



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: ES 2 056 745

21 Número de solicitud: 9300490

51 Int. Cl.⁵: C07C 31/26

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **10.03.93**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.94**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.10.94

71 Solicitante/es: **Universidad de Granada
Hospital Real, Cuesta del Hospicio s/n
Granada, ES**

72 Inventor/es:
García Granados López de Hierro, Andres

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de las ramas y hojas de olivo y alpechín y pedúnculos de aceituna.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de las ramas y hojas de olivo y alpechín y pedúnculos de aceituna, mediante extracción de los materiales mencionados, en procesos que pueden incluir secado total o parcial previo de los materiales mencionados. 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 concentra y el manitol se aísla fundamentalmente por procedimientos de cristalización. El proceso es ligeramente diferente en función de la materia prima que se procese, necesitando concentraciones, e incluso desecaciones previas, en el caso de que la materia prima sea de alpechín de la molturación de aceituna.

DESCRIPCION

Estado de la técnica

El cultivo del olivo posee una gran importancia en los países templados de casi todo el mundo. Sin embargo se producen anualmente miles de toneladas de ramas, que a veces son troceadas y enterradas, parcialmente utilizadas como piosos para ganados y la parte más leñosa utilizada como combustible. Las ramas no utilizadas deben quemarse para impedir la proliferación de plagas que se pueden producir sobre estas ramas cortadas. Son varias las labores que se necesita realizar sobre el olivar cada temporada, y en alguna de ellas se elimina del olivo las ramas tiernas procedentes de los rebrotes anuales. Estas ramas se queman o entierran sistemáticamente ya que no tienen valor comercial y por el peligro de plagas antes mencionado. Estas ramas muy tiernas son principalmente las que se pueden utilizar para la producción de manitol, aunque también son aprovechables las partes tiernas de las ramas en general.

Por otra parte, con el uso de la moderna maquinaria para la limpieza de aceitunas que se van a molturar, se acumulan en las almazaras gran cantidad de hojas de olivo y de pedúnculos de aceituna, que también poseen gran cantidad de manitol susceptible de aprovechamiento. En las almazaras también se produce gran cantidad de alpechín, rico en manitol, que constituye además un serio problema por su poder contaminante.

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.

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 *Fracinus 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 electrolisis alcalina de D-glucosa¹, o por hidrogenación de molasas hidrogenadas. La reducción requiere tiempos muy elevados. El *Beilstein* describe exhaustivamente fuentes naturales², sus propiedades físicas³ y sus propiedades químicas⁴.

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.

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.

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.

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.

Descripción de la invención

Las ramas, hojas, pedúnculos de olivo o sus mezclas, preferentemente troceadas se someten a extracción en agua preferentemente, aunque también pueden utilizarse alcoholes comerciales, mezclas hidroalcohólicas u otros disolventes que puedan disolver el manitol. En el caso de alpechín desecado, se descarta la posibilidad de una primera extracción con agua, pues se regeneraría el alpechín más o menos concentrado, siendo aplicable lo indicado para los otros disolventes. Esta extracción se hará preferentemente a reflujo o al menos en caliente. A continuación 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 recristalización 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 para los materiales de las ramas, que ejemplariza el proceso descrito anteriormente.

Aprovechamiento de manitol a partir de las materias de olivo que lo contienen

Material (ramas tiernas, hojas, pedunculos) (1 kg)

Hervir con 7 litros de Agua
Filtrar en caliente
Añadir 14 gr de acetato de plomo (II) y
Hervir durante unos minutos
Filtrar

Tratar con sulfuro sodico,
Sulfhidrico o carbonatos
(si el manitol se va a destinar a consumo humano
o animal)
Filtrar

Solución amarillo palida

Llevar a sequedad a presión reducida

Solido amarillo oscuro (5% rendimiento)

Recristalización en alcohol 96°

Manitol quimicamente puro
(2% rendim. global en 1^a cristalización)

Subproductos

Ramas troceadas y lavadas, hojas lavadas y pedunculos lavados, compuestos minerales no extraibles.

Combustible
Celulosa
Carbon activo
Concentrados minerales

Carbonato de Plomo.

A recuperar el plomo.

Sulfuro de plomo

A recuperar el plomo

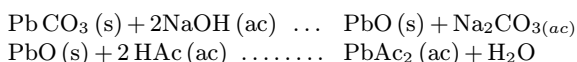
Melazas

Recuperación del alcohol de cristalización.

Muy ricas en manitol y otros azúcares.

Válidas para nuevos aprovechamientos de manitol y para fermentar.

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



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

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).
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.
5. R.F. Herrman, C.D. Leake, A.S. Loevenhart y C.F. Muehlberger, *J. Pharmacol. Exptl. 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).
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).
10. Pat. francesa 1.074.755 (8-10-54)
11. Pat. inglesa 757.463 (19-11-56).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de ramas y hojas de olivo y pedúnculos y alpechín de la aceituna.

2. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de ramas y hojas de olivo y pedúnculos y alpechín de la aceituna, según reivindicación primera, **caracterizado** por someterse los productos, en el caso del alpechín previamente desecado, a extracción a reflujo mediante agua, alcoholes o mezclas hidroalcohólicas, según lo más conveniente según el material, disolventes del manitol.

3. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de las ramas y hojas de olivo y de pedúnculos y alpechín de la aceituna, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por añadirse acetato básico de plomo, otro com-

puesto de plomo u otro producto que defeque los compuestos químicos ajenos al manitol que lo impurifiquen.

4. Procedimiento de obtención de manitol y productos derivados a partir de las ramas y hojas de olivo y de pedúnculos y alpechín 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 las ramas y hojas de olivo y de pedúnculos y alpechín de la aceituna, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por someterse a evaporación total o cristalización, y en su caso recristalización o recristalizaciones, en alcohol de 96° o mezclas hidroalcohólicas.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ① ES 2 056 745
② N.º solicitud: 9300490
③ Fecha de presentación de la solicitud: 10.03.93
④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.⁵: C07C 31/26

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES-A-414205 (UNIVERSIDAD DE GRANADA) * Todo el documento *	1-5
A	FR-A-1074755 (ASSOC. RECHERCHES DES INDUSTRIES DES ALGUES MARINES) * Todo el documento *	1-5
A	US-A-2516350 (SÖRENSEN & KRISTENSEN) * Todo el documento *	1-5

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

26.05.94

Examinador

Fco. J. Haering Pérez

Página

1/1