

## **Resumen.**

El aceite de arroz es considerado un subproducto de la industria arroceras y éste posee alrededor de un 3 a 5 % de lípidos insaponificables. Dentro de este grupo de lípidos se encuentran diversos antioxidantes naturales como los tocoferoles, tocotrienoles y los orizanoles. De acuerdo con lo informado en bibliografía los orizanoles representan entre el 0.9 y 2.9 % del aceite crudo mientras que los tocoferoles solamente el 0.1 %. Los orizanoles están constituidos por un grupo de 9 a 10 moléculas diferentes siendo cuatro de ellas las mayoritarias en el aceite de salvado de arroz: el ferulato de  $\beta$ -sitosterilo, el ferulato de campesterilo, el ferulato de 24-metilen cicloartanilo y el ferulato de cicloartenilo. Diversos investigadores han informado que en la etapa de neutralización alcalina, durante el proceso de refinación química, los orizanoles quedan retenidos mayoritariamente en la fase acuosa alcalina conjuntamente con los ácidos grasos libres presentes en el aceite crudo. De esta forma, se genera un subproducto denominado borras de neutralización o "soapstock" que contienen no solamente los ácidos grasos libres bajo forma de jabones sino también gran parte de los orizanoles presentes en el aceite de salvado de arroz crudo. Por lo tanto, estas borras constituyen un material rico en estos antioxidantes siendo generalmente destinadas a la alimentación animal.

Es bien conocido que los orizanoles poseen un poder antioxidante probado y por ende se fabrican concentrados de orizanoles encapsulados de calidad farmacéutica con un valor que oscila entre 1.0 y 1.5 dólares americanos por gramo de orizanol puro. Por este motivo diferentes trabajos de investigación han informado acerca de distintos métodos para su recuperación (Soxhlet, partición con solventes, cristalización, separación en fase sólida) incluyendo la combinación de ellos para alcanzar concentrados de elevada pureza.

El objetivo de esta tesis fue a partir de las borras de neutralización concentrar los orizanoles con el fin de obtener un concentrado con un poder antioxidante similar al de los orizanoles puros y compararlo con la actividad antioxidante de otros antioxidantes sintéticos y naturales. Las borras de neutralización utilizadas fueron gentilmente suministradas por Arrozur S.A. Ellas fueron caracterizadas químicamente para posteriormente estudiar diferentes métodos de concentración de los orizanoles. Los métodos de concentración utilizados se basaron en la extracción por Soxhlet y en la partición con solventes. Los concentrados obtenidos presentaron un contenido de orizanoles que varió entre 5.3 % y 17.8 %. A partir del método con el cual se obtuvo el

concentrado con 17.8 % de orizanoles se diseñó un nuevo método con el fin de aumentarlos en el concentrado final. En este nuevo método las borras se modificaron químicamente previamente a la partición con solventes. Dicha modificación fue realizada con el objetivo de convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos cambiando así su afinidad por el solvente de extracción utilizado. Mediante este método se obtuvo un concentrado que alcanzó un contenido de orizanoles del 31.3 %, casi el doble respecto al método sin la modificación de las borras. Este concentrado con una tercera parte de orizanoles se utilizó para estudiar el estudio de su poder antioxidante y se lo comparó con el de un estándar de orizanoles puros. Por otra parte, también se comparó su poder antioxidante con el de diferentes antioxidantes naturales y sintéticos comúnmente utilizados en la industria. Los métodos utilizados con este objetivo fueron el método de enranciamiento acelerado (OSI-Rancimat), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), y el seguimiento de los hidroperóxidos del linoleico mediante cromatografía de alta resolución (HPLC). Los análisis realizados mediante el método OSI mostraron que el factor de protección para el aceite de soja y el aceite de girasol de alto oleico con el agregado de orizanoles puros en una concentración de  $3 \times 10^{-3}$  M fue de 1.9 y 5.7, respectivamente. Sin embargo, para el aceite de soja con la adición de TBHQ y de  $\alpha$ -tocoferol en concentración de  $3 \times 10^{-3}$  M fue de 4.1 y 18.4 respectivamente. Mediante la aplicación de la calorimetría diferencial de barrido fue posible determinar parámetros vinculados con la cinética de oxidación. La aplicación del método de calorimetría diferencial de barrido no isotérmico mostró que los resultados de energía de activación para el aceite de soja sin antioxidantes fueron similares a los encontrados por otros investigadores, 62 y 65 kJ/mol. Análisis realizados sobre de los ésteres metílicos mostraron que el BHT presentó un factor de protección de 13.3, 8.4 y 7.5 mientras que para los orizanoles fue de 1.3, 2.9 y 5.2 preparados a partir de los aceites de chía, girasol y girasol alto oleico respectivamente.

Todos estos métodos aplicados sobre diferentes matrices lipídicas y realizados en distintas condiciones mostraron que los orizanoles poseen un bajo poder antioxidante y que el concentrado de orizanoles con un contenido de 31.3 % presentó un poder antioxidante similar a los orizanoles puros.