



Revista de Divulgación Técnica Agrícola y Agroindustrial

FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS - UNCa



Revista N° 64

ISSN: 1852 - 7086

Año: 2016

EVALUACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN LAS FASES DEL ALPERUJO: APORTE A SU MANEJO

Lic. Gómez Patricia - Cátedra Química Analítica - Departamento Ciencias Básicas - FCA

Ing. Agr. Federico Segovia - Cátedra Química Analítica - Departamento Ciencias Básicas - FCA

Ing. Agr. Emilia Lorenzo - Cátedra Química Analítica - Departamento Ciencias Básicas - FCA

Dr. Pablo Ribotta - ISIDSA, Secretaría de Ciencia y Tecnología, UNC.

Lic. María Bravo - Cátedra Química Orgánica - Departamento Ciencias Básicas - FCA

Antonella Burgos - Cátedra Química Analítica - Departamento Ciencias Básicas - FCA

Mail de referencia: analiticaunca@gmail.com

La finalidad de la presente publicación es transferir al sector agrícola y agroindustrial los resultados de los estudios llevados a cabo por nuestro equipo de investigación en la Facultad de Ciencias Agrarias de la UNCa y que fueran presentados en eventos científicos y evaluados por expertos en la temática.

Los residuos de la industria aceitera del olivo representan un problema ambiental importante ya que se generan grandes cantidades en cortos períodos de tiempo (Roig 2006). Argentina se ubica como el principal productor de aceite de oliva de América del Sur, posee más de 100.000 hectáreas implantadas con olivos. En la campaña 2011 se produjeron alrededor de 200000 t de aceite de oliva y se generaron simultáneamente cerca de 800000 t de alperujo, un material constituido por la pulpa, piel, carozo y agua de vegetación de la aceituna después de su industrialización, por el método de dos fases.

El alperujo contiene elevada humedad (55-70%) que le otorga una consistencia pastosa y dificulta su traslado; contiene altas concentraciones de fenoles, lípidos y ácidos orgánicos que le confieren un carácter fitotóxico y biotóxico (Morillo Pérez 2007), retardan su biodegradabilidad y en general complican su manejo. Estos residuos también contienen recursos valiosos tales como una gran proporción de materia orgánica y una amplia gama de nutrientes que podrían ser reutilizados.

En la provincia de Catamarca, en la década de los 90 con la aplicación de la ley de desarrollo económico 22.021, la olivicultura tuvo una notable expansión y se posicionó en el liderazgo nacional de producción olivícola, llegando a tener en la actualidad 30.000 hectáreas del cultivo.

El INTA realizó un trabajo de relevamiento de la situación, disposición y destino final del residuo generado por la industria olivícola en el Valle Central de Catamarca, llegando a los siguientes resultados (De Bustos 2016):

- a) Se generan 23.032.120 kg/año de residuos totales, correspondiendo el 60 % a alperujo, el 24 % a alpechín, el 10 % a orujo, el 3 % soda cáustica y 3 % a hojas y palillos.
- b) El 96 % de los residuos son vertidos en sitios que no cuentan con los controles ambientales.
- c) El 60 % (principalmente alperujo, orujo y alpechín) es secado y entregado a empresa externa y sólo el 13 % lo utilizan seco en sus propias calderas, el 19 % queda esparcido en el campo, el 4 % en los caminos, mientras que 4 % que corresponde al vertido de la aceituna de mesa se evapora al aire libre.
- d) El 55 % de las empresas disponen de información de alternativas de uso del residuo, pero solo el 11 % de las empresas reutilizan el residuo generado, destinándolo a calderas.
- e) El 89 % de las empresas no conocen las características del residuo que generan.

En la región hay algunos intentos de usar parte de los residuos provenientes de la industrialización del olivo. En San Juan, por ejemplo, un emprendimiento olivícola aprovecha la biomasa proveniente de los restos de poda y el alperujo para generar el 50% de la energía utilizada en la planta extractora y en una finca de 600 ha de olivos (Puga 2014). La Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la misma provincia creó una planta de compostaje que procesa residuos sólidos urbanos, restos de poda de arbolado público y residuos orgánicos de actividades agroindustriales locales, entre ellos los de olivo (INTA 2014). En el oeste catamarqueño un emprendimiento prepara un “té de compost” que utiliza con fines fitosanitarios (Alurralde, 2015 comunicación oral).

En Catamarca, existen equipos de investigación orientados al estudio de las características y potenciales aplicaciones del alperujo, a la evaluación de su ecotoxicidad (Hamman et al. 2011), a su comportamiento como abono orgánico (Aybar et al. 2012), a su utilización en compostaje (Pozzi et al. 2010), a la elaboración de lombricompost (Hamman et al. 2006), al empleo del carozo para preparación de carbón activado (Filippin et al. 2006), entre otros. Algunos de estos grupos están en una etapa de transferencia a los productores a nivel experimental y piloto.

Nuestro equipo está trabajando en el estudio de compuestos con actividad antioxidante en los residuos agroindustriales del olivo, debido a la relevancia que tomaron los antioxidantes naturales por el papel que desempeñan para evitar el deterioro de productos alimentarios, preparados farmacéuticos y cosméticos (Sherwin 1985).

En base a algunos resultados reportados en publicaciones anteriores, concluimos que extractos de alperujo de Arbequina y Coratina del Valle Central de la provincia de Catamarca, constituyen una importante fuente natural de polifenoles y aplicados sobre aceite de oliva virgen ejercen un efecto protector cuando el sustrato lipídico es sometido a condiciones forzadas de oxidación y que además, como consecuencia de la preparación de los extractos, se generó un sólido libre de antioxidantes y restos de aceite, apto para su aprovechamiento en la aplicación directa al suelo, elaboración de compost, la

utilización como fuente de celulosa, la generación de energía ó la preparación de alimentos balanceados para animales, tratamientos muy difundidos en los principales países productores del Mediterráneo (Gómez et. al. 2007; Gómez et. al. 2009).

En estudios posteriores se reporto que extractos etanólicos de hoja, madera y alperujo de la variedad Arbequina son fuentes naturales de fitofenoles con propiedades antioxidantes y que la actividad de los extractos en orden decreciente es: hoja > madera > alperujo (Gómez et al. 2013).

En la actualidad, y debido a que el alperujo es el residuo olivícola que más problemas ambientales produce, el equipo de investigación está profundizando el estudio sobre este material. La propuesta de manejo consiste en tratar al alperujo como materia prima y no como residuo, cambio conceptual que imparte originalidad a la metodología planteada y explica que el estudio se realice sobre alperujo recién obtenido del proceso industrial, evaluando metodologías extractivas, sobre las distintas fases del alperujo fresco: pulpa, carozo y agua de vegetación.

En la Tabla N°1 se muestra la distribución de los compuestos fenólicos en pulpa, carozo, aceite y agua de vegetación provenientes de aceitunas procesadas para la obtención de aceite.

Tabla N°1: Distribución de los compuestos fenólicos en los diferentes materiales originados durante la industrialización de Arbequina para aceite. Campañas 2012 y 2013

Muestra	Año	Media de Polifenoles (mg ácido cafeico /kg de residuo)	% Total
Pulpa	2012	8603,88	80,26
Carozo	2012	1730,25	16,14
Aceite Arb	2012	93,80	0,87
Agua veg	2012	292,51	2,73
Total 2012		10720,43	100,00
Pulpa	2013	6363,92	77,95
Carozo	2013	1580,87	19,36
Aceite Arb	2013	126,27	1,55
Agua veg	2013	93,55	1,15
Total 2013		8164,62	100,00

Del análisis de la tabla anterior, se concluye claramente que la pulpa proveniente del alperujo arrastra alrededor del 80 % de los compuestos fenólicos presentes en la aceituna, lo que resulta de sumo interés al pensar en estrategias de manejo del residuo.

Los compuestos fenólicos que quedan incorporados en el aceite junto a la composición lipídica del mismo, serían los responsables de la estabilidad del aceite y de los efectos protectores y antioxidantes tan valorados en el aceite de oliva.

El contenido fenólico del agua de vegetación y su aptitud para su re-utilización en la propia industria y/ó, previo tratamiento, para usos agrícolas, ya fue analizada por Gómez et al. (2013).

De las Tablas N°2 y N°3 se muestran las características físico-químicas del agua de vegetación proveniente de la industrialización de aceitunas de la variedad Arbequina procesadas por el método de dos fases. Se presentan además los valores de referencia de acuerdo a diferentes normativas para a vertido en suelo y para riego.

Parámetros	Agua de vegetación		Antecedentes	Valores de Referencia	
	2012	2013		P/ vertido *	P/ riego **
Aceite %	2,48	5,83	0,03 - 0.4%	<1 mg/l	<0,5 mg/l
Residuo sólido %	1.64	0,084		< 1 mg/l	-
pH	6,93	6,12	4,7 -6,5	6 – 8,5	6,5 – 8,4
C.E. ms/cm	1,303	0,944	3.30-41	< 2	< 2,25
TDS mg/l	871	655	-	50 – 1000 ***	-
Polifenoles (mg/l)	252,74	97,26	-	0,05	-

Tabla N°2: Características físico-químicas del agua de vegetación proveniente de la industrialización de Arbequina. Campañas 2012 y 2013

*Reglamentación de control de vertidos de líquidos residuales en la Provincia de Catamarca (2005). Ministerio Obras y Servicios Públicos - Departamento General de Irrigación, Gobierno de Mendoza (1996).

** Cerana, 1972; Análisis de aguas destinadas a usos agropecuarios.

*** Ley General de Aguas (Decreto Supremo N° 002 - 2008 – MINAM, Perú - FAO (para consumo

Parámetros	Agua de vegetación		Antecedentes	Valores de Referencia	
	2012	2013		P/vertido	P/riego
Dureza total (mg/l)	215,09	200,08	-	<400	-
Calcio (mg/l)	58,00	66,00	30 -486	225	200
Magnesio (mg/l)	16,80	8,40	58,5 -100	38	-
Bicarbonatos (mg/l)	475,8	622,2	-	-	-
Materia Orgánica (g/l)	2,645	0,9619	-	< 0,02	-
Cloruros (mg/l)	79,76	55,83	760 - 43132	< 700	100
Sodio (g/l)	0,0363	0,0434	0,03 – 0,13	0,4	-
Potasio (g/l)	0,1859	0,0812	0,73 – 6,1	0,013	-

Tabla N°3: Características minerales del agua de vegetación proveniente de la industrialización de Arbequina. Campañas 2012 y 2013

En la mencionada publicación se concluyó que el agua de vegetación de Arbequina, previamente tratada para disminuir el contenido graso y fenólico, podría ser aprovechada como agua para el riego de cultivos con tolerancia a la salinidad (moderada a buena) debido a que el tipo de suelo de la zona es compatible con las características físico-químicas del efluente. Aspecto que adquiere mayor relevancia en zonas áridas y semiáridas. En la actualidad, se están llevando ensayos de riego y de control fitosanitario para evaluar la aptitud de este recurso.

En función de los resultados presentados en la Tabla N°1 se continuó con el estudio del contenido fenólico de la pulpa y el carozo evaluando el poder extractivo de diferentes solventes orgánicos de distinta polaridad (Hexano, Acetato de etilo, metanol y etanol, éste último al 50%). Se prepararon extractos de pulpa y carozo con cada de estos solventes. Las siglas con las que se nombraron los extractos significan:

- ECH: Extracto carozo hexano
- EPH: Extracto pulpa hexano
- EPAc: Extracto pulpa acetato de etilo
- ECM: Extracto carozo metanol
- EPM: Extracto pulpa metanol
- ECE: Extracto carozo etanol
- EPE: Extracto pulpa etanol

Posteriormente se evaluó el poder extractivo de cada solvente a través del contenido fenólico de sus extractos.

Test: Tukey Alfa=0,05 DMS=1246,54683

Error: 420944,5347 gl: 31

Muestra	Medias	n	E.E.			
ECH	191,89	4	324,40	A		
EPH	200,11	6	264,87	A		
EPAc	1238,07	6	264,87	A	B	
ECM	1578,74	6	264,87		B	
ECE	2018,82	6	264,87		B	
EPM	7707,90	5	290,15			C
EPE	12229,87	5	290,15			D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Tabla N°4: Contenido en polifenoles totales de extractos de pulpa y carozo de aceituna expresado en mg/kg de ácido cafeico.

En la Tabla N°4 se observa que el contenido de compuestos fenólicos de la pulpa es significativamente mayor que el carozo y que el etanol al 50 % extrae una cantidad significativamente mayor de polifenoles que el metanol, el acetato de etilo y el hexano, tanto en pulpa como en carozo de aceituna. Así resulta que el extracto pulpa/etanol (EPE) contiene una cantidad de polifenoles significativamente superior al resto de los extractos evaluados.

Esto nos permitió concluir que la pulpa es más rica en polifenoles que el carozo y que el etanol acuoso es el solvente más adecuado de los ensayados para extraer los polifenoles de la aceituna.

A continuación se vio la necesidad de evaluar si los extractos presentaban actividad antioxidante. Para ello se midió el contenido en ortodifenoles (declarados en la bibliografía como los polifenoles con mayor capacidad de capturar radicales libres responsables de los procesos de oxidación lipídica) y se determinó la capacidad antirradicalaria de los extractos mediante el ensayo del DPPH y su poder reductor a partir del ensayo del FRAP. En la Tabla N°5 se presentan los resultados de los análisis realizados.

El mayor poder extractivo y la menor toxicidad del sistema etanol-agua 50%, comparado con el metanol, sumado a la mayor capacidad para inhibir radicales libres y al mayor poder reductor de los extractos etanólicos de pulpa y de carozo, confirman la conveniencia de este alcohol para extraer compuestos fenólicos y ortodifenólicos de los residuos industriales del olivo.

<i>Extractos</i>	<i>Polifenoles</i> (mg ácido cafeico kg - 1 pulpa)	<i>O-difenoles</i> (mg ácido cafeico kg - 1 pulpa)	<i>DPPH</i> (PI a 15 min)	<i>FRAP</i> (µg trolox g-1 de pulpa)
ECM	1578,74 A	1473,53 A	15,64 A	228,27 A
ECE	2018,82 A	1432 A	17,8 A	343,96 AB
EPM	7707,9 B	5560,17 B	64,32 B	839,6 BC
EPE	12229,87 C	7378,54 C	70,64 B	1362,45 C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Tabla N°5: Contenido polifenólico, ortodifenólico y actividad antioxidante de extractos metanólicos y etanólicos de pulpa y carozo de aceituna industrializada

La pulpa proveniente del alperujo tiene un contenido en polifenoles y ortodifenoles significativamente superior al carozo y sus extractos presentan también mayor actividad antioxidante. Comparado con otras fuentes de antioxidantes naturales la pulpa de aceituna se ubica en posición de ventaja, razón por la cual puede ser considerada una fuente natural completamente renovable de polifenoles.

El bajo contenido de polifenoles, ortodifenoles y actividad antioxidante (DPPH y FRAP) de los extractos provenientes del carozo justifican la separación industrial, mediante una descarozadora, y su aprovechamiento diferenciado como materia prima para carbón activado (Filippin et. al, 2006), combustible de calderas y fabricación de paneles tipo aglomerados, entre otras aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

Aybar V, Gómez P, Bravo M, Herrera R, Vergara Avalos L, Andrada C. 2012. Efecto de la utilización del alperujo como abono orgánico en el comportamiento del cultivar Coratina. Revista del CIZAS, 12-13 (1-2): 19-25

De Bustos María Eugenia. 2016. Residuo generado por la agroindustria olivícola en el Valle Central de Catamarca. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). En: <http://inta.gob.ar/noticias/residuo-generado-por-la-agroindustria-olivicola-en-el-valle-central-de-catamarca>

Filippín A, Pozzi M, Petek C, Matías C, Iriarte A. 2006. Obtención de carbón activado a partir de residuos oleícolas. En actas del III Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida Catamarca.

Gómez P, Segovia A, Lorenzo M, Bravo M, Herrera R, Ribotta P, Cañas M. 2013. Características físico-químicas del agua de vegetación proveniente de la molienda de arbequina para la obtención de aceite. Revista del CIZAS 14 (1-2): 51-65.

Gómez P, Bravo M, Salím Rosales C, Gómez E, Ribotta P. 2013. Obtaining phenol compound from agroindustrial remains. En actas de la VI International Conference on Polyphenols and Health. Buenos Aires

Gómez, P.; Dalla Lasta M; Salím Rosales C.; Gómez, E.; Reales N. Residuos de la industria olivícola. Los Antioxidantes. Posibilidades de aprovechamiento. Revista de Divulgación Técnica Agrícola y Agroindustrial REDITA. FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS – UNCa. Revista No 5. ISSN: 1852 – 7086. Año: 2009

Gómez E y Salim Rosales C. 2009. Actividad antioxidante de extractos de residuos de poda de olivos -Olea europaea L.- cultivar Arbequina procedentes del Valle Central de Catamarca. Tesis de grado. Universidad Nacional de Catamarca.

Hammann A, Filippin A. Pozzi M. 2011. Determinación de Ecotoxicidad del alperujo mediante bioensayos de germinación y crecimiento de Lactuca sativa. Huayllu-Bios, 5.

Hammann A, Segura H, Filippín A, Casimiro S, Matías C. 2006. Dinámica Poblacional de Lombrices de Tierra (Eisenia Foetidae) en el acompostamiento del orujo y su efecto en las características físico-químicas del mismo. En actas del III Congreso Iberoamericano de Ambiente y Calidad de Vida. Catamarca

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. INTA. 2014. Aprovechamiento agrícola de residuos de la industria extractiva de aceite de oliva. En: <http://inta.gob.ar/noticias/aprovechamiento-agricola-de-residuos-de-la-industria-extractiva-de-aceite-de-oliva/>.

Morillo Pérez J. 2007. Biorremediación del alpeorujo: estudio de la microbiota asociada y producción del exopolisacárido jamilano. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.

Pozzi M, Filippín A, Matías C, Hammann A. 2010. Posibilidad de uso del Alpechín en Fertilización de Tierras Agrícolas. Información Tecnológica, 21 (4): 117-123.

Puga B. 2014. Bioenergía: Produciendo energía a partir del olivo. Cima, 201: 16-21.

Roig A, Cayuela M, Sánchez Monedero M. 2006. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. Waste Management, 26: 960-969.

Sherwin, E. 1985. Synthetic antioxidants for fats and oils. En: Min, DB, Smouse, TH editores. Flavor Chemistry of Fats and Oils. American Oil Chemists' Society. Champaign: Illinois.pag. 155-173.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se lleva a cabo en el marco del proyecto 02/H103 financiado por la SeCyT de la UNCA, el PFIP 047 financiado por la SCTIP del MinCyT y el Programa Agrovalor financiado por el MAGyP, la SPU del MinCyT y el CIN.

Agradecemos además a los miembros y al personal de la Cooperativa los 12 Olivos por facilitarnos el ingreso a la Planta Piloto de Aceite de Oliva que tienen en convenio con la UNCA, para acceder a las muestras que requiere el proyecto.



Secretaría de Investigación y Vinculación Tecnológica

Av. Belgrano y Mtro. Quiroga s/n - Campus Universitario
San Fernando del V. de Catamarca - Argentina
TE: 03834 – 430504 /03834 – 435955- int 101
Editor responsable: Ing. Juan Ramón SEQUI
Email: sivitecfca@gmail.com