extractada en la alimentación animal y en la fabricación de fertilizantes orgánicos, así como su rentabilidad. Sin embargo estos hechos resultan más teóricos que prácticos ya que, al no absorberlos el mercado, se sigue originando un gran problema de acumulación y eliminación en las industrias.

Una vía alternativa para el aprovechamiento de la pulpa extractada consiste en someterla a un proceso de autohidrólisis rápida o explosión al vapor, reconocido actualmente como uno de los pretratamientos más rentables que se aplican a residuos agrícolas, con el que se consigue aumentar la digestibilidad de numerosos materiales lignocelulósicos debido a su acción sobre las uniones lignina-celulosa (Castro, F.B., Hotten, P.M. Orskov, E.R. y Rebeller, M. 1994. *Biores. Technol.* 50: 25-30), e incluso llegar a separar sus principales constituyentes (celulosa, hemicelulosas y lignina) y convertirlos en sustratos utilizables (Numes, A. P. y Pourquie, J. 1996. *Biores. Technol.* 57: 107-110).

La explosión al vapor es un procedimiento físico-químico que consiste en someter el material a altas temperaturas, por inyección de vapor de agua a presión, durante un corto período de tiempo y llevarlo de nuevo a presión normal, con lo que tiene lugar una descompresión explosiva del producto. Debido a la expansión brutal del vapor en el momento de la descompresión, el material es desfibrilado y reducido a partículas pequeñas. El sistema produce una rápida solubilización durante la reacción de autohidrólisis y un incremento en la accesibilidad de los enzimas o microorganismos. En estas condiciones, el material sufre modificaciones químicas importantes y una

desestructuración física que facilita el fraccionamiento sucesivo de sus principales constituyentes (Chornet, E. y Overend, R.P. 1988. "Le fractionnement des matières lignocellulosiques". Centre Québécois de valorisation de la biomasse Québec., Vlasenko, E., Yu, D.H.) y (Labavitch, J.M. y Shoemaker, S.P. 1997. *Biores. Technol.* 59:109-119).

Dentro de la pulpa extractada destaca el manitol, que se encuentra en forma libre en cantidades relativamente importantes, del orden del 1,5% de su materia seca. El manitol es un polialcohol que se obtiene industrialmente, junto con el sorbitol, por hidrogenación catalítica de la glucosa, separándose ambos por cristalización. Solo se encuentra presente en la Naturaleza en algunas familias vegetales, entre ellas las Oleáceas, habiéndose aislado de hojas y frutos del olivo (Pat. española (Universidad de Granada) 9202366; Pat. española (Universidad de Granada) 9300490; Pat. española (Universidad de Granada) 9300945 y Pat. española (Universidad de Granada) 414205-F.C.5-11-76), fresno (cuya resina desecada constituye el *Maná officinal*), etc.

El manitol se emplea en España como aditivo alimentario estando registrado en el listado de los humectantes, estabilizantes, espesantes y emulgentes con el código E 421 y también está incluido como edulcorante en una propuesta del Consejo de Comunidades Europeas de 1990.

Entre las características que lo hacen particularmente útil en algunas especialidades alimenticias se encuentran: que tiene un sabor azucarado ligero y agradable a altas concentraciones; que no es higroscópico, por lo que normalmente se emplea en pequeñas concentraciones con otros polialcoholes como agente antihigroscópico y favorece su empleo en algunos liofilizados muy higroscópicos y en las gomas de mascar; que es difícilmente fermentable, lo que permite su uso como sustituto de la sacarosa; y que su absorción por el organismo es baja y, en consecuencia, su contribución a la carga calórica no es importante. En medicina se emplea como laxante ligero, diurético osmótico, por inducir diuresis acuosa, y sus derivados nítricos como vasodilatadores coronarios. En la industria farmacéutica es utilizado como excipiente, con un precio aproximado de 500 pts/Kg.

Descripcion de la invención

Breve descripción de la invención

La novedad de la invención consiste en que se ha revalorizado la pulpa extractada, un subproducto residual de la extracción de aceite de oliva que, tras ser sometida a un proceso de explosión al vapor, ha permitido el aislamiento y recuperación de todo el manitol presente en la misma y que, mediante varios pasos sencillos de purificación (ultrafiltración, intercambio iónico y cristalización fraccionada) admitidos por la tecnología de alimentos, ha conseguido obtenerlo con un alto grado de pureza.

Descripción detallada de la invención

Se ha obtenido el manitol presente en la pulpa extractada de aceituna, con un alto grado de pureza. La aplicación de un sistema de explosión al vapor ha facilitado enormemente su posterior purificación mediante pasos simples.

La pulpa extractada, residual de la extracción

del aceite de oliva, se ha sometido a un proceso de explosión al vapor. El sistema comprende una caldera de alimentación de vapor de agua, un reactor donde tiene lugar la reacción específica, con una válvula de bola, que permite la descarga explosiva del producto, y un depósito de recogida de la muestra explosionada. Las condiciones de tratamiento oscilan entre temperaturas de 200-227°C y tiempos de 120-135 segundos. Al volver súbitamente a presión normal, tiene lugar una descompresión explosiva.

De las dos fracciones originadas tras la explosión, soluble e insoluble, la primera contiene la mayor parte de las hemicelulosas, además de fenoles de bajo peso molecular, que son posteriormente eliminados por tratamiento con acetato de etilo. En esta fracción se identifica y cuantifica el manitol, que resulta estar en la misma proporción que en la pulpa de aceituna. Dado que su contenido es relativamente importante (1,5%, referido a pulpa seca), constituye un producto de interés en el aprovechamiento de la pulpa extractada.

La purificación del manitol comprende un paso de ultrafiltración, seguido de un lavado con agua que permite separar compuestos de peso molecular superior a 1000. Seguidamente se pasa secuencialmente por columnas de intercambio aniónico (Amberlita IRA 400) y catiónico (Dowex 50W), que permite la separación de los compuestos iónicos y la absorción de otros fuertemente coloreados. Tras esta purificación inicial, y basándose en su baja solubilidad en alcohol etílico, se logra obtenerlo con un alto grado de pureza, por cristalización fraccionada.

Ejemplo de realización de la invención

a) Purificación parcial

200 g de pulpa extractada (con 2,25 g de manitol) se someten a un proceso de explosión al vapor, en un reactor en el que se inyecta vapor de agua a presión, durante 120 segundos, a temperaturas del orden de 200°C; al provocar una descompresión rápida, el material sufre una des-

estructuración y parte del mismo se solubiliza. Tras separar las fracciones soluble e insoluble, se toma la primera, se trata a reflujo con acetato de etilo (5 h) en extractor líquido-líquido, se recoge la capa acuosa se concentra hasta un volumen de 150 mL y se somete a ultrafiltración por célula de Amicón (50 mL de capacidad), dotada de entrada de gases para trabajar a presión (se utiliza nitrógeno). Se lava con 3 x 150 mL de agua y se obtiene una fracción de $P_m < 1.000$, con 1,60 g de manitol. Seguidamente se pasa primero por resina cambiadora de aniones (Amberlita IRA 400, forma Cl^- , 20-50 mesh, en proporción de 40 mL por gramo de extracto), lavando con 15 veces el volumen del lecho, y después se pasa a través de resina cambiadora de cationes (Dowex 50W, forma H^+ , 100-200 mesh, en proporción de 18 mL por gramo de extracto, lavando con 15 veces el volumen del lecho). Finalmente se liofiliza, quedando un sólido amarillo con un contenido de 0,63 g de manitol.

b) Una alícuota del liofilizado anterior conteniendo 140 mg de manitol, se trata con 20 mL de etanol 80%; se desecha la parte insoluble y el extracto se liofiliza y vuelve a tratarse con etanol 80% (6 mL). Se desecha la parte soluble, con una fuerte coloración amarilla, y el residuo insoluble se trata con 4 mL de etanol 80%, calentando a 80°C hasta que se disuelva. Se deja enfriar y se mantiene a 4°C durante 24 horas, precipitando un polvo blanco y cristalino, con 121 mg de manitol (un 92,4% de la muestra), que supone una recuperación en esta primera recrystalización del 86%, y unos pequeños restos de glucosa (7,3 mg) y arabinosa (2,0 mg), que hacen que disminuya el punto de fusión del manitol de 166°C a 154-158°C.

Todos los pasos de purificación y cristalización de manitol pueden seguirse mediante hidrólisis con ácido trifluoroacético, cuantificando por HPLC o por cromatografía gaseosa de los correspondientes acetatos de alditol.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de manitol a partir de pulpa extractada de aceitunas **caracterizado** porque a partir de pulpa extractada, subproducto residual de la extracción del aceite de oliva, se obtiene el aislamiento y recuperación de manitol, presente en la misma, mediante los siguientes pasos de purificación: ultrafiltración, intercambio iónico y cristalización fraccionada.

2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque la pulpa extractada de la aceituna se le somete a un proceso de explosión a vapor en una caldera de alimentación de vapor de agua, en unas condiciones de tratamiento que oscilan entre temperaturas de 200-227°C y tiem-

pos de 120-135 segundos, obteniéndose dos fracciones, una soluble que contiene la mayor parte de las hemicelulosas y los fenoles de bajo peso molecular, que posteriormente son eliminados por tratamiento con acetato de etilo.

3. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el manitol se purifica mediante un paso de ultrafiltración seguido de un lavado con agua para separar compuestos de peso molecular superior a 1000, seguidamente se pasa secuencialmente por columnas de intercambio a iónico (Amberlita IRA 400) y catiónico (Dowex 50W) para permitir la separación de los compuestos iónicos y la absorción de otros fuertemente coloreados.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



① ES 2 143 939

② N.º solicitud: 009800413

③ Fecha de presentación de la solicitud: 26.01.1998

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C07C 31/26

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CARAES, A.: "Le mannitol dans les Phéophycées et son extraction industrielle", Proc. Int. Seweed Symp., 6th (1969), Meeting Date 1968, 663-9, ed.: Margalef, R., publ.: Subsecretaría de la Marina Mercante, Madrid, España. Todo el documento.	1-3
A	ES 2060549 B1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 16.11.1994, todo el documento.	1-3
A	ES 2051238 B1 (INGENIERIA Y DESARROLLO AGRO INDUSTRIAL S.A.) 01.06.1994, todo el documento.	1-3
A	ES 2056745 B1 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 01.10.1994, todo el documento.	1-3
A	ES 0414205 A (UNIVERSIDAD DE GRANADA) 16.05.1976, todo el documento.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

07.04.2000

Examinador

A. Maquedano Herrero

Página

1/1