

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**TAÍS CAMPAGNARO**

**EXTRAÇÃO DO ÁCIDO FÍTICO DO FARELO DE ARROZ DESENGORDURADO  
POR ULTRASSOM AUXILIADO PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

**MEDIANEIRA**

**2022**

**TAÍS CAMPAGNARO**

**EXTRAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO DO FARELO DE ARROZ DESENGORDURADO  
POR ULTRASSOM AUXILIADO PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

**Phitic acid extraction from the defatted rice bran by ultrasound aided by the  
adsorption process**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Alimentos em Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ilton José Baraldi.

Coorientadora: Profa. Dra. Cristiane Canan

**MEDIANEIRA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**TAÍS CAMPAGNARO**

**EXTRAÇÃO DE ÁCIDO FÍTICO DO FARELO DE ARROZ DESENGORDURADO  
POR ULTRASSOM AUXILIADO PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia de Alimentos da  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
(UTFPR).

Data de aprovação: 15/junho/2022

---

Prof. Dr. Ilton José Baraldi  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira

---

Prof. Dr. Flávio Dias Ferreira  
Doutorado  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Medianeira

---

Profa. Dra. Carolina Castilho Garcia  
Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Medianeira

**MEDIANEIRA  
2022**

## RESUMO

O farelo de arroz desengordurado (FAD) é um subproduto da indústria de arroz. Dentre os principais compostos presentes no FAD destaca-se a presença do ácido fítico (AF), composto altamente quelante com potencial antioxidante devido a sua capacidade de ligar-se ao ferro. A extração do AF ocorre em meio ácido seguido de agitação. Este trabalho investigou a extração do AF do FAD assistida por ultrassom, tendo sido utilizado um planejamento central composto rotacional (DCCR), sendo as variáveis independentes o tempo e a concentração de HCl e a variável resposta o rendimento de extração, para determinar as melhores condições de extração. Em seguida estudou-se a extração do AF do FAD em sistema contra corrente, objetivando um rendimento de 97%, porém com redução do uso de solvente (solução de HCl) e aumento da concentração de AF no extrato produzido. Como um processo alternativo à extração em contracorrente, utilizou-se a extração combinada com o processo de adsorção em resina de troca iônica A-111 (Purolite®). Obteve-se que o rendimento de extração do AF aumenta quadraticamente com o tempo e a concentração de HCl, definindo-se uma concentração de HCl de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e tempo de 3,5 minutos para obter o máximo de rendimento. No estudo da extração contracorrente, determinou-se ser necessário 4 estágios de extração com uma razão de solvente (solução de HCl) em FAD de 6,67 para obter um rendimento de 97%, tendo sido obtida concentração de AF no extrato produzido de  $23,8 \text{ g L}^{-1}$ . A extração de AF do FAD seguido de adsorção em A-111 (Purolite®) com a recirculação da solução de HCl (processo repetido por 3 vezes), obteve rendimento similar ao da extração em contracorrente, porém o processo foi de maior simplicidade de execução. Finalmente efetuou-se a dessorção do AF da resina A-111 com solução de NaCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  obtendo-se um extrato de AF em solução salina que possui potencial para ser um excelente inibidor de crescimento de microrganismos.

**Palavras-chave:** Processo integrado; Purificação; *Oryza sativa*.

## ABSTRACT

Defatted rice bran (FAD) is a by-product of the rice industry. Among the main compounds present in FAD, there is the presence of phytic acid (FA), a highly chelating compound with antioxidant potential due to its ability to bind iron. The extraction of FA takes place in acidic medium followed by agitation. This work investigated the ultrasound-assisted extraction of FA from FAD, using a rotational composite central planning (DCCR), with the independent variables being the time and HCl concentration and the response variable the extraction yield, to determine the best conditions. of extraction. Then, the extraction of FA from FAD in a countercurrent system was studied, aiming at a yield of 97%, but with a reduction in the use of solvent (HCl solution) and an increase in the concentration of FA in the extract produced. As an alternative process to countercurrent extraction, extraction combined with adsorption process on A-111 ion exchange resin (Purolite®) was used. It was found that the extraction yield of AF increases quadratically with time and HCl concentration, defining an HCl concentration of  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  and a time of 3.5 minutes to obtain the maximum yield. In the study of countercurrent extraction, it was determined to be necessary 4 stages of extraction with a ratio of solvent (HCl solution) in FAD of 6.67 to obtain a yield of 97%, having obtained a concentration of FA in the extract produced of  $23.8 \text{ g L}^{-1}$ . The extraction of FA from FAD followed by adsorption on A-111 (Purolite®) with the recirculation of the HCl solution (process repeated 3 times), obtained a yield similar to that of the countercurrent extraction, but the process was of greater simplicity of execution. Finally, FA desorption was carried out from A-111 resin with  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  NaCl solution, obtaining an FA extract in saline solution that has the potential to be an excellent inhibitor of microorganism growth.

**Keywords:** Integrated process; Purification; *Oryza sativa*.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental DCCR - Valores codificados e reais .....	31
Tabela 2 - Metodologia de cálculo das variáveis envolvidas na extração .....	33
Tabela 3 – Resultado dos experimentos do planejamento DCCR .....	39
Tabela 4 - Estimativa por ponto e teste de hipótese para os coeficientes.....	39
Tabela 5 - Tabela ANOVA para o rendimento de extração de Ácido Fítico .....	40
Tabela 6 - Dados de equilíbrio de extração de sólidos e AF assistida por ultrassom para diversas razões de FAD/Solvente .....	42
Tabela 7 - Balanços de massa para os componentes de cada corrente .....	43
Tabela 8 - Resultados da Extração Combinada com Adsorção .....	44

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Partes do grão de arroz .....	16
Figura 2 - Beneficiamento do arroz em casca com as proporções aproximadas de seus produtos e subprodutos.....	16
Figura 3 - Molécula de ácido fítico.....	18
Figura 4 - Esquema das principais etapas de extração sólido-líquido.....	24
Figura 5 - Extração sólido-líquido em um único estágio.....	24
Figura 6 - Sistema em contracorrente com múltiplos estágios .....	25
Figura 7 - Sistema em contracorrente .....	26
Figura 8 - Extração contracorrente em múltiplos estágios .....	26
Figura 9 - Esquema experimental para determinar as condições de equilíbrio de extração.....	32
Figura 10 - Etapa “A” – adição do FAD e remoção do FAD exaurido.....	35
Figura 11 - Etapa “B” – Remoção de solvente com soluto extraído e adição de solvente .....	36
Figura 12 - Sistema de Extração de AF de FAD seguido de adsorção .....	37
Figura 13 - Superfície de contorno que mostra o Rendimento em função das variáveis codificadas [H+] – X1 e tempo – X2 .....	41

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Gerais .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Farelo de arroz desengordurado.....</b>	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Ácido fítico .....</b>	<b>18</b>
3.2.1	Capacidade antioxidante do ácido fítico .....	19
<b>3.3</b>	<b>Métodos de extração.....</b>	<b>22</b>
3.3.1	Extração sólido-líquido .....	23
<u>3.3.1.1</u>	<u>Extração sólido-líquido em estágio simples.....</u>	<u>24</u>
<u>3.3.1.2</u>	<u>Extração sólido-líquido com múltiplos estágios .....</u>	<u>25</u>
<u>3.3.1.3</u>	<u>Extração assistida por ultrassom.....</u>	<u>27</u>
<b>3.4</b>	<b>Métodos de purificação de ácido fítico .....</b>	<b>28</b>
<b>3.5</b>	<b>Processo integrado extração-adsorção .....</b>	<b>29</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostras e reagentes .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Determinação das condições de extração do AF .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3</b>	<b>Extração contracorrente .....</b>	<b>32</b>
4.3.1	Determinação de $L/B$ em função de “Xi” .....	32
4.3.2	Projeto de sistema de extração em contracorrente .....	34
4.3.3	Validação dos Cálculos do Sistema em Contracorrente.....	35
<b>4.4</b>	<b>Extração combinada com adsorção.....</b>	<b>36</b>
<b>4.5</b>	<b>Determinação de ácido fítico.....</b>	<b>37</b>
<b>4.6</b>	<b>Determinação de sólidos totais.....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>Planejamento de experimentos.....</b>	<b>39</b>

<b>5.2</b>	<b>Extração contracorrente .....</b>	<b>42</b>
<b>5.3</b>	<b>Extração combinada com adsorção .....</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e consumidor de arroz quando se exclui os países asiáticos. Sua produção mundial no ano de 2019 foi de 755.473.800 toneladas (FAO, 2019).

Durante o beneficiamento do arroz, a película e o germe (embrião) são quase integralmente retirados pelo polimento dos grãos, dando origem ao farelo (BASSINELLO; CASTRO, 2004). O farelo de arroz representa de 5 a 8% do total do grão de arroz e, é uma das partes mais nutritivas do grão, fonte de proteínas, fibras diéticas, compostos funcionais como orizanol e tocotrienos, além de lipídeos (JULIANO, 1985; MCCASKILL; ZHANG, 1999; ORTHOEFER, 2005).

Na industrialização de arroz, ainda se extrai a fase lípida do farelo de arroz, produzindo óleo de arroz e tendo como subproduto o farelo de arroz desengordurado (FAD) (CANAN et al., 2011) que possui como principal destino a fabricação de rações animais.

Na composição do FAD, destaca-se a presença de ácido fítico (AF), composto que é altamente quelante e possui potencial biológico, uma vez que atua como antioxidante e mostra atividade contra algumas doenças e patologias (AGOSTINHO et al., 2016). A extração de AF ocorre facilmente utilizando solução de HCl como solvente (meio ácido), aplicando ultrassom, possibilitando uma extração de aproximadamente 13% em massa do FAD (BLOOT, 2016).

Com o objetivo de possibilitar uma maior concentração de AF na extração e facilitar o processo de remoção do solvente, a extração contracorrente com vários estágios é uma opção, pois possibilita a extração de um soluto de interesse, como o AF, de um determinado sólido, o FAD, utilizando na extração do solvente solução de HCl (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2004).

Para purificar o AF, Bloot (2016) utilizou adsorção por meio da utilização de resina de troca iônica comercial A-111 (Purolite) utilizando NaCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> como dessorvente e obteve uma concentração de AF de 5,0 g L<sup>-1</sup>.

Processos integrados podem ser usados como tecnologias inovadoras pela combinação de, pelo menos, duas operações unitárias, para melhorar a produtividade, rendimento e economia, minimizando operações unitárias e consumo de energia e fornecimento de extratos de alta qualidade (PRADAL et al., 2018). Processos de extração-adsorção têm sido propostos para purificação de compostos de interesse comercial de vegetais.

Pradal et al. (2018) realizaram extração-adsorção seletiva de polifenóis de chicória e observou que a temperatura na fase líquida, número de ciclos do extrato na coluna e a relação entre adsorvente/base de chicória podem influenciar no desempenho do processo e obtiveram recuperação de compostos fenólicos antioxidantes 63% superior à extração convencional, além de simplificar o processo.

Portanto, o trabalho teve como objetivo utilizar um processo integrado de extração-adsorção do tipo catiônica do AF do FAD, utilizando uma alta razão FAD em solvente HCl, para a obtenção de um extrato com alta concentração de AF. O AF do extrato foi recuperado por adsorção e o solvente reutilizado em sucessivas extrações.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Gerais**

Extrair ácido fítico do farelo de arroz desengordurado (FAD) através de extração-adsorção, utilizando-se resina adsorvente A-111 (Purolite®) em uma razão alta de farelo de arroz / solução de HCl para permitir melhor concentração na solução de ácido fítico a ser purificado, e reutilizar o solvente.

### **2.2 Específicos**

- Através de um planejamento experimental, determinar tempo e concentração de HCl para extração de AF em banho ultrassônico;
- Estudar a concentração de AF extraída em função da razão do solvente (solução de HCl) e números de estágios;
- Estudar o processo de extração em contracorrente de extração do AF do FAD;
- Estudar o processo de extração combinado com adsorção em leito fixo contendo A-111 (Purolite®), seguido de recirculação do solvente.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Farelo de arroz desengordurado

O arroz é uma planta da família das gramíneas, do gênero *Oryza*, que possui em torno de vinte espécies, sendo as mais comuns as *Oryza sativa* L. e a *Oryza globerrima* L. Originalmente eram cultivadas em ambientes secos, e com o passar do tempo as mutações tornaram-nas semiaquáticas (PEREIRA, 2010).

O arroz (*Oryza sativa* L.) destaca-se por ser um produto consumido mundialmente. No Brasil, o consumo de arroz foi de 7,2 milhões de toneladas em 2019/2020. O Brasil é o 10° produtor e consumidor e 9° exportador mundial de arroz. O consumo aparente médio mundial é de 54 kg por pessoa por ano, com o Brasil se destacando com 32 kg por pessoa por ano (COELHO, 2021). Sua produção mundial no ano de 2019 foi de 755.473.800 toneladas (FAO, 2019).

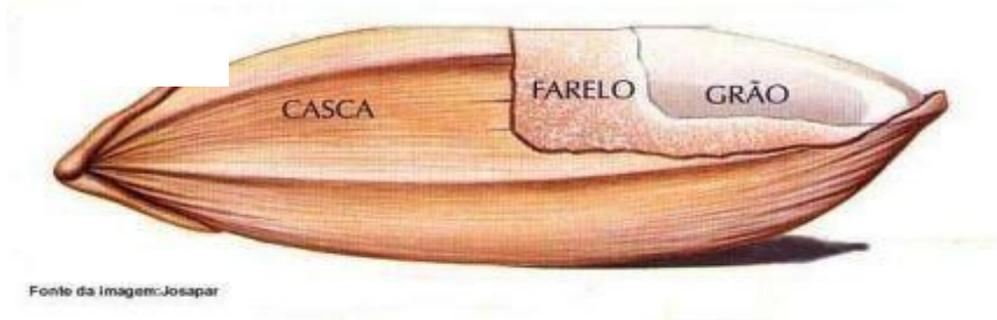
O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) classifica o arroz em dois grupos conhecidos como: em casca e beneficiado (BRASIL, 2010). Este, por sua vez, é dividido nos seguintes subgrupos: polido (arroz branco comum); integral (macrobiótico ou esbramado).

O arroz é constituído de casca, película, germe e endosperma. A película refere-se ao conjunto de camadas de células situadas entre a casca e o endosperma (pericarpo e aleurona). Durante o beneficiamento do arroz, a película e o germe (embrião) são quase integralmente retirados pelo polimento dos grãos, dando origem ao farelo (BASSINELLO; CASTRO, 2004).

O grão inteiro é constituído por diversos tecidos, que apresentam estrutura, composição química e funções diferenciadas. A casca constitui de 15 a 30% do peso do grão (dependendo da variedade, práticas culturais, localização geográfica, estação do ano e temperatura). Minerais e celulose são os maiores componentes da casca. O pericarpo (farelo) é composto por camadas que envolvem o endosperma amiláceo do grão de arroz, sendo rico em proteínas, lipídeos, vitaminas e sais minerais (DORS; PINTO; BADIALE-FURLONG, 2009).

O farelo de arroz encontra-se entre o grão e casca (Figura 1), e é composto pelo pericarpo, tegumento, parte amilácea interna e camada aleurona (FILARDI, 2017).

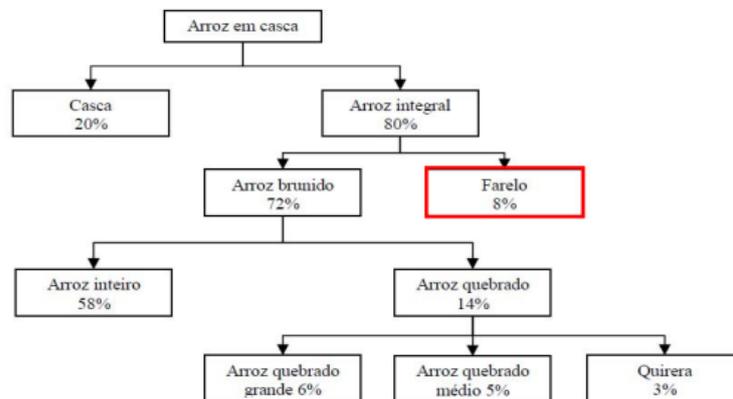
**Figura 1 - Partes do grão de arroz**



Fonte: modificado de Ferreira (2018)

Após seu beneficiamento, o farelo de arroz pode representar de 5 a 8% do peso total do grão (Figura 2) (PARRADO et al., 2006).

**Figura 2 - Beneficiamento do arroz em casca com as proporções aproximadas de seus produtos e subprodutos.**



Fonte: modificado de Silva (2012)

As principais potencialidades de aproveitamento do farelo de arroz são: extração do óleo comestível, aditivo em rações animais, adubo, extrato proteico, fonte de fibras e adsorventes (SANTOS; STONE; VIEIRA, 2006).

Na indústria alimentícia, pelo seu alto poder de absorção de óleo, o farelo de arroz apresenta grande potencial como emulsificante em produtos que contêm alto teor de gordura, como também em substituição a gomas comerciais e amidos modificados usados como estabilizantes e emulsificantes em molhos prontos, líquidos ou não (HAMMOND, 1994).

Componentes alimentares bioativos em farelo de arroz podem incluir  $\gamma$ -orizanol, tocoferóis, tocotrienóis, polifenóis, fitosteróis e carotenóides. O farelo de arroz também contém aminoácidos essenciais (triptofano, histidina, metionina, cisteína e arginina) e micronutrientes (magnésio, cálcio, fósforo, manganês e vitaminas do complexo B) (SILVA, 2012), que podem trabalhar juntos para a promoção da saúde (RYAN, 2011). Contém também  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , fosfato, sílica,  $\text{Zn}^{2+}$ , tiamina e niacina (LEE et al., 2009).

Silva (2012) determinaram a composição química do farelo de arroz *in natura*, encontrando teores médios de 49,80% de carboidratos e teores médios de 14,94% de proteínas. Silveira e Furlong (2007) encontraram cerca 47% de carboidratos e 15% de proteínas para o farelo de arroz desengordurado. Esta grande quantidade de carboidratos justifica a utilização deste subproduto como um substrato potencial para a utilização em processos fermentativos (ZABOTTI, 2015).

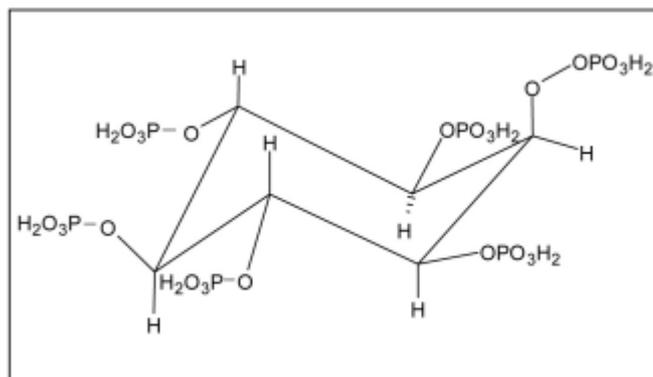
Na industrialização de arroz, ainda se extrai a fase lípidica do farelo de arroz, produzindo óleo de arroz e tendo como subproduto o farelo de arroz desengordurado (FAD) (CANAN et al., 2011). O FAD contém aproximadamente 15,5% de proteína, 24,3% de fibra em detergente neutro, 15,8% de fibra em detergente ácido, 1,6% de extrato etéreo e 2.530 e 2.450 kcal  $\text{kg}^{-1}$  de energia digestível e metabolizável, respectivamente (ROSTAGNO et al., 2005).

O FAD ainda contém cerca de 80% de todo seu fósforo na forma de ácido fítico, o que torna indisponíveis, além do próprio fósforo, outros nutrientes (KUNRATH et al., 2010).

### 3.2 Ácido fítico

O ácido fítico, também conhecido como mio-inositol 1,2,3,4,5,6-hexakisfosfato, fórmula molecular:  $C_6H_{18}O_{24}P_6$  (Figura 3) (KUMAR et al., 2010), pode ser encontrado em grãos, cereais, vegetais, sementes oleaginosas, pólen e amêndoas em concentrações que variam de 0,05 a 5% (m/m) (AGOSTINHO et al., 2016). É um carboidrato cíclico com seis átomos de carbono, aos quais estão ligados seis grupos fosfato (SHAMSUDDIN, 2002).

Figura 3 -Molécula de ácido fítico



Fonte: adaptado de De Carli et al. (2006)

A estrutura do ácido fítico, que sugere um elevado potencial quelante e solubilidade dos complexos metal-fitato, é dependente do pH (CREA et al., 2008; GRAF; EATON, 1990). Possui alta afinidade por cátions polivalentes (GRAF; EATON, 1990) e ao quelar com estes, resulta na produção de sais metálicos de ácido fítico, também conhecidos como fitatos, os quais são insolúveis em água (MATSUNO; FUJIMURA, 2014; RU MAKOWER, 1970).

O ácido fítico é inerte e muito estável devido à elevada energia das ligações éster-fosfóricas. Pode ser armazenado como um sólido durante vários anos e em soluções aquosas neutras ou 50% alcalinas a 5 °C durante meses sem se decompor. Para a liberação de 50% do fósforo é necessária uma hidrólise ácida em  $HCl$  5 mol  $L^{-1}$  a 100 °C por no mínimo 6 horas, enquanto nas mesmas condições, porém em pH

12, não ocorre a liberação do fósforo em quantidades apreciáveis (GRAF; EATON, 1990).

Este composto é a principal forma de armazenamento de fósforo nas plantas, particularmente em sementes, correspondendo a 60-85% do conteúdo total de fósforo (GUPTA; GANGOLIYA; SINGH, 2015). Representa de 1% a 5% do peso de muitas sementes oleaginosas, leguminosas, cereais, nozes e pólen (GRAF; EATON, 1990). Em sementes em desenvolvimento, ocorre o acúmulo de uma quantidade de fósforo maior do que a necessária para a realização das funções celulares, por isso diversas plantas utilizam o excesso deste mineral para a síntese de ácido fítico (RABOY, 2009).

Os alimentos que possuem teores maiores de ácido fítico são os cereais fracionados, dentre os quais destaca-se o farelo de arroz, o qual possui aproximadamente 13% de ácido fítico, valor este consideravelmente maior do que o encontrado em sua matéria-prima, o arroz integral (BLOOT, 2016).

No farelo de arroz, cerca de 80% do fósforo fítico está localizado no pericarpo e aleurona; 7,6% no germe e 1,2% no endosperma (O'DELL; DE BOLAND; KOIRTYOHANN, 1972).

Em outros grãos, como milho e trigo, o ácido fítico encontra-se predominantemente localizado no germe (88%), endosperma (3,20%) e casca (0,40%), e germe (12,9%), endosperma (2,20%) e aleurona (87%), respectivamente (O'DELL; DE BOLAND; KOIRTYOHANN, 1972).

### 3.2.1 Capacidade antioxidante do ácido fítico

Um antioxidante pode ser definido como qualquer substância que, quando presente em baixas concentrações comparadas àquelas do substrato oxidável, diminui significativamente ou inibe a oxidação do substrato (YOUNG, 2001). A oxidação lipídica é uma das reações mais importantes de deterioração de um alimento com influência negativa sobre a sua conservação. O mecanismo da oxidação inicia-se com uma causa externa como calor, luz ou presença de uma substância reativa (KANUMFRE, 2010).

Estudos têm demonstrado o potencial biológico do AF uma vez que este composto atua como um antioxidante e mostra atividade contra algumas doenças e patologias. Há um grande conjunto de evidências experimentais que mostram que o ácido fítico pode ter um papel tanto na prevenção quanto no tratamento de muitas formas de câncer (FOX; EBERL, 2002), apoio no tratamento do diabetes (LV et al., 2015), potencial no tratamento da supressão do crescimento e progressão do câncer de próstata (RAINA et al., 2013).

Vários estudos têm demonstrado a atividade antioxidante pronunciada do ácido fítico, que está intimamente ligada à sua alta afinidade em se ligar com o ferro (GRAF; EATON, 1990). Em 1997 foi reconhecido como GRAS (*Generally Recognised as Safe*) pelo FDA (*Food and Drug Administration*) dos Estados Unidos como aditivo alimentar e vem sendo utilizado como um aditivo em produtos de panificação (PRADAL et al., 2018; GORDON, 2001). No *Codex Alimentarius*, o AF foi revisado como antioxidante com INS (*System for Food Additives*) número 391 (HIX; KLOPFENSTEIN; WALKER, 1997). Se pelo menos um dos sítios de coordenação do ferro estiver livre, ou ocupado por um ligante prontamente dissociável em água, o mesmo age como um catalisador no processo de formação de radicais hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) e também outras espécies ativas de oxigênio (BLOOT et al., 2021).

Ao se ligar com o ferro, o ácido fítico, único agente quelante capaz de ocupar os seis sítios de coordenação deste metal, forma um quelato totalmente inativo, inibindo a produção de radicais hidroxil e alterando o estado de oxidação do ferro de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  (GRAF et al., 1984; GRAF; EATON, 1990), sendo este relativamente inerte, mesmo na presença de ácidos graxos polinsaturados e oxigênio, enquanto o  $\text{Fe}^{2+}$  causa peroxidação lipídica e a produção de oxirradicais (GRAF; EMPSON; EATON, 1987). A ocupação dos seis sítios de coordenação do ferro pelo ácido fítico evita que a reação entre o peróxido de hidrogênio e o íon ferroso quelado ocorra, evitando assim a formação de radicais hidroxil conduzida pelo ferro (BLOOT et al., 2021; GRAF et al., 1984).

Lee e Handricks (1995), constataram que com o aumento do pH em diferentes carnes bovinas com diferentes pHs, dentro da faixa de 5,0 e 8,0, ocorreu o efeito

antioxidante do ácido fítico, sendo este capaz de inibir em 86,9% a formação de substâncias reativas do ácido tiobarbitúrico (TBARS-*thiobarbituric acid reactive substances*) quando utilizado na concentração de 20 mmol L<sup>-1</sup>, mostrando ser mais efetivo inibidor da peroxidação lipídica quando comparado com outros agentes antioxidantes, tais como ascorbato, BHT e EDTA (BLOOT et al., 2021).

Filgueiras et al. (2009) avaliou a capacidade antioxidante do ácido fítico de germe de milho e relatou seu potencial confirmado pela atividade de sequestro de radicais livres de quelação de metais, por meio de ensaios de deoxirribose e batofenantrolina. O ensaio de deoxirribose foi utilizado para verificar se o ácido fítico é eficiente no sequestro de radicais hidroxil e constatou que a atividade de sequestro deste radical foi dependente da concentração de AF, enquanto no ensaio de batofenantrolina, a atividade quelante para Fe<sup>+2</sup> aumentou com elevação da concentração de ácido fítico, e também com o tempo de contato destes com o Fe<sup>+2</sup>.

A capacidade antioxidante do ácido fítico purificado do farelo de arroz foi avaliada por Canan et al. (2011) utilizando-se os métodos FRAP (*ferric reducing antioxidant power*), batofenantrolina e deoxirribose. O método de FRAP mede a redução férrica de 2,4,6-tripiridill-s-triazina (TPTZ) para um produto colorido. O método da batofenantrolina (BPS) utiliza o sistema de quelar íons Fe<sup>2+</sup> (BOLANN; ULVIK, 1987) e método da deoxirribose verifica a diminuição da formação de substâncias reativas ao TBA (CANAN et al., 2011; HALLIWELL; GUTTERIDGE; ARUOMA, 1987). Para o método de FRAP não foi detectada a capacidade redutora do íon ferro pelo AF padrão ou AF purificado. Já no método de batofenantrolina, o ácido fítico purificado do farelo de arroz apresentou capacidade quelante do íon ferro que foi dependente da concentração e tempo de contato com o ferro para a formação do complexo Fe<sup>2+</sup>. No método da deoxirribose o ácido fítico purificado apresentou atividade inibitória máxima de 40%, confirmando sua importante capacidade antioxidante associada à sua capacidade quelante (BLOOT et al., 2021; CANAN et al., 2011).

O poder antioxidante do ácido fítico purificado do farelo de arroz em CMS (carne mecanicamente separada) de frango e em combinação com eritorbato de sódio em mortadela de frango foi investigado por Canan et al. (2011), em que a adição de 5

e 10 mmol L<sup>-1</sup> de ácido fítico purificado não diferiu significativamente na oxidação lipídica em até 90 dias de armazenamento, indicando que impediu a oxidação lipídica na CMS. O ácido fítico purificado em mortadela apresentou maior efeito na redução da oxidação lipídica e quando em combinação com o eritorbato de sódio apresentou um efeito sinérgico na inibição oxidativa.

### **3.3 Métodos de extração**

O termo “extração” transmite a ideia de puxar algo para fora de outra coisa (ex – para fora, tração – a ação de puxar). A extração pode ser definida, então, como um processo de separação, com base nas diferenças de solubilidade (BERK, 2013).

Os processos de extração são operações unitárias que envolvem transferência de massa e têm por objetivo separar determinados compostos de uma dada matriz, sólida ou líquida, através de processos químicos, físicos ou mecânicos. Existem três tipos básicos de extração: extração sólido-líquido (ESL), extração líquido-líquido (ELL) e extração gás-líquido (EGL) (VIEIRA, 2015). Um solvente é usado para solubilizar e separar um soluto de outros materiais com menor solubilidade no referido solvente (BERK, 2013).

Na extração de constituintes de alimentos, devido a vários fatores envolvidos, alguns devem ser levados em consideração, como interação solvente-matriz, resistência da parede celular, localização do soluto na matriz, presença de poros na estrutura celular e porosidade do leite, dentre outros (TADINI et al., 2016). Em termos de processo, é necessário avaliar inicialmente as características de cada material, tomando alguns cuidados de modo a evitar perda de material e processo ineficiente: o tamanho das partículas, que resulta na taxa de transferência de massa por difusão; a umidade do material, pois impacta no aumento da solubilidade do soluto no solvente; a temperatura do processo de extração, levando-se em consideração as mudanças físico-químicas que podem ser causadas pelo aumento da temperatura, como degradação térmica, ação enzimática e alterações sensoriais; e a vazão do solvente, que, geralmente, causa aumento na taxa de extração, são os fatores mais importantes

a serem levados em consideração no processo (TADINI et al., 2016; KOTOVICZ, 2014; TZIA; IADAKIS; AGUILERA, 2003).

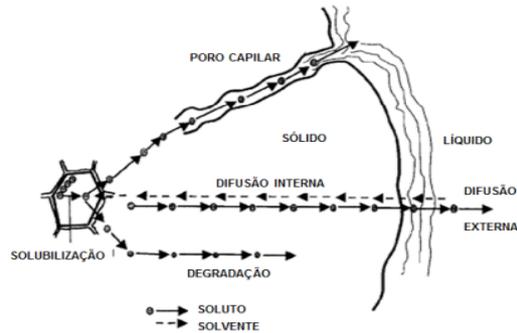
### 3.3.1 Extração sólido-líquido

A extração sólido-líquido (ESL) é um processo que se baseia na dissolução preferencial de um ou mais constituintes de uma matriz sólida pelo contato com um solvente líquido. Sob o ponto de vista fenomenológico, é um processo de transferência de massa de um ou mais componentes de uma matriz sólida para o solvente (TADINI et al., 2016). Neste, ocorre a retirada de um ou mais componentes contidos em uma fase sólida ou semissólida (soluto) usando um líquido como solvente, produzindo uma solução enriquecida no soluto (extrato) e uma fase pobre enriquecida (resíduo) (VIEIRA, 2015).

O mecanismo da ESL (Figura 4) envolve o umedecimento da superfície do sólido com o solvente, penetração do solvente no interior do sólido, solubilização das substâncias extraíveis, transporte da solução solvente-soluto do interior para a superfície do sólido e dispersão da solução no solvente circundante às partículas sólidas por difusão e agitação (BERK, 2013; TZIA; IADAKIS; AGUILERA, 2003).

A extração sólido-líquido pode ser realizada em um estágio simples ou múltiplos estágios. A seleção de equipamentos dependerá do objetivo do processo e das propriedades físicas do material a ser extraído e do produto obtido (TADINI et al., 2016; TZIA; IADAKIS; AGUILERA, 2003).

**Figura 4 - Esquema das principais etapas de extração sólido-líquido**

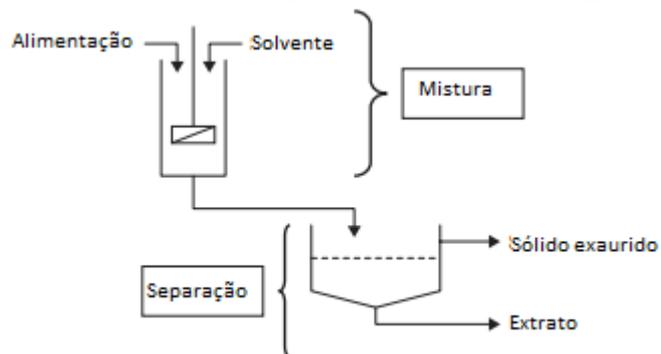


Fonte: adaptado de Tzia, Iadakis e Aguilera (2003)

### 3.3.1.1 Extração sólido-líquido em estágio simples

O equipamento mais simples utilizado na ESL de um único estágio é um tanque simples que poderá conter uma pá agitadora (Figura 5). Portanto, o extrato deverá formar uma pasta fluida. O tempo de extração deverá ser otimizado pois, em um determinado tempo, a cinética de extração torna-se bastante lenta. O solvente enriquecido é recuperado e substituído por um solvente novo. (TZIA; IADAKIS; AGUILERA, 2003).

**Figura 5 - Extração sólido-líquido em um único estágio**



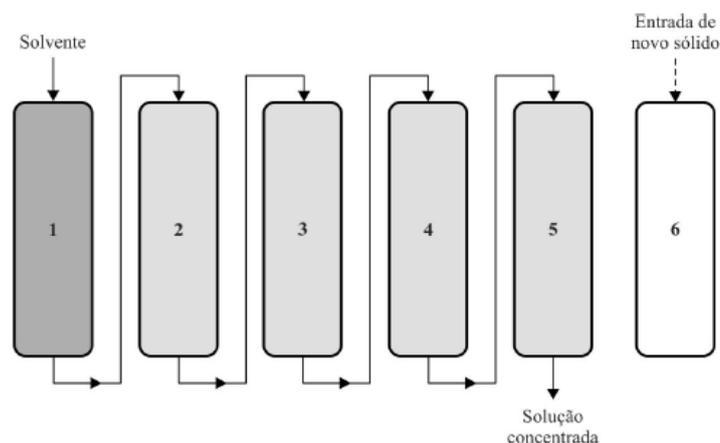
Fonte: adaptado de Berk (2013)

### 3.3.1.2 Extração sólido-líquido com múltiplos estágios

Na ESL em múltiplos estágios em contracorrente, o solvente entra no recipiente que contém o sólido mais exaurido. O extrato que está sendo recuperado é passado por uma bateria de extratores até chegar ao tanque mais carregado recentemente (Figura 6) (TZIA; IADAKIS; AGUILERA, 2003). O objetivo da extração sólido-líquido é extrair o máximo possível do soluto, utilizando uma quantidade limitada de solvente, de modo a obter um extrato concentrado (BERK, 2013).

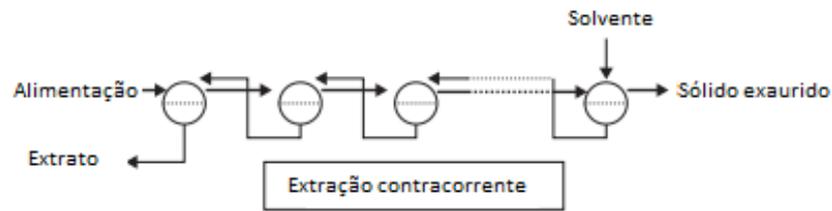
As Figuras 6 e 7 representam um processo em contracorrente com múltiplos estágios. Na Figura 6, o tanque 6 está a princípio vazio, e permanecerá assim até ser preenchido em uma etapa posterior. Todos os tanques possuem o material sólido a ser extraído e o solvente de modo que, o solvente puro foi adicionado no tanque 1 e a solução mais concentrada em sólidos solúveis no tanque 5, o qual deve conter a matriz sólida com o teor mais elevado de sólidos solúveis, pois foi preenchido mais recentemente com a alimentação de sólido (foi o último tanque a ser preenchido) (TADINI et al., 2016).

**Figura 6 - Sistema em contracorrente com múltiplos estágios**



Fonte: adaptado de Tadini et al.(2016)

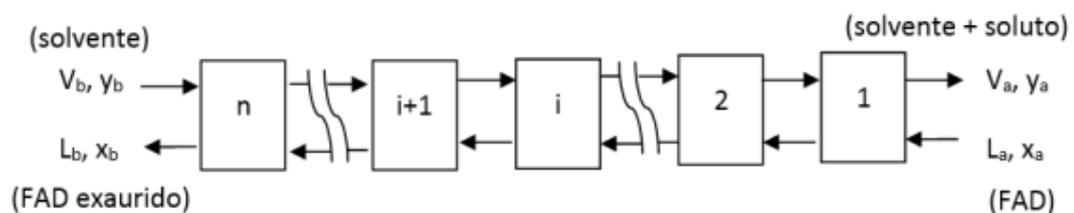
**Figura 7 - Sistema em contracorrente**



Fonte: adaptado de Berk (2013)

Na extração em contracorrente (Figura 8) considera-se que o solvente entra em equilíbrio com o soluto, sendo que em cada estágio “i”, a concentração de soluto no solvente “ $y_i$ ” é igual a concentração de soluto no líquido retido no sólido “ $x_i$ ”, sendo que as concentrações irão reduzindo a cada estágio “i”. Para um correto projeto de um sistema de extração em contracorrente, necessita-se saber a relação de L (líquido retido no sólido) / B (sólido insolúvel contido no FAD) em função da concentração do soluto em cada estágio “ $x_i = y_i$ ”.

**Figura 8 - Extração contracorrente em múltiplos estágios**



$V_a$  – massa de solvente mais soluto,  $y_a$  – fração mássica de soluto no solvente,  $L_a$  – massa de solvente no FAD,  $x_a$  – fração molar de soluto no FAD,  $V_b$  – massa de solvente alimentado,  $y_b$  – fração mássica do soluto no solvente,  $L_b$  – massa de solvente no FAD exaurido,  $x_b$  – fração mássica de soluto no solvente contido no FAD exaurido

Fonte: adaptado de Berk (2013)

### 3.3.1.3 Extração assistida por ultrassom

Várias tecnologias tem sido desenvolvidas na extração de fitoquímicos incluindo a extração assistida por ultrassom, extração assistida por micro-ondas e a extração com fluido supercrítico, pois são rápidos e eficientes (WANG; WELLER, 2006). Dentre estas, a extração assistida por ultrassom é uma técnica bastante atraente, devido a sua simplicidade e baixo requerimento instrumental (VIEIRA, 2015).

O ultrassom é baseado em ondas mecânicas emitidas numa frequência acima do limiar da audição humana ( $> 16$  kHz) (VIEIRA, 2015). As ondas de ultrassom com frequências acima de 20 kHz são geradas por transdutores que convertem energia elétrica em mecânica. Essas ondas propagam-se no meio líquido, originando variações de pressão, que são responsáveis pelo fenômeno da cavitação, ou seja, a criação e subsequente colapso de microbolhas de gás ao longo do líquido. A alta frequência produz um efeito vibratório nas células vegetais, capaz de levá-las à ruptura e, com isso ocorre a liberação do seu conteúdo (VILKHU et al., 2008).

As ondas de ultrassom geram bolhas de cavitação que quando colapsam facilitam a destruição da superfície do sólido. Entretanto, na fase líquida gera-se micro turbulência proporcionando um efeito mecânico que permite uma maior penetração do solvente dentro do material sólido (ORTIZ, 2015).

A utilização do ultrassom possui como vantagem o menor tempo de extração, o alto rendimento, não requerer o aumento da temperatura e a facilidade do controle dos parâmetros do processo.

Lehrfeld (1989) verificou que o tratamento de ácido fítico de grãos e legumes com irradiação ultrassônica reduziu o tempo requerido para extração para cerca de 1 a 3 minutos, enquanto que, no método analítico habitualmente empregado, a amostra deve permanecer sob agitação durante 2 horas.

Nq e Dta (2013) verificaram em um estudo para a otimização das condições de extração de ácido fítico de semente de amendoim que quando a extração foi conduzida submetendo-se a amostra à sonicação a uma potência ultrassônica o rendimento foi maior.

Blout (2016) realizou um método de extração de ácido fítico de FAD empregando-se banho ultrassônico seguindo-se à sua purificação utilizando resina de troca aniônica. O autor verificou que o emprego de banho ultrassônico à frequência de 80 kHz foi eficiente, aumentando o rendimento, além de promover uma considerável redução do tempo de extração. A frequência de 80 kHz empregada na extração poderia provocar um amaciamento das partículas do FAD, promovendo a separação do ácido fítico das estruturas com as quais o mesmo interage, tais como amido e proteínas, facilitando assim sua extração (BLOOT, 2016).

### **3.4 Métodos de purificação de ácido fítico**

Muitos estudos têm sido realizados quanto à extração de ácido fítico, porém é escassa a quantidade de estudos referente à purificação desse composto.

O AF é extraído de grãos de cereais em meio ácido (HCl entre 0,5 e 2,5 mol L<sup>-1</sup>), e sua purificação é realizada por métodos analíticos baseados em sucessivos tratamentos químicos da amostra que se deseja purificar (CANAN et al., 2011).

Validação de métodos para determinação do ácido fítico e oxálico em multimisturas foi conduzido por Nappi et al. (2006), que realizaram a purificação de ácido fítico empregando-se a coluna SAX. A coluna foi lavada sucessivamente com 10 e 5 mL de HCl 0,025 mol L<sup>-1</sup> e, após, eluída com 10 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>.

Canan et al. (2011) realizaram a purificação de ácido fítico baseando-se em sucessivos tratamentos químicos, nos quais inicialmente o ácido fítico foi extraído utilizando-se solução de HCl. O método consistiu em: após a extração, realizar o ajuste do pH do meio para 4,5 com NaOH 4 mol L<sup>-1</sup> para precipitação das proteínas e após sua centrifugação, e posterior descarte do resíduo, promoveu-se novamente o ajuste do pH do sobrenadante para precipitação do ácido fítico. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi ressuspenso em solução de HCl, formaldeído e terra diatomácea, e, após decantação de 12 h, filtração e novo ajuste do pH, ocorreu a formação de um novo precipitado, o qual foi seco em estufa para obtenção de ácido

fítico purificado. O ácido fítico obtido pelo método teve pureza de 78,19%, porém o método necessita de sucessivos tratamentos químicos, tornando-o demorado.

Blout (2016) investigou que o AF extraído foi adsorvido pelo adsorvente comercial A-111 (Purolite®), tendo sido removido do extrato com HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> introduzido no momento da extração com ultrassom. O comportamento da adsorção foi modelado seguindo o modelo de Langmuir, com adsorção específica máxima ( $q_{EM}$ ) de 0,193 g de AF (g de adsorvente)<sup>-1</sup>, com constante de Langmuir ( $K_L$ ) de 0,682 L g<sup>-1</sup>. A pesquisadora desorveu o AF do adsorvente A-111 utilizando NaCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e os dados de equilíbrio do AF no adsorvente A-111 também seguiu o modelo de Langmuir com  $q_{EM}$  de 0,196 g de AF (g de adsorvente)<sup>-1</sup> e  $K_L$  de 0,408 L g<sup>-1</sup>.

### 3.5 Processo integrado extração-adsorção

A produtividade, rendimento e economia de bioprocessos podem ser consideravelmente melhorados pela integração de processos (SCHÜGERL; HUBBUCH, 2005).

Hu et al. (2014) realizaram o processo integrado de cromatografia de troca iônica em leite expandido para recuperação direta do ácido chiquímico e obtiveram pureza de 59,6% com uma recuperação de 96,7%. Obtiveram também uma eficiência 2,6 vezes maior quando comparado com o método convencional e uma eficiência energética de 6 vezes quando comparado com o método convencional.

D'Alessandro et al. (2013) realizaram o processo integrado de extração-adsorção na recuperação seletiva de antioxidantes fenólicos de bagas de *Aronia melanocarpa* e obtiveram rendimento positivo na extração, uma vez que melhorias de mais de 25% foram registradas para os dois grupos estudados de espécies fenólicas antioxidantes.

Pradal (2018) utilizou o processo integrado extração-adsorção para recuperação seletiva de polifenóis antioxidantes de bases de chicória, o que possibilitou melhora da recuperação de compostos fenólicos antioxidantes em 63% e também a simplificação do processo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostras e reagentes

Utilizou-se FAD proveniente da IRGOVEL (Indústria Rio-Grandense de Óleos Vegetais, Pelotas-RS), o qual foi previamente moído utilizando um moinho de facas (SL 31, Tipo Willye, Solab, Piraciaba, Brasil) com granulometria média de 30 mesh, embalado em pacotes de polietileno e mantidos sob refrigeração até a realização dos experimentos.

Os reagentes utilizados foram HCl P.A. (Dinâmica, São Paulo, Brasil), fitato de sódio P.A. (Sigma, EUA), cloreto férrico P.A. (Synth, Diadema, Brasil) ácido sulfosalicílico P.A. (Alphatec, Macaé, Brasil), resina A-111 (Purolite, São Paulo, Brasil), cloreto de cálcio P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil).

Antes dos experimentos de adsorção, as resinas foram pesadas, devidamente lavadas com água destilada e armazenadas sob refrigeração até o momento de realização dos experimentos.

### 4.2 Determinação das condições de extração do AF

Executou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), tendo como variáveis independentes a concentração de  $H^+$  ( $[H^+]$ ) em  $mol L^{-1}$ , e o tempo de extração no ultrassom ( $t$ ) em segundos (s), para investigar o efeito na variável resposta rendimento em base seca ( $R\%$ ) de extração de AF do FAD, utilizando-se  $p$ -valor  $< 0,05$ .

Portanto o planejamento experimental compreendeu  $2^2$  experimentos, mais 4 pontos axiais, e para estimar o erro, efetuou-se três repetições no ponto central (PC), que totalizaram 11 experimentos. Manteve-se fixa a temperatura do banho de ultrassom (Elmasonic, modelo P120H, Frenchen, Alemanha) em  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , a frequência de 80 kHz, a potência do ultrassom em 100%, e a razão de 10,0 g de FAD em 200,0

mL de solução de HCl. Na Tabela 1 observa-se como foram planejados os experimentos, utilizando-se as variáveis codificadas e as variáveis reais. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica 7.0 (Statsoft).

**Tabela 1 – Planejamento experimental DCCR - Valores codificados e reais**

Experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis reais	
	$X_1 - [H^+]$	$X_2 - t$	$[H^+] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (s)}$
1	-1,00	-1,00	0,20	60
2	-1,00	+1,00	0,20	180
3	+1,00	-1,00	0,80	60
4	+1,00	+1,00	0,80	180
5	-1,41	0,00	0,08	120
6	+1,41	0,00	0,92	120
7	0,00	-1,41	0,50	35
8	0,00	+1,41	0,50	205
9	0,00	0,00	0,50	120
10	0,00	0,00	0,50	120
11	0,00	0,00	0,50	120

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Como resultado do planejamento experimental, obteve-se uma equação que representa a variável resposta em função das variáveis codificadas  $X_1$  e  $X_2$ , conforme a Equação 1.

$$y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{11} \cdot X_{12} + \beta_{22} \cdot X_{22} + e \quad (1)$$

Em que:  $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{12}, \beta_{11}$  e  $\beta_{22}$  – parâmetros do modelo,  $y$  – resposta do modelo (variável independente),  $X_1$  e  $X_2$  – variáveis dependentes,  $e$  – erro do modelo.

Com os resultados do modelo foi possível determinar as melhores condições de  $[H^+]$  e tempo para maximizar o rendimento na extração de AF do FAD.

### 4.3 Extração contracorrente

Para a determinação das condições de equilíbrio na extração variou-se a quantidades de FAD e solvente HCl, realizando extrações com concentração de HCl e tempo determinadas segundo descrito em 4.2, seguindo o fluxograma da Figura 9, sendo a centrifugação realizada a 6000 rpm por 20 minutos a 25 °C:

Figura 9 - Esquema experimental para determinar as condições de equilíbrio de extração.



Fonte: Autoria própria (2022)

#### 4.3.1 Determinação de $L/B$ em função de “xi”

Efetuu-se um conjunto de quatro extrações variando-se a relação entre a massa de solvente HCl ( $V$ ) e a massa de FAD ( $m_{FAD}$ ), como segue: 200,56 g solvente / 10,00 g FAD; 191,09 g de solvente / 20,00 g de FAD; 181,45 g de solvente / 30,00 g de FAD; 171,43 g de solvente / 40,00 g de FAD. Essa relação foi obtida por tentativa e erro, com uma quantidade total de solvente mais FAD de 210g a fim de se obter uma curva de  $(L/B)$  em função de “xi”. Após cada extração, seguida por centrifugação, pesou-se o sobrenadante ( $m_{sob}$ ), e a quantidade de precipitado ( $m_{ppt}$ ) foi determinada por balanço de massa global, segundo a Equação 2.

$$m_{ppt} = m_{FAD} + V - m_{sob} \quad (2)$$

Em que:  $m_{ppt}$  – massa de precipitado (g),  $m_{FAD}$  – massa de FAD (g),  $V$  – massa de solução de HCl (g),  $m_{sob}$  – massa de sobrenadante em gramas.

Cada corrente de entrada e saída (Fig. 9) pode conter até três componentes, sendo  $A$  – massa de material solúvel no solvente (g),  $B$  – massa de material insolúvel no solvente (g),  $C$  – massa de solvente (g). Calcularam-se os valores de  $A$ ,  $B$  e  $C$  em cada corrente utilizando-se as relações apresentadas na Tabela 2, as quais foram obtidas por meio de balanço de massa global e por componente no sistema de extração.

Finalmente calculou-se para o precipitado a razão  $L/B$  em função de “ $x_i$ ”, em que  $L$  foi calculado pelas Eqs. 3 e 4 e “ $x_i$ ” pela Eq. 5.

**Tabela 2 - Metodologia de cálculo das variáveis envolvidas na extração**

Comp.	Sobrenadante	Solvente	Precipitado	FAD
$A$ (g)	$m_{sob} \cdot y_A$	zero	$C_{ppt} \cdot y_A$	$m_{FAD} - m_{ppt} - (1+y_A) \cdot C_{ppt} - m_c$
$B$ (g)	Zero	zero	$m_{ppt} - (1+y_A) \cdot C_{ppt}$	$m_{ppt} - (1+y_A) \cdot C_{ppt}$
$C$ (g)	$m_{sob} \cdot (1-y_A)$	$m_{sol}$	$C_{ppt} = m_{sol} + m_c - m_{sob} (1 - y_A)$	$m_c$

$m_{sob}$  – massa sobrenadante,  $y_A$  – fração mássica soluto no sobrenadante determinada por perda de massa a 105 °C,  $C_{ppt}$  – massa de solvente no precipitado (g),  $m_{ppt}$  – massa de precipitado (g),  $m_{sol}$  – massa de solvente (g),  $m_c$  – massa de solvente no FAD determinada por perda de massa à 105 °C (g).

**Fonte: Autoria própria (2022)**

$$L = C_{ppt} + C_{ppt} \cdot y_A \quad (3)$$

$$B = m_{ppt} - (1 + y_A) \cdot C_{ppt} \quad (4)$$

$$x_i = y_i \quad (5)$$

Em que:  $C_{ppt}$  – massa de solvente no precipitado (g),  $y_A$  – fração mássica de soluto no sobrenadante,  $m_{ppt}$  – massa de precipitado (g).

Utilizando-se o MS Excel®, determinou-se uma equação exponencial que relaciona o conjunto de pontos obtidos de  $(L/B)_i$  em função de “ $x_i$ ” por regressão linear.

#### 4.3.2 Projeto de sistema de extração em contracorrente

Analisando o processo de extração contracorrente (Figura 8), são conhecidos os parâmetros para o FAD ( $L_a$ ,  $x_a$ ) e para o solvente ( $V_b$ ,  $y_b$ ) que foram determinados segundo descrito em 4.3.1. Selecionou-se uma razão de solvente três vezes menor do que a utilizada nos experimentos efetuados em 4.3.1, ou seja,  $V/FAD = 6,667$ .

Estipulando o rendimento desejado de 97% da extração do ácido fítico total contido no FAD, calculou-se por balanço de massa os valores de soluto descartado, que é o produto de  $L_b$  e  $x_b$ , e utilizando a equação  $(L/B)_i$  em função de " $x_i$ ", calcularam-se os valores de  $x_b$  e  $L_b$ .

O valor de  $V_a$  foi calculado por balanço de massa global e  $y_a$  foi calculado por balanço de massa por componente.

Efetuando-se balanços de massa globais e por componente em cada estágio " $i$ ", pode-se determinar o número de estágios " $n$ " em que se atinge a concentração de soluto  $x_b$ , utilizando-se as Eqs. 6, 7, 8 e 9.

$$L_i = (L/B)_i \cdot B \quad (6)$$

$$V_{i+1} = L_i - L_{i-1} + V_i \quad (7)$$

$$y_{i+1} = (L_i \cdot x_i - L_{i-1} \cdot x_{i-1} + V_i \cdot y_i) / V_{i+1} \quad (8)$$

$$x_{i+1} = y_{i+1} \quad (9)$$

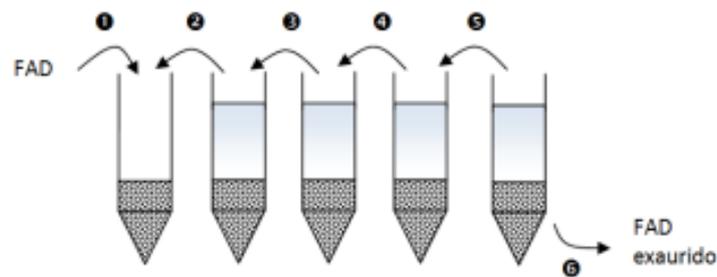
Em que:  $(L/B)_i$  – é a relação  $(L/B)$  no estágio " $i$ " que é calculada em função de  $x_i$ ,  $V_i$  – é a massa total de sobrenadante no estágio " $i$ ",  $y_i$  – fração mássica de soluto no sobrenadante no estágio " $i$ ",  $L_i$  – é a massa de solvente mais soluto retida na fase sólida,  $x_i$  – fração mássica de soluto contida no solvente, retida no sólido no estágio " $i$ ",  $B$  – quantidade de insolúvel na fase sólida que é constante ao longo da extração.

Os cálculos foram executados com auxílio de programação no software livre Scilab (Scilab.org) que se encontra no apêndice A.

### 4.3.3 Validação dos Cálculos do Sistema em Contracorrente

Utilizou-se a mesma razão de solvente ( $V$ ) e FAD utilizada nos cálculos no item 4.3.2. Efetuaram-se duas etapas para cada ciclo de extração, sendo a etapa “A” aquela na qual se alimenta FAD novo no processo, e elimina o FAD exaurido. A sequência das etapas é determinada pela numeração crescente (Figura 10). Os tubos foram colocados no banho de ultrassom, nas condições determinadas em 4.3.1, em seguida centrifugados, sendo o FAD adicionado em 1, o solvente movimentado conforme a sequência 2, 3, 4 e 5 e finalmente o FAD exaurido removido em 6 (Figura 10).

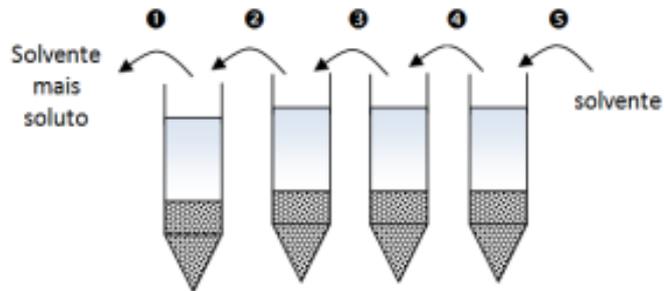
**Figura 10 - Etapa “A” – adição do FAD e remoção do FAD exaurido**



**Fonte: autoria própria (2022)**

Em seguida os tubos foram centrifugados, a remoção do solvente com o soluto extraído foi realizada, e adicionou-se solvente (HCl) novo, esta etapa é denominada “B” (Figura 11).

**Figura 11 - Etapa “B” – Remoção de solvente com soluto extraído e adição de solvente**



Fonte: Autoria própria (2022)

Após a etapa “B”, os tubos foram agitados manualmente para homogeneizar, e então colocados no banho de ultrassom nas condições já estipuladas, executando-se um novo ciclo de extração (condições determinadas em 4.2).

Quando se atingiu o estado estacionário de extração, após o número de ciclos de extração ser igual o número de estágios de extração “n”, quantificou-se o AF em cada estágio e então foi comparado com os valores previstos nos balanços de massa (item 4.3.2).

#### **4.4 Extração combinada com adsorção**

Utilizando-se a mesma razão de solvente ( $V$ ) e FAD da extração contracorrente (6,667), efetuaram-se “n” sequências de extração seguida de adsorção em resina de troca iônica (leito fixo de 100 g) do AF contido no solvente após a extração, conforme apresentado na Figura 12.

**Figura 12 - Sistema de Extração de AF de FAD seguido de adsorção**



Fonte: autoria própria (2022)

Após o primeiro ciclo de extração, os ciclos seguintes foram realizados unindo o sobrenadante tratado e o precipitado.

Em cada ciclo de extração foi medida a quantidade de sobrenadante e a quantidade de AF tanto no sobrenadante como no sobrenadante tratado.

O leito fixo com adsorvente A-111 (100 g), foi inicialmente regenerado com 200 mL de solução de NaCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e enxaguado com 200 mL de água ultra pura (ambos com  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$  de vazão). O mesmo procedimento foi realizado após cada etapa de extração/adsorção.

Na primeira regeneração, coletou-se os primeiros 30 mL e quantificou-se o ácido fólico.

#### 4.5 Determinação de ácido fólico

O ácido fólico foi determinado através do reagente WADE. Para preparar este reagente, pesaram-se 0,15 g de cloreto férrico e 1,5 g de ácido sulfosalicílico. Completou-se com 500 mL de água destilada. A solução foi guardada na geladeira em uma garrafa de vidro revestida com papel alumínio para evitar interferência da luz sobre a solução.

Para a leitura no espectrofotômetro, a absorbância utilizada foi de 500 nm. Utilizando 1 mL de WADE e 3 mL da solução de AF padrão. Na solução padrão de

ácido fítico pesaram-se aproximadamente 0,163 g de AF e completou-se com água ultrapura em um balão volumétrico de 50 mL.

A partir desta solução foram realizadas diluições com diferentes concentrações a fim de obter a curva de calibração.

Para quantificar a concentração de AF nas amostras extraídas, colocou-se 1 g de NaCl em tubos de centrifuga de 15 mL e adicionou-se 14 mL de amostra que foi agitado até a completa diluição do NaCl, em seguida o tubo foi mantido a -20 °C por 20 minutos, e depois centrifugado a 6000 RPM por 20 minutos. As amostras do sobrenadante foram diluídas 125 vezes para estarem com os valores dentro da curva de calibração, desta diluição, 1 mL foi adicionado ao reagente de WADE e a absorbância determinada em 500 nm (KWANYUEN et al., 2007).

#### **4.6 Determinação de sólidos totais**

Quantificaram-se os sólidos totais dissolvidos evaporando-se um determinado volume do solvente (estufa 105 °C), e medindo a massa residual seca para resultar na concentração de solúveis dissolvidos em g L<sup>-1</sup>. Adiciona-se CaCl<sub>2</sub> como um agente inerte (10% m/m) para evitar que o HCl carbonize a matéria orgânica da amostra, sendo a massa de CaCl<sub>2</sub> desconsiderada para o cálculo da concentração de sólidos solúveis.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Planejamento de experimentos

O rendimento de extração de AF em base seca obtido para cada experimento planejado na Tabela 1, encontra-se na Tabela 3.

**Tabela 3 – Resultado dos experimentos do planejamento DCCR**

Experimentos	Variáveis codificadas		Variáveis reais		Rendimento (%)
	[H <sup>+</sup> ]	<i>t</i>	[H <sup>+</sup> ]	<i>t</i>	
1	-1	-1	0,20	60	7,95
2	-1	1	0,20	180	10,83
3	1	-1	0,80	60	10,81
4	1	1	0,80	180	12,14
5	-1,41	0	0,08	120	9,67
6	1,41	0	0,92	120	11,70
7	0	-1,41	0,50	35	10,38
8	0	1,41	0,50	205	11,60
9	0	0	0,50	120	8,44
10	0	0	0,50	120	8,45
11	0	0	0,50	120	8,01

Fonte: Autoria própria (2022)

Utilizando-se o software Statistica, calcularam-se os coeficientes do modelo da Eq. 1, e o p-valor, que são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Estimativa por ponto e teste de hipótese para os coeficientes**

Fatores	Valores	Erro padrão	<i>t</i> <sub>calculado</sub>	p-Valor
$\beta_0$	8,30	0,31	26,82	0,00
$\beta_1$	0,88	0,19	4,64	0,01
$\beta_{11}$	1,09	0,23	4,84	0,00
$\beta_2$	0,74	0,19	3,91	0,01
$\beta_{22}$	1,24	0,23	5,51	0,00
$\beta_{12}$	-0,38	0,27	-1,44	<b>0,20</b>

Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se na Tabela 4 que somente o fator  $\theta_{12}$  apresenta p-Valor  $> 0,05$  não sendo estatisticamente significativa para o modelo, indicando que não existe interação entre as variáveis  $[H^+]$  e tempo de extração. O modelo do processo é representado pela Equação 10.

$$Y = 8,30 + 0,88 * X_1 + 1,09 * X_1^2 + 0,74 * X_2 + 1,24 * X_2^2 \quad (10)$$

Utilizando-se o software Statistica, efetuou-se a análise de variância (ANOVA) e os resultados estão na Tabela 5.

**Tabela 5 - Tabela ANOVA para o rendimento de extração de Ácido Fítico**

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{calculado}$
Regressão	22,59	3	7,53	53,79
Resíduos	2,04	7	0,14	
Total	24,63	10	2,46	

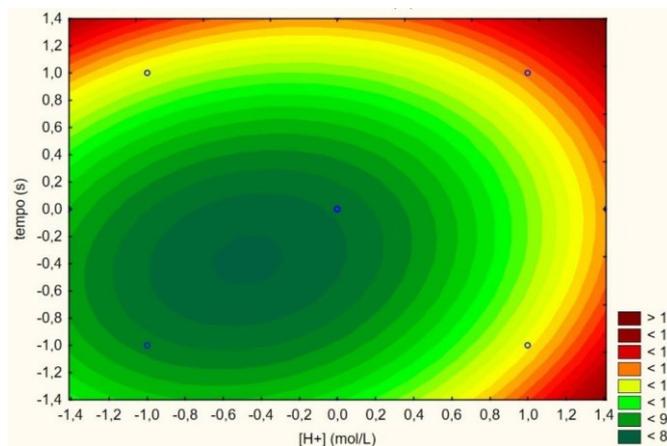
Nota: % variação explicada ( $R^2$ ) = 94,17;  $F_{3;7;0,05} = 4,35$

Fonte: Autoria própria (2022)

Pode-se concluir que o modelo obtido explica 94,17% do processo no intervalo de estudo, e que é significativo estatisticamente, pois o  $F_{calculado}$  é maior que o  $F_{tabelado}$  ( $F_{3;7;0,05}$ ).

Na Figura 13 temos a superfície de contorno da resposta para o intervalo de trabalho, onde se pode observar que o rendimento é maximizado quando se trabalha com maior concentração de  $H^+$  (0,92 mol L<sup>-1</sup>) e com maior tempo de aplicação de ultrassom (205 segundos).

**Figura 13 - Superfície de contorno que mostra o Rendimento em função das variáveis codificadas [H<sup>+</sup>] – X1 e tempo – X2**



**Fonte: Autoria própria (2022)**

Bloot (2013) fez a extração de AF de FAD utilizando solução de HCl como solvente com o auxílio de ultrassom, e obteve rendimento de 13,4% (pH = 0,20, potência de ultrassom de 40% e tempo de extração de 8 minutos). No presente estudo, obteve-se rendimento semelhante (12,14%) no experimento 4 (Tabela 3).

Na faixa do estudo observou-se que tanto a concentração de H<sup>+</sup> como o tempo possuem influência significativa na extração de AF (termos lineares e quadráticos), enquanto que no trabalho de Bloot (2013) somente o pH foi encontrado como significativo (p-Valor < 0,05) que está diretamente ligado à concentração de H<sup>+</sup>, porém o tempo de extração não foi estatisticamente significativo, isso está ligado ao fato da autora ter trabalhado com uma faixa de tempo de 2 a 8 minutos, que é superior ao intervalo deste trabalho.

Como tanto a concentração de H<sup>+</sup> como o tempo possuem efeitos positivos sobre o rendimento, padronizou-se a concentração de H<sup>+</sup> em 1,0 mol L<sup>-1</sup> (valor inteiro) e o tempo de extração de ultrassom em 210 segundos (3,5 minutos) para continuar os estudos de extração de AF do FAD.

## 5.2 Extração contracorrente

Os resultados provenientes dos experimentos para determinar os dados de equilíbrio, que são representados pela curva ( $L/B$ ) em função de “ $x_i$ ” estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Dados de equilíbrio de extração de sólidos e AF assistida por ultrassom para diversas razões de FAD/Solvente**

Experimento	Massas determinadas em cada extração (g)				[AF] (g L <sup>-1</sup> )	Sólidos dissolvidos (g L <sup>-1</sup> )
	FAD	Solvente	Sobrenadante	Precipitado		
1	40,00	171,43	127,45	83,98	19,85	56,3
2	30,00	181,45	144,30	67,15	14,49	41,1
3	20,00	191,09	162,95	48,14	8,69	24,6
4	10,00	200,56	183,45	27,11	4,25	12,1

Solvente – HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, temperatura de 25 °C, tempo de extração de 210 segundos

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Observa-se na Tabela 6 que a relação entre a [AF] e os sólidos dissolvidos extraídos é de 0,35, indicando que o AF extraído pelo solvente possui 35% de pureza.

Com os dados da Tabela 6, efetuaram-se os cálculos das massas de soluto (A), insolúvel (B) e solvente(C) em cada uma das correntes, conforme indicado na Tabela 2, e os valores estão na Tabela 7.

Utilizando-se os dados de “ $x_i$ ” e “( $L/B$ )<sub>*i*</sub>” para os quatro experimentos, determinou-se que  $(L/B)_i = 1,274 \cdot x_i^{-0,204}$ , com  $R^2 = 0,98$ . Estes dados de equilíbrio aplicados nos balanços de massa do item 4.3.2, nas condições do item 4.3.3 (97% de rendimento de extração), resultaram em “ $n = 4$ ” quando é utilizada razão Solvente HCl (g)/FAD (g) de 6,67, ou seja, são necessários quatro estágios em contracorrente para a extração sólido-líquido nas condições especificadas.

As concentrações de ácido fítico calculadas pelos balanços de massa (considerando 35% de pureza dos sólidos solúveis extraídos) para cada estágio são 20,43 g L<sup>-1</sup>; 5,01 g L<sup>-1</sup>; 1,19 g L<sup>-1</sup>; 0,05 g L<sup>-1</sup>. Já as concentrações de ácido fítico determinadas experimentalmente (item 4.3.3) utilizando as condições calculadas ( 4 estágios de separação em contracorrente, e razão de Solvente/FAD de 6,6) foram: 23,8 g.L<sup>-1</sup>; 8,14 g.L<sup>-1</sup>; 1,69 g.L<sup>-1</sup>; 0,79 g.L<sup>-1</sup>.

Tabela 7 - Balanços de massa para os componentes de cada corrente

	Experimento	1	2	3	4
FAD	A (g)	10,82	7,82	4,86	2,46
	B (g)	25,72	19,18	13,14	6,54
	C (g)	4,00	3,00	2,00	1,00
Solvente	A (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
	B (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
	C (g)	171,43	181,45	191,09	200,56
Sobrenadante	A (g)	7,18	5,93	4,02	2,21
	B (g)	0,00	0,00	0,00	0,00
	C (g)	120,27	138,37	158,93	181,24
Precipitado	A (g)	3,11	1,89	0,84	0,24
	B (g)	25,72	19,18	13,14	6,54
	C (g)	55,16	46,08	34,16	20,32
	$x_i$	0,0563	0,0411	0,0246	0,0121
	L/B	2,265	2,502	2,663	3,143

Fonte: Autoria própria (2022)

Embora os dados experimentais sejam diferentes dos dados calculados pelos balanços de massa, isso pode ser explicado pela necessidade de a extração contracorrente em laboratório precisar ocorrer em duas etapas (etapa A e etapa B), enquanto em um processo industrial a extração contracorrente é um processo contínuo. Porém consegue-se obter concentrações maiores do que 20,0 g L<sup>-1</sup> na solução extraída com rendimento de extração do ácido fítico contido no farelo de arroz de 97%. Portanto, a extração em contracorrente cumpriu o objetivo que é reduzir o uso de solvente, aumentar a concentração do soluto de interesse no extrato produzido e manter o rendimento de extração, apesar de ser um processo trabalhoso.

### 5.3 Extração combinada com adsorção

Efetuuou-se a extração de AF do FAD utilizando-se a 133,3 g de solução de HCl (1,0 mol L<sup>-1</sup>) em 20 g de FAD nas condições determinadas em 4.2 (3,5 minutos). O extrato obtido após centrifugação foi tratado pela resina adsorvente A-111 (Purolite®), sendo a concentração de AF determinada no extrato e o extrato tratado reutilizado em novo ciclo de extração, sendo que o processo foi realizado por 4 vezes (para comparar com os 4 estágios da extração contracorrente), circulando o precipitado e o solvente

tratado com o adsorvente A-111. Na Tabela 8 encontram-se os resultados das sucessivas extrações.

**Tabela 8 - Resultados da Extração Combinada com Adsorção**

Ciclo	$C_0$ (g/L)	V (mL)	[AF] (g L <sup>-1</sup> )	AF (g)	Rend. (%)
1	0,00	398,2	14,77	5,88	8,17
2	4,21	356,2	7,59	1,20	1,67
3	4,58	314,2	6,85	0,71	0,99
4	3,54	272,2	5,01	0,40	0,56
				Total	11,39

V – Volume de sobrenadante após centrifugação,  $C_0$  – concentração de AF antes da extração (após tratamento com resina A-111), [AF] – concentração de AF após a extração, Rend. – Rendimento de extração em cada ciclo em relação à massa inicial em base seca.

**Fonte: Autorial própria (2022)**

Observa-se que a soma dos rendimentos (Tabela 8) foi similar ao rendimento obtido por Bloot (2016), e próximo ao obtido nos planejamentos experimentais (Tabela 3), porém com a vantagem de utilizar uma quantidade de solvente 3 vezes menor.

Outro fator a observar na Tabela 8, é a concentração de AF no primeiro ciclo de extração que foi de 14,77 g L<sup>-1</sup>, aproximadamente 3 vezes mais concentrado comparando com a extração com 3 vezes mais solvente realizada por Bloot (2016).

Comparando-se os resultados da extração em contracorrente com a extração utilizando o processo de adsorção, os rendimentos também foram similares, porém a concentração de AF no extrato obtido é um superior na extração contracorrente (aproximadamente 20 g L<sup>-1</sup>). Por outro lado, a extração contracorrente em pequena escala é muito mais trabalhosa de se executar.

Efetuiu-se também a dessorção da coluna de adsorção do primeiro ciclo com NaCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, e coletaram-se os primeiros 30 mL para analisar a concentração de AF, cujo valor foi de 12,31 g L<sup>-1</sup>. Essa solução é uma solução de NaCl contendo AF, tendo potencial para ser utilizada como conservante na indústria de alimentos, substituindo mesmo que parcialmente os nitritos e nitratos utilizados em alimentos industrializados (BLOOT et al., 2022).

## 6 CONCLUSÃO

A extração de AF do farelo de arroz desengordurado é um processo muito eficiente. Na literatura observa-se que o processo demora horas quando se utiliza agitação mecânica no processo; enquanto que nos experimentos o tempo necessário para extração foi inferior a 5 minutos.

Quando se utiliza solução de HCl como solvente para extrair AF do farelo de arroz desengordurado, a concentração é um fator importante para se obter rendimento, devendo-se utilizar concentração maior que  $0,92 \text{ mol L}^{-1}$ .

A extração contracorrente foi um processo eficiente para reduzir a quantidade de solvente utilizada no processo de extração, produzindo extrato com concentração elevada de soluto (AF), porém o trabalho para se executar em pequenas escalas de produções é grande.

A utilização do processo de adsorção combinado com extração pode ser uma excelente alternativa ao processo de extração em contracorrente, simplificando o processo e mantendo o rendimento de extração quando comparado com o processo em contracorrente.

## REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, A. J. et al. Simple and Sensitive Spectrophotometric Method for Phytic Acid Determination in Grains. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 7, p. 2087–2096, 2016.
- BASSINELLO PRISCILA ZACZUK; CASTRO, E. DA M. **Arroz como Alimento Informe Agropecuário**, 2004.
- BERK, Z. **Food Process Engineering and Technology**. London: British Library, 2013.
- BLOOT, A. P. M. **Extração, purificação e aplicação do ácido fítico do farelo de arroz**. Dissertação de mestrado em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- BLOOT, A. P. M. et al. A Review of Phytic Acid Sources, Obtention, and Applications. **Food Reviews International**, v. 1, n. 1, p. 1–20, 2021.
- BLOOT, A. P. M. et al. Phytic Acid against *Clostridium perfringens* Type A: A Food Matrix Study. **FOODS**, v. 11, n. 404, p. 2–13, 2022.
- BOLANN, B. J.; ULVIK, R. J. Release of iron from ferritin by xanthine oxidase. Role of the superoxide radical. **Biochemical Journal**, v. 243, n. 1, p. 55–59, abr. 1987.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento BINAGRI - SISLEGIS. p. 9, 2010.
- CANAN, C. et al. Studies on the extraction and purification of phytic acid from rice bran. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 7, p. 1057–1063, nov. 2011.
- COELHO, J. D. Arroz : Produção E Mercado. **Banco do Nordeste**, p. 1–7, 2021.
- CREA, F. et al. Formation and stability of phytate complexes in solution. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 10–11, p. 1108–1120, maio 2008.
- D’ALESSANDRO, G. L. et al. Integrated process extraction–adsorption for selective recovery of antioxidant phenolics from *Aronia melanocarpa* berries. **Separation and Purification Technology**, v. 120, p. 92–101, dez. 2013.
- DE CARLI, L. et al. Estudo da estabilidade do complexo ácido fítico e o íon Ni(II). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 19–26, 2006.
- DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Influence of the conditions of the parboiling process in the chemical composition of rice. **Ciência e Tecnologia de**

**Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 219–224, 2009.

FAO. **Crops and livestock products**. Disponível em: <<https://www.fao.org/statistics/en>>.

FERREIRA, A. L. **Comparação de métodos físicos de extração de carboidratos do farelo de arroz**. Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Alimentos, UTFPR-Medianeira, 2018.

FILARDI, R. S. ET AL. Utilização do farelo de canola em rações para poedeiras comerciais formuladas com base em aminoácidos totais e digestíveis. **Revista - UFG**, v. 1, n. 1, p. 95–103, 2017.

FILGUEIRAS, C. T. et al. Avaliação da atividade antioxidante do ácido fítico de germe de milho. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1787-1791, 2009.

FOX, C. H.; EBERL, M. Phytic acid (IP6), novel broad spectrum anti-neoplastic agent: a systematic review. **Complementary Therapies in Medicine**, v. 10, n. 4, p. 229–234, dez. 2002.

GORDON, J. P. N. Y. M. **Antioxidantes em Alimentos**. 1. ed. Cornwall, England: CRC Press LLC, 2001.

GRAF, E. et al. Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. Stringent requirement for free iron coordination site. **J. Biol. Chem.**, v. 259, n. 6, p. 3620–3624, 25 mar. 1984.

GRAF, E.; EATON, J. W. Antioxidant functions of phytic acid. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 8, n. 1, p. 61–69, 1990.

GRAF, E.; EMPSON, K. L.; EATON, J. W. Phytic acid. A natural antioxidant. **The Journal of biological chemistry**, v. 262, n. 24, p. 11647–50, ago. 1987.

GUPTA, R. K.; GANGOLIYA, S. S.; SINGH, N. K. Reduction of phytic acid and enhancement of bioavailable micronutrients in food grains. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 676–684, 2015.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M. C.; ARUOMA, O. I. The deoxyribose method: A simple “test-tube” assay for determination of rate constants for reactions of hydroxyl radicals. **Analytical Biochemistry**, v. 165, n. 1, p. 215–219, ago. 1987.

HAMMOND, N. Functional and nutritional characteristics of rice bran extracts. **American Cereal Chemists**, v. 39, n. 10, p. 752–754, 1994.

HIX, D. K.; KLOPFENSTEIN, C. F.; WALKER, C. E. Physical and Chemical Attributes and Consumer Acceptance of Sugar-Snap Cookies Containing Naturally Occurring Antioxidants. **Cereal Chemistry Journal**, v. 74, n. 3, p. 281–283, maio 1997.

HU, P. et al. Integrated Expanded-Bed Ion Exchange Chromatography as a Tool for Direct Recovery of Shikimic Acid from *Illicium verum*. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 32, n. 3, p. 316–332, abr. 2014.

JULIANO, B. O. **Arroz: química e tecnologia**. 2. ed. St Paul Minn: Blucher, 1985.

KANUMFRE, F. **Extração De Ácido Fítico De Fontes Alternativas, Purificação, Caracterização E Avaliação Do Potencial Quelante E Antioxidante**. Dissertação de mestrado em Ciências e Tecnologias de Alimentos, UEPG - Ponta Grossa, 2010.

KOTOVICZ, V. **EXTRAÇÃO RÁPIDA DE COMPOSTOS SOLÚVEIS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**. Dissertação de Mestrado em Eng. de Alimentos - UFPR, 2014.

KUMAR, V. et al. Dietary roles of phytate and phytase in human nutrition: A review. **Food Chemistry**, v. 120, n. 4, p. 945–959, 2010.

KUNRATH, M. A. et al. Metodologias de avaliação do valor nutricional do farelo de arroz desengordurado para suínos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.15, n.10, p. 1172-1179, out. 2010.

KWANYUEN, P. et al. A Modified Colorimetric Method for Phytic Acid Analysis in Soybean. **CROP SCIENCE**, v. 47, n. October, p. 1797–1803, 2007.

LEE, B. J.; HENDRICKS, D. G. Phytic acid protective effect against beef round muscle lipid peroxidation. *Journal of Food Science*, v. 60, n. 2, p. 241–244, 1995.

LEE, JI-EUN ; SEO, EUN-JONG ; KWEON, DAE-HYUK ; PARK, KI-MOON ; JIN, Y.-S. Fermentation of Rice Bran and Defatted Rice Bran for Butanol Production Using *Clostridium beijerinckii* NCIMB 8052. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 5, p. 482–490, 2009.

LEHRFELD, J. High-performance liquid chromatography analysis of phytic acid on a pH-stable, macroporous polymer column. **Cereal Chemistry**, USA, v. 66, n.6, p. 510-515, 1989.

LV, S. et al. Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 297–303, mar. 2015.

MATSUNO, K.; FUJIMURA, T. Induction of phytic acid synthesis by abscisic acid in suspension-cultured cells of rice. **Plant Science**, v. 217, p. 152–157, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Nova Iorque, Estados Unidos, McGraw-Hill Science/Engineering/Math,

2004.

MCCASKILL, D.R.; ZHANG, F. Use of rice bran oil in foods. **Food Technology** Chicago, v. 53, n. 2, p. 50–53, 1999.

NAPPI, G. U. et al. Validação de métodos para determinação dos ácidos fítico e oxálico em multimistura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 811–820, dez. 2006.

NQ, D.; DTA, M. N. D. Different extraction methods to obtain the highest phytic acid yield from peanuts seeds. **International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences**, v. 2, n. 12, p. 2378–2399, 2013.

O'DELL, B. L.; DE BOLAND, A. R.; KOIRTYOHANN, S. R. Distribution of phytate and nutritionally important elements among the morphological components of cereal grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 718–723, 1 maio 1972.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. [s.l.] Wiley, 2005.

ORTIZ, R. W. P. **Estudo teórico e experimental da extração de café com ciclos de compressão e descompressão hidrostática**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Parana, 2015.

PARRADO, J. et al. Preparation of a rice bran enzymatic extract with potential use as functional food. **Food Chemistry**, v. 98, n. 4, p. 742–748, 2006.

PEREIRA, Z. P. **Utilização Do Farelo De Arroz Na Elaboração De Biscoito**. Trabalho em conclusão de curso em Tecnologia de Alimentos, da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, 2010.

PRADAL, D. et al. Integrated extraction-adsorption process for selective recovery of antioxidant phenolics from food industry by-product. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, p. 83–92, 2018.

RABOY, V. Approaches and challenges to engineering seed phytate and total phosphorus. **Plant Science**, v. 177, n. 4, p. 281–296, 2009.

RAINA, K. et al. Inositol hexaphosphate inhibits tumor growth, vascularity, and metabolism in TRAMP mice: A multiparametric magnetic resonance study. **Cancer Prevention Research**, v. 6, n. 1, p. 40–50, 2013.

ROSTAGNO, H.S.; ALBINO, L.F.T.; DONZELE, J.L. et al. Tabelas brasileiras para aves e suínos: composição de alimentos e exigências nutricionais. 2.ed. Viçosa, MG: Editora UFV, 2005.

- RU MAKOWER. Extração e Determinação de Ácido Fítico em Feijão (*Phaseolus vulgaris*). **Cereal Chem** **47**, p. 288–295, 1970.
- RYAN, E. P. Timely Topics in Nutrition Bioactive food components and health properties of rice bran. **J Am Vet Med Assoc**, p. 593–600, 2011.
- SANTOS, A. B.; STONE, L. F.; VIEIRA, N. R. DE A. (ED. ). **A Cultura de arroz no Brasil**. Companhia Nacional de abastecimento, Brasília - DF, 2006.
- SCHÜGERL, K.; HUBBUCH, J. Integrated bioprocesses. **Current Opinion in Microbiology**, v. 8, n. 3, p. 294–300, jun. 2005.
- SHAMSUDDIN, A. M. Anti-cancer function of phytic acid. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 769–782, out. 2002.
- SILVA, C. C. F. Farelo De Arroz Extrusado E Amêndoas De Baru / Amendoim Torrados Farelo De Arroz Extrusado E Amêndoas De Baru / Amendoim Torrados. 2012.
- SILVEIRA CM, FURLONG EB. Caracterização de compostos nitrogenados presentes em farelos fermentados em estado sólido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.27, n. 4, p. 805-811, dez. 2007.
- TADINI, C.C.; TELIS, V.R.N.; MEIRELLES, A.J.A.; PESSOA-FILHO, P. A. (EDS). **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos - vol. 2**. 1|2017 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- TZIA, C.; IADAKIS, G.; AGUILERA, J. M. . Extraction Optimization in Food Engineering. In: **Extraction Optimization in Food Engineering**. Boca Raton, Flórida, Estados Unidos. p. 33–34, 2003.
- VIEIRA, G. S. **Estudo dos processos de extração de antocianinas da polpa de juçara (*Euterpe edulis Mart.*) e da concentração do extrato por nanofiltração**. Mestrado em Ciência da Nutrição, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- VILKHU, K. et al. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 9, n. 2, p. 161–169, 2008.
- WANG, L.; WELLER, C. L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. **Trends in Food Science and Technology**, v. 17, n. 6, p. 300–312, 2006.
- YOUNG, I. S. Antioxidants in health and disease. **Journal of Clinical Pathology**, v. 54, n. 3, p. 176–186, mar. 2001.
- ZABOTTI, C. Parâmetros De Hidrólise Enzimática De Farelo De Arroz Para Produção

De Etanol De Segunda Geração. **Anais do Simpósio Nacional de Bioprocessos**, v. XX, 2015.

## ANEXO A

## Programa em Scilab para o Cálculo de Extração Contracorrente

```

// Extração sólido - líquido FAD - Taís 22-03-2019
clc;clear
// Dados de absorcao de solvente
function w=LporB(x)
    w = 1.28*x^(-0.2024)
endfunction
// dados iniciais
FAD = 30 //g (massa inicial de FAD)
XA = 0.257017 // fração mássica de soluto
XB = 0.642983 // fração mássica de insolúvel
XC = 0.100000 // fração mássica de solvente
Rend = 0.97 // rendimento
LBXB = FAD*XA*(1-Rend) //quantidade de soluto descartada
// cálculo da fração mássica de soluto descartada (método iterativo)
xbi = 0.025; xbc = xbi + 0.01
while abs(xbi-xbc)> 1e-8
    xbi = xbc
    LB = LporB(xbi)*FAD*XB
    xbc = LBXB/LB
    disp (xbc,'xbc=')
end

// Cálculos com o FAD - Entrada
La = FAD*XA + FAD*XC // fase líquida em A
xa = FAD*XA/La // fração mássica de soluto em A

// Solvente na entrada
Vb = 200 //g
yb = 0 // soluto no solvente na entrada

// Cálculos na Fração sólida descartada
xb = xbc // fração molar descartada
Lb = LB // quantidade de líquido descartado em g

// Extraído
Va = Vb + La - Lb //g
ya = (La*xa-Lb*xb)/Va

// Primeiro Estagio
V(1) = Va
y(1) = ya
x(1) = y(1) // condição de equilíbrio
L(1) = LporB(x(1))*FAD*XB
V(2) = L(1)+V(1)-La
y(2) = (L(1)*x(1) + V(1)*y(1)-La*xa)/V(2)
x(2) = y(2)

// Demais estágios
i = 2
while (x(i)-xb)>1e-8
    L(i) = LporB(x(i))*FAD*XB
    V(i+1) = L(i) - L(i-1) + V(i)
    y(i+1) = (L(i)*x(i)-L(i-1)*x(i-1)+V(i)*y(i))/V(i+1)

```

```
x(i+1) = y(i+1)  
i = i + 1  
end
```

```
// Solução  
disp(i,'números de estágios=')  
disp(x)
```