



## (12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 30457 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01D 11/02; C07C 39/10;  
C07C 39/11**
- (43) Date de publication : **01.06.2009**
- 
- (21) N° Dépôt : **31214**
- (22) Date de Dépôt : **08.09.2008**
- (30) Données de Priorité : **17.02.2006 ES P200600480**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/ES2007/000087 16.02.2007**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSIDAD DE GRANADA, HOSPITAL REAL CUESTA DEL HOSPICIO S/N 18071 GRANADA (ES)**
- (72) Inventeur(s) : **GARCIA-GRANADOS LOPEZ DE HIERRO, Andrés ; PARRA SANCHEZ, Andrés**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**
- 
- (54) Titre : **PROCEDE D'EXPLOITATION INDUSTRIELLE DU TYROSOL ET DE L'HYDROXYTYROSOL CONTENUS DANS LES SOUS PRODUITS SOLIDES OBTENUS DU BROYAGE INDUSTRIEL DE L'OLIVE.**
- (57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'exploitation des biophénols naturels tyrosol et hydroxytyrosol contenus dans les sous-produits industriels obtenus du broyage et du traitement de l'olive, provenant de presses, à trois phases ou à deux phases, et de ses grignons et grignons épuisés. Ce procédé d'exploitation permet d'obtenir un mélange des deux biophénols d'une pureté supérieure à 90%, avec des rendements compris entre 0,1 et 1,5%, en fonction du produit et de la matière première traitée. Ledit procédé consiste essentiellement à réaliser des extractions sélectives et un fractionnement des mélanges obtenus à l'aide de dissolvants.

**RESUME**

L'invention concerne un procédé d'exploitation des biophénols naturels tyrosol  
5 et hydroxytyrosol contenus dans les sous-produits industriels obtenus du  
broyage et du traitement de l'olive, provenant de presses, à trois phases ou à  
deux phases, et de ses grignons et grignons épuisés. Ce procédé d'exploitation  
permet d'obtenir un mélange des deux biophénols d'une pureté supérieure à  
10 90%, avec des rendements compris entre 0,1 et 1,5%, en fonction du produit et  
de la matière première traitée. Ledit procédé consiste essentiellement à réaliser  
des extractions sélectives et un fractionnement des mélanges obtenus à l'aide  
de dissolvants.

15

20

25

30

**PROCEDE D'EXPLOITATION INDUSTRIELLE DU TYROSOL ET DE  
L'HYDROXYTYROSOL CONTENUS DANS LES SOUS-PRODUITS SOLIDES  
OBTENUS DU BROYAGE INDUSTRIEL DE L'OLIVE**

**5 ETAT DE L'ART**

La culture des olives a une grande importance dans les pays tempérés presque du monde entier. Sa principale utilisation est pour la production de l'huile d'olive, dont plus d'un million de TM est produite en Espagne annuellement. Les procédures classiques pour le moulinage et la production de l'huile d'olives s'appellent "triphasées", sous forme continue et discontinue. Par ces méthodes, en plus de l'huile, des sous-produits tels que l'eau d'olive, la fraction aqueuse de l'olive avec ou sans l'ajout de l'eau, et les pulpes des divers types, qui sont généralement extraits pour un usage additionnel d'huile, sont produits. Actuellement, en plus des procédures triphasées, celle appelée "biphasée" est utilisée où, en plus de l'huile, une masse est obtenue qui contient le résidu de la pulpe et, habituellement bien que pas toujours, le noyau d'olive, mélangés avec de l'eau de végétation, provoquant un sous-produit qui est connu sous le nom de "alpeorujo". Un produit industriel bien établi est le "orujo" (pulpe), un matériau solide avec une humidité d'environ 8% qui, après avoir été extrait à l'usine d'extraction d'olive-pulpe pour produire l'huile-pulpe d'olive provoque le "orujillo" (déchet d'huile d'olive) comme sous-produit, habituellement prévu pour servir comme carburant dans les chaudières appropriées et plus récemment également de carburant dans les usines de cogénération de l'électricité. La grande quantité de produits chimiques que les divers sous-produits industriels contiennent a attiré l'attention des chercheurs avec la grande quantité de publications et des brevets disponibles destinés à l'étude, à l'isolation et à l'application de ces derniers. Une particulière attention a été prêtée à l'isolation de 3,4-dihydroxyphényléthanol (hydroxytyrosol), à propos de laquelle existent plus de 60 brevets destinés à protéger des procédés de production très divers. Ainsi, les chercheurs de l'université de Grenade ont déjà développé en 1992 une "méthode d'utilisation de l'eau de végétation pour la production des acides, des phénols, des alcools et des

- dérivés par des méthodes contre-courant" (demande de brevet espagnole : 9298236). Une méthode a fondamentalement visé l'utilisation de l'hydroxytyrosol de l'eau de végétation de l'olive produite par le procédé triphasé, bien qu'applicable à la partie aqueuse contenue dans l'alpeorujo.
- 5 Cette méthode, comprenant la concentration de l'eau de végétation, déshuilée de l'extrait, l'extraction suivante avec de l'acétate éthylique et la séparation de la teneur de cet extrait par des procédures de chromatographie a permis d'isoler les biophénols présents dans cet extrait (principalement le tyrosol et l'hydroxytyrosol) avec une grande pureté. Après ceci, cette université de
- 10 Grenade a développé et a fait breveter une méthode pour la production du mannitol de ces mêmes sous-produits (l'utilisation des branches et des feuilles d'olivier et les pédicules d'olive et l'eau de végétation pour la production de mannitol et dérivés P9300490) (procédé pour la production de mannitol et dérivés d'alpeorujo des olives traitées selon la méthode biphasée, P9300945).
- 15 A la consolidation du procédé de moulage avec la méthode dite la méthode biphasée (sans ajout d'eau), de nouveaux travaux ont surgi visant l'isolation de l'hydroxytyrosol : (*Agric. Food Chem.*, 50 (23), 6804 – 6811(2002) Production en Grande Quantité d'Hydroxytyrosol Fortement Epuré de Déchet du Traitement Biphasé Liquide Solide d'Huile d'Olive ou "Alpeorujo" Juan
- 20 Fernández-Bolaños, \* Guillermo Rodríguez, Rocío Rodríguez, Antonio Heredia, Rafaël Guillén, et Ana Jiménez, avec de divers produits brevetés : Méthode d'obtenir une composition riche en hydroxytyrosol de l'eau de végétation (brevet espagnol P200100346 (PCT/ES02/00058). Des méthodes ont été également développées pour isoler des concentrés d'hydroxytyrosol des olives
- 25 dénoyautées, traiter les eaux de végétation avec de l'acide citrique et les incubent plus tard, pour produire de l'hydroxytyrosol concentré sans dissolvants (brevets des USA 6197308 et 6165474).

Des concentrés d'hydroxytyrosol sont lancés sur le marché sous les noms Hydrox® (<http://www.creagri.com/hidrox/proprietary.html>) et les produits

30 connexes "méthode d'obtenir une composition riche en hydroxytyrosol de l'eau de végétation" (brevet des USA 6416808) (<http://www.patentstorm.us/patents/6416808.html>). En Espagne, ils sont

commercialisés sous le nom Hytolive® (<http://hytolive.com>)  
(<http://www.nutraingredients.com/news/news.asp?id=38632>) et au Portugal  
comme OlidroX® (<http://cotecportugal.pt/cotec/images/pdf/Olidrox.pdf>).

5 En plus de la méthode décrite dans les brevets avec le dénoyautage  
précédent, dans les autres procédés d'isolement, la ligne d'action se compose  
d'un traitement hydrothermique et de provoquer une hydrolyse antérieure des  
divers composants naturels qui contiennent structurellement le tyrosol et  
l'hydroxytyrosol, avec ou sans catalyse, effectuer des procédés de filtration  
avec des membranes et isoler plus tard ces phénols dans un degré de pureté  
10 moindre ou supérieur par séparation avec de divers types de résines  
d'échange. D'autre part, un grand nombre de procédés a été développé pour  
l'isolement des antioxydants des feuilles d'olives (par exemple, le Brevet  
Européen EP1389465).

L'université de Grenade détient un brevet industriel (P9601652,  
15 W098/04331, méthode pour l'usage industriel de l'acide 3beta-hydroxyolean-12-  
en-28-oïque (oléanolique) et de l'acide (2alpha,3beta)-2,3-dihydroxy-olean-12-  
en-28-oïque (acide maslinique) contenu dans les sous-produits du broyage  
d'olives), qui permet de produire à échelle industrielle ces deux acides,  
séparément et dans un degré de pureté élevé, des sous-produits solide dérivés  
20 du broyage industriel des olives, par l'une quelconque des méthodes  
actuellement utilisées (presses, continues dans le procédé triphasé et l'ainsi  
appelé biphasé), qui en constitue une source possible et inépuisable.

Dans l'arrangement industriel du présent brevet, il a été possible d'isoler,  
d'une manière industriellement rentable, un concentré de biophénols naturels  
25 par des procédures très différentes de ceux révélées dans les brevets  
mentionnés ci-dessus. Le procédé utilisé est efficace et à très faible coût,  
prenant également en considération le fait qu'il se rapporte à l'utilisation d'un  
sous-produit de la méthode générale utilisée pour la production des acides  
oléanolique et maslinique.

### 30 DESCRIPTION DE L'INVENTION

La pulpe obtenu du traitement "triphase", l'alpeorujo, du système connu  
sous le nom de "biphase" et, en général, de n'importe quelle perte du traitement

des olives complète ou leurs parties qui contiennent les rejets d'olive, avec ou sans le traitement suivant pour se servir de l'huile qu'ils contiennent, sont séchés jusqu'à un degré approprié d'humidité pour leur extraction avec de l'hexane (ou un dissolvant ou un mélange de différents dissolvants). De la manière habituelle des industries d'extraction de pulpe d'olives, cette extraction est effectuée avec un dissolvant apolaire (de préférence l'hexane) et on élimine plus tard le dissolvant pour donner l'huile de pulpe d'olive.

L'huile ainsi produite, ou diluée avec de l'hexane, est laissée au repos, un précipité blanc apparaissant qui peut être séparé de cette huile par filtration et/ou centrifugation pour donner un produit semi-solide qui, convenablement lavé avec un solvant apolaire (de préférence l'hexane) donne l'acide oléanolique, qui peut être soumis aux procédés de blanchiment si désiré.

Les "orujos" déjà extraits comme décrit ci-dessus, et maintenant appelés "orujillos" seront de nouveau extraits au moyen d'un solvant plus polaire, de préférence l'acétate d'éthyle, même avec les gaz liquéfiés dans des "conditions surcritiques"

L'extrait en question sera réduit en volume par l'élimination du solvant, en le prenant, de préférence, à sec. L'extrait, une fois sec, sera traité avec un solvant plus polaire que l'acétate d'éthyle, de préférence le méthanol, l'eau ou leurs mélanges, ou avec des gaz liquéfiés dans "conditions surcritiques", produisant une solution et un précipité, qui seront séparés de la solution par centrifugation et/ou filtration. La solution résultante, qui sera prise à sec, contient fondamentalement un mélange d'hydroxytyrosol et de tyrosol, des polyols, des sucres et d'autres produits minoritaires.

Ce mélange de produits est dissous dans l'eau, traitée avec une solution de base, de préférence, le bicarbonate de soude, pour fixer les acides carboxyliques qu'il contient (acétique, lactique, etc...) et puis il est extrait au moyen d'un solvant à la polarité moyenne, de préférence l'acétate d'éthyle. De cette manière, on parvient à extraire approximativement 50% de poids des rejets qui avaient été dissouts dans l'eau.

Le concentré de cette phase apolaire donne un concentré de biophénol qui, contrôlé par des techniques de RMN, contient entre 50 et 90%

d'hydroxytyrosol, entre 10 et 30% de tyrosol et entre 3 et 10 d'autres composés minoritaires, parvenant ainsi à éliminer la grande majorité de polyols, de sucres et d'acides naturels.

5 Schématiquement, le procédé décrit est réalisé à travers les opérations suivantes :

Initialement, si nécessaire, l'eau du produit de départ contient (produit 1) est éliminé jusqu'à ce la teneur en eau est moins de 15% (Pulpe, Produit 2). Entre autres, des fours rotatifs ou le séchage à contre courant peut être utilisé. (Fig. 1, (A)).

10 Puis procédé avec l'Extraction à l'hexane du Produit 2. Elle peut être de forme continue ou discontinue. (Fig. 1, (B)).

Ensuite, il est extrait avec l'acétate d'éthyle du solide insoluble dans l'hexane (orujillo, Produit 4), à partir de l'opération décrite ci-dessus ou d'une source commerciale. L'extraction peut être de forme continue ou discontinue.

15 (Fig. 1, (C))

Le Produit 6 est concentré totalement ou partiellement et il est séparé du précipité (Produit 7) par filtration ou centrifugation, ou par concentration complète donnant le Produit 7. (Fig. 1, (D))

20 Le Produit 7 est lavé avec des solvants apolaires, filtrage et/ou centrifugation du précipité solide. Ainsi, une solution est produite qui, après élimination du solvant donnera un matériau gras (Produit 8) et un concentré (Produit 9). (Fig. 1, (E))

25 Puis, les composants plus polaires contenus dans le produit 9 sont extraits, préférentiellement avec des alcools, l'eau ou leurs mélanges, de préférence chauds. Un concentré terpénique (Produit 10) et une solution polaire (Produit 11) sont ainsi produits. (Fig. 1, (F))

Le Produit 11 est concentré à sec pour récupérer, si applicable, le solvant (Produit 12) et produire un concentré (Produit 13). (Fig. 1, (G))

30 Le concentré produit (Produit 13) est traité avec l'eau, préférentiellement chaude, en ajoutant une faible base, typiquement le bicarbonate de sodium, jusqu'à ce qu'il ne libère plus de  $\text{CO}_2$ , pour neutraliser les acides naturels présents dans le P9, produisant ainsi une solution aqueuse (Produit 14). (Fig. 1,

(H))

L'extraction répétée du Produit 14 se produit avec un solvant à polarité moyenne, donnant une solution aqueuse (Produit 15) et une solution apolaire (Produit 16). (Fig. 1, (I))

- 5           Finalement, une concentration complète de la solution produite est effectuée (Produit 16) pour produire un concentré de biophénol sans solvant (Produit 17). (Fig. 1, (J)) qui contient le tyrosol et le hydroxytyrosol en une concentration supérieure à 75%.

### MODE DE REALISATION DE L'INVENTION

- 10           En ce qui suit trois exemples du mode de réalisation pratique du procédé objet du présent brevet, présentés à titre illustratif et non restrictif :

**Exemple 1.-** Nous commençons à partir de 2500 kg d'alpeorujo obtenu par le broyage des olives par le procédé appelé "biphasé".

- Cet alpeorujo est séché, dans un four rotatoire adapté à cette fin,  
15 éliminant la majeure partie de l'eau qu'elle contient jusqu'à atteindre une humidité d'environ 8%, produisant de ce fait environ 1000 kg d'un matériau qui peut être utilisé, qui est alors extrait au moyen de l'hexane dans les équipements typiques de l'industrie d'extraction de pulpe d'olive. L'extrait d'hexane contient environ 6% du poids du matériau non-volatile, et il est en  
20 grande partie constitué par ce qu'on appelle l'huile d'olive-pulpe (entre 5% et 6%), dans une proportion fortement variable selon la qualité, la nature et "l'histoire" de la pulpe traitée. On produit également 940 kg d'orujillo qui est soumis à l'extraction avec environ 1000 l d'acétate d'éthyle, dans les mêmes équipements que ceux décrits pour l'extraction avec de l'hexane. On produit  
25 ainsi une solution d'acétate d'éthyle qui est concentrée au vide jusqu'à un contenu en matériau solide d'environ 50% et il est finalement pris à sec par n'importe quelle méthode industriellement appropriée, donnant environ 56 kg de matériau solide qui sont traités avec 280 litres d'hexane, et le matériau non soluble, avec encore 280 litres de méthanol d'ébullition, le laissant se refroidir  
30 au repos, alors centrifugeant. Les matériaux solubilisés en méthanol sont pris à sec par les méthodes décrites pour l'extrait d'acétate d'éthyle donnant environ 23,5 kg de perte qui sont alors traités avec 190 litres d'eau bouillante, séparant

les matériaux non dissous du soluté par centrifugation. Le soluté est traité avec la solution chaude de bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'aucun  $\text{CO}_2$  ne soit dégagée et il est alors extrait successivement au moyen de trois séries de 190 litres d'acétate d'éthyle. Les solutions d'acétate d'éthyle sont combinées et sont

5 prises à sec, produisant approximativement 6,6 kg de concentré de biophénol, bien que la quantité et la composition du concentré dépendent dans une certaine mesure de la variété d'olive, le degré de maturité, "l'histoire" de l'orujillo, et très particulièrement du rapport de poids entre les matériaux (pulpe et noyau) qui, dans l'ensemble, forment la pulpe produite par le séchage.

10 **Exemple 2.-** Nous commençons à partir de 1000 kg de pulpe destinés à la production d'huile d'olive-pulpe, qui est alors extraite au moyen de l'hexane dans les équipements typiques de l'industrie d'extraction d'olive-pulpe. L'extrait d'hexane contient environ 6% du poids du matériau non-volatile, et il est en grande partie constitué par ce qu'on appelle l'huile d'olive-pulpe (entre 5% et 6%),

15 dans une proportion fortement variable selon la qualité, la nature et "l'histoire" de la pulpe traitée. L'orujillo ainsi produit (approximativement 940 kg) est soumis à l'extraction avec de l'acétate d'éthyle, dans les mêmes équipements que ceux décrits pour l'extraction avec de l'hexane. On produit ainsi une solution d'acétate d'éthyle qui est concentrée sous vide jusqu'à un contenu en

20 matériel solide d'environ 50% et il est finalement pris à sec par n'importe quelle méthode industriellement appropriée, donnant environs 56 kg de matériel solide qui sont traités avec 280 litres d'hexane, et le matériau non soluble, avec encore 280 litres de méthanol en ébullition, le laissant se refroidir au repos, puis le centrifugeant. Les matériaux solubilisés en méthanol sont pris à sec par les

25 méthodes décrites pour l'extrait d'acétate d'éthyle donnant environ 23,5 kg de rejets qui sont alors traités avec 190 litres d'eau bouillante, la séparation des matériaux non dissous du soluté par centrifugation. Le soluté est traité avec la solution chaude de bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'aucun  $\text{CO}_2$  ne se dégage et il est alors extrait successivement au moyen de trois séries de 190

30 litres d'acétate d'éthyle. Les solutions d'acétate d'éthyle sont combinées et elles sont prises à sec, produisant approximativement 6,6 kg de concentré de biophénol, bien que la quantité et la composition du concentré dépendent dans

une certaine mesure de la variété d'olive, le degré de maturité, "l'histoire" de l'orujillo, et très particulièrement du rapport de poids entre les matériaux (pulpe et noyau) qui, dans l'ensemble, forment la pulpe originale.

**Exemple 3.-** Nous commençons à partir de 1000 kg d'orujillo non  
5 nettoyé destinés au combustible solide, qui est soumis à l'extraction avec de l'acétate d'éthyle, dans les mêmes équipements que ceux décrits pour l'extraction avec de l'hexane. On produit ainsi une solution d'acétate d'éthyle qui est concentrée sous vide jusqu'à un contenu en matériau solide d'environ 50% et il est finalement pris à sec par n'importe quelle méthode industriellement  
10 appropriée, donnant autour de 60 kg de matériau solide qui sont traités avec 300 litres d'hexane, et le matériau non soluble, avec encore 300 litres de méthanol d'ébullition, le laissant se refroidir au repos, puis le centrifugeant. Les matériaux solubilisés en méthanol sont pris à sec par les méthodes décrites pour l'extrait d'acétate d'éthyle donnant autour de 25 kg de rejets qui sont alors  
15 traités avec 200 litres d'eau bouillante, suivi de la séparation des matériaux non dissous du soluté par centrifugation. Le soluté est traité avec la solution chaude de bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'aucun  $\text{CO}_2$  ne se dégage et il est alors extrait successivement au moyen de trois séries de 200 litres d'acétate d'éthyle. Les solutions d'acétate d'éthyle sont combinées et elles sont prises à sec,  
20 produisant approximativement 7 kg de concentré de biophénol, bien que la quantité et la composition du concentré dépendent dans une certaine mesure de la variété d'olive, du degré de maturité, de "l'histoire" de l'orujillo, et très particulièrement du rapport de poids entre les matériaux (pulpe et noyau) qui, dans l'ensemble, forment l'orujillo original.

## 25 **EXPLICATION DES FIGURES**

**FIGURE 1.** Elle représente schématiquement les phases fondamentale qui comportent le précédé d'extraction.

**P1.-** Produit 1 : Matériau industriel qui résulte du broyage des olives dans l'une quelconque de ses procédures, et qui contient les rejets après l'utilisation de  
30 l'olive. Par exemple, alpeorujo.

**P2.-** Produit 2: Pulpe.

**P3.-** Produit 3 : Huile olive-pulpe

- P4.-** Produit 4 : Orujillo
- P5.-** Produit 5 : Rejets solides jetables (principalement la peau et le noyau d'olive)
- P6.-** Produit 6 : Résultant de l'extraction du Produit 4 après séparation du  
5 Produit 5.
- P7.-** Produit 7 : Précipité résultant de la concentration du P8.
- P8.-** Produit 8 : Matériau gras.
- P9.-** Produit 9 : Concentré après lavage du Produit 7.
- P10.-** Produit 10 : Concentré terpénique.
- 10 **P11.-** Produit 11 : Solution de matériaux polaire.
- P12.-** Produit 12 : Solvant.
- P13.-** Produit 13 : Produit résultant de l'élimination du solvant (P12) du P11.
- P14.-** Solution aqueuse.
- P15.-** Solution aqueuse.
- 15 **P16.-** Solution apolaire.
- P17.-** Concentré de biophénol sans solvant.
- (A)-** (Opération A). Si applicable, élimination de l'eau continue dans le Produit 1 jusqu'à obtention d'une teneur en eau en dessous de 15% (Pulpe, Produit 2). Entre autre, des fours rotatoires ou le séchage à contre-courant peuvent être  
20 utilisés.
- (B)-** (Opération B) Si applicable, extraction ave l'hexane du Produit 2. Elle peut être de forme continue ou discontinue.
- (C)-** (Opération C) Extraction avec l'acétate d'éthyle du solide insoluble dans l'hexane (orujillo, Produit 4), à partie de l'opération sus indiquée ou de toute  
25 source commerciale. L'extraction peut être de forme continue ou discontinue.
- (D)-** (Opération D) Concentration totale ou partielle du P6 et séparation du précipité P7 par filtration ou centrifugation, or par concentration complète produisant P7.
- (E)-** (Opération E): Lavage du Produit 7 avec les solvants apolaires, filtrage  
30 et/ou centrifugation du précipité solide. Ainsi, une dilution sera produite qui, après élimination du solvant donnera un matériau gras (P8) et un concentré (P9).

(F).- (Opération F): Extraction des composés les plus polaires contenus dans le Produit 9, de préférence avec des alcools, l'eau ou leurs mélanges, de préférence chauds. Un concentré terpénique (P10) et une solution polaire (P11) est ainsi produite.

5 (G).- Opération G): Concentration du P11 jusqu'au séchage pour récupérer, si applicable, le solvant (P12) et produire un concentré (P3).

(H).- (Opération H): Traitement du concentré du P13 avec l'eau, de préférence chaude, ajouter une faible base, typiquement le bicarbonate de soude, jusqu'à ce que le CO<sub>2</sub> ne se dégage plus, pour neutraliser les acides naturels présents dans le P9, produisant une solution aqueuse (P14).

(I).- (Opération I): Extraction répétée du P14 avec un solvant à polarité moyenne à medium, produisant une solution aqueuse (P15) et une solution apolaire (P16).

15 (J).- (Opération J): Concentration complète de la solution 16 pour produire un concentré de biophénol sans solvant.

#### FIGURE 2.-

Graphique de Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC) d'un échantillon obtenu selon la méthode décrite. L'axe y, AU, indique l'Absorbance, l'axe X indique le temps en minutes, HT indique l'Hydroxytyrosol et T indique le Tyrosol.

#### Détails de HPLC :

Colonne : Eau Novapack C-18, 4,6 x 250 mm

Eluant : Eau (99,5%) ; 0,5% Trifluoroacétique

Débit : 1 ml/minute

25 Détecteur UV à 280 nm

#### FIGURE 3.-

Graphique de chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse d'un échantillon obtenu selon la méthode décrite. L'axe Y indique la hauteur relative, l'axe X le temps en minutes, HT indique l'Hydroxytyrosol et T indique le Tyrosol.

#### Détails GC-MS :

Echantillon salinisé avec BSTFA.

Colonne : Capillaire HP5MS, 30 m, 0,25 mmID, film de 0,25 micron

Porteur : He 1 ml/min (psi 14)

Séparation : sans séparation

Température : 75 à 200°C à 7°C/min ; 200 à 300°C à 12°C/min.

5 Détecteur total d'ion.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé pour l'exploitation industrielle de tyrosol et d'hydroxytyrosol, caractérisé en ce que leur extraction est effectuée à partir d'un sous-produit  
5 solide industriel obtenu du broyage de l'olive avec un rendement de tyrosol et d'hydroxytyrosol supérieur à 90%.
  
2. Procédé pour l'exploitation industrielle de tyrosol et d'hydroxytyrosol, caractérisé en ce que leur extraction est effectuée exclusivement avec des  
10 solvants des sous-produits solides industriels obtenus du broyage de l'olive avec un rendement de tyrosol et d'hydroxytyrosol supérieur à 90%.
  
3. Procédé pour l'exploitation industrielle de tyrosol et d'hydroxytyrosol, caractérisé en ce que leur extraction est effectuée exclusivement avec des  
15 solvants des sous-produits solides industriels obtenus du broyage de l'olive avec un rendement de tyrosol et d'hydroxytyrosol supérieur à 90% et qui comporte les phases suivantes :
  - a. Elimination de l'eau que le produit de départ contient jusqu'à une teneur en eau inférieure à 15%.
  - 20 b. Extraction avec un solvant ou des solvants apolaires ou leurs mélanges du rejet produit en a) pour produire une solution apolaire et un résidu insoluble dans les solvants apolaire.
  - c. Extraction avec un solvant ou plusieurs solvants à polarité moyenne ou leurs mélanges à partir du résidu insoluble décrit en b), pour  
25 produire un résidu également insoluble dans ses solvants à polarité moyenne et une solution contenant les produits d'une polarité moyenne.
  - d. Concentration totale ou partielle de la solution à polarité moyenne produite en c) et séparation du précipité qui est produit par filtration  
30 et/ou centrifugation, ou concentration complète.
  - e. Lavage du matériau semi solide produit en d) avec des solvants apolaires, filtrage et/ou centrifugation du précipité solide, pour

produire une solution et un résidu insoluble.

- 5 f. Extraction du résidu insoluble produit en e), préférablement avec des alcools, de l'eau ou leurs mélanges, de préférence chauds. Un résidu solide qui est insoluble dans ces solvants polaires et une solution du matériau ainsi solubilisé est ainsi produite.
- g. Concentration de la solution polaire produite en f) à sec pour récupérer, si applicable, le solvant utilisé en in f) et la production d'un concentré.
- 10 h. Traitement du concentré produit en f) avec l'eau, de préférence chaud, ajouter une faible base pour neutraliser les acides naturels présents, produire une solution polaire neutralisée.
- i. Répéter l'extraction de la solution polaire neutralisée avec un solvant à polarité moyenne, produire une phase polaire et une phase apolaire.
- 15 j. Concentration complète de la phase apolaire pour produire un concentré qui contient le tyrosol et l'hydroxytyrosol.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédents, caractérisé en ce que le produit de départ sont les rejets de broyage d'olive.
- 20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le produit de départ est la pulpe obtenue de l'extraction de l'huile d'olive de la manière connue en tant que système "triphasé" ou presses.
- 25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le produit de départ est l'alpeorujo obtenu de l'extraction de l'huile d'olive de la manière connue en tant que système "biphasé".
- 30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le produit de départ est les orujillos obtenus des usines d'extraction de la pulpe d'olive.

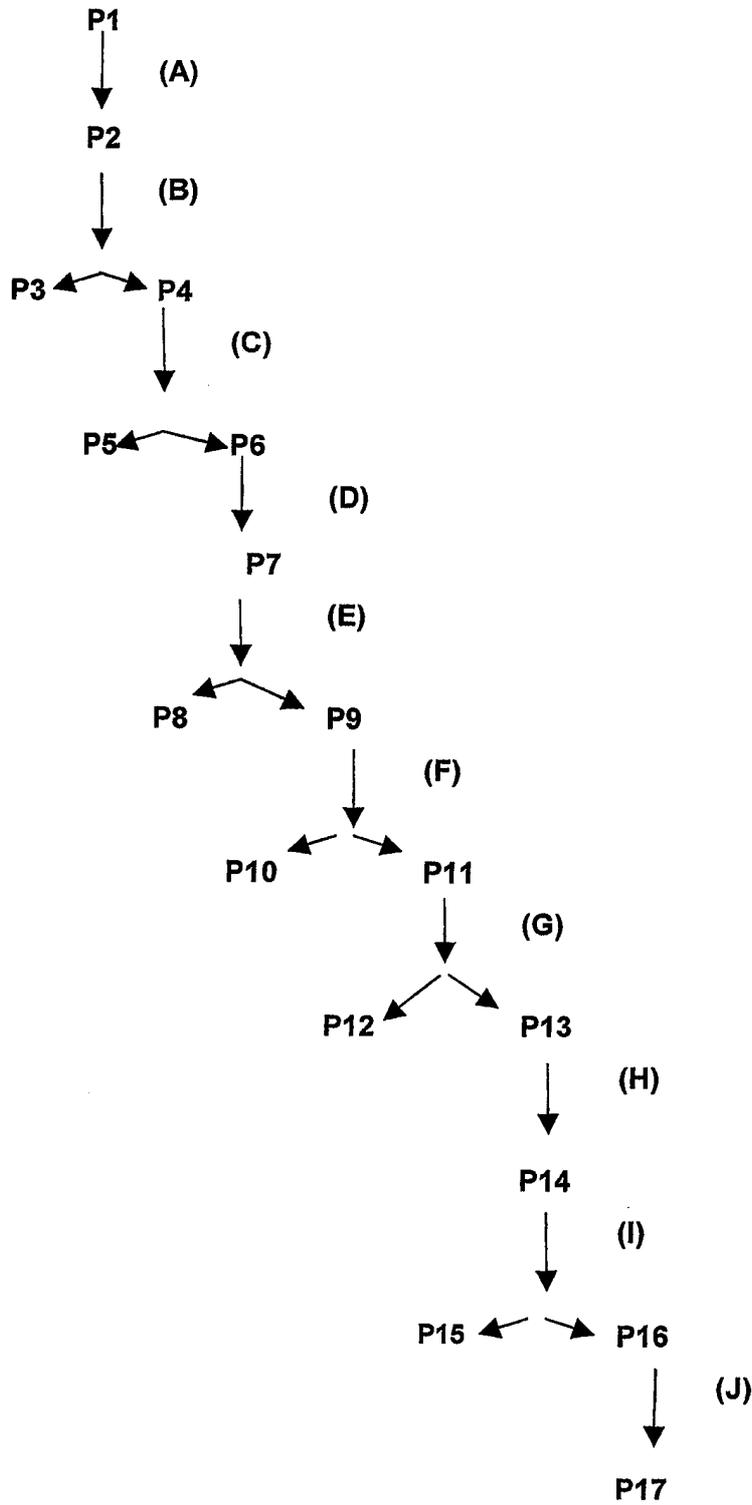


Figure 1



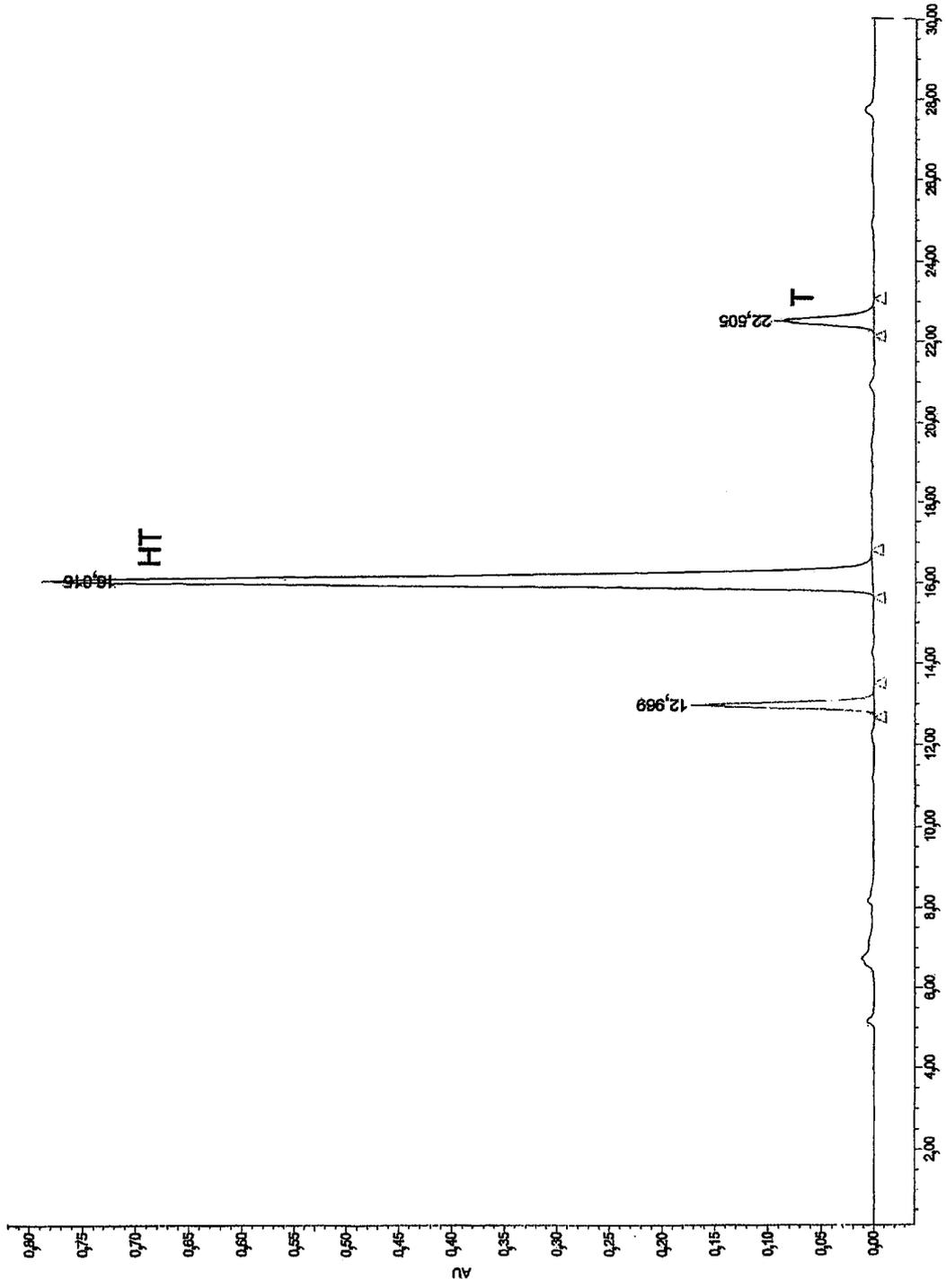


Figure 2

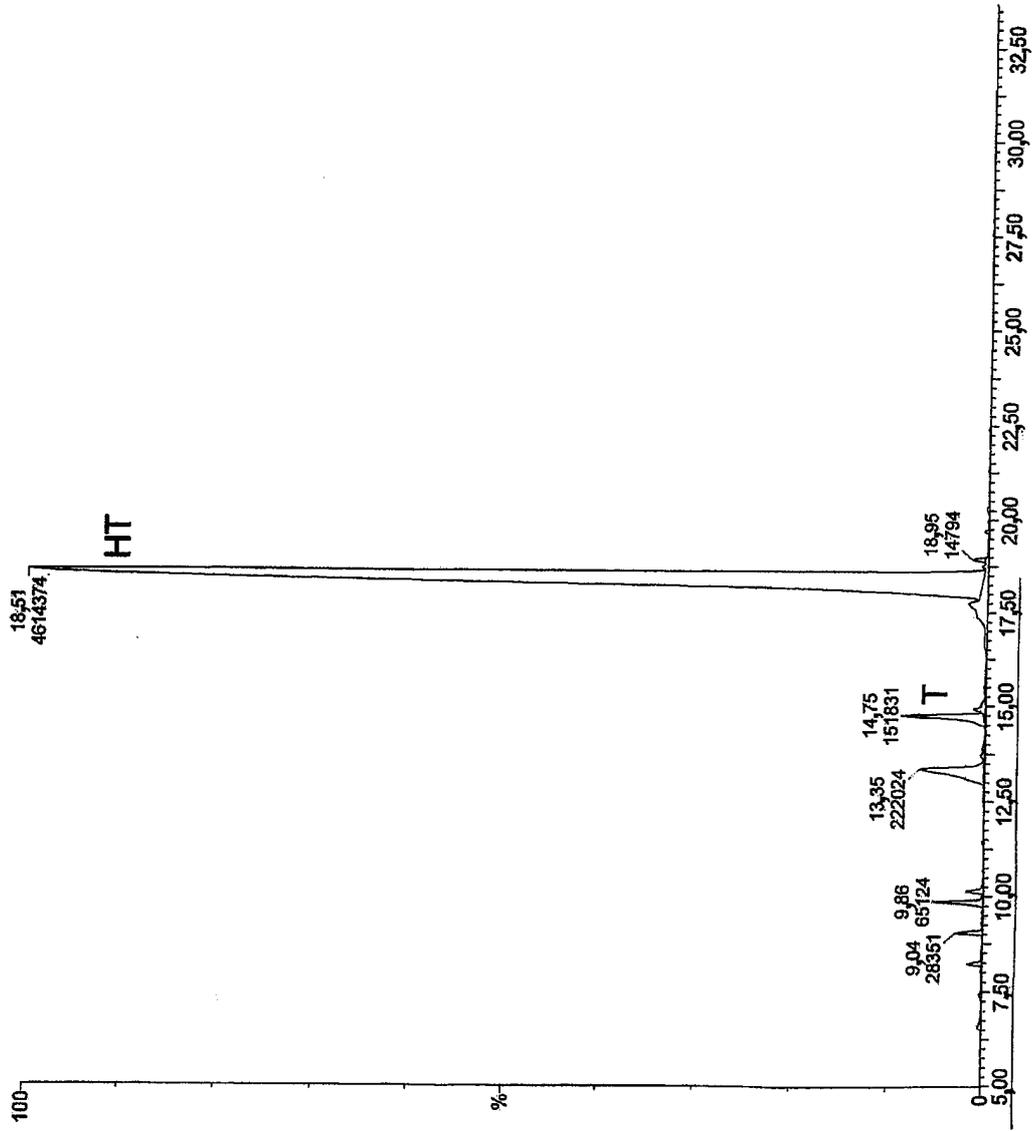


Figure 3