



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

N.º de publicación: ES 2 051 238

Número de solicitud: 9202366

Int. Cl.⁵: B01D 15/08

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **24.11.92**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.94**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.06.94

71 Solicitante/es:
Ingeniería y Desarrollo Agro Industrial S.A.
Camino de Enmedio s/n
18200 Maracena, Granada, ES

72 Inventor/es: **Calero Barcoj, José;**
Martínez Nieto, Leopoldo y
García-Granados López de Hierro, Andrés

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

54 Título: **Procedimiento de aprovechamiento del alpechín para la obtención de ácidos, fenoles, alcoholes y derivados mediante extracción en contracorriente.**

57 Resumen:

Procedimiento de aprovechamiento del alpechín para la obtención de ácidos, fenoles, alcoholes y otros derivados mediante extracción en contracorriente. El procedimiento parte del alpechín líquido residual en la obtención del aceite de oliva. La solución acuosa de alpechín, bien como tal, o concentrado, e incluso llevado a sequedad, se extrae con un disolvente o mezcla de disolventes poco miscibles con agua, separándose las fases acuosas y orgánica. La concentración y secado de la fase acuosa permite obtener la mezcla de los productos solubles en agua contenidos en el alpechín. Sometiendo la fase orgánica a una extracción líquido-líquido en contracorriente, equivalente a un proceso de cromatografía de alta velocidad, se obtiene la mezcla de productos solubles en esa fase.

El procedimiento permite recuperar manitol, ácidos polihidroxílicos, polifenoles, hidrositrosol, tirosol, ácido p-cumárico, y otros derivados.

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de aprovechamiento del alpechín, líquido acuoso procedente de la obtención del aceite de oliva, con objeto de recuperar ácidos, fenoles, alcoholes y otros materiales que contiene el alpechín.

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. Sin embargo, se producen a la vez anualmente miles de toneladas de alpechín, fracción líquida acuosa resultante de los procesos de aprovechamiento de aceite, que tiene escaso aprovechamiento y origina graves problemas ambientales cuando se vierte al medio ambiente. En Italia se produce un millón de metros cúbicos por año (E. Fedeli, Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, LX, 731(1983)). En Andalucía se producen aproximadamente un millón y medio de metros cúbicos por año (J.A. Fiestas Ros de Ursinos; J. Borja Padilla, Revista Técnica del Medio Ambiente 5,9741988).

El alpechín procedente de almazara continua tiene las siguientes características:

pH	4.7-5.2
D.Q.O.	45-60
Sólidos en suspensión	9 Kg/m ³
Sólidos totales	60 Kg/m ³
Sólidos minerales	15 Kg/m ³
Sólidos volátiles	55 Kg/m ³
Materia grasa	3-10 Kg/m ³

Como puede comprobarse, teniendo en cuenta la producción total y la composición del alpechín, sólo en Andalucía se podrían aprovechar alrededor de las 100.000 Tm/año de distintos productos. Sin embargo, este alpechín constituye uno de los problemas más graves de contaminación en las zonas rurales de Andalucía. Es por ello que se ha tratado de aprovechar de alguna forma que reduzca los costos de su eliminación. Así se comienza a utilizar para la producción de fertilizantes, formación de "compost", adición a orujo y obtención de biomasa protéica por fermentación. La eliminación se intenta hacer por lagunamiento, incineración, concentración térmica, depuración por fermentación aerobia/anaerobia y físico-química, prefiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa y tratamiento con carbón activo.

Se ha calculado que el costo de depuración integral del alpechín mediante bioconversión, biometanación, proceso biológico aerobio y tratamiento físico-químico es de 688 pts/m³, cifra resultante de restar el valor de los productos resultantes a los gastos totales. Como puede comprobarse, este precio hace que la mayor parte del alpechín simplemente se lagune, como mal menor para el medio ambiente.

Si nos fijamos más detenidamente en su composición, el alpechín medio tiene la siguiente composición:

Agua	83 %
Materia Orgánica	14.8 %
Grasas	0.02-1 %
Proteínas	1.2-2.4 %
Azúcares	2.8 %
Acidos orgán.	0.5-1.5 %
Polialcoholes	1-1.5 %
Pectinas, gomas, taninos	0.5-1.5 %
Glucósidos y polifenoles	0.5-1 %
Minerales	1.8 %
Carbonos	21 %
Fosfatos	14 %
Sales potásicas	47 %
Sales sódicas	7 %
Otros	7 %

El manitol es su principal polirol. Contiene considerables cantidades de ácido cítrico y málico, así como grandes cantidades de compuestos fenólicos de la más variada estructura, destacando los derivados de ácido benzóico, del fenilacético y del fenilpropiónico. Muchos de estos productos tienen propiedades antioxidantes, lo que constituye una fuente de antioxidantes naturales de alto valor.

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 elevados. El Beilstein describe exhaustivamente fuentes naturales, sus propiedades físicas y sus propiedades químicas.

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 PF-1074755 y GB-757463 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.

El precio internacional del producto comercial era, hasta fechas recientes, de 3,02 \$/1b, lo que puede equivaler a unas 800 pts/Kg. 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.

De todas formas, los productos que más han

llamado la atención son los compuestos fenólicos con propiedades antioxidantes. Diversos autores italianos han descrito algunos métodos para obtener masas de fenoles del alpechín, mezclados con azúcares (F. Camurati y otros, RISG, LXI, 283 (1984)). Fundamentalmente los procesos se basan en extracciones de su solución acuosa con solventes apolares, o bien extraer estas masas de productos de alpechín desecado. Posteriormente, se intentan separar la masa de fenoles de la masa de azúcares mediante la utilización de resinas de cambio iónico, o bien por ultrafiltración y ósmosis inversa. Sin embargo, estos autores indican claramente que estos procesos no son rentables.

Otros autores (M. Servili, G.F. Montedoro, *Industri Alimentari XXVIII* (1989)), tras valorar los fenoles totales entre uno y cuatro gramos por litro de alpechín, corrigen el pH hasta 4, esterilizan el mismo, precipitan los coloides con acetona, decantan, concentran, adicionan agentes detergentes, y después de decantar, extraen con tres solventes distintos: Acetato de etilo, acetato de etilo/acetona y éter etílico, estudiando a continuación el poder antioxidante de los extractos frente al aceite de girasol, con los siguientes resultados:

Período de inducción

Aceite de girasol	
Tal cual	7 horas
Extracto éter (160 mg/Kg)	7.5
Extracto éter (40 mg/Kg)	7.7
Extracto AcOEt (20 mg/Kg)	7.1
Extracto AcOEt/Acet. (20 mg/Kg)	4.7
Extracto AcOEt/Acet. (5 mg/Kg)	6.5

Estos autores determinan por HPLC, aunque sin poder separarlos, los siguientes compuestos fenólicos: Hidroxitirosol, tirosol, ácido p-hidroxibenzóico, catequina, ácido vainílico, ácido caféico, ácido siríngico, ácido p-cumárico, ácido cumárico, ácido ferúlico y ácido cinámico. Dan como mayoritarios el tirosol y el ácido protocatéquico. También es interesante la valoración individual que hacen de los diversos productos (sintéticos), como antioxidantes frente al aceite de girasol:

	<u>Concentración del fenol</u>		
	20 mg/Kg	30 mg/Kg	40 mg/Kg

	<u>Período de inducción</u>		
	7.0 h	7.0 h	7.0 h
Aceite de girasol			
Tal cual	7.0 h	7.0 h	7.0 h
Hidroxitirosol	8.1	8.7	9.3
A. protocatéquico	7.6	8.6	—
A. vainílico	7.0	6.8	6.8
A. siríngico	7.0	6.8	6.8
A. p-hidroxibenzóico	6.9	6.9	6.9
A. o-cumárico	6.8	6.8	6.8
Tirosol	6.8	6.7	6.6

Estos autores demostraron además que el hidroxitirosol es el único producto que se degrada

frente a una oxidación forzada, por lo que el verdadero antioxidante natural contenido en el alpechín es el hidroxitirosol, aunque no ha sido aislado, hasta ahora del mismo.

Otro dato de gran importancia son los valores que resultan de comparar el hidroxitirosol con los dos antioxidantes de síntesis más comunes: El BHT y el BHA.

Aceite de girasol

Tal cual	7.0 h
Aceite adicionado por	
Hidroxitirosol (80 eq. ácido gálico)	10.0
BHA (80 equiv. ácido gálico)	8.4
BHT (80 equiv. ácido gálico)	8.4

Dado el gran poder antioxidante del hidroxitirosol, estos autores evalúan un contenido económico de aproximadamente 10 pts de tirosol por litro de alpechín. Debe tenerse en cuenta que este hidroxitirosol sería un antioxidante totalmente natural, y por tanto apto para ser aceptado en el código alimentario.

El procedimiento de la invención tiene de novedoso la utilización de un sistema de contracorriente de alta velocidad en fase reversa mediante un proceso en bicapa a través de un tubo inerte y estanco de unos 100 metros de longitud, en donde se retiene la fase estacionaria por centrifugación, se hace pasar la móvil mediante una conveniente presurización y los productos que se inyectan en la cabeza de la columna se eluyen con diferentes tiempos de retención, lo que permite la obtención de productos puros utilizando procesos meramente físicos. Detalles sobre este procedimiento pueden verse en:

Y. Ito, R. L. Bowman, *Anal. Chem* 43, 69A (1971)

Y. Ito, R. L. Bowman, *Science* 173,420 (1971)

Y. Ito, R. L. Bowman, *J. Chromatog. Sci.* 11,284 (1973)

Y. Ito, R. E. Hurst, R. E. Bowman, E. K. Achter, *Countercurrent chromatography. Sep. Purif. Methods* 3,133 (1974)

La invención tiene por objeto un proceso de recuperación de un considerable número de compuestos contenidos el alpechín, líquido acuoso procedente de la obtención del aceite de oliva. La fracción acuosa (alpechín) procedente del aprovechamiento de la aceituna, en su concentración original, diluido, concentrado o llevado a sequedad, se extrae, como sólido o disuelto en agua sola o en mezcla de disolventes hidrofílicos, con disolvente o mezcla de disolventes poco mixcibles con agua. El contenido de la fase orgánica, en su concentración resultante, diluida, concentrada o llevada a la sequedad, en su forma original o previa formación de derivados, se somete a procedimientos de cristalización, solubilización o reparto con solventes o mezclas de ellos para fraccionar, directa o indirectamente, los productos que contiene. Se utilizan preferentemente métodos de extracción líquido-líquido en contracorriente, equivalente a

un proceso de cromatografía líquido-líquido en una o varias fases.

A continuación, a título de ejemplo, y sin carácter limitativo, se describe un proceso standard que ejemplariza el proceso descrito anteriormente.

Ejemplo 1.

Se concentra 1 litro de alpechín hasta alcanzar un volumen de 70 ml. Se extrae con acetato de etilo (2 x 35 ml), separándose a continuación las capas acuosa y orgánica. Posteriormente se evaporan ambas capas hasta sequedad. Se obtienen 3,7 g de residuo de la fase acuosa, estando formado principalmente por manitol, ácidos polihidroxicarboxílicos y polifenoles.

De la fase orgánica se obtienen 0,3 g de residuo seco, el cual se somete a un proceso de cromatografía de alta velocidad en contracorriente. Como fase estacionaria se usa cloroformo/metanol/agua en relación 87/11/2, y como fase móvil se usa cloroformo/metanol/agua en relación 5/44/51. De esta forma se pueden obtener, a partir del residuo seco de la fase orgánica, hidroxitirosol (50 mg), tirosol (30 mg), ácido p-cumárico (10 mg), y otros productos grasos (119 mg).

La fase acuosa, además de para obtener manitol y otros azúcares, puede utilizarse para fermentar, preparación de abonos y otros aprovechamientos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de aprovechamiento del alpechín para la obtención de ácidos, fenoles, alcoholes y otros derivados contenidos en él, **caracterizado** porque el alpechín, como sólido disuelto en agua o en una mezcla de disolventes hidrofílicos, se extrae con un disolvente o mezcla de disolventes poco mixcibles en agua, obteniéndose una fase acuosa de la que se recupera por concentración y secado los productos solubles en agua, y obteniéndose también una fase orgánica que se somete a un proceso industrial de separación líquido-líquido equivalente a una cromatografía de alta velocidad en contracorriente, obteniéndose los productos solubles en la fase orgánica.

2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase orgánica de extracción se recupera hidroxitirosol.

3. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase orgánica de extracción se recupera tirosol.

4. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase orgánica de extracción se recupera ácido p-cumárico.

5. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se recuperan ácidos fenólicos.

6. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase acuosa de extracción se recupera manitol.

7. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase acuosa de extracción se recuperan ácidos polihidroxílicos.

8. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase acuosa de extracción se recuperan polifenoles.

9. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de la fase acuosa de extracción se recuperan productos carboaromáticos contenidos en el alpechín.

10. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque de los extractos obtenidos pueden recuperarse derivados de los productos descritos en las reivindicaciones.

11. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque de los extractos obtenidos pueden recuperar otros productos distintos que estén contenidos en el alpechín.

30

35

40

45

50

55

60

65



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁵: B01D 15/08

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-A-2007230 (SNIA FIBRE) * Todo el documento *	1,13
A	ES-A-2006974 (ENEA) * Col. 2, lín. 18-24; fig. 1 *	1,6-9
A	ES-A-481766 (TUDOR PRUNA) * Pág. 2, lín. 6-10; pág. 5, lín. 16-24; pág. 9, lín. 26-30; pág. 21, lín. 7-14; figuras *	1,6-9
A	US-A-3775309 (ITO & BOWMAN) * Todo el documento *	1
A	JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Vol. 68, n° 9, Septiembre 1991; G. PAPADOPOULOS et al.: "Antioxidant effect of natural phenols in olive oil", pág. 669-671 * Pág. 669, col. 1, lín. 15-27 *	1-4
A	GRASAS Y ACEITES, Vol. 27, n° 3, 1976, Sevilla, España; VAZQUEZ-RONCERO et al.: "Componentes fenólicos de la aceituna. III Polifenoles del aceite", pág. 185-191 * Pág. 186, col. 1, lín. 1-9; pág. 190 *	1-4

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°:

Fecha de realización del informe

13.12.93

Examinador

Fco. J. Haering Pérez

Página

1/1