

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 445**

21 Número de solicitud: 202090051

51 Int. Cl.:

C02F 1/26 (2006.01)

C02F 1/22 (2006.01)

C11B 13/00 (2006.01)

C11B 1/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

21.06.2019

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.03.2021

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE GRANADA (100.0%)
Hospital Real. Avda. del Hospicio s/n
18071 Granada (Granada) ES

72 Inventor/es:

PÉREZ MUÑOZ, Antonio;
BLÁZQUEZ GARCÍA, Gabriel;
CALERO DE HOCES, Francisca Mónica y
MARTÍN LARA, M^a Ángeles

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIOLES Y OTROS COMPUESTOS DE INTERÉS A PARTIR DE RESIDUOS PROCEDENTES DE ALMAZARAS**

57 Resumen:

Procedimiento para la obtención de polioles y otros compuestos de interés a partir de residuos procedentes de almazaras.

La presente invención describe un procedimiento para el tratamiento de residuos procedentes de almazaras que permite obtener compuestos de interés industrial con alto valor añadido. Este procedimiento se basa en una optimización de la extracción hidrotérmica en un esquema de biorefinería, para la obtención de polioles (principalmente inositol), azúcares (glucosa y xilosa), antioxidantes (polifenoles) y oligómeros a partir de orujillo.

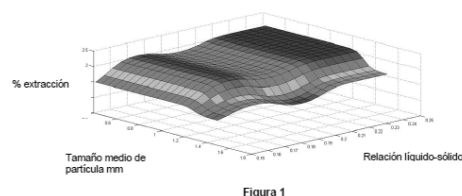


Figura 1

ES 2 813 445 A2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLIOLES Y OTROS COMPUESTOS DE INTERÉS A PARTIR DE RESIDUOS PROCEDENTES DE ALMAZARAS**5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

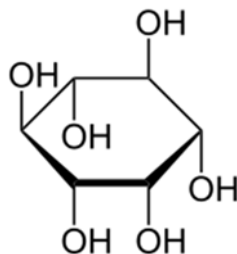
La presente invención se enmarca en el sector de la industria agroalimentaria, concretamente en la industria del aceite de oliva. La invención se refiere a un procedimiento de obtención de polioles, entre ellos inositol, y otros compuestos de interés, como azúcares o polifenoles, a partir de residuos de almazaras, que comprende una etapa de extracción hidrotérmica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Una de las mayores industrias agroalimentarias en Andalucía y en toda la cuenca mediterránea es la de producción de aceite de oliva. Esta industria genera una gran cantidad de subproductos y residuos para los cuales no se ha planteado todavía un aprovechamiento integral y, en general, provocan un importante problema para su gestión. Uno de estos subproductos es el alpeorujo, fase acuosa en la extracción de aceite de oliva, que contiene alta humedad y que, actualmente, se destina principalmente a la obtención de aceite de orujo. Este último proceso, genera un residuo sólido llamado orujillo que se usa principalmente como combustible. [Agencia andaluza de la energía, la biomasa residual, 2016]; [C. Buratti, et al., *Bioresource Technology*, 2016, 214, 266–275].

Un esquema de biorefinería podría ser útil para obtener productos de interés comercial y producir energía de forma más eficiente y limpia a partir de orujillo [López et al., *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 29(4), 499-509]; [Javier A. Dávila et al., *Bioresource Technology*, 2017, 243, 17-29]. Este esquema debe comenzar por la etapa de extracción más simple como es el tratamiento hidrotérmico, donde sólo se usa agua como agente extractor y temperatura para aumentar dicha extracción, para la obtención de compuestos de interés, como azúcares, polioles, antioxidantes, furfural, hidroximetilfurfural etc. A continuación, se puede seguir con tratamientos más severos que incluyan tratamientos químicos o a alta presión, consiguiendo otros productos y un sólido final con alto poder calorífico. Incluso, en algunas etapas, se podrían obtener medios fermentables para la posterior producción de bioalcohol [A, Alfaro et al., *Bioresource Technology*, 2010, 101 (19), 7635-7640]; [MJ Feria et al., *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5), 2224-2233]; [AiltonCesarLemes et al., *Bioresource Technology*, 2016, 222, 210-216].

Uno de los compuestos de interés que se puede obtener a partir del orujillo es el inositol (también denominado ciclohexano-1,2,3,4,5,6-hexol).



5

ciclohexano-1,2,3,4,5,6-hexol

El inositol es un compuesto orgánico de la familia de los polioles o polialcoholes. Es relativamente escaso, pero tiene una gran importancia funcional. Es una vitamina hidrosoluble del grupo B que se elimina fácilmente a través de la orina. Se puede obtener a partir de la dieta y también se genera en la flora intestinal a partir de la glucosa. Los suplementos de inositol se utilizan con frecuencia para tratar casos de ansiedad y estrés, aunque también actúa beneficiosamente en otros trastornos.

En este contexto, surge la necesidad de encontrar procedimientos de extracción de compuestos de alto valor añadido, más concretamente polioles, eficientes y optimizados a partir de residuos procedentes de la industria del aceite.

BREVE EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de residuos procedentes de almazaras que permite obtener compuestos de interés industrial con alto valor añadido.

Este procedimiento se basa en una optimización de la extracción hidrotérmica en un esquema de biorefinería, para la obtención de polioles (principalmente inositol), azúcares (glucosa y xilosa), antioxidantes (polifenoles) y oligómeros a partir de orujillo.

Para este fin se diseña un proceso experimental de composición central controlando las variables temperatura, tiempo de tratamiento, diámetro medio de partícula y relación sólido-líquido, con objeto de estudiar su relación en el rendimiento de proceso de extracción de dichos compuestos de interés.

Concretamente, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de polioles presentes en el orujillo o en el alpeorujo que comprende una etapa optimizada de extracción hidrotérmica.

5 En una realización en particular, el procedimiento de la invención comprende, además, una etapa adicional de separación que permite aislar cada uno de los compuestos de interés.

En otra realización particular, el procedimiento de la invención comprende, además, una etapa previa de elevación de la temperatura que permite eliminar toda la humedad del sólido, acelerando la extracción del compuesto de interés a tiempos cortos.

10 En otro aspecto, la invención describe un sistema que es capaz de llevar a cabo el procedimiento anterior.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

15 **Figura 1.-** Porcentaje (%) de extracción de inositol con respecto al sólido disuelto para T= 50°C, t=120 min.

Figura 2.- Porcentaje (%) de extracción de inositol con respecto al sólido disuelto para T= 70°C, t=120 min.

Figura 3.- Porcentaje (%) de extracción de inositol con respecto al sólido disuelto para T= 90°C, t=120 min.

20 **Figura 4.-** Porcentaje (%) de extracción de inositol con respecto al sólido disuelto para T= 90°C, 70°C, 50°C, 30°C, 20°C y 10°C en función del tiempo.

Figura 5.- Esquema de un sistema para llevar a cabo el procedimiento de la invención, donde CR1, CR2 y CR3 indican medios de cribado de 5 mm, 2 mm y 0,25 mm respectivamente; RCT1 indica el reactor de hidrólisis; EXT1, EXT2 y EXT3 representan los extractores líquido-líquido; LFL1 representa el liofilizador; CRT1 representa el cristalizador; las corrientes que circulan en el sistema quedan definidas como (1) Orujillo en bruto. (2) Orujillo sin gruesos; (3) Orujillo neto; (4) Entrada de agua; (5) Líquido rico en azúcares, polioles y polifenoles; (6) Disolvente extractor; (7) Fase acuosa; (8) Sólido liofilizado; (9) Disolvente; (10) Producto; (R1) Rechazo > 5 mm; (R2) Rechazo > 2 mm; (R3) Rechazo > 0,25 mm; (R4) Orujillo sin extractos; (R5) Fase orgánica rica en polifenoles; (R6) Agua; (R7) Disolución de azúcares y otros polioles.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

35 **Definiciones**

El concepto "residuos procedentes de almazaras" engloba a los residuos producidos por la obtención de aceite de oliva y de la producción de aceituna de mesa. En particular, el concepto "residuo sólido" se refiere a residuos procedentes de almazaras como el hueso de aceituna, el orujillo, el orujo y el alpeorujo.

5

A efectos de la presente invención, el término "inositol" se referirá tanto al compuesto ciclohexano-1,2,3,4,5,6-hexol, como a cualquier racémico o a cualquiera de los enantiómeros (R) o (S) del inositol.

Un "poliol o polialcohol" es un carbohidrato que contiene más grupos hidroxilo que el azúcar al cual está asociado, en la presente invención, el término comprende alcoholes obtenibles a partir de residuos de producidos por la obtención de aceite de oliva, como por ejemplo puede ser el inositol.

Con "azúcar" se hace referencia a compuestos del tipo $H(HCHO)_kHCO$ (siendo k un número natural) como puede ser la glucosa.

15 El término "polifenol" hace referencia a sustancias químicas que contienen más de un grupo fenol en su molécula. Ejemplos de polifenoles contenidos en los residuos de almazaras son hidroxitirosol, tirosol o pirocatecol.

El término "oligómero" hace referencia a moléculas cuyos radicales asociados son distintos entre sí, como por ejemplo puede ser la sacarosa.

20 El término "comprende", que también podrá interpretarse como "consiste en", 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.

25 **Procedimiento de la invención**

Así, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de subproductos de interés industrial a partir de residuos procedentes de almazaras, en adelante "procedimiento de la invención", que comprende una extracción hidrotérmica a presión atmosférica caracterizada porque las condiciones de operación para realizar esta etapa son: temperatura de 10°C a 90°C, tiempo de extracción superior a 10 min y relación sólido/líquido entre el 10% y 30 % (p/v), preferentemente una relación sólido/líquido entre el 10% y el 25 % (p/v).

30

Mediante esta extracción hidrotérmica optimizada se obtiene un extracto que comprende los compuestos de interés. En particular, se obtiene un líquido muy rico en inositol. Concretamente, se obtienen entre 0,5 y 3 g/L de inositol según las condiciones de operación.

- 5 También se obtienen otros polioles y polifenoles junto con un sólido compuesto en su mayor parte por lignina, con un poder calorífico muy superior al sólido residual inicial.

Temperatura de operación

- 10 La temperatura de operación del procedimiento de la invención oscila entre 10°C y 90°C, es por lo que es viable llevarlo a cabo en todo el rango de temperaturas para las que el agua permanece en estado líquido a presión atmosférica, sin tener que enfriar ni usar reactores a presión superior a la atmosférica. Con temperaturas superiores a 90°C el rendimiento de inositol no compensa el coste de extracción.

- 15 No obstante, en una realización preferente, la extracción hidrotérmica se realiza a una temperatura de entre 20°C y 60°C, preferentemente entre 25°C y 35°C y aún más preferentemente a aproximadamente 30°C.

Resulta sorprendente que los mejores rendimientos se obtuviesen a temperaturas ambiente, contribuyendo así a la eficiencia energética del procedimiento.

Tiempos de extracción

- 20 El procedimiento de la invención proporciona un rendimiento aceptable a partir de los 10 min, si bien es recomendable mantener la extracción hidrotérmica durante al menos 30 min. Así, en una realización preferente, el tiempo de extracción es superior a 30 min.

- 25 Por otro lado, se observa que a partir de los 120 minutos de extracción los rendimientos apenas varían, incluso trabajando en los rangos de temperatura preferentes, por lo que en una realización aún más preferente, el tiempo de extracción está comprendido entre 30 min y 120 min.

De forma todavía más preferente el tiempo de extracción estará en torno a los 30 min.

Relación sólido/líquido

- 30 La relación sólido/líquido está determinada por la cantidad de residuo sólido mezclado con agua para la extracción. En una realización preferente la relación entre el residuo sólido y el agua está entre el 10 y el 25% (p/v), más preferentemente entre el 20 y el 25% (p/v).

Optimización de la selección de variables de operación

En una realización particular, la relación entre las variables dependientes (rendimiento, contenido en inositol, glucosa, xilosa, polifenoles y extracto de oligómeros) y las variables independientes (variables operacionales) se puede establecer utilizando un modelo polinomial o un modelo neuro-borroso.

En una realización preferente se utiliza un modelo neuro-borroso para optimizar las variables operacionales. Este tipo de modelo combina las ventajas de los sistemas de lógica difusa y las redes neuronales y proporciona una poderosa herramienta de predicción basada en la siguiente ecuación con dos variables independientes, el uso de las reglas, una constante y una función de dependencia gaussiana [Zadeh, L.A., Information and Control, 1965, 8, 338–353]; [Works, G.A., Proc. AUTOFACT'89, 1989, 29-1-29-9]; [Jang, J.S.R., et al., Neuro-fuzzy and soft computing: a computational approach to learning and machine intelligence. Prentice Hall, 1997].

$$y_e = \frac{\sum_{l=1}^m y^l \cdot \left[\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l) \right]}{\sum_{l=1}^m \left[\prod_{i=1}^n \mu_{F_i}^l(x_i, \theta_i^l) \right]}$$

Ec. 1

Donde y_e es el valor estimado de la propiedad que se modelará y μ representa una regla difusa, x_i , θ_i indican las funciones de pertenencia para los valores de temperatura, tiempo, diámetro de partícula y relación líquido/sólido. Se utilizó una función de dependencia gaussiana con tres niveles (i) (bajo, medio y alto) para una de las variables y de dos niveles para las restantes. Por lo tanto, n es cuatro por ser cuatro variables m será el número de reglas difusas. Teniendo en cuenta el número de experimentos realizados no podemos diseñar un número de reglas mayor que estos. Con los datos obtenidos experimentalmente y con la ayuda de un programa informático que resuelva el modelo obtenemos los distintos valores de y_l que son los parámetros que estima el modelo. Estos parámetros pueden tener significado físico.

Por otro lado, con los valores del rendimiento ajustados mediante el modelo anterior, se pueden ajustar los datos experimentales a un modelo polinómico, en particular al siguiente polinomio de segundo orden:

$$Y = Y_0 + Y_1 T + Y_2 t + Y_3 T^2 + Y_4 t^2 + Y_5 T t \quad \text{Ec. 2}$$

donde Y es una variable de respuesta (rendimiento, % de extracto de los sacáridos, % extracto polioles o el % de extracto del polifenol); T y t son los valores normalizados de las

variables operacionales (T=temperatura y t=tiempo); y Y0-Y5 son las constantes estimadas por el ajuste polinómico.

Etapas opcionales previas de tamizado

- 5 En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende una etapa previa de tamizado para eliminar las partículas gruesas y las impurezas. Preferentemente, el diámetro medio de partícula tamizada para llevar a cabo la extracción hidrotérmica es menor a 5 mm, preferentemente inferior a 2 mm y más preferentemente entre 0,25 y 1,5 mm.

10 Etapas opcionales previas de tostación

En otra realización en particular, el procedimiento de la invención comprende una etapa previa de tostado en estufa de la materia prima a aproximadamente 90°C durante aproximadamente 24 h.

15 Etapas opcionales de separación

La etapa de separación consiste en poner el líquido obtenido en contacto con un disolvente orgánico al menos en tres etapas de extracción para la separación de la mayoría de los polifenoles a la fase orgánica. La fase acuosa, se somete a un proceso de liofilización para eliminar la mayor parte del agua sin romper la estructura de los polioles y azúcares disueltos.

Finalmente, el inositol se separa de los demás compuestos por resolubilización selectiva.

El rendimiento de inositol obtenido es de hasta 3 g/L, Es decir, hasta un 4,7% (p/v) del total de sólidos disueltos.

En una realización preferente, el disolvente orgánico empleado en la etapa de separación es acetato de etilo.

En otra realización preferente, la fase orgánica se somete a una evaporación del disolvente (el cual se condensa para volver a usar) mediante un rotavapor a temperatura ambiente.

Así, en una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- Tostación, según las condiciones descritas anteriormente; y
- Extracción hidrotérmica, según las condiciones descritas anteriormente; y
- Separación de los compuestos de interés.

Se puede afirmar por tanto, que este tratamiento permite obtener un líquido muy rico en inositol y otros compuestos (otros polioles y oligómeros). Además, se obtiene un sólido (la mayor parte lignina) con un poder calorífico muy superior al sólido residual inicial.

5 Como conclusión a esta experimentación se podría decir que se extraen gran cantidad de compuestos, todos ellos de interés, los cuales pueden ser separados en etapas posteriores.

La separación de compuestos fenólicos se realizará mediante extracción con acetato de etilo caliente en un extractor continuo a reflujo. El acetato de etilo se recupera en un evaporador rotatorio a vacío, obteniendo un extracto rico en polifenoles [Rubio-Senent, F., et al., Food Research Internacional, 2013, 54, 2122-2129].

10 Para la separación de polioles se puede poner como ejemplo la obtención de manitol, ya que es el más abundante en estos residuos [ES2060549]. La fracción acuosa se trata con metanol que separa el manitol, y por cristalización se elimina el metanol. La solución acuosa rica en manitol se trata con determinados productos químicos (acetato de plomo (II), sulfuro sódico y sulfhídrico o carbonatos), se filtra y lleva a sequedad a presión reducida. Mediante
15 recristalizaciones sucesivas con etanol 96° se obtiene el manitol puro.

Sistema de la invención

Para llevar a cabo el procedimiento de la invención se emplea un sistema (en adelante "sistema de la invención") que en su versión más general comprende un reactor para
20 realizar la extracción hidrotérmica.

En una realización en particular, el reactor del sistema es un reactor de vidrio con encamisado de 1 L, conectado a un baño de temperatura controlada. El reactor está equipado con impulsores de turbina de dos palas dobles.

En una realización preferente, el sistema de la invención comprende también medios de
25 cribado que permitan tamizar el residuo sólido hasta un tamaño de partícula menor a 0,25 mm.

A modo de ejemplo, los medios de cribado consisten en una criba de 5 mm, 2 mm y 0,25 mm.

En una realización preferente, el sistema de la invención comprende también medios de
30 extracción que permiten una posterior etapa de separación acorde con las fases finales del producto.

A modo de ejemplo, los medios de extracción pueden ser extractores líquido-líquido para la separación de los productos de interés. De forma preferente se utilizarán tres extractores dispuestos en serie.

En una realización particular, el sistema también comprende medios de deshidratación que permiten eliminar el agua que aún queda presente en el producto.

A modo de ejemplo, un medio de deshidratación apto para este sistema es un liofilizador.

En una realización preferente, el sistema también comprende medios de cristalización para obtener el producto en estado sólido.

A modo de ejemplo, el medio de cristalización es un cristizador.

10

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Materia prima

15 Como material de partida (residuo procedente de almazara) se empleó orujillo suministrado por una empresa ubicada en Linares-Baeza (Jaén). La muestra se preparó para el fraccionamiento posterior, seleccionando tres tamaños de partícula con un diámetro medio de 0,42 mm, 0,96 mm y 1,5 mm.

Caracterización química del orujillo

Inicialmente, se realiza una etapa de análisis previa para conocer la composición del orujillo mediante fraccionamiento.

En primer lugar, se realizó la eliminación de extractos solubles de agua caliente de acuerdo con la TAPPI T 257. A continuación, se determinaron los extractivos en etanol-benceno según la norma TAPPIT 204. Finalmente, se determinaron la lignina y la holocelulosa por hidrólisis ácida cuantitativa, con 5 ml de ácido sulfúrico al 72% (Tappi T-248-em-85) y una poshidrólisis cuantitativa con ácido sulfúrico al 4% a 121°C y 2 atm durante 60 minutos, con el fin de asegurar la conversión cuantitativa de oligómeros en monómeros [Garrote, G., Thesis, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Vigo, 2001].

30 Por otra parte, se cuantificó el contenido de monosacáridos por HPLC para estimar los contenidos de celulosa (como glucosa) y hemicelulosas (como xilosa) en las muestras sólidas. Para ello, se procedió al análisis de la fracción líquida obtenida de la posthidrólisis.

Por otra parte, el contenido de humedad en la materia prima se consideró como agua en los balances de materiales.

La determinación cromatográfica se realizó usando un equipo HPLC Metrohm 940 professional IC Vario equipado con columna MetrosepCarb 2 250 / 4,0 en las siguientes condiciones: fase móvil, 100 mM de NaOH y 10 mM de NaAc; velocidad de flujo, 0,500 mL / s; y temperatura de la columna, 30°C.

Ensayos de extracción hidrotérmica

Para llevar a cabo los experimentos de extracción hidrotérmica, se mezclaron fracciones de orujillo y agua en las proporciones deseadas entre 3 y 5 L de agua por cada kg de orujillo neto. En un rango de operación del 15 al 25% en peso del sólido.

La mezcla se hizo reaccionar en un reactor de vidrio con encamisado de 1 L, conectado a un baño de temperatura controlada. El reactor fue equipado con impulsores de turbina de dos palas dobles. Los recipientes se calentaron a temperaturas máximas en el rango de 50 a 90°C con agua caliente externa. La temperatura del proceso se controló automáticamente con un baño termostático equipado con un sistema de agitación.

Se realizaron varios tratamientos hidrotérmicos (isotérmicos) para estudiar el efecto del proceso sobre la producción de glucosa, xilosa, polioles, polifenoles y oligómeros. Se estudió el rendimiento en sólido de cada experimento. Basándose en los resultados previos del grupo de investigación, se seleccionaron diferentes temperaturas, tiempos de operación, tamaños de partícula promedio y relaciones sólido/líquido para llevar a cabo los experimentos.

Se utilizó un volumen constante de 600 mL en todos los ensayos con el fin de asegurar una mezcla eficaz en el reactor.

Expt. No.	Temperatura, °C	Tiempo, min	Diametro Particula, mm	Concentration, kg sólido/ kg total	Rendimiento %
1	90 (1)	60 (-1)	0,42 (-1)	0,15 (-1)	66,6
2	90 (1)	60 (-1)	0,42 (-1)	0,25 (1)	78,1
3	90 (1)	60 (-1)	1,5 (1)	0,25 (1)	84,3
4	90 (1)	60 (-1)	1,5 (1)	0,15 (-1)	74,7
5	90 (1)	180 (1)	0,42 (-1)	0,15 (-1)	61,8
6	90 (1)	180 (1)	0,42 (-1)	0,25 (1)	76,5
7	90 (1)	120 (0)	0,96 (0)	0,20 (0)	75,9

8	90 (1)	180 (1)	1,5 (1)	0,15 (-1)	80,5
9	90 (1)	180 (1)	1,5 (1)	0,25 (1)	86,5
10	70 (0)	120 (0)	0,96 (0)	0,20 (0)	79,8
11	70 (0)	120 (0)	0,42 (-1)	0,20 (0)	73,7
12	70 (0)	120 (0)	11,5 (1)	0,20 (0)	83,8
13	70 (0)	60 (-1)	0,96 (0)	0,20 (0)	73,3
14	70 (0)	180 (1)	0,96 (0)	0,20 (0)	80,7
15	70 (0)	120 (0)	0,96 (0)	0,15 (-1)	77,3
16	70 (0)	120 (0)	0,96 (0)	0,25 (1)	84,5
17	50 (-1)	180 (1)	0,42 (-1)	0,15 (-1)	67,1
18	50 (-1)	180 (1)	0,42 (-1)	0,25 (1)	77,0
19	50 (-1)	60 (-1)	1,5 (1)	0,25 (1)	81,8
20	50 (-1)	60 (-1)	1,5 (1)	0,15 (-1)	77,4
21	50 (-1)	180 (1)	1,5 (1)	0,15 (-1)	77,6
22	50 (-1)	180 (1)	1,5 (1)	0,25 (1)	84,3
23	50 (-1)	120 (0)	0,96 (0)	0,20 (0)	79,8
24	50 (-1)	60 (-1)	0,42 (-1)	0,15 (-1)	71,8
25	50 (-1)	60 (-1)	0,42 (-1)	0,25 (1)	75,9

Al final del tratamiento hidrotérmico, el residuo sólido se recuperó por filtración y después se lavó con agua destilada para la determinación del rendimiento gravimétrico. Se filtró una alícuota del licor obtenido a través de membranas de 20 µm y se usó para la determinación directa por HPLC de la concentración de polioles, monosacáridos y polifenoles por el método de 4 aminoantipirina (UNE-ISO 6439:2013). Una segunda alícuota del licor se sometió a posthidrólisis cuantitativa (con ácido sulfúrico al 4% a 121°C y 2 atm durante 60 min) antes del análisis por HPLC.

El aumento de las concentraciones de monosacáridos después de las posthidrólisis podría ser debido a la ruptura de los oligosacáridos a sus monómeros.

El contenido en azúcares o polioles se presentó como el porcentaje de componente disuelto con respecto al total de sólidos disueltos en el licor (ec. 3):

$$S(\%) = \frac{[S] \cdot V \cdot Fh}{(1-R) \cdot Mt} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde S (%) representa el porcentaje de azúcar o poliol disuelto con respecto a los sólidos disueltos totales en el licor, [S] es la concentración de azúcar o poliol disuelto en la solución en mg/L, V es el volumen total utilizado en cada experimento y Fh es el factor de hidratación, que es 162/180 para la glucosa (y para los polioles derivados de esta como sorbitol e inositol) y 132/150 para la xilosa (y para el xilitol). R representa el rendimiento a sólido (expresado en tanto por uno) y Mt es la masa total del orujillo utilizado en cada experimento.

Para el caso de los oligómeros, se determinarían de acuerdo con la siguiente ecuación (ec. 4):

$$SO(\%) = \frac{([SO] \cdot Fd) - [S] \cdot V \cdot Fh}{(1-R) \cdot Mt} \cdot 100 \quad \text{Ec. 4}$$

- 5 Donde $SO(\%)$ representa el porcentaje de oligómeros disueltos con respecto al total de sólidos disueltos en el licor, $[SO]$ es la concentración de azúcares después de llevar a cabo la hidrólisis al líquido en mg/L, Fd es el factor de dilución (3,6 para todos los casos). Para el caso de los polifenoles, el porcentaje se calculó de forma similar aunque no se consideró el factor de hidratación.

10

Diseño experimental

- El 2n diseño factorial utilizado [Montgomery, D.C., Grupo Editorial Iberoamericana, 1991] requirió la realización de 25 pruebas con el fin de dilucidar la influencia de las cuatro variables operacionales (temperatura, tiempo, diámetro medio de partícula y relación sólido/líquido). Las condiciones de operación elegidas fueron: temperatura de 50 a 90°C, tiempos en el intervalo de 60 min a 180 min, diámetro medio de partícula entre 0,42 mm y 1,5 mm y relación sólido/líquido entre 15 y 25%. La relación entre las variables dependientes (rendimiento, contenido en inositol, glucosa, xilosa, polifenoles y extracto de oligómeros) y las variables independientes (operacionales) se establecieron utilizando un modelo polinomial y un modelo neuro-borroso.
- 15
- 20

Sistema empleado para realizar los ensayos

- El sistema empleado (Figura 4), tiene como elemento principal un reactor de vidrio con encamisado de 1 L, conectado a un baño de temperatura controlada. El reactor está equipado con impulsores de turbina de dos palas dobles.
- 25

En realizaciones preferentes, el sistema también comprende medios para cribar y reducir el tamaño de partícula, cribas, medios para separar estados de la materia, extractores, medios para deshidratar, liofilizador, y medios para cristalizar y obtener el producto final, cristalizador.

- 30 A modo de ejemplo, el procedimiento realizado en el sistema descrito comprende una primera etapa de tamizado del orujo en bruto llevada a cabo en las diferentes cribas de 5 mm, 2 mm y 0,25 mm. A continuación, el orujillo neto obtenido se mezcla dentro del reactor con agua en una proporción adecuada, 10 a 25% (p/v), y se lleva a cabo la extracción

hidrotérmica, resultando, una fase sólida, orujillo sin extractos, y una fase líquida que contiene los compuestos de interés.

La etapa de separación se lleva a cabo con una serie de extractores que permiten poner el líquido obtenido en contacto con un disolvente orgánico al menos en tres etapas de extracción para la separación de la mayoría de los polifenoles a la fase orgánica, que será destilada a vacío para recuperar el disolvente.

La fase acuosa, se somete a un proceso de liofilización para eliminar la mayor parte del agua por sublimación sin romper la estructura de los polioles y azúcares disueltos.

Finalmente, el inositol se separa de los demás compuestos por resolubilización selectiva.

10 **Resultados**

Análisis de la materia prima

En primer lugar se realiza la extracción de los compuestos solubles en agua caliente y en etanol-benceno. La extracción en agua caliente del orujillo resultó en un valor del 44%, mientras que el contenido en extraíbles en etanol-benceno fue inferior al 0,5%. Esto puede ser debido a que el material ya ha sufrido una extracción con hexano para obtener aceite de orujo, por lo tanto, todos los compuestos solubles en medio apolar se eliminaron en esta etapa. Posteriormente, se realiza una hidrólisis ácida cuantitativa a cada una de las tres fracciones de tamaño de partícula (0,42, 0,96 y 1,5 mm), siguiendo el procedimiento indicado en materiales y métodos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Fracción, mm	Glucosa, mg/l	Xilosa, mg/l	Sorbitol, mg/l	Glucosa %	Xilosa %	Lignina %
0,42	1815,9	862,75	10,19	32,53	14,51	24,20
0,96	1273,9	1281,1	---	24,57	24,71	28,64
1,5	932,5	1403,8	---	18,24	27,46	29,16

20 Tabla 1. Compuestos encontrados en la posthidrólisis ácida cuantitativa del orujillo y sus valores en la composición del sólido original.

Viendo estos resultados en valores relativos, se puede indicar que el contenido en glucosa decrece desde un 32,53% de las partículas pequeñas hasta un 18,24% en las partículas grandes, en el caso de la xilosa y la lignina el contenido en relación al tamaño de partícula varía de forma contraria, es decir, aumenta su contenido a medida que aumenta el diámetro de partícula. Podemos concluir que el tamaño de partícula afectará a la extracción dada la diferencia de composición.

Cabe destacar que no aparece inositol en los líquidos de posthidrólisis, esto puede deberse a que la formación de inositol no se desarrolla en medio ácido muy fuerte o por el contrario que exista en el sólido y se degrade a otros compuestos.

Tratamiento Hidrotérmico

- 5 A continuación se realizó un diseño de experimentos con las variables temperatura, tiempo, diámetro medio de partícula y relación sólido líquido, resultando un total de 25 experimentos. Se calculan los rendimientos a sólido y se analizan los líquidos resultantes en cada caso.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.

Variable respuesta	Máximo	Mínimo
Rendimiento %	84,5	61,8
Inositol mg/l	1797	237,7
Xilitol mg/l	311,0	0
Glucosa mg/l	5961	759,2
Xilosa mg/l	2227	174,2
Fenoles mg/l	882,4	209,7

- 10 Tabla 2. Valores máximos y mínimos obtenidos en el diseño de experimentos para las variables respuesta seleccionadas.

- Estos valores no se pueden ajustar a estos modelos pues carecen de proporcionalidad con las variables de operación, excepto el rendimiento que se ajusta a su valor real. Por ello, para ajustar el contenido en azúcares y en polioles se usa el concepto de azúcar extraído con respecto a la parte disuelta del material original en el experimento (como se explica en el apartado de materiales y métodos). Además, se tiene en cuenta el aumento de peso del azúcar o poliol que deriva de ella, al introducir una molécula de agua en cada hidrólisis del polímero.

En la Tabla 3 se muestran los resultados de extracción para el caso del inositol.

Temperatura	Tiempo	Tamaño	Relación S/L	% extracción con respecto al sólido disuelto
90	60	0,42	0,15	0,86
90	60	0,42	0,25	2,01
90	60	1,5	0,25	1,78
90	60	1,5	0,15	0,48
90	180	0,42	0,15	0,54
90	180	0,42	0,25	1,62
90	120	0,96	0,2	0,52
90	180	1,5	0,15	2,17
90	180	1,5	0,25	2,06

70	120	0,96	0,2	1,20
70	120	0,42	0,2	1,17
70	120	1,5	0,2	1,35
70	60	0,96	0,2	0,81
70	180	0,96	0,2	1,23
70	120	0,96	0,15	1,03
70	120	0,96	0,25	1,89
50	180	0,42	0,15	1,45
50	180	0,42	0,25	2,11
50	60	1,5	0,25	1,32
50	60	1,5	0,15	1,05
50	180	1,5	0,15	1,34
50	180	1,5	0,25	1,59
50	120	0,96	0,2	1,87
50	60	0,42	0,15	1,79
50	60	0,42	0,25	1,89

Tabla 3. Resultados de extracción para el inositol con respecto al sólido disuelto.

Los valores máximos de extracción con estas condiciones son del 2% según se muestra en la tabla 3. Se puede observar que la variable que menos afecta es el tiempo, ya que en experimentos a 60, 120 y 180 minutos se obtiene extracciones máximas (del 2%). En cuanto a la temperatura, se observa que tampoco tiene un gran efecto, puesto que la extracción no mejora aumentándola o disminuyéndola.

Para un mejor estudio del efecto de estas dos variables, en las Figuras 1-3 se ha representado el porcentaje de extracción frente a diámetro de partícula y relación sólido/líquido, a las tres temperaturas de estudio para un tiempo constante de 120 min.

Para una temperatura de 50°C las máximas extracciones se consiguen en un gran intervalo de tamaños y porcentajes de extracción mayores de 0,22%, mientras que para diámetros de partícula mayores la obtención de inositol es más baja, independientemente de la concentración usada.

Para una temperatura de 70°C el comportamiento es similar al anterior, aunque no se alcanzan valores de extracción tan altos, no superando en ningún caso el 2%. Los máximos de extracción vuelven a ser para relaciones sólido/líquido altas y tamaños de partícula más bajos.

A una temperatura de 90°C, el proceso cambia y son ahora las partículas de tamaño más grande las que tienen un mayor rendimiento en inositol. Pero como se puede observar, las cantidades máximas extraídas son también menores que a 50°C.

Ensayos Adicionales a 30°C

Dada la escasa influencia mostrada por la temperatura y que una elevación de la misma disminuye la extracción de inositol, se realizaron unos experimentos adicionales a menor temperatura (30°C) con objeto de comprobar el efecto en la extracción de polioles (inositol) y polifenoles y en la extracción de los azúcares del sólido resultante y, sorprendentemente, se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.

Compuesto	Máximo	Mínimo
Inositol (mg/l)	2998	2412
Xilitol (mg/l)	358	256
Fenoles (mg/l)	596	497

Tabla 4: Compuestos extraídos en el tratamiento hidrotérmico del orujillo a 30°C.

Temperatura	Tiempo	Tamaño	concentración	mg/L inositol	% extracción
30	30	0,96	0,25	2418,2	4,70
30	60	0,96	0,25	2836,6	4,70
30	90	0,96	0,25	2704,8	3,82
30	120	0,96	0,25	2840,6	3,69

Tabla 5. Resultados de extracción para el inositol a 30°C.

10 Sorprendentemente, se obtuvo mucha más cantidad de inositol en términos de concentración y también mejora la concentración de xilitol, mientras que las concentraciones de fenoles son parecidas a los tratamientos anteriores realizados a 50°C y 90°C. Si se compara el valor relativo de extracción (Tabla 4) comprobamos como aumenta, hasta un 4,7%, que comparado con los tratamientos a temperatura más altas supone un aumento muy importante.

Ensayos adicionales a 20°C

Para seguir comprobando la extracción de Inositol se realizan experimentos con partículas de tamaño entre 2 mm y 0,25 mm en una relación líquido-sólido de 0,25 (3 kg de agua por kg de orujillo) a 10, 40 y 70 min a una temperatura de 20°C (Tabla 6).

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Tamaño (mm)	Concentración (kg de sólido por kg total)	Inositol (mg/L)	Glucosa (mg/L)	Fructosa (mg/L)
20	10	2-0,25	0,25	2272,1	5891,1	6600,8

20	40	2-0,25	0,25	1842,6	4810,8	6100,6
20	70	2-0,25	0,25	1724,7	4468,5	5694,9

Tabla 6. Resultados de los experimentos a 20°C

Para seguir comprobando la extracción de Inositol se realizan experimentos con partículas de tamaño entre 2 mm y 0,25 mm en una relación líquido-sólido de 0,25 a 10°C (enfriando) y a 30 min, los resultados muestran una pobre extracción de 227,2 mg/l de inositol y un
5 rendimiento en peso del 90 % de extracción de orujillo, por lo tanto el porcentaje de extracción de inositol solo es del 0,6%.

Estos datos a 20°C reflejan una buena extracción aunque poco menor que a 30°C.

A menos de 10°C debería incluir una etapa de enfriamiento (coste económico) y por encima de 90°C necesitamos recipientes cerrados para soportar presión mayor que la atmosférica,
10 por lo que se puede afirmar que el mayor rendimiento se obtiene a 30°C.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de subproductos de interés industrial presentes en residuos procedentes de almazaras, que comprende una etapa de extracción hidrotérmica que
5 emplea las siguientes condiciones de operación:
- Temperatura comprendida entre 10 y 90°C.
 - Relación sólido/líquido entre 10 y 30 % (p/v), preferentemente entre 10 y 25% (p/v).
 - Tiempo de extracción superior a 10 min.
- 10 2. Procedimiento según reivindicación 1 , caracterizado por que la temperatura de operación está comprendida entre 20 y 60°C, más preferentemente, la temperatura de operación está comprendida entre 25 y 35°C y más preferentemente, es de alrededor de 30°C.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la
15 relación p/v está comprendida entre el 20 y 25%.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el tiempo de operación está comprendido entre 10 y 120 min, preferentemente es de aproximadamente de 30min.
- 20 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende una etapa previa de tostado a 90°C durante aproximadamente 24h.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende
25 una etapa previa de tamizado para eliminar las partículas gruesas y las impurezas.
7. Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado por que la etapa adicional de tamizado comprende la selección de partículas con un tamaño inferior a 5 mm, preferentemente inferior a 2 mm y más preferentemente con un tamaño entre 0,25 y 1,5 mm.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además comprende una etapa adicional de separación de polifenoles.
9. Procedimiento según reivindicación 8 que comprende una etapa de tamizado para
35 obtener un tamaño de partícula inferior a 5 mm, una etapa de tostado, una etapa de extracción hidrotérmica, y una etapa posterior de separación y aislamiento de los

subproductos de interés, empleando en la etapa de extracción hidrotérmica las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura entre 20 y 60°C, más preferentemente, la temperatura de operación está comprendida entre 25 y 35°C y más preferentemente, alrededor de 30°C.
- 5 - Relación sólido/líquido entre 20 y 25% (p/v).
- Tiempo entre 30 y 120 min.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la obtención de polioles, azúcares, polifenoles y oligómeros a partir de orujillo.

10

11. Procedimiento según reivindicación 10 para la obtención de inositol con al menos un 3,69% de rendimiento, preferentemente superior al 4%.

12. Sistema para llevar a cabo el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende al menos un reactor de vidrio con encamisado de 1 L, conectado a un baño de temperatura controlada, preferentemente el reactor está equipado con impulsores de turbina de dos palas dobles.

15

13. Sistema según reivindicación 12, que comprende medios para cribar y reducir el tamaño de partícula, cribas, medios para separar estados de la materia, extractores, medios para deshidratar, liofilizador, y medios para cristalizar y obtener el producto final, cristizador.

20

25

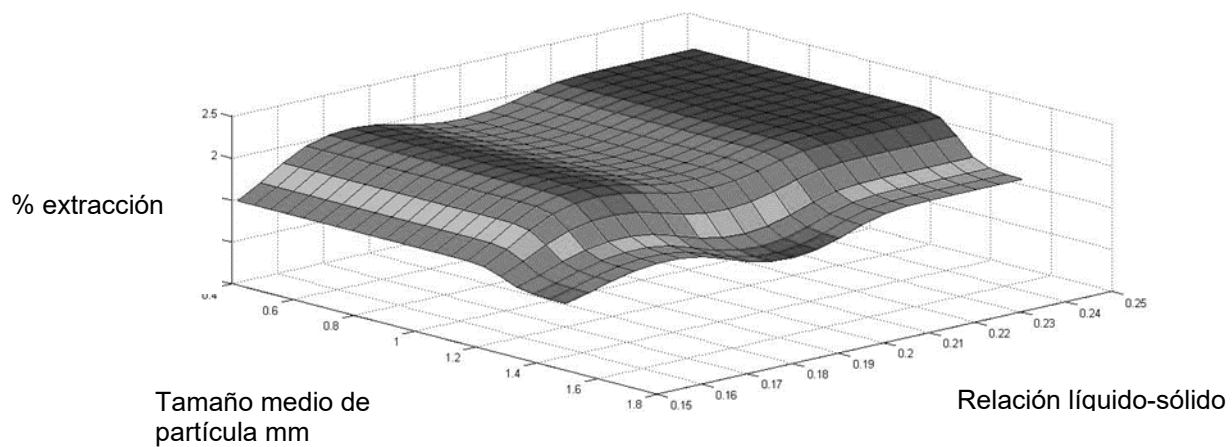


Figura 1

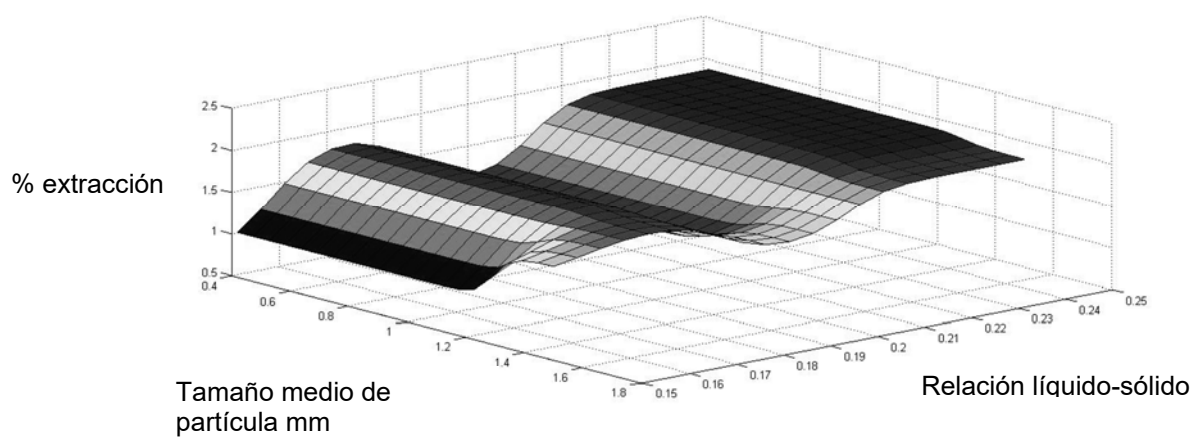


Figura 2

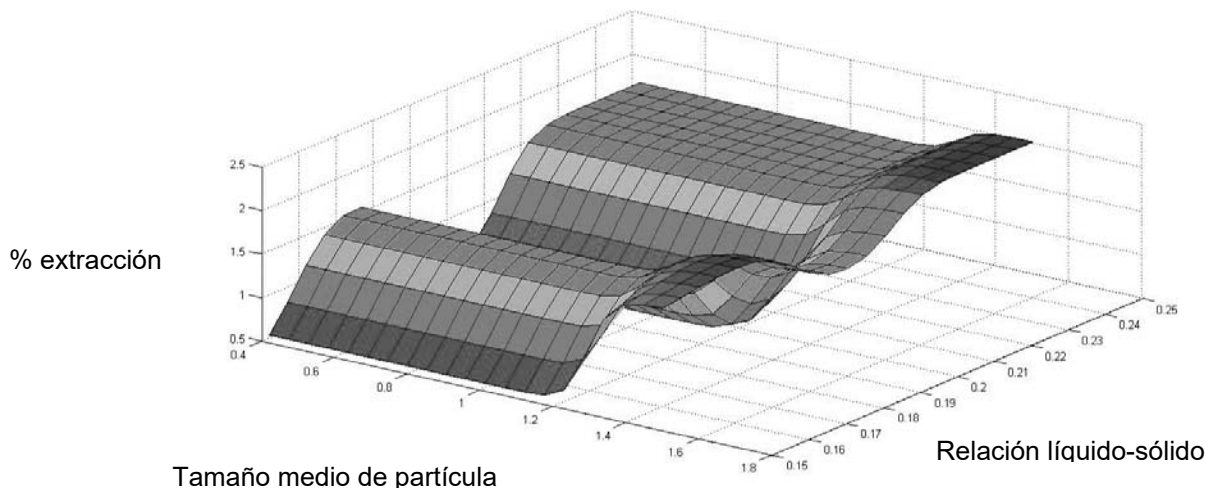


Figura 3

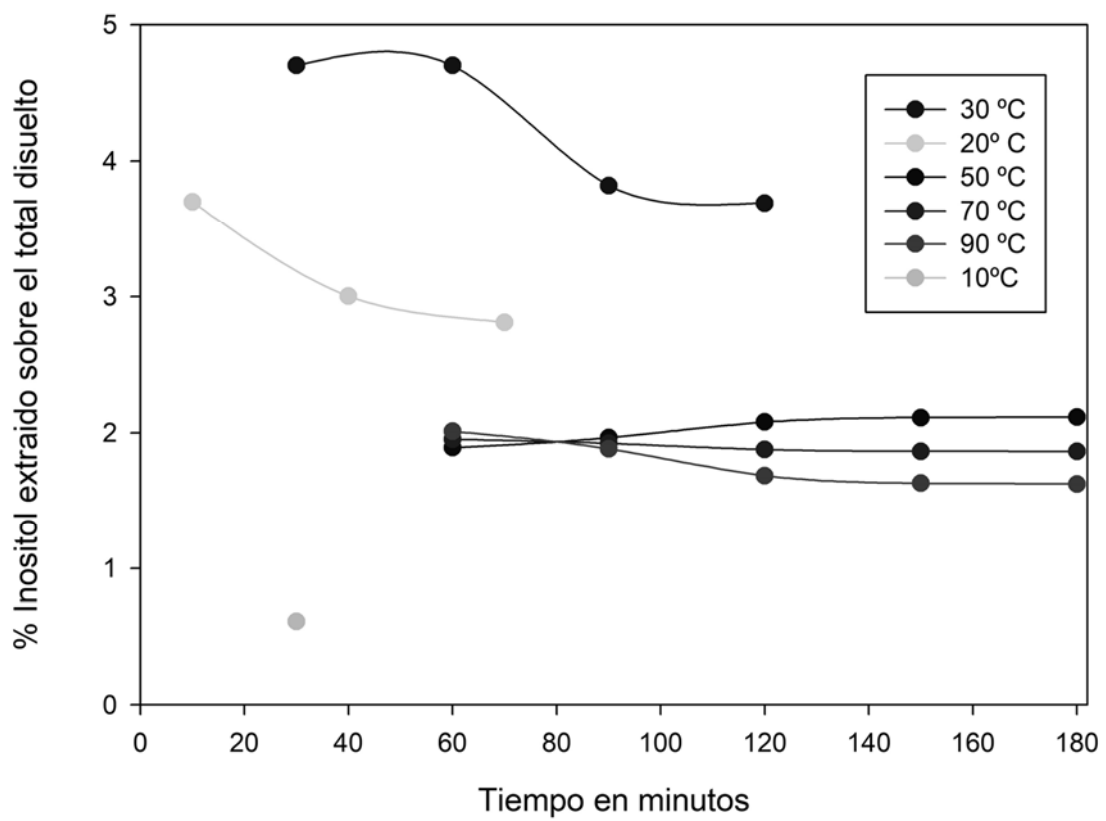


Figura 4

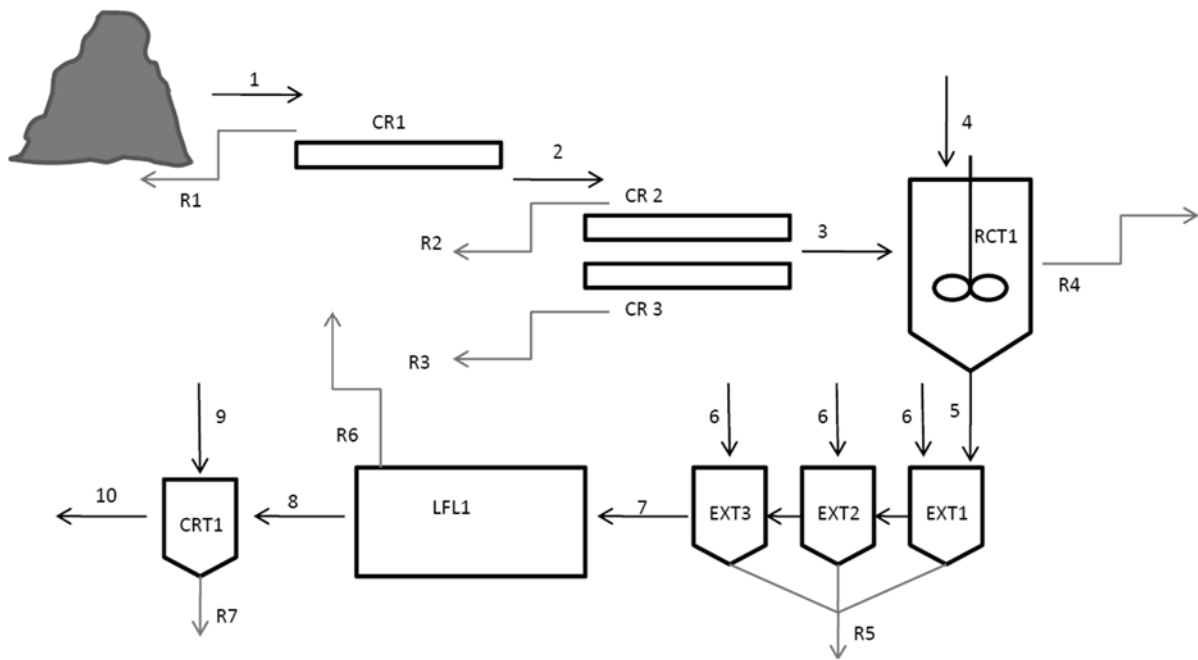


Figura 5