



**RESIDUOS DE LA INDUSTRIA OLIVÍCOLA
LOS ANTIOXIDANTES - POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO**

Lic. Patricia E. Gómez,
Ing. Qca. María Dalla Lasta,
Lic. Claudia Salím Rosales,
Lic. Elizabeth Gómez,
Ing. Agr. Natalia Reales.

Documento de divulgación técnica aportado por la Cátedra de Química Analítica – Facultad de Ciencias Agrarias – UNCa

RESUMEN

El **olivo** es una fuente rica y natural de **polifenoles**, sustancias de gran **actividad antioxidante**, sin embargo hasta el momento no se consideró el valor suplementario de los residuos de la industria olivícola, como fuentes naturales de estos valiosos metabolitos secundarios. Si tenemos en cuenta que la producción de aceite de oliva en el Valle Central de Catamarca genera grandes cantidades de desechos, tanto en la fase de producción primaria (restos de poda) como en la industrialización de la aceituna para producir aceite (alperujo) y que éstos constituyen materiales de origen vegetal, totalmente renovables y cada vez más abundantes, resulta perfectamente justificado el esfuerzo técnico-científico desarrollado para encontrar aplicaciones que les agreguen un valor suplementario.

En ésta dirección se están ejecutando proyectos de investigación en la UNCa. En la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales se realizan estudios sobre orujo vermicompostado con posible aplicación como enmienda orgánica en agricultura, en tanto, en la Facultad de Ciencias Agrarias, las investigaciones se focalizan en el aprovechamiento del alperujo y de los residuos de la poda del olivar como nuevas fuentes naturales de antioxidantes.

El presente informe se focaliza exclusivamente en ésta última línea de investigación que se abordó en dos etapas. En la primera de ellas se estudió la potencialidad del alperujo como fuente de antioxidantes naturales y en la segunda se avanzó sobre el análisis del aprovechamiento de los restos de poda de olivo como materia prima para la obtención de extractos con actividad antioxidante.

INTRODUCCIÓN

Radicales libres y antioxidantes

Los **radicales libres** (RL) son todas aquellas especies químicas que presentan un electrón desapareado o impar en su orbital más externo. Esta característica les confiere una configuración espacial que genera gran inestabilidad estructural, por lo que son extremadamente reactivos y tienden a captar un electrón de moléculas adyacentes con el fin de alcanzar su estabilidad electroquímica. Cuando el RL sustrae el electrón, la molécula que cede el mismo se

convierte a su vez en un RL con gran propensión física a capturar otro electrón, iniciándose así una verdadera **reacción en cadena**. Por consiguiente, son capaces de dañar de forma reversible o irreversible, todo tipo de compuestos bioquímicos, incluyendo ácidos nucleicos, proteínas, aminoácidos libres, lípidos e hidratos de carbono. Dentro de estos sistemas de biomoléculas, los lípidos representan el grupo más susceptible al ataque de los RL debido a la presencia de dobles enlaces en sus ácidos grasos.

Se define como **antioxidante** a toda sustancia que hallándose presente a bajas concentraciones, con respecto a las de un sustrato oxidable, retarda o previene la oxidación del mismo. El antioxidante al colisionar con el RL lo inactiva antes de que éste reaccione con otras moléculas funcionalmente vitales o más importantes.

Según su origen los antioxidantes se pueden clasificar en **sintéticos** y **naturales**. Los **antioxidantes sintéticos** son compuestos que se diseñaron a partir de estructuras a base de petróleo. Se caracterizan por su elevada actividad química, alta eficacia a dosis bajas, costo reducido y alta estabilidad. El mecanismo de reacción no difiere con el de los antioxidantes naturales, debido a que ambos tienen fenoles con actividad antioxidante, pero los productos secundarios que pueden generar los antioxidantes sintéticos en el proceso de fabricación de alimentos o una vez ingeridos por el hombre, son objeto de preocupación. En la industria alimenticia los más utilizados son, el BHT (Butilhidroxitolueno), el BHA (Butilhidroxianisol), el Galato de propilo y el TBHQ (Terc-butilhidroquinona).

Los **antioxidantes naturales** existen en múltiples especies de plantas, microorganismos, hongos e incluso en el reino animal. Asimismo, las diferentes partes de una planta (hojas, elementos leñosos, semillas), pueden tener composición química y actividad antioxidante diferentes. Se han estudiado principalmente a los compuestos fenólicos, a los tocoferoles y a los carotenoides. El papel en la salud de muchos de estos fitoquímicos bioactivos, es también en la actualidad objeto de investigación.

Los **compuestos polifenólicos** (CPF) constituyen un grupo complejo de metabolitos secundarios biosintetizados por el reino vegetal. Los metabolitos fenólicos actúan como **fitoalexinas**, protegen a las plantas frente a estrés provocado por el ambiente o plagas, por tanto se sintetizan en respuesta al ataque de un patógeno, como una infección provocada por un hongo o una bacteria, a la falta de agua, o bien a la alta radiación energética que sufre la planta cuando se expone por un largo período de tiempo. El contenido de CPF, es variable dentro de las diferentes especies vegetales, dependiendo del tipo de cultivo, germinación, madurez y en los alimentos derivados de estas fuentes, depende también del procesado y del almacenamiento. En el reino animal la presencia de CPF se debe exclusivamente a la ingesta de alimentos de naturaleza vegetal. Los CF de extractos de diferentes partes de la planta de olivo (hojas, frutos, flores, corteza) han sido utilizados en el pasado en medicina popular. El olivo, al igual que otras plantas aumenta la producción de CPF como respuesta a factores ambientales, como la sequía, que supone un estrés para los tejidos.

Antioxidantes en las industrias

Prevenir la oxidación de las grasas es un objetivo de gran interés en el ámbito industrial, tanto alimentario como cosmético y farmacológico. El empleo de antioxidantes en la formulación de alimentos es cada vez más habitual, ya que actúan inhibiendo la acción de los radicales libres y por lo tanto interrumpen los procesos oxidativos de degradación de lípidos y previenen enfermedades cardiovasculares y degenerativas, como el cáncer y el envejecimiento celular. Por tal motivo existe un gran interés por introducir antioxidantes y otros compuestos bioactivos, tanto en fórmulas clásicas como en nuevos alimentos funcionales.

En la actualidad se dispone de diversos aditivos antioxidantes sintéticos y naturales autorizados. Sin embargo, muchos de los sintéticos están bajo sospecha de ser potenciales cancerígenos por lo que la investigación se ha dirigido hacia la búsqueda de fuentes alternativas de antioxidantes naturales.

Actualmente se comercializan extractos vegetales con propiedades antioxidantes, pero existe una gran confusión en el diseño de los aditivos y muchas dudas de su eficacia, pues también son diversas las formas de evaluar su bioactividad. Además, los mercados toman diferentes posturas con respecto a la autorización del empleo de los extractos. En España, por ejemplo, se autoriza el uso de extractos de olivo para las alteraciones circulatorias leves, como coadyuvante en el tratamiento de la hipertensión arterial y como diurético. La hoja de olivo permite igualmente tratar los trastornos asociados a la hipertensión arterial, como cefaleas, vértigos y zumbidos de oídos. El ministerio de sanidad alemán, en cambio, a falta de un número mayor de ensayos clínicos, no ha aprobado ninguna indicación para los extractos de olivo. En nuestro país se comercializan numerosos preparados fitoterapéuticos en presentaciones simples, presentaciones compuestas o en fórmulas magistrales que contienen hojas de olivo o aceite, indicados en hipertensión arterial esencial moderada, insuficiencia circulatoria cerebral, hiperlipemias y para la prevención de arteriosclerosis.

Catamarca y los residuos de la industria olivícola

Catamarca ha logrado posicionarse en el liderazgo nacional de la producción olivícola, con una superficie de 24.000 hectáreas de cultivo, distribuida entre el Valle Central, Valle de Pomán y Tinogasta.

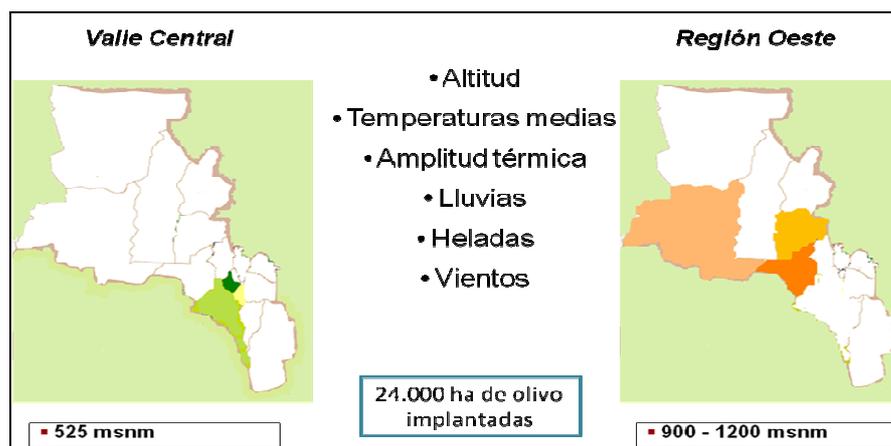


Gráfico 1: Zonas olivícolas de Catamarca

Como resultado de la producción de aceite de oliva se generan grandes cantidades de “desechos”, tanto en la fase de producción primaria como en la industrialización de la aceituna para producir aceite. En nuestra provincia, las nuevas plantas extractoras de aceite adoptaron, casi en su totalidad, el sistema de industrialización de dos fases, por lo que el principal “deshecho” que producen es el alperujo.

Si consideramos que casi un 80% de la aceituna procesada se convierte en alperujo, en el año 2007, con una cosecha que rondó las 52.000 toneladas de aceituna molida se obtuvo alrededor de 41.600 toneladas de alperujo. El tratamiento que habitualmente se está realizando en las almazaras es someter los alperujos a una segunda centrifugación, denominada “de repaso”, obteniéndose un aceite virgen lampante y un alperujo de residuo más agotado en aceite. Finalmente el alperujo es bombeado hasta unas piletas donde se acumula y se da inicio a una biodegradación anaeróbica generadora de gases que producen un olor muy desagradable en los alrededores y un calor de reacción tan elevado que suele producir el incendio de la “orujeira”. Otros residuos, de gran potencialidad y

completamente desaprovechados en la actualidad, son los procedentes de la poda, tanto hojas como madera, que en nuestra provincia proporciona una biomasa de entre 150 a 200 m³ por hectárea. Para evitar labores extras y controlar plagas en el olivar, estos restos suelen amontonarse en espacios aislados, para ser posteriormente quemados, enterrados o ser sometidos a molienda para su posterior incorporación al suelo.



Gráfico 2: Residuos de la industria olivícola

Primera etapa: Riqueza en polifenoles y actividad antioxidante de extractos alperujo.

Atendiendo a la cantidad de alperujo producido por campaña en la provincia y a las características propias de este residuo se planteó como objetivo recuperar los polifenoles presentes en el alperujo y evaluar la actividad antioxidante de diferentes extractos fenólicos de alperujo.

Para ello se procedió a preparar extractos, por maceración con solventes orgánicos, a partir de alperujo dos variedades de olivo: Arbequina y Coratina.

Extractos de Alperujo	Polifenoles totales %
<i>Arbequina</i>	1,1142
<i>Coratina</i>	1,6178
Media	1,3660

Tabla Nº 1: Porcentaje de polifenoles totales en alperujo de Arbequina y Coratina. **Fuente:** Elaboración propia

En la Tabla Nº 1 se presentan los contenidos porcentuales de fenoles totales en los alperujos de Arbequina y de Coratina.

A modo comparativo en la Tabla Nº 2, se presentan los rendimientos fenólicos de extractos de porotos de soja y salvado de avena obtenidos por investigadores interesados en hallar fuentes naturales de antioxidantes.

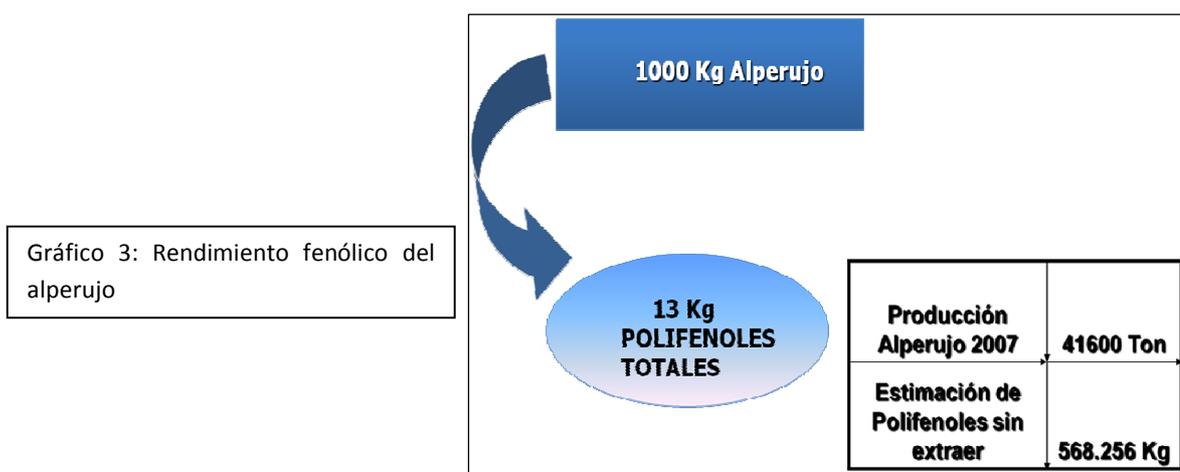
Extractos	Polifenoles totales %
<i>Etanólico de porotos de soja</i>	0,034
<i>Metanólico de porotos de soja</i>	0,032
<i>Con acetato de etilo de poroto de soja</i>	0,002
<i>Etanólico en salvado de avena</i>	0,029
<i>Metanólico en salvado de avena</i>	0,028
<i>Con acetato de etilo en salvado de avena</i>	0,004

Tabla Nº 2. Contenido de compuestos fenólicos en extractos vegetales.

Fuente: Revista A&G.

Se pone en evidencia la posición de ventaja que tienen los extractos de alperujo sobre los extractos vegetales de la Tabla Nº 2, lo que nos permite sugerir que tanto el alperujo de Arbequina como el de Coratina podrían convertirse, tratamiento mediante, en una fuente de antioxidantes naturales importante.

Tomando el promedio del rendimiento obtenido para los extractos de Arbequina y Coratina se puede estimar que por cada kilogramo de alperujo obtenido se podrían extraer alrededor de 13,66 g de biofenoles, lo que equivale a 13,66 Kg de fenoles totales por cada tonelada de alperujo extractado. Haciendo una estimación sobre 41.600 ton. de alperujo producidas a nivel provincial solo en el año 2007 se podrían haber extraído 568.256 kg de polifenoles.



Una vez corroborada la presencia y abundancia de este grupo de antioxidantes en el alperujo de Arbequina y Coratina, se determinó si los extractos presentaban ó no actividad antioxidante.

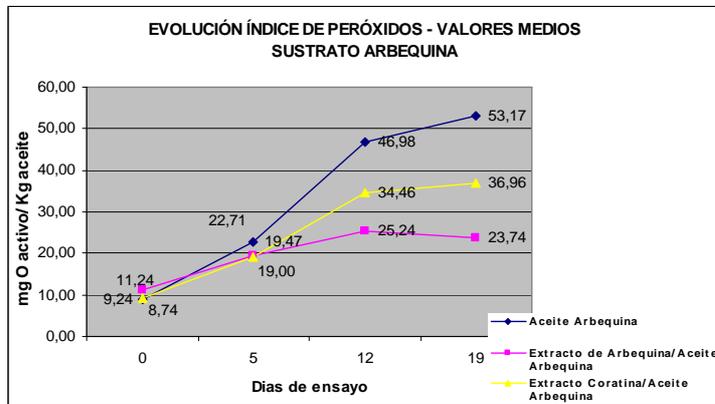


Gráfico N° 4: Efecto amortiguador de los extractos fenólicos de alperujo sobre la oxidación de aceite de oliva de Arbequina. (*)
 los extractos fenólicos sobre la oxidación de los sustratos lipídicos.

El efecto fue más notorio sobre el aceite de Arbequina, con menor contenido fenólico inicial. Otro aspecto importante es que el extracto de Arbequina presenta mayor actividad antioxidante que el extracto de Coratina, este

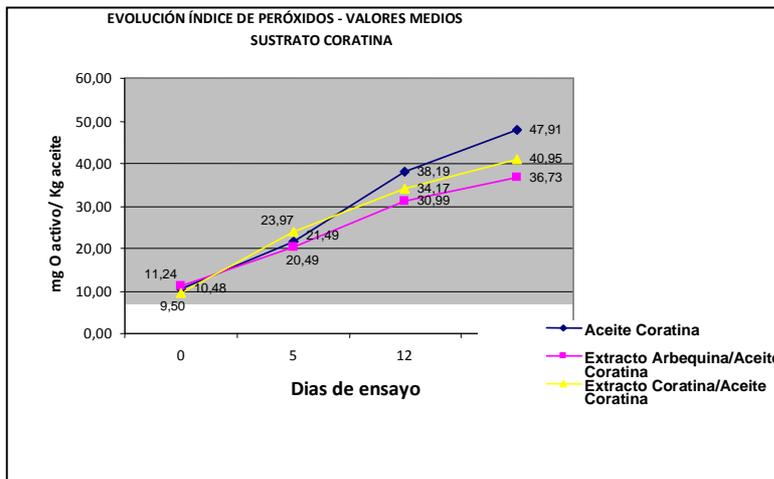


Gráfico N° 5: Efecto amortiguador de los extractos fenólicos de alperujo sobre la oxidación de aceite de oliva de Coratina. (*)

comportamiento nos permite suponer que existen diferencias en la naturaleza química de los principios activos provenientes de ambos alperujos y que los fenoles provenientes de Arbequina tienen mayor capacidad antioxidante.

Para ello se aplicaron los extractos fenólicos de alperujo sobre muestras de aceite de oliva, de Arbequina y de Coratina, y se sometieron a calentamiento a 80 °C durante 19 días, comparándolo con un aceite testigo (sin incorporación de tratamiento).

El Índice de Peróxidos (IP) es un parámetro indicador del estado de oxidación de un aceite. En los Gráfico N° 4 y 5, se muestra la evolución del IP en aceites de Arbequina y Coratina, con y sin la aplicación de los extractos de alperujo de Arbequina y Coratina, a lo largo de los 19 días del ensayo. Se observa un efecto protector de

los extractos fenólicos sobre la oxidación de los sustratos lipídicos.

(*) Datos completos publicados en "Evaluación de la actividad antioxidante de extracto fenólico de alperujo". Gómez P. E., Dalla Lasta M., Porcú E., Bravo M., Nieto S., Kaen R. Aceites y Grasas .N° 67. Tomo XVII. Vol. 2. Año: 2007. Buenos Aires, Argentina. pp. 336-341

A modo de conclusión podemos señalar que los 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.

Por otra parte, 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, para elaboración de

compost, la utilización como fuente de celulosa, la generación de energía ó en la preparación de alimentos balanceados para animales, tratamientos muy difundidos en los principales países productores.

Segunda etapa: Riqueza en polifenoles y actividad antioxidante de extractos de madera y hojas procedentes de la poda de olivo

En una segunda etapa, continuando con la misma línea de investigación y en el marco del Proyecto Federal de Innovación Productiva (PFIP-2006) "Aprovechamiento sustentable de los polifenoles presentes en hojas de olivos originarios del Valle Central de la Provincia de Catamarca" se avanzó sobre el estudio de la potencialidad de los restos de poda de olivo como fuente de antioxidantes naturales. Surgió así la elaboración de un proyecto de tesis de licenciatura denominado: "Actividad antioxidante de extractos de residuos de poda de olivos -*Olea europaea* L.- cultivar Arbequina procedentes del Valle Central de Catamarca".

Los objetivos planteados en la mencionada investigación estuvieron dirigidos a:

- Valorar la potencialidad de los restos de la poda de olivos (*Olea europaea* L.), de la variedad Arbequina, procedentes del Valle Central de la Provincia de Catamarca, como fuente de antioxidantes naturales.
- Evaluar la actividad antioxidante de extractos de residuos de poda de olivos (*Olea euroeaea* L.), de la variedad Arbequina, procedentes del Valle Central de la Provincia de Catamarca.

En primer lugar se obtuvieron extractos de hoja y madera de olivo en etanol acuoso 50% y se midió el contenido en polifenoles totales y ortodifenoles.

En la Tabla Nº 3 se muestran los rendimientos de las hojas y la madera de olivo de la variedad Arbequina en polifenoles totales y orto-difenoles.

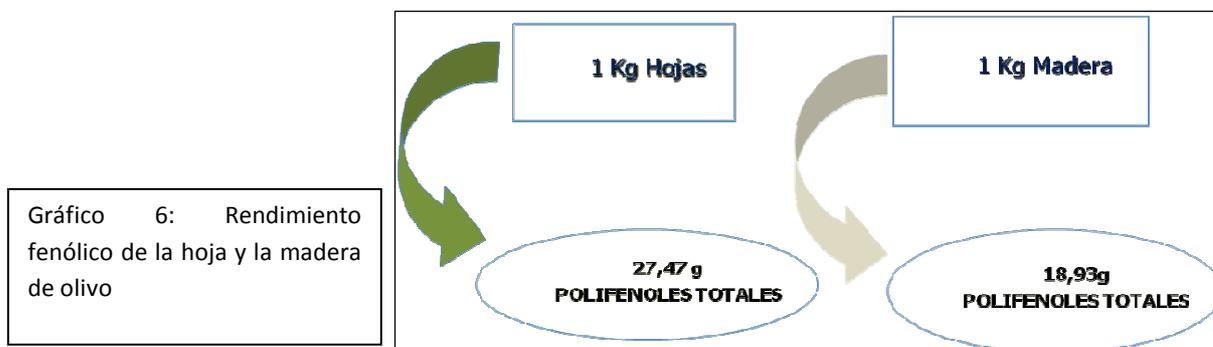
	<i>Polifenoles totales</i>	<i>O-difenoles</i>
<i>Extractos</i>	%	%
<i>Hoja/etanol</i>	2,74	1,74
<i>Madera/etanol</i>	1,89	0,73
<i>% Diferencia de extracción por material vegetal</i>	31,05	57,97

Tabla 3: Porcentaje de polifenoles totales y ortodifenoles en hojas y madera de olivo

En base a los resultados registrados en el presente estudio, podemos estimar que con etanol:acuoso puede llegar a obtenerse para la hoja y madera respectivamente 27,48 g y 10,56 g de fitofenoles por kilogramo de residuo, lo que incrementa el interés del estudio de la potencialidad antioxidante de los extractos.

El extracto etanólico de hoja presenta un 31,05% más de polifenoles que el de madera y los contenidos de ortodifenoles en hoja presentan incrementos de un 57,97%, comparados con los de madera. Estos resultados confirman lo publicado en otras investigaciones acerca de que las hojas presentan naturalmente mayor contenido en

polifenoles totales que la madera. Sin embargo, comparados con otras fuentes alternativas de compuestos fenólicos (Tabla 2), tanto las hojas como la madera de olivo de la variedad Arbequina procedente de la poda, pueden ser consideradas excelentes fuentes de polifenoles naturales. Otro aspecto a resaltar es que el extracto etanólico de hoja, con los contenidos más elevados en polifenoles totales tiene un 63,35% de ortodifenoles, declarados como los polifenoles de mayor actividad antioxidante.



Después de corroborar, en función de los rendimientos en polifenoles y ortodifenoles, la riqueza en antioxidantes naturales de los restos de poda de olivo se determinó la capacidad de ambos extractos para capturar de radicales libres (aplicando el método del DPPH), esta medición es un indicador de la capacidad antioxidante de los extractos.

Concentración	Extractos Etanólicos	Medianas*
100 ppm	Hoja	91, 55 C
	Madera	58,77 BC
300 ppm	Hoja	92,61 D
	Madera	92,37 D
600 ppm	Hoja	92,54 D
	Madera	92,52 D

Tabla Nº 4. Porcentaje de inhibición de radicales libres de los extractos de hoja y madera de olivo.

Letras distintas indican diferencias significativas por concentración al 5%

Los resultados obtenidos resumidos en la Tabla Nº 4 muestran que los extractos etanólicos de hoja y madera de olivo son excelentes captadores de radicales libres y podrían ser considerados una fuente potencial de antioxidantes. A concentraciones bajas los extractos de hoja presentan mejor bioactividad que los de madera. A 300 y 600 ppm no se observan diferencias significativas entre los extractos de ambos residuos.

Dado que el sistema DPPH es un sistema polar, resta evaluar el comportamiento antioxidante de los extractos sobre un sistema lipídico real.

Para finalizar se procedió a evaluar la actividad antioxidante de extractos de los restos de la poda de olivos de la variedad Arbequina, a partir de su aplicación sobre un alimento lipídico. Para ello los extractos de hoja y madera de olivo fueron aplicados sobre un aceite de Arbequina virgen y posteriormente fueron sometidos a condiciones forzadas de oxidación (80 °C y cámara de aire) durante 5 días. Se controlaron los parámetros de oxidación a lo largo del proceso, observándose que:

- Existe baja incorporación de los fenoles adicionados con los extractos en el sustrato lipídico, debido a que los fenoles extraídos de la hoja y la madera son polares y presentan baja solubilidad en el aceite.
- Sólo a temperatura ambiente, antes del ingreso a la estufa, los extractos ejercen un moderado efecto inhibitor sobre la formación de hidroperóxidos en el aceite.
- Es importante señalar que los extractos no modifican significativamente el porcentaje de acidez y que la composición ácida se mantiene inalterada.
- A elevada temperatura, pareciese que los extractos contribuyen a incrementar la velocidad de la oxidación en lugar de atenuarla, lo que denota cierta termolabilidad.
- Los resultados expuestos señalan que, a pesar de la elevada capacidad de captura del radical libre DPPH puesta de manifiesto por los extractos de hoja y madera de olivo, en ninguno de los casos su aplicación sobre el aceite de oliva virgen, ejerce un efecto protector sobre la oxidación lipídica una vez sometidos a efectos de la temperatura.

Cabe resaltar, que la acción antioxidante de extractos de especies vegetales depende, entre otros factores, de la polaridad de los solventes de extracción y del sustrato que se protege con el antioxidante, por lo que se podría explicar que el bajo porcentaje de incorporación se deba fundamentalmente a la diferencia de polaridad entre los polifenoles extraídos de las hojas ó la madera y el sustrato.

Como consecuencia de ello, los extractos no muestran una buena distribución en el aceite, lo que dificulta la disponibilidad y difusión de los compuesto fenólicos presentes en ellos, manifestando, simultáneamente, un bajo efecto inhibitor sobre el sistema lipídico puro.

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

En general, los resultados obtenidos aportan conocimientos que dan indicio acerca de la posibilidad de considerar los residuos provenientes de la industria olivícola como subproductos y materia prima para el aislamiento de extractos fenólicos, e inclusive compuestos puros con actividad antioxidante. El cambio de concepto, de residuos industriales a materias primas completamente renovables, no sólo contribuiría en la prevención de problemas ambientales, sino que también le otorgaría rentabilidad a un material desaprovechado, abriendo simultáneamente nuevas vetas comerciales al sector.