



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 060 549**

21 Número de solicitud: 9300945

51 Int. Cl.⁶: C07C 31/26

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **04.05.93**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.94**

Fecha de concesión: **26.04.95**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.06.95**

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.06.95

73 Titular/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio S/N
Granada, ES**

72 Inventor/es: **García-Granados López de Hie-
rro, Andrés y
Martínez Nieto, Leopoldo**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorajo procedente del proceso de aceituna según el procedimiento de dos fases.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir del alpeorajo procedente del denominado proceso de dos fases de la aceituna, mediante extracción de los materiales mencionados, en procesos que pueden incluir dilución, separación de fases por filtración, decantación o centrifugación del alpeorajo, con secado total o parcial previo de los materiales resultantes. Los extractos conseguidos se procesan a continuación para eliminar los materiales que le acompañan, fundamentalmente mediante procesos de defecación. Los extractos así purificados, y ricos en manitol, se concentran y el manitol se aísla fundamentalmente por procedimientos de cristalización.

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

DESCRIPCION

Estado de la técnica

5 El cultivo del olivo posee una gran importancia en los países templados de casi todo el mundo. Su aprovechamiento principal es el aceite de oliva, del que en España se produce actualmente más de un millón de kilos. Los procedimientos clásicos para la molturación de la aceituna y la producción de aceite son los denominados de “tres fases”, tanto en forma continua como discontinua. Mediante estos procedimientos, además del aceite se obtienen subproductos tales como el alpechín, fracción acuosa de la aceituna con o sin adición de agua, y los orujos de diversos tipos, que son generalmente extraídos para un adicional aprovechamiento de aceite. En la actualidad, además de los procedimientos de tres fases se empieza a utilizar el denominado de “dos fases” en el que, además del aceite, se obtiene una masa que contiene los restos de la pulpa y hueso de aceituna mezclado con el agua de vegetación, dando lugar a un subproducto que se comienza a conocer con el nombre de “alpeorujo”.

15 Actualmente el manitol puro (pureza analítica) es un producto químico con un precio de alrededor de 2000 pts/Kg, lo que constituye un precio demasiado elevado como para ser aprovechado a nivel industrial. El precio internacional del producto comercial era, hasta fechas recientes, de 3,02 /lb, lo que puede equivaler a unas 800 pts/Kg. Por otra parte la producción actual es limitada, lo que influye en su precio. Sin embargo el manitol se aplica en la industria farmacéutica por su actividad diurética, siendo utilizado en sueros y dietas de enfermos con cálculos renales, en las dietas de ciertos diabéticos, como excipiente de medicamentos y en análisis clínicos. Su precio es actualmente un factor limitante para su aplicación.

20 El manitol es el hexitol más ampliamente distribuido en la naturaleza, encontrándose en los manás, algas marrones marinas y en general un poco en muchas fuentes vegetales. En un tiempo, el *Fraxinus ornus* se cultivó en Sicilia para aprovechar su contenido en manitol como laxantes. Igualmente ha sido aislado del maná del *Platanus orientalis*, que contiene gran cantidad de manitol. Por su gran tendencia a cristalizar el manitol se aísla bien de los manás de todas estas plantas. Sin embargo es opinión de algunos autores que la producción de manitol a partir de fuentes vegetales no puede competir con su producción a partir de la electrólisis alcalina de D-glucosa, o por hidrogenación de molasas hidrogenadas. La reducción requiere tiempos muy elevados¹. El *Beilstein* describe exhaustivamente fuentes naturales², sus propiedades físicas³ y sus propiedades químicas⁴.

35 De entre sus muchos derivados preparados cabe destacar por su importancia el hexanitratato de manitol, pues ha encontrado un gran uso como detonador para las cabezas de proyectiles ya que es más resistente al choque, al impacto o la fricción, tanto en la manufacturación como en el campo, que otros detonadores tales como el fulminato de mercurio o la azida de plomo. sin embargo él mismo es un explosivo de fuerza igual a la de la nitroglicerina. Esta utilización ha sido especialmente importante en los Estados Unidos.

40 En otro orden de cosas absolutamente distintas, es conocido que algunos nitratos de azúcares o polioles, como la nitroglicerina, rebajan la presión sanguínea y por ello se han utilizado para el tratamiento clínico de la hipertensión y la angina de pecho. Se ha establecido una correlación entre la velocidad de hidrólisis alcalina y la efectividad de los nitratos en la disminución de la presión arterial, comprobándose que el hexanitratato de manitol hidroliza más rápidamente que el trinitratato de glicerol y es más efectivo en un 50%⁵. Estas investigaciones se han ampliado⁶ y revisado⁷.

45 Por lo que respecta a la preparación del hexanitratato de manitol, puede realizarse con una mezcla ácidos nítrico y sulfúrico⁸ y más recientemente se ha empleado del ácido nítrico en ácido acético para preparar los hexanitratatos de manitol y glucitol⁹.

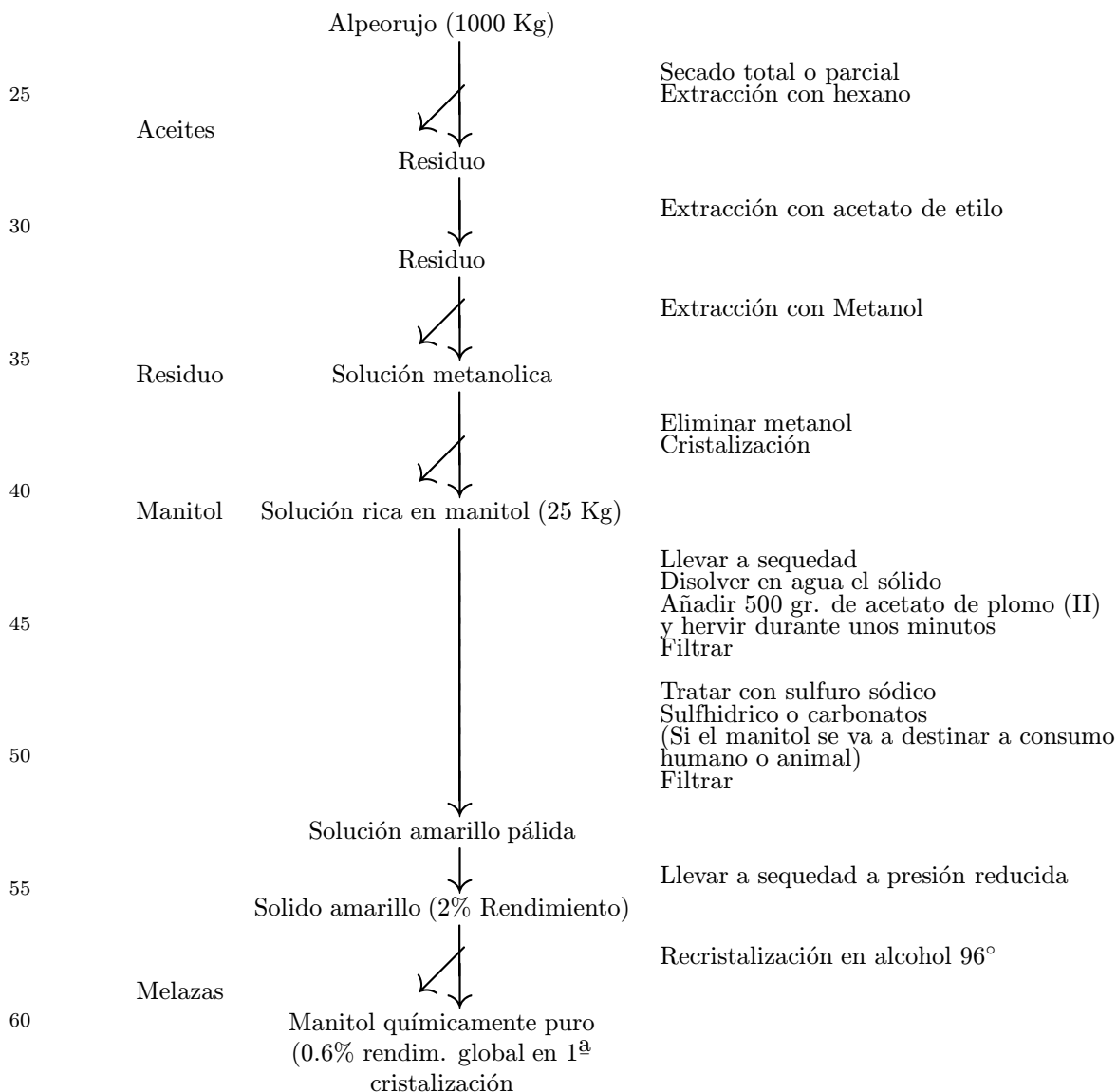
50 En Kirt-Othmer se menciona la obtención a partir de la madera de olivo, aunque se dice que la obtención a partir de plantas no es competitiva con la obtención electrolítica. Se mencionan dos patentes^{10,11} para la obtención a partir de algas de mar. El procedimiento, en líneas generales, es una extracción con agua a pH 2, alcalinización del extracto con lechada de cal y separación del manitol (junto con cloruros) por diálisis. Recientemente ha sido potentado un procedimiento para la obtención de manitol y productos derivados a partir de ramas y hojas de olivo y alpechín y pedúnculos de aceituna¹².

Descripción de la invención

60 El alpeorujo resultante del procesado en “dos fases”, tal cual, diluido con agua u otro disolvente o mezcla de ellos, sometido a un proceso de separación sólido/líquido que facilite la separación de los componentes sólidos y disueltos, secado parcialmente o llevado al estado sólido más o menos seco el alpeorujo o cualquiera de las fases resultantes, con o sin aditivo sólido que favorezca su dispersión, se somete a

extracción con hexano, acetato de etilo, metanol, otros solventes de polaridad intermedia o sus mezclas, con o sin modificadores de pH, en un sólo proceso o en procesos sucesivos, resultando una sola fracción o múltiples fracciones que luego pueden procesarse juntas o separadas. Esta extracción se hará preferentemente a reflujo o al menos en caliente, por cualquier procedimiento de extracción sólido líquido clásico u operando en condiciones supercríticas. La fracción, fracciones o mezclas de ellas ricas en azúcares y polioles, tal cual, concentradas o llevadas a sequedad se someterán a un proceso de cristalización directa o de fraccionamiento posterior mediante extracciones con o sin defecación de los productos que le acompañan. Para esta defecación se seguirá un procedimiento análogo al indicado para la purificación y aislamiento de manitol procedente del alpechín de la aceituna¹². Para ello, y estando disuelto preferentemente en agua el material rico en manitol, se añadirá acetato básico de plomo (II), otro compuesto de plomo u otro producto capaz de producir defecación de compuestos químicos ajenos al manitol y que lo impurifiquen, hirviendo un tiempo suficiente, procediendo a filtrar a continuación y tratando con una corriente de SH₂, algún sulfuro, carbonato o producto capaz de eliminar, si se desea, el plomo o el catión empleado para la defecación del paso anterior. Concluido este paso la disolución presenta una tonalidad amarillo-pálida de la que por evaporación total o cristalización tras evaporación parcial se obtiene un sólido amarillo muy rico en manitol. La recrystalización en alcohol del 96 (preferiblemente) o con mezclas hidroalcohólicas, da lugar a una manitol de gran pureza. A continuación, y a título de ejemplo, se describe un proceso standard que ejemplariza el proceso descrito anteriormente.

20 *Aprovechamiento de manitol a partir del alpeorujo que lo contiene*



ES 2 060 549 B1

Subproductos

* Extractos ricos en aceite y otros productos orgánicos

5 * Compuestos minerales no extraíbles.

Combustible

* Carbonato de plomo.(A recuperar el plomo).

10 Sulfuro de plomo (A recuperar el plomo)

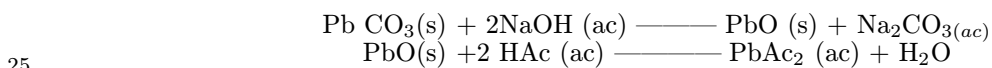
Melazas

15 Recuperación del alcohol de cristalización.

Muy ricas en manitol y otros azúcares.

Válidas para nuevos aprovechamientos de manitol y para fermentar.

20 Si el exceso de plomo se elimina en forma de carbonato, la recuperación del plomo se puede hacer con sosa de la forma siguiente:



25 Las sales de plomo de los productos naturales defecados, también podrían tratarse con sosa en la forma descrita, para formar sales sódicas de las que se recuperarían, así como óxido de plomo que, por tratamiento con acético, se recuperaría.

30 *Bibliografía*

1. R.L. Taylor, Chem. Met. Eng 44, 588 (1937); H. J. Creighton, *Trans. Electrochem. Soc.* 75, 389 (1939); *Can. Chem. Process. Inds.* 26,690 (1942).
- 35 2. Beilstein, Band I y H-1, páginas 282-3 y 607 respectivamente
3. Beilstein, H-1, 607-9
4. Beilstein, H-1, 609-10.
- 40 5. R.F. Herrman, C.D. Leake, A.S. Loevenhart y C.F. Muehlberger, *J. Pharmacol. Explt. Therap.* 27, 259 (1926).
6. J.C. Kranz, Jr., C.J. Carr, S.E. Forma y F.W. Ellis, *J. Pharmacol.* 67, 187,191 (1939).
- 45 7. W.F. Oettinaer. *Natl. Insts. Health Bull.* No. 186 (1946)
8. T.S. Patterson and R. Todd, *J. Chem. Soc.* 2876 (1929),
9. E.J. Bourne, M. Stacey, J.C. Tatlow y J.M. Tedder, *J. Chem Soc.* 1695 (1952).
- 50 10. Pat. francesa 1.074.755 (8-10-54)
11. Pat. inglesa 757.463 (19-11-56).
12. -Pat. española (Universidad de Granada) 9300490

55

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorujos procedente de la extracción de aceite de la aceituna en centrifugas verticales u horizontales, o decantadores, en la modalidad conocida como sistema de “dos fases ”.

2. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorujos del procesado en dos fases de la aceituna, según reivindicación primera, **caracterizado** por someterse el producto tal cual, diluido con agua u otro disolvente o mezcla de ellos, filtrado y/o decantado y/o centrifugado, parcial o totalmente desecada cualquiera de las fases resultantes en su caso de las operaciones de separación sólido-líquido, a extracción, preferentemente a reflujo mediante agua, alcoholes o mezclas hidroalcohólicas, otros solventes polares, disolventes del manitol, incluyendo la operación en condiciones supercríticas, con o sin extracciones previas de otros solventes.

3. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorujos del procesado en dos fases de la aceituna, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por añadirse acetato básico de plomo, otro compuesto de plomo u otro producto que defeqe los compuestos químicos ajenos al manitol que lo impurifiquen.

4. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorujos del procesado en dos fases de la aceituna, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por hervirse y procederse a filtrar con una corriente de SH₂, algún sulfuro, carbonato o producto capaz de eliminar el plomo o catión empleado en la defecación.

5. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de alpeorujos del procesado en dos fases de la aceituna, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por someterse a evaporación total o cristalización, y en su caso recristalización o recristalizaciones, en alcohol de 960 o mezclas hidroalcohólicas.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 060 549
② N.º solicitud: 9300945
③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.05.93**
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: C07C 31/26

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-A-414205 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) * Todo el documento *	1-5
A	ES-A-481766 (TUDOR PRUNA) * Pág. 5, lín. 25-30; pág. 21, lín. 10-13; reiv. 1,11,12 *	1,2

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
30.08.94

Examinador
Fco. J. Haering Pérez

Página
1/1