

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 367 734**

21 Número de solicitud: 201100796

51 Int. Cl.:

**C02F 1/26** (2006.01)

**C02F 1/52** (2006.01)

**B01D 11/00** (2006.01)

**C11B 13/00** (2006.01)

**C07C 51/42** (2006.01)

**C07C 62/32** (2006.01)

**C02F 103/26** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22

Fecha de presentación: **11.07.2011**

43

Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2011**

Fecha de la concesión: **06.03.2012**

45

Fecha de anuncio de la concesión: **16.03.2012**

45

Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2012**

73

Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE GRANADA  
HOSPITAL REAL  
C/ CUESTA DEL HOSPICIO, S/N  
18071 GRANADA, ES**

72

Inventor/es:

**SANTOYO GONZÁLEZ, FRANCISCO;  
ORTEGA MUÑOZ, MARIANO y  
HERNÁNDEZ MATEO, FERNANDO**

74

Agente/Representante:

**Curell Suñol, Marcelino**

54

Título: **PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN DE ÁCIDOS TRITERPÉNICOS E HIDROXITIRO SOL A PARTIR DE SOLUCIONES DE ADEREZO DE ACEITUNAS.**

57

Resumen:

Procedimiento de extracción de ácidos triterpénicos e hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de ácidos maslínico y oleanólico y de hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas que comprende las siguientes etapas:

- a) floculación de las soluciones de aderezo de aceitunas para obtener un flóculo y aguas;
- b) extracción sólido-líquido y secado del flóculo obtenido en la etapa a);
- c) extracción del flóculo procedente de la etapa b);
- d) purificación del extracto obtenido tras la etapa c); y
- e) extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b).

ES 2 367 734 B2

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extracción de ácidos triterpénicos e hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de los ácidos triterpénicos maslínico y oleanólico, y el antioxidante hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas (aguas de desecho generadas en el tratamiento con bases (hidróxido sódico o potásico) de las aceitunas de mesa). De esta manera se consigue extraer en un mismo procedimiento por un lado los ácidos triterpénicos y por otro lado el hidroxitirosol.

10 **Estado de la técnica anterior**

El cultivo del olivar posee gran importancia industrial especialmente en países del área Mediterránea. Su principal aprovechamiento es el aceite de oliva para el que existen numerosos estudios que avalan sus beneficios en la salud debido a sus propiedades antioxidantes y antitrombóticas. Por otra parte, la producción de aceitunas de mesa es otro factor importante en las economías de países mediterráneos que constituye una de las mayores actividades agroindustriales en países tales como España, Italia, Grecia, Turquía, Marruecos, Portugal, etc. Ambos procesos de producción generan contaminantes sólidos (alperujo) y acuosos que requieren tratamientos adecuados para su disminución y/o eliminación. En particular, en los procedimientos de preparación de aceitunas de mesa tipo “Español” y “Californiano” las aceitunas son tratadas con disoluciones diluidas de bases (NaOH o KOH) para eliminar mediante hidrólisis la oleuropeína que le confiere a las aceitunas su natural sabor amargo. Después de este tratamiento las aceitunas se lavan con agua y se guardan en solución de salmuera. En este proceso los ácidos orgánicos presentes en las aceitunas pueden formar las correspondientes sales pasando a las disoluciones acuosas básicas, por lo que las aguas de desecho presentan un alto contenido en materia orgánica y tienen un elevado poder contaminante.

25 Los ácidos maslínico (2- $\alpha$ -3- $\beta$ -dihidroxi-28-carboxioleaneno) y oleanólico (3- $\beta$ -hidroxi-28-carboxioleaneno) son ácidos triterpénicos que están presentes frecuentemente en el reino vegetal y que de forma especial se encuentran en las aceitunas y en las hojas de olivo conjuntamente con pequeñas cantidades de ácidos ursólico y betulínico.

30 Por otra parte, el ácido oleanólico es un ácido triterpénico que se encuentra de forma natural en numerosas plantas entre las que se cuenta el olivo (*olea europea*) y la vid. Es uno de los componentes del aceite de oliva, las aceitunas y las uvas. Entre otras aplicaciones, este ácido tiene distintas propiedades farmacológicas.

35 En la solicitud PCT, WO98/04331 se describe la obtención de los ácidos oleanólico y maslínico utilizando como materia prima los subproductos resultantes de la molturación y procesado de la aceituna. El inconveniente principal de este procedimiento es que dicha materia prima, el “alperujo”, posee un alto contenido en agua y ciertos restos de materias grasas que deben ser previamente eliminados incrementándose así el número de etapas. Otro inconveniente es el de su bajo rendimiento que oscila entre el 0.2 y el 1.5%. Por último, una limitación de dicho procedimiento es que sólo permite obtener los ácidos oleanólico y maslínico con una pureza inferior al 85% y 80%, respectivamente.

40 En lo que respecta a las aceitunas de mesa, los ácidos oleanólico y maslínico están presentes en las lejías de cocido generadas en el aderezo de las aceitunas de mesa con hidróxido sódico acuoso. En esta línea, la solicitud de patente ES2341635A1 se describe un procedimiento para la obtención de un extracto rico en ácidos triterpénicos, conteniendo preferentemente ácido oleanólico y maslínico, a partir de las soluciones obtenidas en el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa. Estas soluciones son lejías alcalinas producidas en un solo tratamiento o reutilizadas varias veces y las aguas de lavado de la elaboración tanto de las aceitunas verdes estilo español como las negras oxidadas, junto con los precipitados formados en los fermentadores de las aceitunas. El procedimiento descrito en la invención comprende diferentes etapas tales como:

- (a) Acidificación a pH inferior a 4 de la solución inicial.
- (b) Centrifugación y secado del sólido obtenido en la etapa (a).
- (c) Extracción de los ácidos triterpénicos del sólido obtenido en la etapa (b) con un solvente orgánico.
- (d) Centrifugación de la suspensión obtenida en (c) y dilución mediante adición de agua.
- (e) Eliminación del solvente orgánico del sobrenadante obtenido en la etapa (d) mediante evaporación.
- (f) Congelación y liofilización de la suspensión obtenida en la etapa (e) o secado de la suspensión obtenida en la etapa (e).

65 El resultado del procedimiento es un polvo blanquecino con un contenido del 85% en ácidos maslínico y oleanólico, donde el ácido maslínico representa el 70% del total de los ácidos triterpénicos.

El hidroxitirosol es un antioxidante natural bien conocido que se encuentra presente en todas las partes del olivo. Se han desarrollado diversas invenciones para la obtención y aislamiento de hidroxitirosol a partir de las aceitunas y de los subproductos del olivo. Estas invenciones están basadas en el uso de extracciones líquido-líquido en contracorriente

[ES2051238], de resinas como absorbentes [WO0145514], de extracción con fluidos supercríticos en columnas que operan en contracorriente [WO0218310], de ultrafiltración o de adsorción en resinas no iónicas [ES2186467]. En la solicitud PCT WO02064537 se describen el aislamiento y purificación del hidroxitirosol a partir de cualquier fuente líquida generada como subproducto de la aceituna empleando resinas de cambio iónico en una primera purificación y en una segunda purificación resinas no iónicas tales como absorbentes tipo-XAD.

Teniendo en cuenta la importancia de los ácidos maslínico y oleanólico y del hidroxitirosol así como los problemas ambientales generados por las lejías de aderezo de las aceitunas, entendiéndose como tales como residuos tóxicos contaminantes, el desarrollo de nuevos procedimientos que permitan el aislamiento de los mencionados compuestos a partir de dichas aguas y la simultánea reducción de la materia orgánica presente en las mismas es altamente deseable.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de aprovechamiento de las soluciones de aderezo de las aceitunas (lejías de cocido del aderezo tanto de aceitunas verdes, conocidas como "aceitunas tipo español", como de aceitunas negras). Estas soluciones son vertidos de desecho contaminantes con un pH fuertemente básico que constituyen un problema medioambiental importante.

Por lo tanto, mediante este procedimiento se consiguen solucionar los problemas que recogían todos los procedimientos anteriormente descritos, así como evitar posibles contaminaciones medioambientales debido a las lejías procedentes del tratamiento de las aceitunas, ya que al extraerse los componentes principales de los mismos, se logra una disminución en el contenido en materia orgánica de las mencionadas lejías. Además mediante este procedimiento se consigue extraer no solo los ácidos triterpénicos mencionados anteriormente, si no que también se consigue extraer, de manera independiente, el antioxidante hidroxitirosol. Todos estos productos que se obtienen mediante este procedimiento tienen aplicaciones ventajosas en sectores tales como el farmacológico, lo cual supone una enorme ventaja puesto que se parte de un producto de deshecho, contaminante, y se obtienen productos de alto valor añadido.

Por lo tanto un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de los ácidos triterpénicos y del hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas que comprende las siguientes etapas:

- a) floculación de las soluciones de aderezo de aceitunas para obtener un floculo y un medio líquido (aguas);
- b) extracción sólido-líquido y secado del floculo obtenido en la etapa a);
- c) extracción del floculo procedente de la etapa b);
- d) purificación del extracto obtenido tras la etapa c); y
- e) extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b).

En la presente invención se entiende por floculo a un grumo de materia orgánica formado por agregación de sólidos en suspensión.

En una realización preferida, la etapa a) de floculación comprende acidificar las soluciones de aderezo de aceitunas hasta un pH menor o igual a 3, preferiblemente a un pH entre 2 y 3, en presencia de un agente floculante.

En la presente invención la acidificación se lleva a cabo mediante un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo formado por HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ó HNO<sub>3</sub>.

En la presente invención se entiende por agente floculante a toda aquella sustancia mineral inorgánica comprendida dentro del grupo formado por: bentonitas, arcillas, diatomeas, gel de sílice o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente gel de sílice.

En la presente invención cuando el agente floculante es el gel de sílice, este se adiciona directamente a la lejía de aderezo tras la acidificación de las mismas ó la sílice es generada previamente "in situ" a partir de la adición de silicato de sodio a las soluciones de aderezo y acidificación con cualquiera de los ácidos indicados anteriormente antes de la adición de la solución de aderezo y posterior ajuste del pH entre los valores antes indicados.

Esta etapa de floculación mediante acidificación en presencia de un agente floculante, es determinante para la obtención de un floculo que puede ser manipulado con facilidad en las posteriores etapas.

Según otra realización preferida, la extracción sólido-líquido del floculo formado y del agua de la etapa b) se lleva a cabo mediante filtración directa o por decantación o flotación seguida de filtración, preferiblemente la extracción sólido-líquido se lleva a cabo mediante filtración directa. En todos los casos, la filtración se realiza sobre un lecho de gel de sílice para facilitar dicho proceso. Tras la extracción sólido-líquido, el floculo filtrado es sometido a secado por calentamiento entre 40°C y 100°C a presión atmosférica durante un tiempo aproximado de entre 10 h a 48 h, preferiblemente a 60°C, presión atmosférica y durante 18 h.

Según otra realización preferida, en la etapa c) de extracción del floculo procedente de la etapa b), se llevan a cabo dos extracciones consecutivas con disolventes orgánicos de polaridad creciente, mediante cualquier tipo de extractor conocido en el estado de la técnica, preferiblemente en Soxhlet.

5 De manera preferida, la primera extracción se lleva a cabo mediante un disolvente orgánico apolar, preferiblemente con hexano al objeto de eliminar los productos apolares que acompañan a los ácidos triterpénicos.

De manera preferida, la segunda extracción se lleva a cabo mediante un disolvente polar, preferiblemente con acetato de etilo, durante al menos un tiempo de 2 horas, preferiblemente durante 3 horas.

10 Según otra realización preferida, la etapa d) de purificación del extracto obtenido tras la etapa c) comprende una etapa de cristalización del extracto y una etapa de recristalización de las aguas madres.

15 De esta manera los ácidos triterpénicos (maslínico y oleanólico) son obtenidos a partir del extracto de acetato de etilo mediante cristalización. El extracto de acetato de etilo se deja enfriar obteniéndose un sólido blanco que está constituido por ácido maslínico y ácido oleanólico. Ambos ácidos se obtienen en una proporción del 92 al 93% y del 8 al 7% respectivamente.

20 Las aguas madres de cristalización se evaporan, preferiblemente mediante evaporación a vacío o cualquier otro sistema de eliminación de solvente orgánico conocido por cualquier experto en la materia, obteniéndose un sólido que comprende una mezcla de ácido maslínico y ácido oleanólico y que se disuelve en acetato de etilo en caliente obteniéndose tras enfriamiento un sólido que corresponde a una mezcla de ácido maslínico y oleanólico. Dicho sólido comprende una proporción de cada uno de estos ácidos del 79% (maslínico) y del 21% (oleanólico).

25 Según otra realización preferida, la etapa e) de extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b) comprende la utilización de un disolvente orgánico polar, preferentemente acetato de etilo. Tras la extracción la fase orgánica se seca con cualquier agente deshidratante conocido por cualquier experto en la materia, preferentemente el agente deshidratante es  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, el disolvente orgánico se evapora a vacío obteniéndose un sirope constituido por hidroxitirosol de una riqueza de aproximadamente el 40%, y un rendimiento de aproximadamente 0.6 g por litro de aderezo.

En la presente invención los solventes orgánicos utilizados son recuperados en una gran medida, preferentemente por evaporación a vacío, y son reutilizados consiguiéndose así una disminución de costes.

35 Además, el procedimiento de extracción de los ácidos triterpénicos determina una reducción en la materia orgánica en las soluciones de aderezo que es del 9% tras la extracción de los ácidos triterpénicos y del 36% después del aislamiento del hidroxitirosol, según medidas realizada en base a la determinación del parámetro DQO.

40 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

#### 45 **Modo de realización de la invención**

##### *Obtención de ácido maslínico y oleanólico y del antioxidante hidroxitirosol*

50 Se prepara gel de sílice mediante la adición lenta de 225 mL de HCl (8N) a una disolución de silicato sódico (0.75 L) en 0.75 L de agua, bajo agitación mecánica. Una vez formado el gel se agregan, baja agitación mecánica, 25 l de lejía de cocción de las aceitunas verdes “estilo español” y la mezcla se acidulo con HCl concentrado hasta un pH comprendido entre 2-3. Alternativamente, se agrega gel de sílice (250 g suspendida en 1 L de agua) a las lejías de cocción. Tras mantener en agitación mecánica entre 5-10 minutos, se suspende la agitación y se deja que flocule. Se decanta el líquido sobrenadante y el floculo se filtra y seca en estufa a 60°C.

55 El sólido seco se sometió a dos extracciones consecutivas en soxhlet. La primera extracción se lleva a cabo con 3 L hexano durante una hora. Se retira el hexano el cual se puede reutilizar al menos durante cinco extracciones y el sólido se somete a una segunda extracción con 3.5 l acetato de etilo durante 3 h. Mediante cristalización y evaporación de las aguas madres se obtienen dos sólidos: el primero 9.3 g, corresponde a una mezcla de ácido maslínico (92.7%) y ácido oleanólico (7.3%). El segundo 8.8 g, que corresponde a una mezcla de ácido maslínico (78.7%) y ácido oleanólico (21.3%).

60 Cuando se partió de 25 L de lejía reutilizada del proceso de elaboración de aceitunas negras oxidadas siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente se obtuvo un sólido blanquecino (55 g) que corresponde a una mezcla de ácido maslínico 77.1% y ácido oleanólico 22.9%.

Se recupera entre un 80-85% del acetato de etilo utilizado en el proceso.

## ES 2 367 734 B2

A continuación, el líquido sobrenadante decantado se filtró a través de un pequeño lecho de gel de sílice y se reunió con las aguas del primer filtrado. Cinco litros de estas aguas se extrajeron con acetato de etilo (2 x 500 ml). Las fracciones de acetato de etilo se reunieron y secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se filtraron y concentraron. De esta manera se obtuvieron de 3.0-3.5 g de hidroxitirosol de una pureza de aproximadamente el 40%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de extracción de ácidos maslínico y oleanólico y de hidroxitirosol a partir de soluciones resultantes del proceso de aderezo de aceitunas que comprende las siguientes etapas:
- a) floculación de las soluciones de aderezo de aceitunas para obtener un floculo y aguas;
  - b) extracción sólido-líquido y secado del floculo obtenido en la etapa a);
  - 10 c) extracción del floculo procedente de la etapa b);
  - d) purificación del extracto obtenido tras la etapa c); y
  - 15 e) extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b).
2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa a) de floculación comprende acidificar las soluciones de aderezo de aceitunas hasta un pH menor o igual a 3 en presencia de un agente floculante.
- 20 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la etapa a) de floculación comprende acidificar las soluciones de aderezo de aceitunas hasta un pH entre 2 y 3, en presencia de un agente floculante.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, donde la acidificación se lleva a cabo mediante un ácido inorgánico, preferiblemente seleccionado del grupo formado por HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ó HNO<sub>3</sub>.
- 25 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el agente se selecciona del grupo formado por: bentonitas, arcillas, diatomeas, gel de sílice o cualquier combinación de los mismos.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, donde el agente floculante es el gel de sílice.
- 30 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la extracción sólido-líquido del floculo formado y del agua de la etapa b) se lleva a cabo mediante filtración directa o por decantación o flotación seguida de filtración.
- 35 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la extracción sólido-líquido del floculo formado y del agua de la etapa b) se lleva a cabo mediante filtración directa.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde en la etapa b) tras la extracción sólido-líquido, el floculo filtrado es sometido a secado por calentamiento entre 40°C y 100°C a presión atmosférica durante un tiempo aproximado de entre 10h a 48 h.
- 40 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde en la etapa b) tras la extracción sólido-líquido, el floculo filtrado es sometido a secado por calentamiento a 60°C, presión atmosférica y durante 18 h.
- 45 11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde en la etapa c) de extracción del floculo procedente de la etapa b), se llevan a cabo dos extracciones consecutivas con disolventes orgánicos de polaridad creciente.
- 50 12. El procedimiento según la reivindicación 11, donde la primera extracción se lleva a cabo mediante un disolvente orgánico apolar.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, donde el disolvente orgánico apolar es el hexano.
- 55 14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, donde la segunda extracción se lleva a cabo mediante un disolvente polar.
15. El procedimiento según la reivindicación 14, donde el disolvente polar es acetato de etilo.
- 60 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la etapa d) de purificación del extracto obtenido tras la etapa c) comprende una etapa de cristalización del extracto y una etapa de recristalización de las aguas madres.
17. El procedimiento según la reivindicación 16, donde la cristalización se lleva a cabo mediante enfriamiento hasta obtener un sólido blanco constituido por ácido maslínico y ácido oleanólico.
- 65 18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 ó 17, donde la recristalización de las aguas madres procedentes de la cristalización comprende la evaporación de las mismas obteniéndose un sólido que comprende una

mezcla de ácido maslínico y ácido oleanólico y que se disuelve en acetato de etilo en caliente obteniéndose tras enfriamiento un sólido que corresponde a una mezcla de ácido maslínico y oleanólico.

5 19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde la etapa e) de extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b) se lleva a cabo mediante un disolvente orgánico polar.

20. El procedimiento según la reivindicación 19, donde el disolvente polar es el acetato de etilo.

10 21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, donde tras la extracción la fase orgánica el extracto se seca con un agente deshidratante.

22. El procedimiento según la reivindicación 21, donde el agente deshidratante es el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

15 23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, donde el disolvente orgánico se evapora a vacío obteniéndose un sirope que comprende hidroxitirosol.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201100796

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2011

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2341635 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 23.06.2010, todo el documento. Citado en la solicitud.	1-23
A	ES 2315351 T3 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS) 01.04.2009, todo el documento. Citado en la solicitud.	1-23
A	ES 2011366 A6 (DORSCH SERRANO FERNANDO) 01.01.1990, todo el documento.	1-23
A	ES 2347405 A1 (UNIV GRANADA) 20.10.2010, todo el documento.	1-23
A	ES 2291111 A1 (UNIV GRANADA) 16.02.2008, todo el documento.	1-23
A	ES 2272182 A1 (NOVOLTEC AUTOMATIZACION S A) 16.04.2007	1-23
A	ES 2324141 A1 (UNIV JAEN) 30.07.2001	1-23

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 nº:

**Fecha de realización del informe**

14.10.2011

**Examinador**

M. Hernández Cuellar

**Página**

1/4



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C02F1/26** (2006.01)  
**C02F1/52** (2006.01)  
**B01D11/00** (2006.01)  
**C11B13/00** (2006.01)  
**C07C51/42** (2006.01)  
**C07C62/32** (2006.01)  
**C02F103/26** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F, B01D, C11B, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, MEDLINE, BIOSIS, EMBASE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.10.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-23	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Numero Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2341635 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)	23.06.2010
D02	ES 2315351 T3 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)	01.04.2009
D03	ES 2011366 A6 (DORSCH SERRANO FERNANDO)	01.01.1990

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción de los ácidos triterpénicos maslínico y oleanólico y el antioxidante hidroxitirosol a partir de soluciones de aderezo de aceitunas que comprende las siguientes etapas: a) floculación de las soluciones de aderezo de aceitunas para obtener un flóculo y un medio líquido (aguas); b) extracción sólido-líquido y secado del flóculo obtenido en la etapa a); c) extracción del flóculo procedente de la etapa b); d) purificación del extracto obtenido tras la etapa c); y e) extracción líquido-líquido de las aguas obtenidas tras las etapas a) y b). El agente floculante es preferiblemente gel de sílice.

**1.- NOVEDAD**

Se han divulgado diversos métodos de obtención de ácidos triterpénicos, maslínico y oleanólico y del antioxidante hidroxitirosol a partir de las soluciones obtenidas en el proceso de elaboración de las aceitunas de mesa y de otros subproductos del olivo. Sin embargo ninguno de ellos comprende idénticas operaciones a las divulgadas por la presente solicitud. Por tanto, en opinión de esta Oficina la reivindicación 1 y dependientes se consideran nuevas según el Art. 6.1 LP.

**2.- ACTIVIDAD INVENTIVA**

Por lo que respecta a la actividad inventiva, el estado de la técnica más cercano al procedimiento reivindicado en la solicitud queda reflejado en el documento D01 en el que se describe un procedimiento para la obtención de un extracto rico en ácidos triterpénicos que comprende etapas tales como:

- Acidificación a pH inferior a 4 de la solución inicial
- Centrifugación y secado del sólido obtenido en la etapa a)
- Extracción de los ácidos triterpénicos del sólido obtenido en la etapa b)
- Centrifugación de la suspensión obtenida en c) y dilución mediante adición de agua
- Eliminación del solvente orgánico del sobrenadante obtenido en la etapa d) mediante evaporación y
- Congelación y liofilización de la suspensión obtenida en la etapa e) o secado de la suspensión obtenida en la etapa e)

El resultado del procedimiento es un polvo blanquecino con un contenido del 85% en ácidos maslínico y oleanólico, donde el ácido maslínico representa el 70% del total de los ácidos triterpénicos.

El documento D01 no describe la extracción de hidroxitirosol y por otra parte la diferencia con el procedimiento descrito en la solicitud radica en que en este se realiza la acidificación en presencia de un agente floculante (etapa de floculación), preferiblemente gel de sílice lo que da como resultado una reducción de la materia orgánica del 9% tras la extracción de los ácidos triterpénicos y del 36% después del aislamiento del hidroxitirosol

La extracción de hidroxitirosol a partir de subproductos del olivo ha sido divulgada en diversos documentos como por ejemplo el documento D02 que describe el aislamiento y purificación del hidroxitirosol a partir de cualquier fuente líquida generada como subproducto de la aceituna empleando resinas de intercambio iónico en una primera purificación y en una segunda purificación resinas ni iónicas tales como absorbentes tipo-XAD.

Por su parte la adición de floculantes en los procesos de tratamiento de aguas residuales del olivo ha sido divulgada entre otros en el documento D03 en el que se describe un procedimiento tratamiento de alpechines en fabricas de aceite de oliva, caracterizado porque el alpechín es sometido a un proceso de floculación controlada mediante una disolución acuosa de derivados grasos de nitrógeno tenso activos y cationicos, con una proporción en peso alpechines/derivados grasos del 0,2 al 0,7%, todo ello dentro de un deposito dotado con un agitador mecánico y bomba dosificadora de los productos floculantes obteniéndose por filtración, decantación o centrifugación una fase líquida no contaminante y una fase sólida compuesta por un residuo organo-mineral. Este procedimiento es de especial aplicación al tratamiento del alpechín resultante en la fabricación de aceite de oliva, para eliminar del alpechín la materia orgánica biodegradable.

En opinión de esta Oficina, no existen en el estado de la técnica indicios relevantes que sugieran que la combinación de las distintas etapas del procedimiento de la solicitud produzca los resultados expuestos en la misma. En consecuencia, esta Oficina considera que las reivindicaciones 1-23 cumplen el requisito de actividad inventiva recogido en el Art. 8.1 LP.