

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DARLY RODRIGUES POMPEU

**ADSORÇÃO DE TRÊS FAMÍLIAS DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM RESINAS SINTÉTICAS
MACROPOROSAS**

BELÉM

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DARLY RODRIGUES POMPEU

**ADSORÇÃO DE TRÊS FAMÍLIAS DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM RESINAS SINTÉTICAS
MACROPOROSAS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ORIENTADOR:

Prof^o. Dr. Hervé Louis Ghislain Rogez

BELÉM
2007

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

2.1 Biblioteca Setorial do Curso de Mestrado em Engenharia Química

- *Pompeu, Darly Rodrigues*
Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas / Darly Rodrigues Pompeu, orientador, Hervé Louis Ghislain Rogez. _ 2007.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Centro Tecnológico, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia
de Alimentos, 2007

1.Adsorção 2. Compostos Fenólicos I. Título

CDD 19 ed. 541.3453



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DARLY RODRIGUES POMPEU

**ADSORÇÃO DE TRÊS FAMÍLIAS DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM
RESINAS SINTÉTICAS MACROPOROSAS**

BANCA EXAMINADORA:

Prof^o. Dr. Hervé Rogez
(DEQAL-POGAL-UFPA – Orientador)

Prof^a. Dr. Roberto de Freitas Neves
(DEQAL – Membro externo)

Prof^o. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(DEQAL-POGAL-UFPA – Membro interno)

Prof^o. Dr. Denílson Luz da Silva
(DEQAL/UFPA) – Suplente)

Dedico este trabalho, a memória de todas às grandes mentes que escavaram antes nós e nos deixaram suas pás, e às quais, de acordo com nossa visão pós-estruturalista de um plágio generalizado, sem dúvida daríamos o devido e merecido crédito, não fosse por nossa ânsia de auto-engrandecimento, que provavelmente é, em si mesma, um legado de nosso histórico evolutivo(?).

AGRADECIMENTOS

*Quero agradecer a grande mãe que eu tive nestes últimos anos, mais precisamente a partir de 1998, antes mesmo de eu começar o curso de graduação. Esta Sra. se chama **Universidade Federal do Pará**. Muito obrigado por ter me abrigado e acolhido, por ter parido algumas de minhas grandes realizações profissionais e interpessoais. Muito obrigado por acontecer e ter feito acontecer muitas pessoas (principalmente minha linda e querida esposa Semille Pantoja de Melo) e coisas em minha vida. Sou muitíssimo agradecido a Sra.!*

*Foi de imprescindível importância à colaboração dada a mim por todo o pessoal do **Instituto Internacional de Educação do Brasil (IEB)** através do **Programa Bolsa de Estudo para Conservação da Amazônia (BECA)**, concebido graças a uma contribuição da **Fundação Gordon e Betty Moore**. Sou muitíssimo agradecido a todos, principalmente a Sra. Janilda Cavalcante Adriano Ferreira (a quem, por se tratar de uma pessoa tão gentil e atenciosa, eu lamento ainda não ter conhecido pessoalmente) e ao Henyo Barretto Filho. Muito obrigado!*

*A todos os docentes do **Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos** da Universidade Federal do Pará, que sempre contribuíram de maneira substancial para minha capacitação intelectual. Agradeço em particular os professores Dr. Rosinelson da Silva Pena, Dra. Luiza Helena Meller da Silva e Dr. Sylvain Henri Darnet. As contribuições dadas pelos professores Dr. Rosinelson da Silva Pena e a Dra. Luiza Helena Meller da Silva serviram como um grande impulso na lapidação deste trabalho (peço desculpas se eu não consegui!). Muito obrigado senhores!*

Quando eu comecei no Mestrado eu me perguntei: será que ele ainda vai querer me orientar? Afinal já havia passado quatro anos de Iniciação Científica e um Trabalho de Conclusão de Curso. Será que ele ainda teria saco? Sim, ele aceitou, ele quis me orientar. Muitíssimo obrigado Prof^o. Dr. Hervé Rogez, pelo tempo por mim passado aqui, o qual tornou muitíssimo interessante minha vida acadêmica. Agradeço a paciência e as horas investidas em meu engrandecimento intelectual, às discussões científicas e aos momentos de descontração (que tornam muito aprazíveis os momentos vivenciados). Muito obrigado!

Eu sempre pensei que havia uma correlação positiva entre os anos de estudos e o avanço mental. Pois há, pelo menos é o que a convivência de trabalho ao lado do Dr. Evaldo Martins da Silva me prova. Sim, o $R^2 \rightarrow 1$, o AAD $\rightarrow 0$ e $p < 0,000000001$. Muito obrigado Dr.

Evaldo Silva por colaborar no meu amadurecimento intelectual, pelo nosso café filosófico, por suas manifestações sistemáticas de bom humor e otimismo e principalmente por suas aulas de humildade. Agradeço ainda ao Jesus Nazareno Silva e Souza, por sua inestimável capacidade de sempre ajudar ignorantes bolsistas como eu (peça a Jesus que ele atende!). Valeu!

Aos antigos colegas de laboratório, que já são muitos, pois eu sempre insisto em permanecer: Audrya, Sharles, Fabrício, Josi, Patricia, Samuel, Alonso, Antônio (que agora não é mais um antigo colega), Marcelo, Maurício, e outros que aprenderam muito mais cedo do que eu que tudo é fluxo.

Também não posso esquecer os atuais colegas: Fagner Aguiar, Caroline Santos, Braz Neto, Rogério Silva, Stéphano Leão, Jonas Mangabeira, Anne Pinto, Paula Aguiar, Camila Bastos, Evelyn Damasceno, Priscila Alamar, Leandro Marinho, Lorena Maciel, Marília Cavalcante, Karina Magno (que sempre me socorreu na administração do FUNTEC!) e Victor Lamarão. Em especial o Fábio Gomes com sua imensa capacidade de trabalho (valeu moleque!) e a Socorro Lopez, a quem eu tenho uma grandíssima estima e apreço. Todos vocês fazem (ou fizeram) com que todos esses anos valessem a pena, pois o ambiente de trabalho que você proporcionam, torna a convivência muito festiva e alegre e não menos produtiva (claro!). Um valeu também para toda a nata do LEQ. Muito obrigado!

Aos meus colegas de Mestrado (e de profissão) Adriano Calandrini, Alessandra Eluan, Heloísa Helena, Lícia Amazonas, Wellington Melo, em especial a Carissa Bichara (que não contou esforços em ajudar-me nesta fase final de redação, mesmo estando ocupada com sua Dissertação) e Ana Carla Pelais que, tornam tão fácil e agradável o aprendizado (afinal, além de bonitas, elas são muito safas e prestativas!).

Dona Conci, eu não poderia deixar de lembrá-la, afinal a grande ajuda que a Sra. tem dado a nós, devido à atenção dispensada a nossa linda Princesinha, nos tem sido de absoluta valia. Muitíssimo obrigado.

A meus irmãos e sobrinhos e cunhados, a quem as horas de trabalho e estudo têm sido sempre uma desculpa para não estarmos juntos. Vocês são importantes pra car..... Valeu!

A minha Mãe, a quem eu continuo sem entender por que seu deus achou que precisava mais dela do que eu, do que nós (sempre penso o quanto ele deve ser egoísta!). Outro dia eu li um

livro que me levou a pensar: será que a perda que o Darly criança sofreu com a sua morte foi maior ou menor que os ensinamentos que o Darly adulto teve com esta perda? Como eu gostaria de ter os seus aplausos por uma conquista. É sempre tão difícil não ter a Sra. na platéia! Pai, o Sr. se tornou para mim um modelo de perseverança e dedicação, equilíbrio e paciência. Sou muito grato a vocês!

E para minha rainha, minha lindíssima esposa (por quem eu, tal como Orfeu, atravessaria o Rio Estige com ou sem a ajuda de Caronte até o Reino de Hades. Enfrentaria até o Cérbero, se preciso fosse, em sua busca!), Semille Pantoja de Melo, eu agradeço por sua agradabilíssima companhia e seu importantíssimo estímulo (que muitas das vezes têm sido maior do que o meu). Desculpo-me, mais uma vez, por todas as minhas faltas e tropeços e erros. Por ter falado demais, por ter calado, por achar engraçado, por não ter rido, por te cobrar muito e te oferecer tão pouco, pelos momentos não compartilhados, por não ter oferecido meu consolo, por não estar sempre presente. Pela exaustiva, freqüente e interminável espera que nós dois nos proporcionamos sistematicamente. Meus sinceros perdões!

A minha amada filha, minha Princesa, meu Peixinho de Vala, meu Periquitinho, Nirvana de Melo Pompeu, a quem desde o primeiro instante que a vi e a ouvi (naquela chuvosa tarde quando fizemos o primeiro exame) descobri que pela primeira vez em minha vida, nós (eu e a Semille), fizemos algo realmente grandioso. Amo-te minha Princesa!

Aprendi a não sofrer por antecedência. A não antecipar os golpes que a vida ainda não riscou no meu espírito. Aprendi a não alimentar minhas incertezas se ainda existe no ar um aroma que excita o meu interesse pelo amanhã, pelo o que vem sendo costurado pelo tempo. A experiência dos anos (poucos no meu caso) ensinou-me a não cravar no solo árido a semente da árvore que dará os frutos que pretendo colher na floração. Por que antecipar tantas angustias, chorar pelas dores de tantos infortúnios, se o depois poderá me acariciar com a leveza da felicidade, com o perfume que estava guardado numa esquina do futuro? Por que antecipar meu pranto se ainda não fui golpeado por um gesto traiçoeiro, pela dor rubra da ingratidão, se ainda não senti nos lábios o travo do fel do desamor, a insipidez da solidão? Como escrever no livro da minha vida uma história triste que ainda não aconteceu, que ainda não manchou a alvura das suas páginas com a tinta venenosa de atos de desforra, da inveja, do despeito de alguém que deixei de amar? Porque não devo trocar as duras verdades do cotidiano pelas fantasias que a vida me oferece a cada segundo? Por que, definitivamente, não devo substituir meus passos acelerados em busca do que não posso ter, por passos mais lentos que poderão me levar para a tranqüilidade das doces enseadas, para os portos seguros que guardarão meus sonhos, minhas mais fortes esperanças, para as janelas enfeitadas com as primeiras e deslumbrantes cores da alvorada que escrevem em seus efêmeros segundos todos os encantados feitiços da vida?

Texto de Noélio Arantes de Mello, publicado semanalmente no Caderno Opinião, do Jornal Diário do Pará, de 04 de março de 2007.

RESUMO

A adsorção de compostos fenólicos de diferentes classes (ácido benzóico, ácidos cinâmicos e flavonóides) utilizando resinas sintéticas macroporosas poliaromáticas não iônicas (EXA 118, EXA 90 e XAD 16) e de éster acrílico (XAD 7) foi feita, a fim de conhecer a intensidade e a afinidade da adsorção destes compostos pelas resinas estudadas. Para isso foram construídas isotermas de adsorção dos compostos fenólicos em soluções aquosas, sob agitação de 200 rpm a 25 °C, por duas horas. A afinidade e a intensidade do processo de adsorção foi medido em termos dos parâmetros de Langmuir e de Freundlich. Os dados obtidos experimentalmente se ajustaram bem aos modelos propostos ($R^2 > 0,900$); sendo escolhido o modelo de Langmuir para descrever o processo de adsorção dos compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas. Os compostos que apresentaram os maiores valores de Q_M foram o ácido caféico e a catequina. Os valores de energia livre de adsorção (ΔG) variaram de $-4,11$ a $8,99$ kJ/mol. Em todas as resinas estudadas, o ácido gálico apresentou valores de $\Delta G > 0$. Avaliou-se o comportamento cinético dos compostos fenólicos com as duas resinas que apresentaram os melhores resultados, em relação à capacidade de adsorção: a EXA 118 e a XAD 16. Foram ajustados três modelos cinéticos (pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intra-partícula) aos dados experimentais. O modelo cinético que melhor descreveu o processo de adsorção de compostos fenólicos, em resinas sintéticas macroporosas, foi o modelo de pseudo segunda ordem (em todos os casos $p < 0,001$).

ABSTRACT

Adsorption of phenolic compounds of different classes (benzoic and cinnamic acid, and flavonoides) from aqueous batch solutions on styrene-divinylbenzene (SDVB) and acrylic resins was investigated in order to know the affinity and intensity of the phenolic adsorption. In this sense, isotherms (under agitation of 200 rpm at 25°C for 2 h) were constructed for each phenolic compound (gallic, caffeic and, ferulic acids, catechin, quercetin and, rutin). The affinity and intensity of adsorption on macroporous synthetic resins (EXA 90, EXA 118, XAD 7 and, XAD 16) were described in terms of Langmuir and Freundlich parameters. Experimental data fitted well to the two isotherms ($R^2 > 0.900$). The phenolic compounds which showed the highest value of adsorption capacity were ferrulic acid and catechin. The spontaneity of adsorption was evaluated by the determination of the Gibbs free energy (ΔG). For the most cases, were found negative values for ΔG , suggesting spontaneous adsorption, while in some cases (gallic acid in all resins and catechin in EXA 90, XAD 7, and XAD 16 resins), ΔG were positive. The kinetic behaviors of phenolic compounds were investigated to the resins presenting the highest values with regards to the adsorption capacity, EXA 118 and XAD 16. Three kinetic models were fitted to the experimental data (pseudo first order, pseudo second order and, intra-particle diffusion model). The best kinetic model that described the adsorption process of phenolic compounds on macroporous synthetic resins were the pseudo second order one for all cases ($p < 0.001$).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Rota de formação dos compostos fenólicos.....	18
Figura 2 Estrutura química da catequina (a), quercetina (b) e rutina (c).....	22
Figura 3 Visualização progressiva de uma resina de SDVB.....	27
Figura 4 Representação esquemática da produção de resinas de estireno-divinilbenzeno (SDVB).....	28
Figura 5 Ação do porógeno na formação da morfologia de uma resina macroporosa.....	29
Figura 6 Classificação das isotermas de adsorção.....	30
Figura 7 Passos no transporte de massa da solução para o adsorvente.....	32
Figura 8 Isotermas de adsorção do ácido caféico.....	44
Figura 9 Isotermas de adsorção do ácido ferrúlico.....	45
Figura 10 Isotermas de adsorção do ácido gálico.....	46
Figura 11 Isotermas de adsorção da catequina.....	47
Figura 12 Isotermas de adsorção da rutina.....	48
Figura 13 Estruturas químicas dos ácidos: gálico (a), caféico (b) e ferrúlico (c).	51
Figura 14 Comportamento cinético de quatro compostos fenólicos.....	57
Figura 15 Comportamento cinético do ácido gálico.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores das constantes de Langmuir e de Freundlich	49
Tabela 2 Valores de K_L e de energia livre de adsorção (ΔG).	55
Tabela 3 Constantes dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula	60

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Principais grupos de flavonóides e fontes alimentícias.....	21
Quadro 2 Valores de calores de adsorção.....	25
Quadro 3 Características da adsorção física e química.....	26
Quadro 4 Estrutura química e propriedades físicas dos adsorventes.....	39
Quadro 5 Propriedades físicas e químicas dos compostos fenólicos.....	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS	17
2.1.1 Conceitos gerais.....	17
2.1.2 Funções e principais classes dos compostos fenólicos.....	18
2.2 ADSORÇÃO	23
2.2.1 Conceitos gerais.....	23
2.2.2 Tipos de adsorção	24
2.2.3 Material adsorvente	26
2.2.4 Tipos de isothermas	29
2.2.5 Modelos de equilíbrio	31
2.2.6 Fatores que influenciam no comportamento das isothermas de adsorção.....	34
2.2.7 Cinética de adsorção.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1 MATÉRIA-PRIMA	39
3.1.1 Material adsorvente	39
3.1.2 Padrões de compostos fenólicos	39
3.2 DESCOMPACTAÇÃO DA REDE POLIMÉRICA DAS RESINAS SINTÉTICAS MACROPOROSAS.....	40
3.3 OBTENÇÃO DAS ISOTHERMAS DE ADSORÇÃO	40
3.4 ESTIMAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO	41
3.5 DETERMINAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	41
3.7 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS	42
3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 ISOTHERMAS DE ADSORÇÃO.....	43
4.1.1 Resultados.....	43
4.1.2 Discussões	50
4.2 ESTIMATIVA DA ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO.....	54
4.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	56
5. CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS	64
ANEXOS	71

1 INTRODUÇÃO

As operações unitárias de separação têm sido amplamente empregadas em quase todas as áreas do conhecimento tecnológico, tal como a química, bioquímica, farmacêutica, alimentos, cosméticos, entre outras. Estes processos de separação, sejam eles físicos ou não, empregam uma série de passos que envolvem transferência de massa e/ou de energia (GEANKOPLIS, 1993).

A maioria dos compostos que apresentam interesse para o ser humano, quando na sua forma natural, encontram-se em matrizes biológicas complexas, em misturas gasosa, líquida e/ou sólida. Com o objetivo de separar estes compostos da sua forma original, eles são colocados em contato com outras fases. Estas fases podem ser gás-líquido, vapor-líquido, líquido-líquido, sólido-gás ou sólido-líquido (GEANKOPLIS, 1993).

A adsorção é um destes processos de separação que vem sendo usado atualmente na recuperação, concentração, separação e purificação de compostos, que podem apresentar altos valores agregados, tais como os compostos fenólicos. Se caracteriza por ser um processo de transferência de massa no qual um ou mais compostos presentes em uma fase (líquida, vapor ou gás) são aderidos na superfície de um sólido. O composto presente na fase líquida, vapor ou gás é chamado de adsorbato e o sólido é chamado adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

A adsorção tem sido empregada principalmente por se diferenciar dos demais processos de separação em relação aos baixos custos, pois, não emprega a utilização de calor, ocorre a baixas pressões, necessita de tempos relativamente curtos de operação, apresenta possibilidades de reutilização do material adsorvente, não há transformações dos compostos desejados e é um processo seletivo.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo avaliar a afinidade de compostos fenólicos padrões, de três classes diferentes (ácidos benzóicos, ácidos cinâmicos e flavonóides), por resinas sintéticas macroporosas não iônicas.

Para avaliar a afinidade foram feitas isotermas de adsorção com padrões de compostos fenólicos (ácido caféico, ácido ferrúlico, ácido gálico, catequina, quercetina e rutina) em soluções aquosas, sobre resinas sintéticas macroporosas. Também estudou-se a cinética de

adsorção dos compostos fenólicos nas resinas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSTOS FENÓLICOS

2.1.1 Conceitos gerais

Os fenóis vegetais constituem um grupo quimicamente heterogêneo, com aproximadamente 10.000 compostos. Conseqüentemente, apresentam grande variedade de funções nos vegetais. Alguns são solúveis em solventes orgânicos, outros são ácidos carboxílicos e glicosídeos solúveis em água e há, ainda, aqueles que são polímeros insolúveis (ROBARDS et al, 1999; TAIZ; ZEIGER, 2004).

Os compostos fenólicos são biossintetizados por meio de diferentes rotas, as duas que mais merecem destaque são a rota do ácido chiquímico e a do ácido malônico, sendo a primeira mais importante para o reino vegetal. A rota do ácido chiquímico converte precursores de carboidratos, resultantes da glicólise e da rota da pentose fosfato, em aminoácidos aromáticos (HERRMAN; WEAVER, 1999).

A classe mais abundante de compostos fenólicos secundários em plantas é derivada da fenilalanina, que por meio da eliminação de uma molécula de amônia forma o ácido cinâmico. Essa reação é catalisada pela fenilalanina amonialiase (PAL). A atividade da PAL é aumentada por fatores ambientais, tais como baixos níveis de nutrientes, luz e infecção por fungos. A invasão de fungos, por exemplo, desencadeia a transcrição do RNA mensageiro que codifica a PAL, aumentando sua quantidade na planta, o que, então, estimula a síntese de compostos fenólicos (TAIZ; ZEIGER, 2004).

As reações subseqüentes àquelas catalisadas pela PAL levam à adição de mais grupos hidroxilas e outros substituintes. Os ácidos *trans*-cinâmicos e *p*-cumárico e seus derivados são compostos fenólicos simples chamados fenilpropanóides, por conter um anel benzênico e uma cadeia lateral de três carbonos. Os fenilpropanóides são importantes unidades básicas para a formação de compostos fenólicos mais complexos, como os taninos que são muito conhecidos na indústria de alimentos pela sua adstringência característica (TAIZ; ZEIGER, 2004). A biossíntese dos compostos fenólicos é resumida na Figura 1.

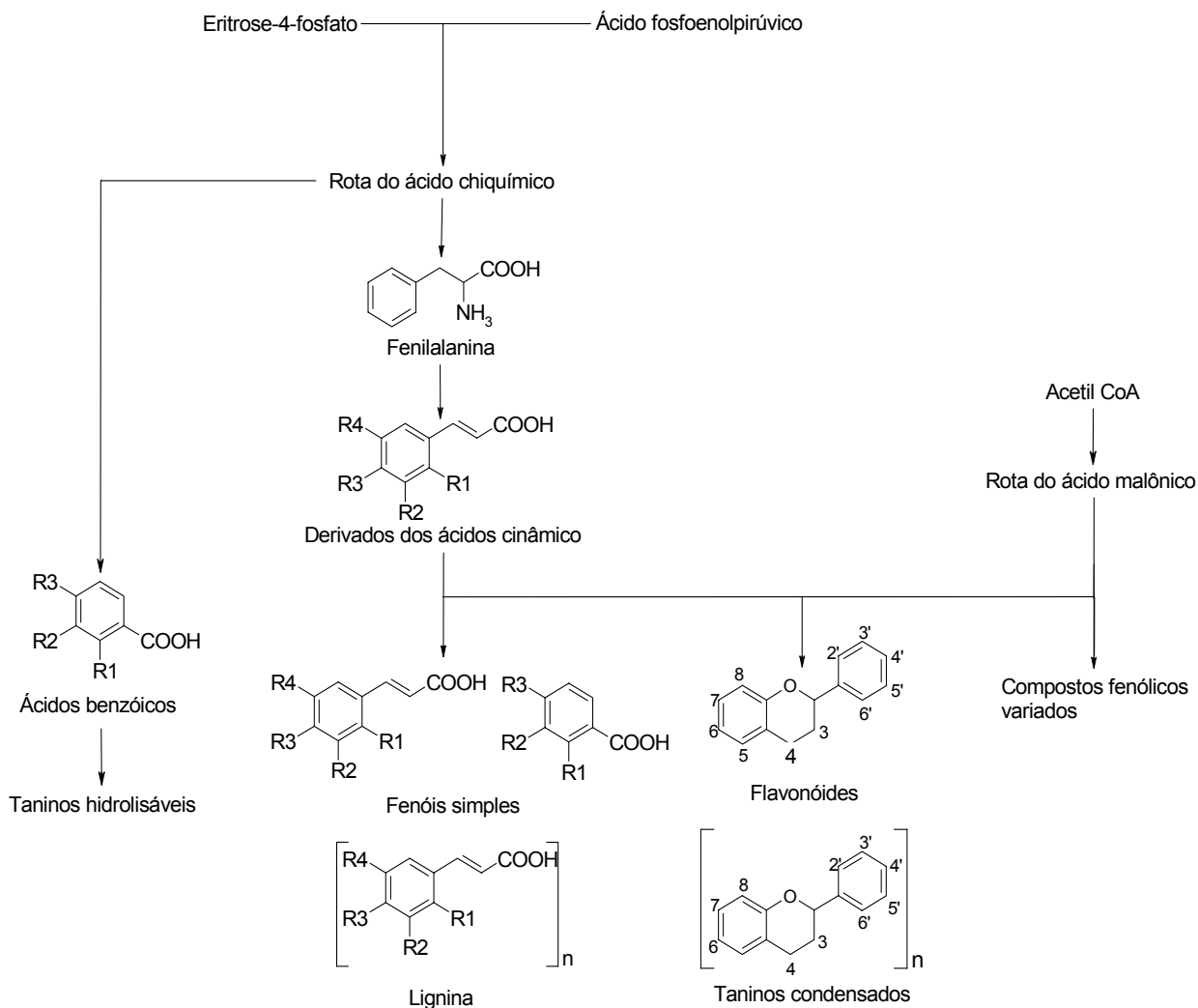


Figura 1 Rota de formação dos compostos fenólicos (Adaptado de Rice-Evans; Miller e Paganga (1996), Robards et al (1999) e Taiz e Zeiger (2004)).

2.1.2 Funções e principais classes dos compostos fenólicos

Muitos compostos fenólicos apresentam funções importantes nos vegetais, agindo como suporte mecânico, atrativo de animais polinizadores e/ou dispersores de frutos, proteção contra radiação ultravioleta, redução do crescimento de plantas competidoras adjacentes, defesa contra insetos herbívoros e fungos, entre outros (ROBARDS et al, 1999; TAIZ; ZEIGER, 2004).

Os flavonóides presentes nas flores de vegetais auxiliam na polinização de vegetais com ajuda das abelhas, que enxergam na faixa extrema do ultravioleta (UV) e respondem a estes

compostos fenólicos como sinais atrativos. Os flavonóis não estão restritos às flores, eles estão presentes nas folhas de todas as plantas verdes, onde agem na proteção das células contra o excesso de radiação UV, pois se acumulam nas camadas epidérmicas das folhas e caules e absorvem intensamente a luz UV; enquanto permitem a passagem contínua de luz visível (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Há ainda outros efeitos biológicos atribuídos, dessa vez, ao consumo dos compostos fenólicos, entre os quais, sua grande capacidade de recuperação de radicais livres, atividade vasodilatadora, atividade anticarcinogênica, antiinflamatória (esta por consequência da inibição de ciclooxigenase e lipoxigenase), atividade antibacteriana, atividade antialérgica, entre outros (RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

Apesar desta grande variedade de classes de compostos fenólicos, este trabalho se focará em três classes, sendo: os ácidos benzóicos, os ácidos cinâmicos e os flavonóides (mais especificamente os flavanóis e os flavonóis). Para se chegar a estas três classes de compostos fenólicos fez-se uma pesquisa bibliográfica, na qual levou-se em consideração os seguintes atributos:

- i. Alta capacidade antioxidante;
- ii. Grande ocorrência no reino vegetal;
- iii. Boa disponibilidade.

Os compostos fenólicos que obtiveram as melhores colocações nestes atributos foram as classes em questão (RICE-EVANS, 1995; ROBARDS et al, 1999; OU; HAMPSCH-WOODILL; PRIOR, 2001; ZHENG; WANG, 2001; YANG et al, 2001; HUANG et al, 2002; ARABBI; GENOVESE; LAJOLO, 2004; VILLAÑO et al 2005; FERNANDEZ-PACHÓN et al, 2006) como pode ser visto no Anexo.

1) *Ácidos benzóicos*

Os ácidos benzóicos apresentam uma estrutura C_6-C_1 . Eles são amplamente distribuídos na natureza, possivelmente por sua estrutural química simples e por estarem no início da síntese dos compostos fenólicos (ROBARDS et al, 1999; TAIZ; ZEIGER, 2004). Quando na forma solúvel encontram-se localizados no vacúolo e na forma insolúvel apresentam-se como componentes da parede celular (YANG et al, 2001). Apresentam espectro de absorção na região do ultravioleta (250 a 285 nm), com pico de absorção variando entre 270 e 280 nm

(ROBARDS et al, 1999). Juntamente com os ácidos cinâmicos, representam cerca de um terço da dieta humana em compostos fenólicos (YANG et al, 2001).

2) *Ácidos cinâmicos*

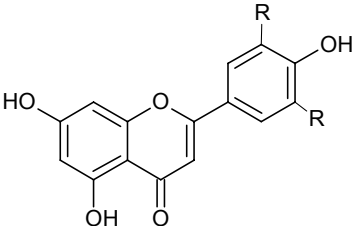
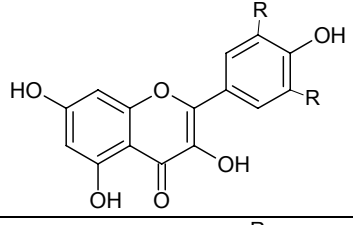
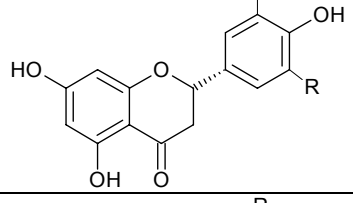
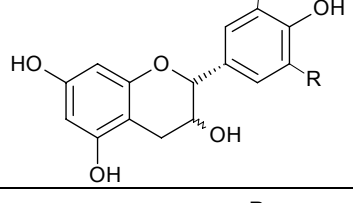
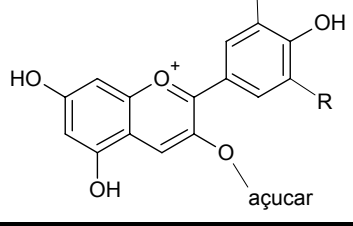
Os ácidos cinâmicos apresentam estrutura química C_6-C_3 . Assim como os ácidos benzóicos, eles são amplamente distribuídos na natureza (ROBARDS et al, 1999). Acumulam-se nos vacúolos, na forma solúvel, e em fragmentos da parede celular, quando na forma insolúvel (YANG et al, 2001). Apresentam duas bandas de absorção no ultravioleta, uma variando entre 290 e 300 nm e outra entre 305 e 330 nm (ROBARDS et al, 1999). Os ácidos cinâmicos mais encontrados são os ácidos caféico e ferrúlico (YANG et al, 2001), os quais estão presentes, praticamente, em todas as partes das plantas : folhas, frutos, casca e raiz (ROBARDS et al, 1999).

3) *Flavonóides*

Os flavonóides representam a maior classe dos compostos fenólicos (YANG et al, 2001; ROSS; KASSUM, 2002). Apresentam uma estrutura comum de difenilpropano – $C_6-C_3-C_6$ – (ROSS; KASSUM, 2002). O esqueleto básico de carbono dos flavonóides contém 15 carbonos organizados em dois anéis aromáticos, ligados por uma cadeia de três carbonos. Esta estrutura é resultante de duas rotas biossintéticas separadas: a rota do ácido chiquímico (Figura 1) e a rota do ácido malônico.

Apresentam, normalmente duas bandas de absorção no ultravioleta, sendo uma compreendida entre 240 a 280 nm, e outra entre 300 e 390 nm. São divididos em sete famílias em função do grau de oxidação da cadeia de três carbonos. As mais importantes (Quadro 1) são as flavonas, os flavonóis, as flavanonas, as antocianinas e os flavanóis (ROBARDS et al, 1999; TAIZ; ZEIGER, 2004).

Quadro 1 Principais grupos de flavonóides e fontes alimentícias.

Grupo	Estrutura química	Exemplo de composto	Fonte
Flavona		Apigenina Luteolína Tricetina	Casca de maçã, aipo Morango, pimenta Brócolis
Flavonol		Campferol Miricetina Rutina Quercetina	Aipo, maçã, pêsego, pêra, ameixa Cascas de frutas, vinho tinto Uvas, chá, cebola Alface, azeitonas, cebola, maçã, salsa, brócolis, ameixa
Flavanona		Hesperidina Narigina	Frutos cítricos Casca de cítricos
Flavanol		Epicatequina Catequina Galocatequina	Vinho tinto, maçã Chá, vinho, maçã, chocolate Chá
Antocianina		Cianidina Delfinidina Malvidina Perlagonoidina Peonidina Petunidina	Amora, açai Cerejas Uvas Framboesa Vinho tinto Chá, morango, cascas de frutas com pigmentos escuros

Adaptado de Rice-Evans, Millar e Paganga, (1996); Rogez (2000); Nijveldt et al (2001) Pennington (2002).

Os flavanóis, que estão representados principalmente pela catequina (Figura 2a), são freqüentemente encontrados nas folhas e caules de vegetais, chá, vinho tinto, chocolate, maçã (YANG et al, 2001). A falta de uma dupla ligação entre os carbonos 2 e 3, em sua estrutura, resulta em quatro estereoisômeros, onde os principais são a (+) catequina e a (-) epicatequina.

Os flavanóis exercem efeitos de proteção contra câncer, doenças inflamatórias e cardiovasculares, em humanos (MENDOZA-WILSON; GLOSSMAN-MITNIK, 2006).

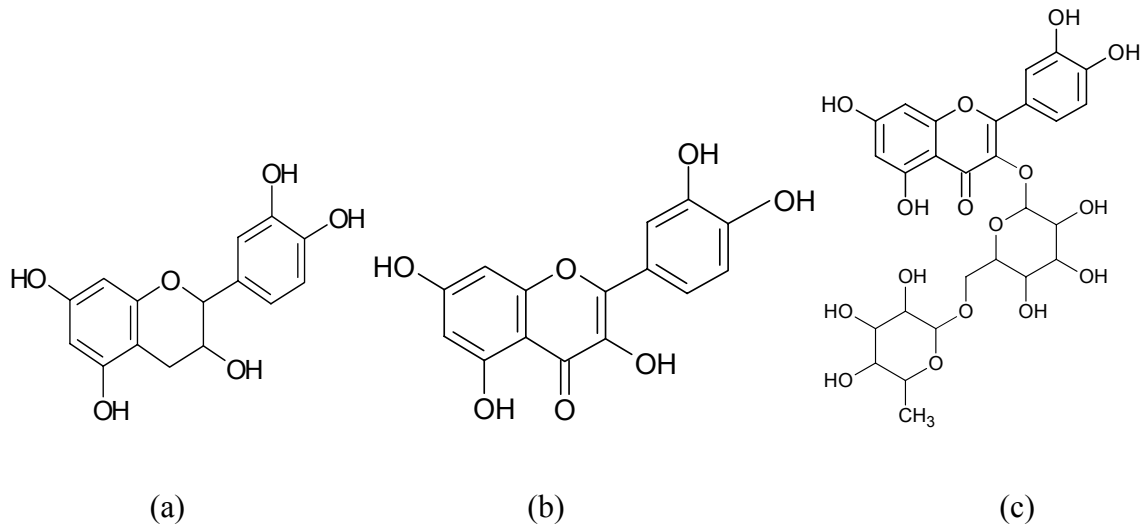


Figura 2 Estrutura química da catequina (a), quercetina (b) e rutina (c).

A quercetina (3,5,7,3',4'-pentahydroxy flavon, Figura 2b) é o flavonoide mais consumido na dieta humana. Sua ingestão diária estimada varia de 50 a 500 mg (DESCHNER et al, 1991). Em estudo sobre a ingestão de flavonóides, Arabbi, Genovese e Lajolo (2004) afirmam que o flavonóide mais consumido por brasileiros é a quercetina. Isto possivelmente se deve ao fato de estar presente em vários legumes como a cebola, bem como em verduras e frutas (YANG et al, 2001; ROSS; KASSUM, 2002). A cebola é particularmente rica em quercetina, sendo responsável por 29% dos flavonóides consumidos na dieta holandesa (HOLLMAN; KATAN, 1999).

Outro flavonol que merece destaque é a rutina (Figura 2c). Jiang et al (2007) observaram uma correlação estatisticamente significativa entre a concentração de rutina presente em três espécies de trigo e seus efeitos de proteção contra a peroxidação lipídica.

Uma consideração importante no estudo dos flavonoides é a sua solubilidade em relação ao meio. Flavonóides menos polares, como as isoflavanos, flavanonas, flavonas metiladas e os flavonóis, são mais solúveis em solventes com baixa tensão superficial, como: clorofórmio, diclorometano, éter dietil ou acetato de etila; enquanto flavonóides glicosilados (a glicosilação aumenta acentuadamente a solubilidade em água e etanol dos flavonóides) e agliconas mais

polares são solúveis em etanol ou misturas de água e etanol (MARSTON; HOSTETTMANN, 2006).

Certas flavanonas e chalconas glicosiladas apresentam grande dificuldade de solubilização em metanol, etanol ou em soluções aquosas de etanol. Os flavanóis são solúveis em água, entretanto, frequentemente, utiliza-se etanol, metanol ou acetona para aumentar sua solubilidade em água. Para os flavonóis e as flavanonas, a solubilidade em meio aquoso varia em função do pH (MARSTON; HOSTETTMANN, 2006).

2.2 ADSORÇÃO

2.2.1 Conceitos gerais

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em reter, em suas superfícies, substâncias existentes em soluções ou gases (GOMIDE, 1980). Desta forma, o componente da fase líquida ou gasosa pode ser separado e/ou purificado (TREYBAL, 1981).

O processo de adsorção consiste na separação seletiva de um ou mais componentes (adsorbato), de um meio líquido ou gasoso, sobre a superfície de um sólido poroso (adsorvente) (DANLY; CAMPBELL, 1978). Estes sólidos porosos podem ser classificados em: microporosos (diâmetro dos poros inferior a 2 nm), mesoporosos (diâmetro dos poros superior a 2 nm e inferior a 50 nm) e macroporosos (diâmetro dos poros superior a 50 nm) (IUPAC, 1985). Apesar desta classificação ser frequentemente aceita, ela é arbitrária e foi desenvolvida baseada na adsorção de nitrogênio numa ampla faixa de sólidos porosos (DO, 1998).

A adsorção é utilizada na separação e/ou fracionamento de soluções que são difíceis de separar por outros métodos de separação (HINES; MADDOX, 1985). Seja por reagirem a temperaturas entre 40-60 °C, como é o caso da destilação a baixas pressões (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001), ou seja, pelas suas modificações em função da solução, pH, concentração, entre outros.

Entre as aplicações dos adsorventes pode-se citar: a remoção de substâncias indesejáveis na gasolina, a descolorização de derivados, a remoção de substâncias que conferem gosto e odor a água (TREYBAL, 1981), impurezas de soluções de açúcares, remoção de matéria orgânica de água (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001), separação de açúcares (GEANKOPLIS, 1993), purificação de polifenóis (AEHLE et al, 2004), recuperação de antibióticos na indústria farmacêutica (BARBOZA; ALMEIDA; HOKKA, 2003).

2.2.2 Tipos de adsorção

Dependendo das forças envolvidas nas interações entre o adsorbato e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos de adsorção. A adsorção física, também chamada de fisiossorção ou adsorção de van der Waals, e a adsorção química, também chamada de quimiossorção ou adsorção ativada (TREYBAL, 1981; POMONIS; LADAVOS, 2006).

As forças envolvidas na adsorção física incluem atração por forças de van der Waals e/ou interação eletrostática. Casualmente, podem ocorrer deslocamento de elétrons, entretanto, estes não são compartilhados entre adsorvente e adsorbato (HINES; MADDOX, 1985). A adsorção física é preferencial nos processos de adsorção, principalmente a nível industrial, pois nestes tipos de processos, as substâncias são mais facilmente liberadas da superfície do adsorvente, e este pode ser novamente reutilizado (TREYBAL, 1981; RUTHVEN, 1984).

A adsorção química, é o resultado de interação química entre o adsorvente e a substância adsorvida. Ocorrem formação de ligações químicas, envolvendo o rearranjo de elétrons do adsorbato, que interage com a superfície do adsorvente (CIOLA, 1981; TREYBAL, 1981).

Durante o processo de adsorção uma quantidade de calor é liberada, este calor é conhecido como calor de adsorção. Os valores de energia liberada durante o processo de adsorção, seja ele físico ou químico, variam muito de autor para autor, como pode ser visualizado no Quadro 2.

Quadro 2 Valores de calores de adsorção.

Calor de adsorção (Kcal/mol)		Fontes
Adsorção física	Adsorção química	
2,40 a 9,60	Superior a 19	POMONIS; LADAVOS (2006)
1,20 a 9,60	9,60 a 191,15	INGLEZAKIS; POULOPOULOS (2006)
Até 15	Superior a 15	GROB; BARRY (2004)
2,40 a 9,60	19 a 95,60	THOMAS; THOMAS (1997)
Até 4,80	19 a 47,80	NEGI; ANAND (1985)
1 a 10	10 a 100	GOMIDE (1980)
2 a 6*	Superior a 20	RICHARDSON; HARKER; BACKHURST (1979)

*Em certas circunstâncias pode chegar até 20 kcal/mol.

Na adsorção química, as moléculas são atraídas para centros ativos do adsorvente que formam apenas uma monocamada. Na adsorção física, o limite é apenas o número de moléculas que podem encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, sendo possível a formação de multicamadas (THOMAS; THOMAS, 1997).

Apesar de haver uma distinção entre os dois tipos de adsorção, esta diferença é meramente conceitual, pois há muitos casos intermediários, onde nem sempre é possível a caracterização de um sistema de adsorção (RUTHVEN, 1984). Uma substância, sob determinadas condições de pressão e temperatura, pode ser adsorvida por um sólido através de quimiossorção e/ou fisiossorção (THOMAS; THOMAS, 1997). O Quadro 3 apresenta de forma resumida as principais diferenças entre os tipos de adsorção.

Quadro 3 Características da adsorção física e química.

Característica	Adsorção física	Adsorção química
Calor de adsorção	2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização	2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização
Velocidade de adsorção	Regulada pela resistência ao transporte de massa	Regulada pela resistência à reação superficial
Especificidade	Baixa, toda a superfície é disponível à adsorção	Elevada, limitada aos sítios específicos do adsorvente
Cobertura da superfície	Adsorção em mono ou multicamadas	Adsorção somente em monocamadas
Quantidade adsorvida por unidade de massa	Elevadas	Baixas
Tipo de ligação	Van der Waals (não ocorre transferência de elétrons)	Transferência de elétrons entre o adsorbato e o adsorvente

Fonte: Adaptado de Hougen; Watson e Ragatz (1984) e Ruthven (1984).

2.2.3 Material adsorvente

Os adsorventes são materiais altamente porosos, o que faz com que a adsorção ocorra primeiramente nas paredes destes poros ou em lugares específicos do interior da partícula, chamados sítios de adsorção. Estes poros são geralmente muito pequenos, então a área superficial interna destes poros é de uma grandeza superior a área externa. Alguns adsorventes chegam a áreas específicas de até 1.000 m²/g (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Os adsorventes são desenvolvidos em função de sua utilização e podem ser encontrados na forma de pellets, pós e/ou pequenas esferas (mais frequentes). Podem ser utilizados e posteriormente descartados ou, como comumente acontece, serem regenerados para novos ciclos de adsorção. Entre os vários tipos de adsorventes utilizados, pode-se citar a alumina

ativada, a sílica gel o carvão ativado e uma grande variedade de resinas poliméricas (ROUSSEAU, 1987).

Na atualidade, as resinas poliméricas não iônicas, em especial as de estirenodivinilbenzeno (SDVB) e as acrílicas, objetos de estudo deste trabalho, têm recebido grande atenção da comunidade científica, por sua utilização na separação/purificação de compostos fenólicos, principalmente os flavonóides (WILSON; WAGNER; SHAW, 1989; TOMAS-BARBERAN et al, 1992; YOON et al, 1997; DI-MAURO et al, 2000; DI-MAURO et al, 2002; RIBEIRO; SILVEIRA; FERREIRA-DIAS, 2002; LEE; KIM, 2003; SCHIEBER et al, 2003; SCORDINO et al, 2003; AEHLE et al, 2004; SCORDINO et al, 2004;).

As resinas poliméricas podem ser apolares, como as de SDVB, ou levemente hidrofílicas, como as de acrílico. Elas apresentam alta capacidade de adsorção, seletividade pelo material a ser adsorvido, fácil regeneração e custo relativamente baixo, o que justifica sua grande utilização (SCORDINO, 2004).

As resinas de SDVB apresentam uma complexa estrutura, a qual é formada por polímeros retilíneos compostos por unidades constantes (neste caso por estireno e divinilbenzeno), ligados covalentemente, formando uma rede ‘infinita’ (Figura 3). Os feixes desta são interligados transversalmente através de um monômero bifuncional, formando, na maioria dos casos, uma esfera de tamanho padronizado (MARQUARDT; EIFLER-LIMA, 2001).

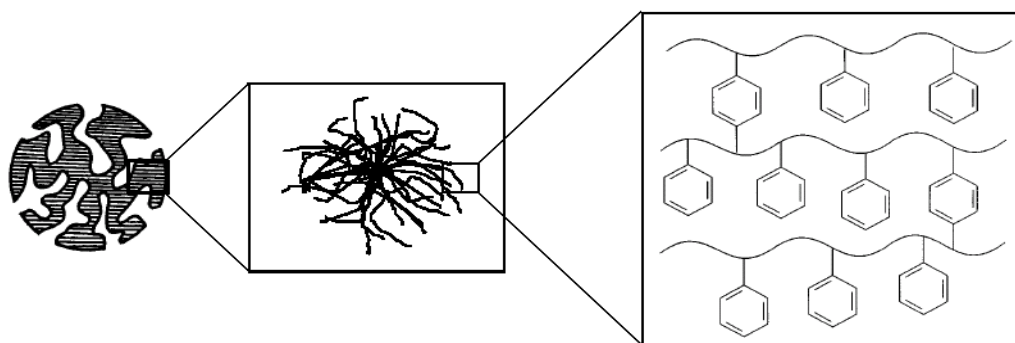


Figura 3 Visualização progressiva de uma resina de SDVB, a partir de uma unidade macroscópica e as cadeias poliméricas que a compõem até a fórmula molecular (Adaptado de Marquardt; Eifler-Lima, 2001; Sherrington, 1998).

Estas resinas são preparadas através de polimerização de misturas de estireno e divinilbenzeno (Figura 4), que resumidamente, acontece da seguinte forma:

- 1) Uma mistura de estireno e de divinilbenzeno é dispersa em formas de gotículas em uma fase imiscível de água. A fase estireno-divinilbenzeno contém ainda uma fonte de radicais livres (pois se trata de uma reação em cadeia), um catalisador (chamado de iniciador da polimerização) e um polímero que auxilia na manutenção da separação das gotículas da mistura de SDVB da água;
- 2) Esta suspensão é mantida sob agitação a 80 °C por 12 horas, onde se tem a formação das resinas na forma de pequenas esferas gelatinosas;
- 3) Ocorre a formação dos poros.

As resinas formadas são separadas por filtração e os traços de SDVB e outros solventes orgânicos que não reagiram são removidos por extração do tipo Soxhlet (SHERRINGTON, 1998).

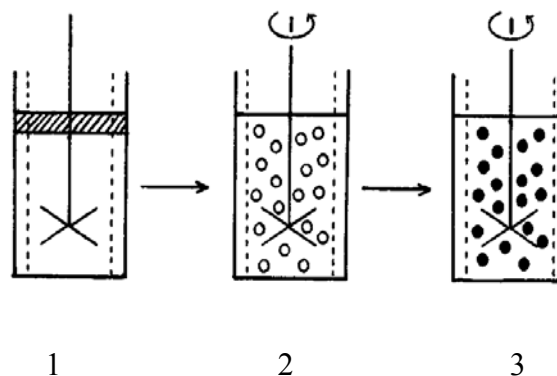


Figura 4 Representação esquemática da produção de resinas de estireno-divinilbenzeno (SDVB) (Adaptado de Sherrington, 1998).

A formação dos poros durante o processo de fabricação das resinas se dá por adição de um solvente porógeno, que no caso das resinas de SDVB, muitas vezes é utilizado o tolueno (SHERRINGTON, 1998). A interação termodinâmica entre este solvente e o polímero afeta diretamente a estrutura física do poro formado. Esta interação se dá em função de parâmetros de solvabilidade deste solvente na estrutura interna da resina (RODRIGUES et al, 2007). A Figura 5 ilustra o processo de formação da rede porosa de uma resina de SDVB.

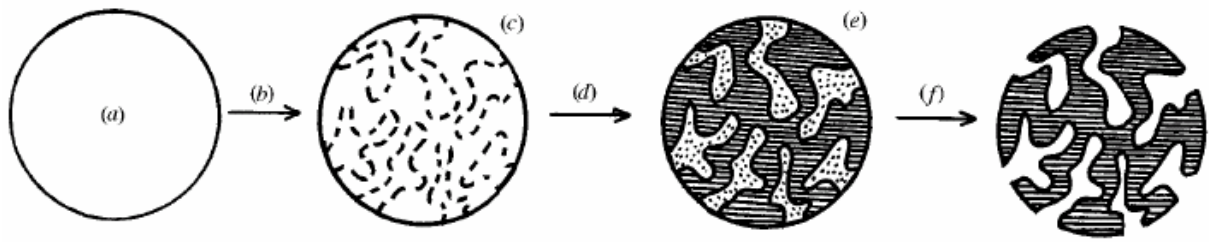


Figura 5 Ação do porógeno na formação da morfologia de uma resina macroporosa. (a) Resina na forma de gel; (b) Adição do porógeno e início da polimerização; (c) Formação da rede porosa; (d) Início da separação da fase porosa e do porógeno; (e) ‘Molde’ da fase porosa e (f) Fase porosa completa (Adaptado de Sherrington, 1998).

2.2.4 Tipos de isotermas

Isotermas de adsorção são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução de equilíbrio. Giles, D’Silva e Easton (1974) e Giles, Smith e Huitson (1974) dividiram as isotermas de adsorção em quatro principais classes (Figura 6), de acordo com sua inclinação inicial. Cada classe, por sua vez, foi subdividida em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S ("Spherical"), L ("Langmuir"), H ("High affinity") e C ("Constant partition").

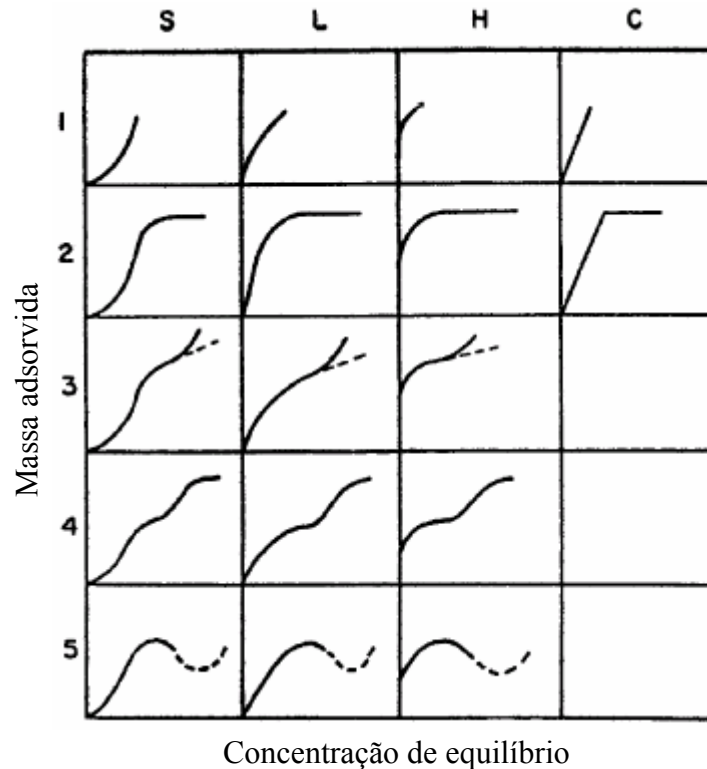


Figura 6 Classificação das isotermas de adsorção segundo Giles, D'Silva e Easton (1974) e Giles, Smith e Huitson (1974).

a. Isotermas do tipo S

Este tipo de isoterma tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas, que pode ser chamada de adsorção cooperativa.

b. Isotermas do tipo L

A forma L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Este tipo de isoterma sugere que não há competição entre o solvente e o adsorbato pelos sítios de adsorção dos adsorventes.

c. Isotermas do tipo H

Trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

d. Isotermas do tipo C

Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

As isotermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

2.2.5 Modelos de equilíbrio

1) Generalidades

A capacidade de adsorção de um adsorvente para um soluto em particular é um parâmetro muito importante na hora de decidir por uma etapa de separação cromatográfica num processo de purificação. Uma das bases do processo de adsorção é a distribuição de um soluto entre duas fases, sólido e líquido. O mecanismo de adsorção pode ser representado num simples esquema (Figura 7) e por uma seqüência de quatro etapas (SCORDINO et al, 2003; DO, 1998; HINES; MADDOX, 1985; SLEJKO, 1985; MCKAY; OTTERBURN; SWEENEY, 1980; HALL et al, 1966):

- 1) Transferência de massa externa;
- 2) Difusão da fase líquida nos poros do adsorvente;
- 3) Formação do adsorbato;
- 4) Transferência de massa do adsorbente e sua precipitação nos poros do adsorvente.

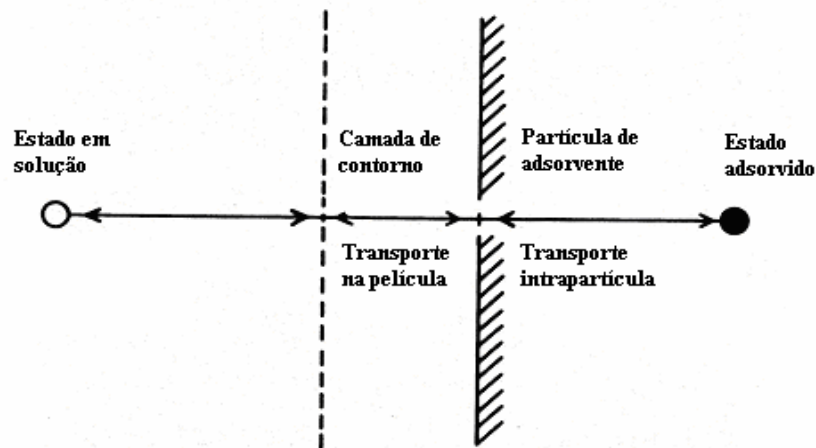


Figura 7 Passos no transporte de massa da solução para o adsorvente (Adaptado de Slejko (1985)).

O estudo da sorção de equilíbrio, ou simplesmente isoterma de sorção, permite avaliar a capacidade de adsorção do adsorvente, e pode ser definida como o equilíbrio entre adsorvente e adsorvido a uma dada condição de temperatura, rotação, pH e concentração. Este equilíbrio é caracterizado pelos valores numéricos de algumas constantes que expressam propriedades e a afinidade do adsorvente (SCORDINO et al, 2004).

Com isso, isotermas de sorção podem ser estudadas através de experimentos em batelada e utilizadas para prever a adsorção de forma dinâmica e o comportamento de adsorventes em processos cromatográficos por coluna de separação (SCORDINO et al, 2004).

Na predição das isotermas de sorção utilizam-se comumente dois modelos: o de *Langmuir* e o de *Freundlich*, que são os mais utilizados pela sua grande aplicação, pelo limitado número de ajustes necessários, pela larga faixa de condições de operação (CHU et al, 2004) e para explicar a adsorção de compostos biológicos (RIBEIRO; SILVEIRA; FERREIRA-DIAS, 2002).

2) O modelo de Langmuir

A isoterma de sorção de Langmuir é a mais conhecida e a mais utilizada na sorção de um soluto de uma solução. Segundo Langmuir (1918) este modelo assume que:

- as moléculas adsorvidas formam uma monocamada na superfície do adsorvente;

- cada sítio para adsorção é equivalente em termos de energia de adsorção;
- não há interações entre moléculas adsorvidas adjacentes.

O modelo de Langmuir, para soluções diluídas, pode ser expresso pela seguinte equação matemática (LANGMUIR, 1918):

$$q_s = \frac{Q_M a_L C_S}{1 + a_L C_S} = \frac{K_L C_S}{1 + a_L C_S} \quad (1)$$

Onde q_s (mg/g) é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente, também conhecida como capacidade adsortiva; C_s (mg/L) é a concentração do soluto em solução (fase líquida), no equilíbrio; a_L (L/mg) e Q_M (mg/g) são as constantes de *Langmuir*, sendo que a_L é a razão entre a sorção e dessorção a taxas constantes (constante de equilíbrio) e Q_M é a capacidade máxima de sorção correspondente à cobertura completa da monocamada (LANGMUIR, 1918) e por último K_L (L/g) = $a_L Q_M$ é a adsorvidade do soluto. A forma linearizada da equação de *Langmuir* (Equação 2) facilita o cálculo dessas constantes.

$$\frac{1}{q_s} = \frac{1}{a_L Q_M} \times \frac{1}{C_s} + \frac{1}{Q_M} \quad (2)$$

Entretanto, pelo fato de a forma linearizada utilizar os duplos recíprocos ($1/q_s$ e $1/C_s$), muitas vezes ocorre uma distribuição não homogênea dos pontos experimentais, levando a formação de ‘nuvens’ de pontos, o que conseqüentemente leva a perda de exatidão na estimativa dos ajustes das constantes do modelo.

3) O modelo de *Freundlich*

O modelo de *Freundlich* é uma equação empírica, para sistemas de adsorção não ideais em superfícies não heterogêneas. É amplamente utilizada na adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas, em carvão ativado (DO, 1998). Este modelo de isoterma descreve as condições de equilíbrio para adsorção na superfície, de forma heterogênea e não assume a capacidade de formação de uma única camada (FREUNDLICH, 1909). A equação de *Freundlich* pode ser expressa da seguinte forma (Equação 3):

$$q_s = K_F C_S^{b_F} \quad (3)$$

Onde, K_F (L/g) e b_F (adimensional) são constantes empíricas que dependem de alguns fatores intrínsecos: a solução, o soluto e o adsorvente. Através do K_F tem-se uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente e o expoente b_F dá uma indicação da facilidade e da intensidade da adsorção. Normalmente valores de $b_F < 1$ representam uma adsorção favorável (BILGILI, 2006). A forma linearizada da equação de *Freundlich* é (Equação 4):

$$\log q_S = \log K_F + b_F \log C_S \quad (4)$$

2.2.6 Fatores que influenciam no comportamento das isotermas de adsorção

Na adsorção, vários fatores influenciam na separação/purificação do adsorbato presente na solução, entre elas pode-se citar a massa molecular, a forma da molécula, a polaridade da molécula, a presença de íons, o pH, a temperatura, agitação do sistema entre outros. Por isso, a manutenção das condições iniciais, principalmente de pH e temperatura, é importantíssima no processo de adsorção (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001; ROUSSEAU, 1987).

1) pH

Para Silva et al (2007) não foi observada nenhuma variação na capacidade de adsorção de compostos fenólicos presentes em extratos de folhas de *Inga edulis* variando o pH de 2,0 a 5,0. O mesmo não foi evidenciado por Kammerer et al (2006), que observaram aumento na capacidade de adsorção com a diminuição do pH, na faixa de pH estudado de 2,0 a 3,9.

Scordino et al (2004) estudaram a variação do pH (1,0 a 4,5) na capacidade de adsorção da cianidina-3-glucosídeo. Apesar das mudanças estruturais que as antocianinas apresentam em função da variação do pH, não foi encontrada nenhuma variação na capacidade de adsorção deste composto. Da mesma forma, Scordino et al (2003) também não obtiveram influência na capacidade de adsorção da hesperidina quando variaram o pH de 1,5 a 5,5.

Sabe-se da Literatura científica que o pKa dos ácidos benzóicos é aproximadamente 4,0 (JI; ZHANG; SHEN, 2006) e dos ácidos caféico e ferrúlico são respectivamente, 4,37 e 4,50 (MAEGAWA; SUGINO; SAKURAI, 2007). Desta forma, para valores de pH abaixo de 4,0, estes ácidos encontram-se predominantemente na forma não iônica, conseqüentemente, acima deste pH estes ácidos encontram-se na forma ionizada (NELSON; COX, 2002).

Uma das principais conseqüências da ionização destes ácidos é o aumento de sua hidrofiliçidade, levando a uma maior solubilização em água (FENNEMA, 2000) e possivelmente uma diminuição na capacidade de adsorção. Quando estes ácidos estão na forma ionizada, ocorrendo a solvatação da água (DAMODARAN, 2004) impedindo o acesso aos poros da resina.

2) *Temperatura*

Um aumento na temperatura leva a uma diminuição da capacidade de adsorção, pois com a energia introduzida no sistema, haveria um aumento na desordem em função da maior mobilidade das moléculas (HINES; MADDOX, 1985). Entretanto, experimentalmente é possível observar casos em que há um efeito positivo na adsorção com o aumento da temperatura.

Scordino et al (2003) mostraram que para as resinas de SDVB, a porcentagem adsorvida no equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura, todavia o mesmo não é observado para as resinas acrílicas. Isto se dá em função das diferenças de hidrofobicidade das resinas. Um aumento da temperatura leva a uma diminuição na tensão superficial nas resinas hidrofóbicas, e, conseqüentemente, a maior migração do soluto presente na camada limite para o interior da resina propriamente dita. Além disso, ocorre também um aumento da área específica destas resinas, ocasionando uma maior capacidade de adsorção.

Os efeitos positivos da temperatura em dados do equilíbrio, também foram relatados para a adsorção de compostos escuros de suco clarificado de pêssego, em vários tipos de carvão ativado (CARABASA et al, 1998) e para a remoção de compostos fenólicos em sucos de maçã, em uma resina de SDVB (GÖKMEN; SERPEN, 2002). Nestes casos, há ainda uma diminuição da viscosidade do material, facilitando a difusão dos compostos para o interior do material adsorvente.

Os efeitos negativos da temperatura foram relatados por Bautisita et al (2002), Ku e Lee, (2000) e Juang e Shiau (1999), os quais justificam tal comportamento pela maior mobilidade das moléculas e pela desorção de certas moléculas adsorvidas previamente.

2.2.7 Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção predizem a taxa em que um processo de adsorção ocorre. É provavelmente um dos fatores mais importante no projeto de um sistema de adsorção, pois é um requisito essencial para que se possa projetar e otimizar equipamentos em escala industrial. É possível prever o tempo mínimo necessário de contato entre o adsorbato e o adsorvente a fim de se obter uma concentração máxima na fase sólida (HO, 2006).

O estudo da cinética de adsorção se faz necessário pelo fato de que a maioria dos sólidos utilizados como adsorventes são porosos e a taxa global de adsorção é limitada pela habilidade das moléculas de adsorbato difundirem para o interior da partícula (DO, 1998).

Outro propósito em determinar a cinética de um processo de adsorção é ter idéia dos mecanismos pelos quais a adsorção ocorre, tal como a difusão externa ou no filme, difusão na matriz porosa e a adsorção na superfície do poro ou a combinação destas. Em função da forma como se dá este processo vários modelos cinéticos são sugeridos. Os vários modelos cinéticos, descrevem a ordem da reação e se baseiam, em todos os casos, na concentração da solução remanescente (HO, 2006).

Desta forma, neste trabalho serão considerados de três modelos cinéticos, que são amplamente empregados nos processos de adsorção. Estes modelos que apesar de terem sido, desenvolvidos para a adsorção química, podem também ser empregados na adsorção física. Os modelos cinéticos são : o modelo de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem e o modelo de difusão intrapartícula.

1) Modelo cinético de pseudo 1ª ordem

Em 1898, Lagergren apresentou a equação cinética de pseudo primeira ordem para a adsorção de ácido malônico e ácido oxálico em carvão ativado. A equação pode ter sido a primeira a descrever um modelo cinético para sistemas de adsorção líquido-sólido baseada na capacidade de adsorção. A equação de Lagergren pode ser representada matematicamente como na Equação 5 (HO, 2006; HO; McKAY, 1999):

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (5)$$

Onde X e x (mg/g de resina) são: a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e k é a constante de cinética da taxa de adsorção de primeira ordem (min^{-1}).

Fazendo a separação das variáveis,

$$\frac{dx}{(X-x)} = kdt \quad (6)$$

Integrando às condições de contorno:

$$\int_{x=0}^{x=x} \frac{dx}{(X-x)} = \int_{t=0}^{t=t} kdt \quad (7)$$

Obtém-se:

$$\ln\left(\frac{X}{X-x}\right) = kt \quad (8)$$

Podendo-se arranjar-la na forma linear por:

$$\ln(X-x) = \ln X - kt \quad (9)$$

2) Modelo cinético de pseudo 2ª ordem

Recentemente, Ho e Mckay (1999) propuseram um modelo cinético de segunda ordem para a adsorção de íons metálicos divalente em partículas de turfa (material fóssil originado da decomposição de restos vegetais). Com o objetivo de diferenciar a cinética da taxa de adsorção de segunda ordem, baseada na concentração do adsorbato, os autores chamaram o modelo de pseudo segunda ordem (KUMAR; SIVANESAN, 2006). O modelo cinético de pseudo segunda ordem é dado por :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Onde q_e e q_t (mg/g de resina) representam a concentração do adsorbato adsorvido no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e k é a taxa constante de adsorção de segunda ordem.

Fazendo a separação das variáveis temos:

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = kdt \quad (11)$$

Integrando nas condições de contorno, tem-se:

$$\int_{q_t=0}^{q_t=q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_{t=0}^{t=t} kdt \quad (12)$$

O que nos dá:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt} \quad (13)$$

Podendo ser apresentada na forma linearizada, onde:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (14)$$

3) Modelo cinético de difusão intrapartícula

O transporte do adsorbato presente na fase líquida ou gasosa à superfície das partículas do adsorvente pode ocorrer em diversas etapas. O processo total de adsorção pode ser controlado por uma ou mais etapas, por exemplo difusão na película ou difusão externa, difusão no poro, difusão e adsorção na superfície do poro ou uma combinação de mais de uma etapa (BILGILI, 2006; SRIVASTAVA et al, 2006). Geralmente, um processo de adsorção é controlado pela difusão se sua taxa for dependente da taxa em que os componentes difundem para os poros do adsorvente. Este modelo foi empregado inicialmente por Weber e Morris (1963).

$$q = k_{id} t^{1/2} + C \quad (15)$$

Onde k_{id} é a constante cinética do modelo de difusão intrapartícula ($\text{mg/g min}^{1/2}$), t é o tempo (min) e C é a constante que sugere a espessura da camada limite (mg/g de resina).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

3.1.1 Material adsorvente

Foram utilizadas como adsorventes as resinas sintéticas macroporosas EXA 90 e EXA 118 (Resindion, Milão, Itália), XAD 7, XAD 16 (Sigma, Steinheim, Alemanha). As resinas EXA 90 e EXA 118 são permitidas para uso alimentar pelo código de regulação da Comunidade Européia e a XAD 7 e XAD 16 são permitidas pelo código de regulação da Food and Drug Administration (Di MAURO et al, 2002; SCORDINO et al, 2003; SCORDINO et al, 2004), respectivamente. As resinas apresentam as características presentes no Quadro 4.

Quadro 4 Estrutura química e propriedades físicas dos adsorventes.

Nome comercial*	Estrutura química	Momento dipolar	Área superficial (m ² /g)	Raio do poro (Å)	Porosidade (mL/g)
EXA 90 ^a	SDVB ^c	0,30	630	105	1,30
EXA 118 ^a	SDVB ^c	0,30	1.200	90	2,30
XAD 7 ^b	Acrílica	1,80	450	90	1,14
XAD 16 ^b	SDVB ^c	0,30	900	100	1,82

*Os nomes EXA 90, EXA 118, XAD 7, XAD 16 são marcas comerciais das respectivas companhias que as produzem. Fontes: ^aScordino et al (2003); ^bwww.sigma-aldrich.com; ^cSDVB – estirenodivinilbenzeno.

3.1.2 Padrões de compostos fenólicos

Os padrões utilizados como adsorbato neste trabalho foram: o ácido caféico e a catequina (Fluka, Buchs, Switzerland), o ácido ferrúlico, o ácido gálico, a quercetina e a rutina (Sigma, Steinheim, Germany). Todos com grau de pureza HPLC, foram mantidos a -20°C. Uma descrição mais detalhada das características físicas dos compostos fenólicos utilizados neste trabalho é apresentado no Quadro 5.

Quadro 5 Propriedades físicas e químicas dos compostos fenólicos.

Composto	Classe	Solubilidade	Fórmula molecular	Massa molecular (g/mol)
Ácido caféico	Ácido cinâmico	50mg/mL ^a	C ₉ H ₈ O ₄	180,16
Ácido ferrúlico	Ácido cinâmico	50 mg/mL ^b	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,20
Ácido gálico	Ácido benzóico	50 mg/mL ^b	C ₇ H ₆ O ₅	170,10
Catequina	Flavanol	50mg/mL ^b	C ₁₅ H ₁₄ O ₆	290,28
Quercetina	Flavonol	50 mg/mL ^c	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	302,24
Rutina	Flavonol	50 mg/mL ^d	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	664,60

^aEtanol 95%; ^b Etanol; ^cSolução de NaOH 1 M e ^dPiridina. Fonte: Sigma-Adrich Company (disponível em www.sigma-aldrich.com).

3.2 DESCOMPACTAÇÃO DA REDE POLIMÉRICA DAS RESINAS SINTÉTICAS MACROPOROSAS

As resinas sintéticas macroporosas foram lavadas até a exaustão com água ultrapura (purificador de água Maxima SC, Elga, Bucks, Reino Unido), a fim de retirar o NaCl e o Na₂CO₃ presentes nas mesmas. Em seguida foram secas a 70°C por um período de 24 h em estufa com circulação de ar forçado (Modelo Q-314M223, Quimis, São Paulo, Brasil). Foram então resfriadas em dessecador por 12 horas e pesadas em balança semi-analítica (Modelo 16K, Logen Scientific, São Paulo, Brasil). Posteriormente, foram acondicionadas por um período mínimo de 12 h em etanol 96% (Synth, São Paulo, Brasil), a fim de haver a descompactação, retirada de substâncias residuais e conseqüente abertura das cavidades porosas das resinas. Foram então lavadas com água ultrapura abundante para retirar o etanol residual.

3.3 OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os padrões de compostos fenólicos foram solubilizados em solução tampão citrato de sódio/ácido cítrico (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 3,50 (0,01 M) em diferentes

concentrações, variando de 5 a 500 mg/L. Para a quercetina foi utilizado tampão carbonato de sódio/bicarbonato de sódio (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 10, estando a concentrações das soluções na mesma faixa dos demais compostos fenólicos. Os adsorventes foram adicionados a 10 mL das soluções numa razão de 5 g/L (em base seca) e deixados em contato por duas horas. O experimento foi feito em garrafas âmbar, saturadas com nitrogênio gasoso (adquirido de White Martins Gases Industriais, Pará, Brasil), a fim de evitar-se a oxidação dos compostos fenólicos presentes, sob agitação de 200 rpm, em mesa agitadora (Modelo 225 M2, Quimis, São Paulo, Brasil), a 25°C. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

3.4 ESTIMAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO

A variação de energia livre de adsorção (ΔG) foi determinada de acordo com a Equação 16.

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_L \quad (16)$$

onde, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K), T a temperatura absoluta (K) e K_L a adsorvidade do soluto obtida da equação de Langmuir.

3.5 DETERMINAÇÃO DAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Foram preparadas soluções de compostos fenólicos em uma concentração de 250 mg/L em solução tampão citrato de sódio/ácido cítrico (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 3,50 (0,01 M). Para a quercetina, foi utilizado tampão carbonato de sódio/bicarbonato de sódio (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 10. Foram adicionados 10 mL destas soluções em garrafas âmbar contendo 50 mg de adsorventes, sendo as soluções saturadas com nitrogênio. Os ensaios foram realizados por 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 180 min, a uma rotação de 200 rpm e 25 °C. Foram ajustados três equações de modelos cinéticos aos dados experimentais: modelo cinético de pseudo primeira ordem, modelo cinético de pseudo segunda ordem e modelo cinético de difusão intra partícula.

3.7 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

A quantificação dos compostos fenólicos foi feita por espectrofotometria UV / Visível em espectrofotômetro (Modelo Ultrospec 2000 UV/Visible, Pharmacia Biotech, Cambridge, Inglaterra), através da construção de curva padrão para cada composto estudado. Para encontrar os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) foram feitas varreduras da absorbância, em função do comprimento de onda, variando de 200 a 400 nm. Foram preparadas soluções padrões com tampão citrato de sódio/ácido cítrico (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 3,50 (0,01 M) em concentrações que variaram entre : 0,60 a 12 mg/L para o ácido caféico ($\lambda_{\text{máx}} = 320$ nm); 1,20 a 10 mg/L para o ácido ferrúlico ($\lambda_{\text{máx}} = 320$ nm); 2,50 a 20 mg/L para o ácido gálico ($\lambda_{\text{máx}} = 270$ nm); 1,45 a 58 mg/L para a catequina ($\lambda_{\text{máx}} = 278$ nm); 2,50 a 25,0 mg/L para a quercetina ($\lambda_{\text{máx}} = 321$ nm) e 0,60 a 24 mg/L para a rutina ($\lambda_{\text{máx}} = 350$ nm). A exceção se deu por conta da quercetina, a qual foi feita em tampão de carbonato de sódio/bicarbonato de sódio (Synth, São Paulo, Brasil) a pH 10.

3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção e de cinéticas de adsorção dos compostos fenólicos, em diferentes resinas sintéticas macroporosas, foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e aos modelos cinéticos, respectivamente, através de regressão não linear, pela técnica dos mínimos quadrados com auxílio do *software* STATISTIC Release 5.1 para Windows 2000 (StatSoft, Inc., Oklahoma, Estados Unidos).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.1.1 Resultados

As isotermas de adsorção dos cinco compostos fenólicos padrões foram construídas para as quatro resinas macroporosas sintéticas utilizadas neste trabalho (Figuras 8, 9, 10, 11 e 12). Para todas as isotermas foram ajustados aos dados experimentais os modelos de Langmuir e de Freundlich, afim de determinar a capacidade de adsorção, de cada composto fenólico, pelas resinas estudadas neste trabalho.

Não foi possível a construção de isotermas de adsorção para a quercetina, pois, como a quantidade de massa adsorvida deste composto foi muito pequena, estando sempre dentro do erro experimental (5%), considerou-se que não houve adsorção do referido composto.

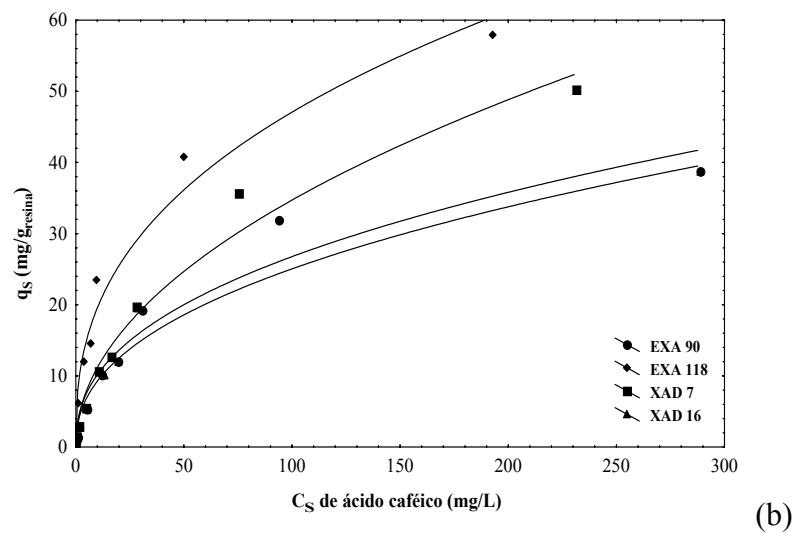
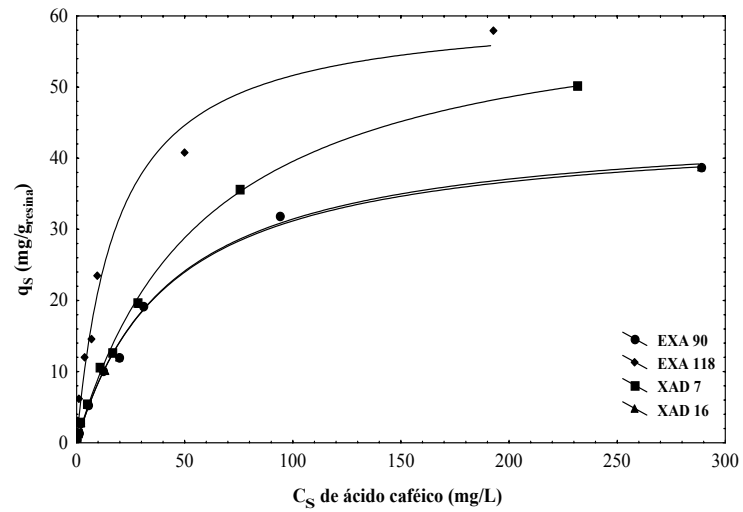


Figura 8 Isothermas de adsorção do ácido caféico com diferentes resinas a 25 °C por 2 horas de contato sob rotação de 200 rpm a pH 3,50 de acordo com o modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

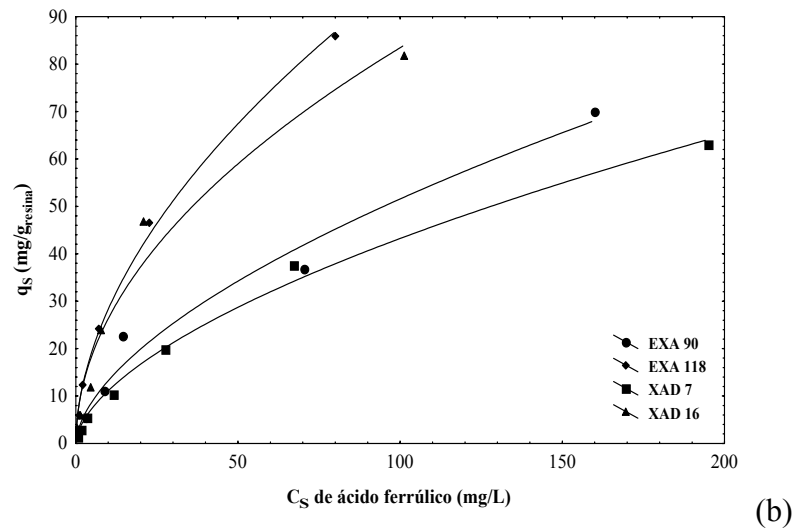
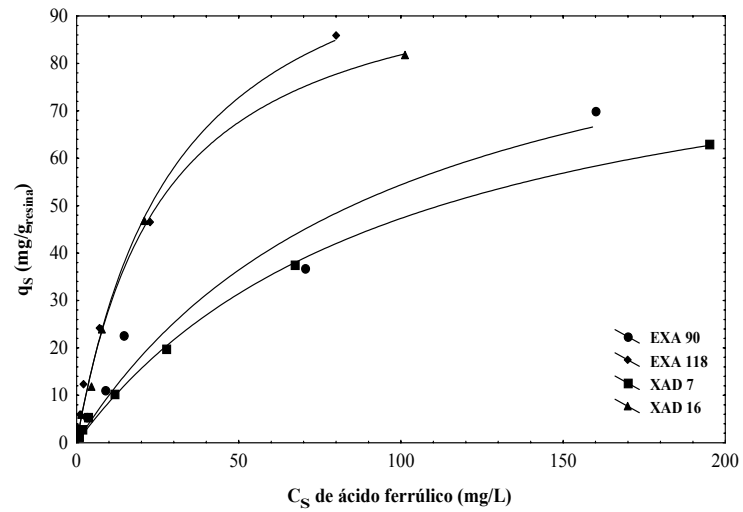
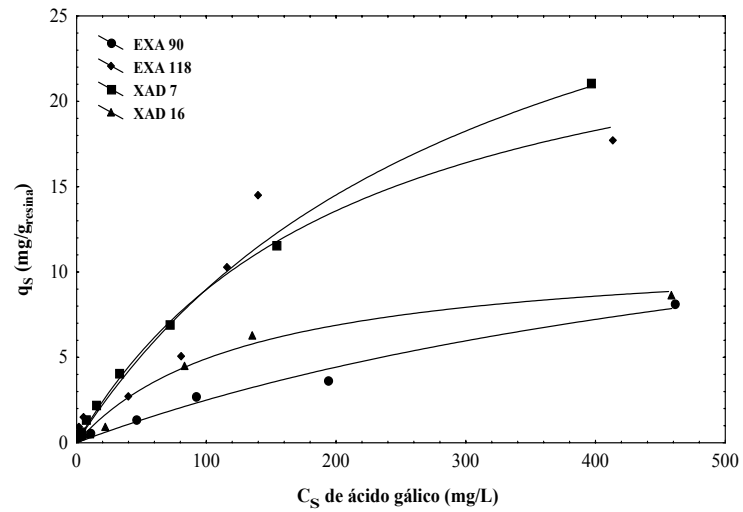
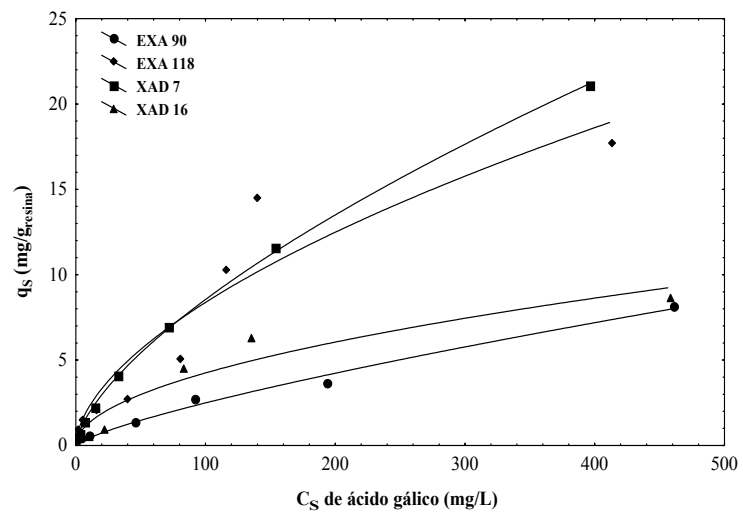


Figura 9 Isothermas de adsorção do ácido ferrúico com diferentes resinas a 25 °C por 2 horas de contato sob rotação de 200 rpm a pH 3,50 de acordo com o modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

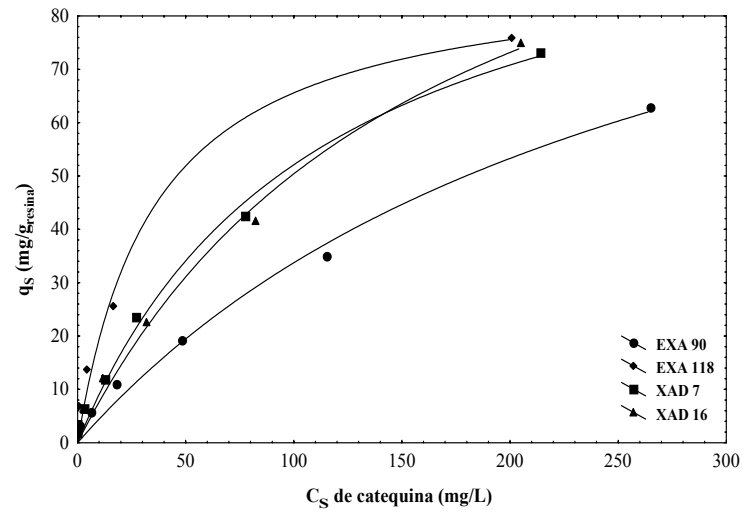


(a)

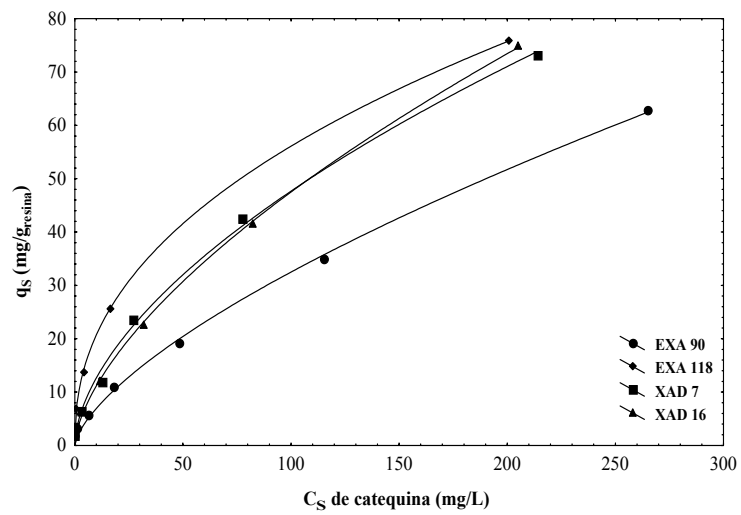


(b)

Figura 10 Isothermas de adsorção do ácido gálico com diferentes resinas a 25 °C por 2 horas de contato sob rotação de 200 rpm a pH 3,50 de acordo com o modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b).



(a)



(b)

Figura 11 Isothermas de adsorção da catequina com diferentes resinas a 25 °C por 2 horas de contato sob rotação de 200 rpm a pH 3,50 de acordo com o modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

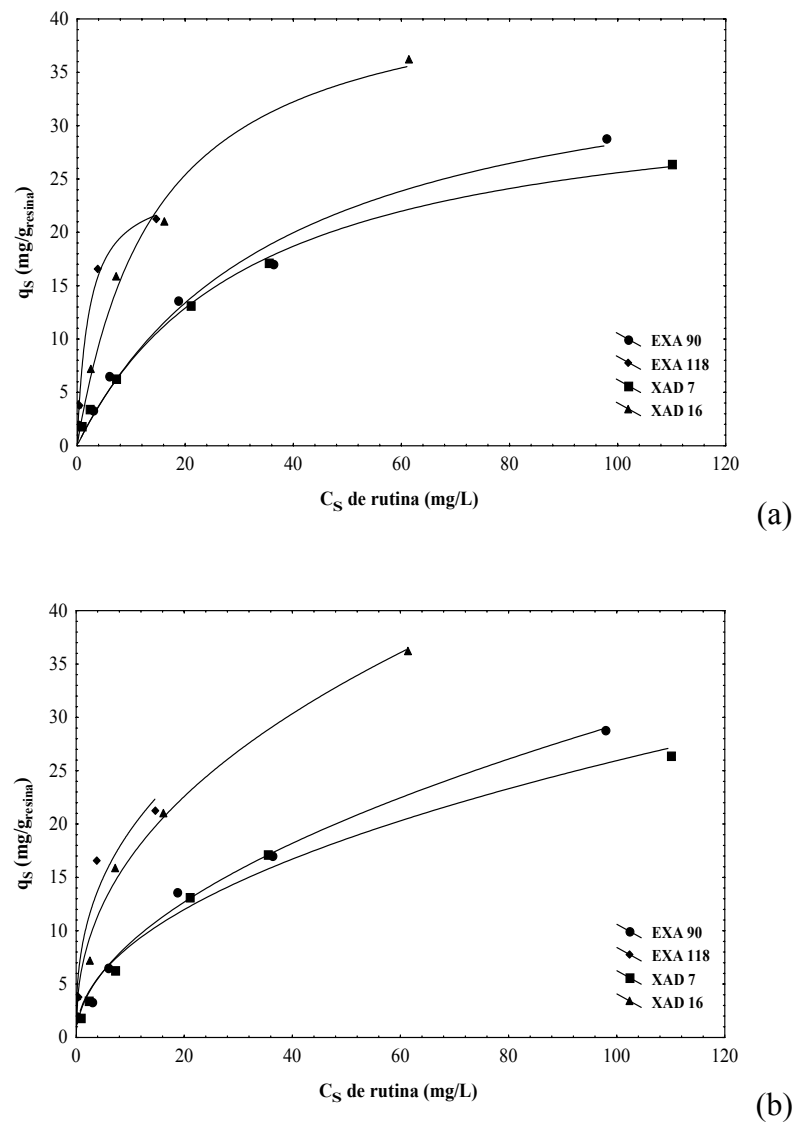


Figura 12 Isotermas de adsorção da rutina com diferentes resinas a 25 °C por 2 horas de contato sob rotação de 200 rpm de acordo com o modelo de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

A Tabela 1 apresenta os valores das constantes das equações de Langmuir e de Freundlich obtidas para a adsorção dos compostos fenólicos sobre as diferentes resinas estudadas, estimadas a partir dos dados experimentais. Estas constantes foram ajustadas através de regressão não linear pela técnica dos mínimos quadrados.

Tabela 1 Valores das constantes de Langmuir e de Freundlich

Resina	Padrão	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich		
		Q_M (mg/g)	a_L (L/mg)	K_L (L/g)	R^2	K_F (L/g)	b_F	R^2
EXA 118	Ácido caféico	61,24	0,0538	3,295	0,985***	8,15	0,381	0,978***
	Ácido ferrúlico	117,63	0,0325	3,823	0,992***	8,17	0,540	0,996***
	Ácido gálico	27,84	0,0048	0,134	0,929**	0,59	0,576	0,900**
	Catequina	89,14	0,0278	2,478	0,983***	7,69	0,432	0,997***
	Rutina	37,87	0,1389	5,261	0,956***	7,69	0,374	0,966***
EXA 90	Ácido caféico	45,13	0,023	1,038	0,995***	3,87	0,420	0,953***
	Ácido ferrúlico	107,02	0,0103	1,102	0,954***	3,37	0,592	0,981***
	Ácido gálico	24,09	0,0011	0,026	0,981***	0,07	0,765	0,989***
	Catequina	127,72	0,0036	0,460	0,988***	1,43	0,677	0,999***
	Rutina	39,23	0,0259	1,016	0,981***	2,67	0,520	0,992***
XAD 16	Ácido caféico	46,52	0,0244	1,135	0,979***	4,22	0,409	0,904**
	Ácido ferrúlico	103,59	0,0376	3,895	0,996***	8,30	0,501	0,973***
	Ácido gálico	11,42	0,0076	0,087	0,985***	0,40	0,511	0,934**
	Catequina	133,90	0,006	0,803	0,987***	2,63	0,629	0,996***
	Rutina	44,15	0,068	3,002	0,974***	6,31	0,426	0,987***
XAD 7	Ácido caféico	63,13	0,0168	1,061	0,997***	3,60	0,492	0,979***
	Ácido ferrúlico	95,66	0,0098	0,937	0,997***	2,83	0,591	0,994***
	Ácido gálico	37,93	0,0031	0,118	0,995***	0,41	0,660	0,999***
	Catequina	110,00	0,009	0,990	0,991***	3,36	0,576	0,994***
	Rutina	33,93	0,0307	1,042	0,993***	2,85	0,480	0,988***

Q_M : Capacidade máxima de adsorção; a_L : razão entre a adsorção e dessorção a taxas constantes; K_L : adsorvidade do soluto onde $K_L = Q_M \cdot a_L$; K_F : capacidade de adsorção; b_F : intensidade da adsorção; R^2 : Coeficiente de determinação; **, *** Significante a $p < 0,01$ e $p < 0,001$, respectivamente. Com exceção do ácido caféico (nove pontos experimentais), todos os compostos fenólicos apresentaram sete pontos experimentais.

Para o modelo de Langmuir os valores de Q_M , que evidenciam a capacidade máxima de sorção correspondente à cobertura completa da monocamada, variaram de 11,42 mg/g (ácido gálico XAD 16) a 133,90 mg/g (catequina XAD 16). Os valores de a_L variaram de 0,0011 L/mg (ácido gálico EXA 90) a 0,1389 L/mg (rutina EXA 118).

Os valores médios de Q_M obtido para as diferentes resinas estudadas neste trabalho foram: ácido caféico: 54 ± 9 mg/g; ácido ferrúlico: 106 ± 9 mg/g; ácido gálico: 25 ± 11 mg/g; catequina: 116 ± 20 mg/g e a rutina: 35 ± 8 mg/g.

Para o modelo de Freundlich, os valores das constantes K_F e b_F , que indicam a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente, variaram entre 0,07 L/g (ácido gálico EXA 90) e 8,30 L/g (XAD 7 e EXA 118, respectivamente) para o K_F e entre 0,374 (rutina EXA 118) e 0,765 (ácido gálico EXA 90) para o b_F . Todos os valores de b_F ficaram abaixo da unidade.

4.1.2 Discussões

Observam-se valores de Q_M relativamente próximos para as resinas EXA 118 e XAD 7 (61,24 mg/g e 63,13 mg/g, respectivamente) e para as resinas EXA 90 e XAD 16 (45,13 mg/g e 46,52 mg/g, respectivamente) para o ácido caféico. Este mesmo efeito também aparece entre as resinas EXA 90 e XAD 16 para o ácido ferrúlico (107,02 mg/g e 103,60 mg/g, respectivamente) e para a catequina (127,72 mg/g e 133,90 mg/g, respectivamente). Esta aproximação, possivelmente, se dá pela semelhança das resinas em relação ao raio médio dos seus poros, pois a EXA 118 e a XAD 7 apresentam raio do poro de 105 e 100 Å, respectivamente, e a EXA 90 e a XAD 16 apresentam o mesmo de 90 Å.

Os dados experimentais se ajustaram bem às equações de Langmuir e de Freundlich ($R^2 > 0,900$). Quando comparados os valores de R^2 obtidos no ajuste dos dados experimentais para as duas equações, observa-se que, no geral, há um empate, ou seja, todos apresentam bons ajustes. Entretanto, pode-se perceber, que há três casos em que os ajustes para o modelo de Freundlich apresentam uma significância de $p < 0,01$, fato este que acontece apenas uma vez para o modelo de Langmuir.

Além disso, o modelo de Freundlich, por se tratar de um modelo empírico, não mostra claramente nenhuma conclusão em relação à capacidade de adsorção (CHU et al, 2004). Desta forma, utilizou-se o modelo de Langmuir para a predição da adsorção de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas estudadas neste trabalho.

De acordo com a equação de Langmuir, os compostos fenólicos estudados neste trabalho, apresentaram a seguinte ordem de afinidade em relação às resinas: catequina (XAD 16) > ácido ferrúlico (EXA 118) > ácido caféico (XAD 7) > rutina (XAD 16) > ácido gálico (XAD 7).

Pode-se observar, que entre os ácidos fenólicos estudados (ácido gálico, ácido caféico e ácido ferrúlico), o ácido gálico apresentou os menores valores de capacidade de adsorção, que os ácidos cinâmicos e entre estes, o ácido caféico apresentou maiores valores de capacidade de adsorção.

Este fato sugere que os ácidos cinâmicos, por apresentarem uma insaturação na cadeia lateral dos três carbonos, e conseqüentemente menor hidrofiliçidade, apresentaram maiores valores de capacidade de adsorção, enquanto que o ácido gálico (Figura 13a) por ser altamente hidrofílico, apresentou menor capacidade de adsorção. Isto pode ser ratificado para os ácidos fenólicos, quando são comparados os ácidos caféico (Figura 13b) e ferrúlico (Figura 13c). A única diferença entre eles é que o ácido ferrúlico apresenta um grupo OCH_3 na posição 3, o que diminui sua hidrofiliçidade e conseqüentemente aumenta sua capacidade de adsorção, quando comparado ao ácido caféico.

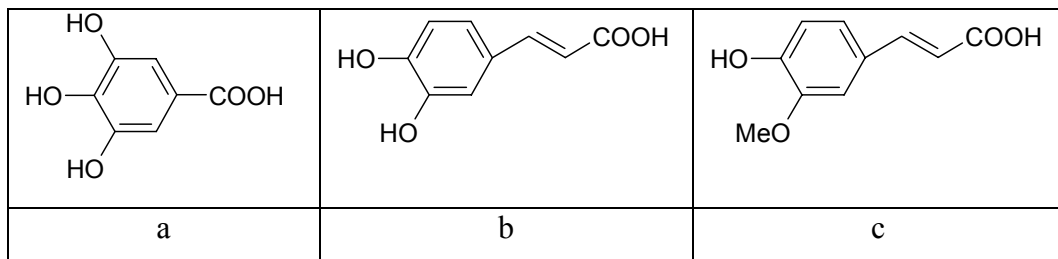


Figura 13 Estrutura químicas dos ácidos: gálico (a), caféico (b) e ferrúlico (c).

Observou-se que os dois compostos de polaridade mais acentuada, ácido gálico e ácido caféico, respectivamente obtiveram os maiores valores de Q_M com a resina macroporosa XAD 7, a qual, por se tratar de uma resina constituída de material acrílico, apresenta polaridade moderada, o que justifica sua maior afinidade por moléculas desta mesma natureza, tais como os compostos citados.

Este mesmo efeito não pôde ser observado para os flavonóides, pois, apesar dos flavanóis, de maneira geral, apresentarem maior solubilidade em água, que os flavonóis (MARSTON; HOSTETTMANN, 2006), o primeiro apresentou maiores capacidades adsorção, contrariando o efeito encontrado para os ácidos fenólicos. Entretanto, é possível que à parte glicosilada da rutina atue repelindo a molécula da estrutura interna do adsorvente, em função da grande presença de grupos OH (ver Figura 2c).

As resinas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção para os compostos fenólicos estudados foram a EXA 118 e a XAD 16, sendo ambas produzidas com o mesmo material (SDVB) e indicadas pelo fabricante para compostos mais hidrofóbicos. A principal diferença entre as duas é a área superficial, que da EXA 118 ($1.200 \text{ m}^2/\text{g}$) é 25% maior que a área superficial da XAD 16 ($900 \text{ m}^2/\text{g}$).

Kim et al (2007) estudando a recuperação de narirutina (uma flavanona glicosilada) com resina XAD 7, obtiveram valor de K_F de $7,89 \text{ L/g}$. Este valor está dentro da faixa dos valores estimados para os compostos fenólicos, nas diferentes resinas (em particular para os valores de K_F estimados com a resina EXA 118, sendo a única exceção o ácido gálico). Entretanto os valores estimados para a referida resina foram bem inferiores. Os autores ressaltam que não foi possível ajustar o modelo de Langmuir para a narirutina.

Kammerer et al (2006) trabalhando com resina de polimetilmetacrilato, na recuperação de compostos fenólicos de suco de maçã, encontraram valores de Q_M (variando entre $0,09 \text{ mg/g}$ a $2,38 \text{ mg/g}$) e de K_F (de $0,26 \text{ L/g}$ a $4,07 \text{ L/g}$), muito abaixo dos encontrados neste trabalho. Os autores atribuem estes baixos valores das constantes de Langmuir e de Freundlich à presença de vários outros compostos, que possivelmente competem pelos sítios ativos do material adsorvente utilizado.

Silva et al (2007) trabalhando na adsorção de compostos fenólicos de extratos de folha de *Inga edulis*, utilizando as mesmas resinas do presente trabalho, encontraram valores de Q_M para polifenóis totais, muito superiores (239 mg/g), quando usaram a resina XAD 7. Vale destacar que o extrato utilizado pelo autores é rico em flavanóis e flavonóis glicosilados, principalmente mirecetina-3-*o*- α -ramnopiranosídeo e quercetina-3-*o*- α -raminopiranosídeo (SOUZA et al, 2006), o que aumenta a polaridade das moléculas, proporcionando, no caso da resina XAD 7, uma maior adsorção dos compostos fenólicos.

Vale também citar que os autores (SILVA et al, 2007) quantificaram os polifenóis totais pelo método de Folin - Ciocalteu (o qual inclui todas as classes de compostos fenólicos) e que ainda, vários compostos, tais como os aminoácidos, os açúcares e a vitamina C podem interferir nesta quantificação, superestimando os valores da concentração de polifenóis totais determinados (CHUN; KIM, 2004).

Scordino et al (2004) estimou valores de K_F variando de 98 $\mu\text{L/g}$ a 8,894 L/g e de Q_M variando entre -188,33 mg/g e 65,789 mg/g, estudando a adsorção de cianidina-3-glucosídeo (uma antocianina glicosilada), utilizando 13 resinas comerciais, entre elas as utilizadas neste trabalho. O valor de Q_M encontrado para a XAD 7 foi o segundo maior, evidenciando a afinidade desta resina por compostos de maior hidrofilicidade. Na maioria dos casos, os valores das constantes estiveram abaixo dos valores encontrados neste trabalho para todas as resinas estudadas.

Scordino et al (2003) trabalhando com adsorção de hesperidina (uma flavanona glicosilada), usando vários adsorventes sintéticos macroporosos, obtiveram valores de K_F variando entre 1,93 e 42,15 L/g; sendo, na maioria dos casos, estes valores muito superiores aos encontrados no presente trabalho. A resina que apresentou os melhores resultados foi a EXA 118.

Ribeiro, Silveira e Ferreira-Dias (2002) estudando a adsorção de naringina e limonina (uma flavanona e um triterpeno, respectivamente) de suco de laranja com vários adsorventes (XAD 4, XAD 7, XAD 16, terra diatomácea ativada e carvão ativado granulado), obtiveram valores de K_F variando entre 0,001 L/g a 3,77 L/g e de Q_M entre 0,0001 mg/g e 13,3 mg/g. A XAD 7 apresentou os melhores resultados de capacidades de adsorção, os quais ficaram muito aquém dos resultados encontrados neste trabalho.

Uma outra forma de verificar a afinidade dos compostos pelos adsorventes, é em função da forma das isotermas, que pode fornecer informação qualitativa acerca da natureza da interação soluto-adsorvente (Dabrowski et al, 2005). A classificação mais popular de isotermas de adsorção de solutos em soluções aquosas foi estabelecida por Giles, D'Silva e Easton (1974) e Giles, Smith e Huitson (1974).

As quatro grandes classes de isotermas de adsorção que os autores identificaram se baseiam na configuração da parte inicial da curva. De acordo com os autores as isotermas de adsorção obtidas neste trabalho são do tipo L, da classe *Langmuir*, as quais apresentam duas regiões distintas: uma no início, linear, evidenciando alta difusão do soluto para o adsorvente, seguido de uma região côncava, que expressa a saturação dos poros do adsorvente, sugerindo não haver nenhuma forte competição entre o solvente e o soluto para a ocupação dos sítios de adsorção. A exceção se faz com o ácido gálico, em todas as resinas estudadas, e o ácido

caféico, quando adsorvido com a resina EXA 118, os quais, possivelmente, pertencem a classes de isotermas do tipo S e do tipo H, respectivamente.

Ressalta-se, que em alguns casos, quando plotou-se os dados experimentais das isotermas, pôde-se observar que nem todos os compostos chegaram em uma região de estabilização, suas curvas ainda apresentavam-se na faixa linear, isto se deu em virtude da alta afinidade dos compostos pela resina (no caso do ácido ferrúlico pelo resina EXA 118) e/ou pela impossibilidade (devido a solubilidade dos compostos) de aumentar os valores de concentração inicial das soluções sem alterar o seu meio.

4.2 ESTIMATIVA DA ENERGIA LIVRE DE ADSORÇÃO

Foram estimadas para todos os compostos fenólicos, nas diferentes resinas, os valores de energia livre de adsorção (ΔG) através da Equação 5. Utilizou-se o valor de K_L do modelo de Langmuir como a constante de equilíbrio para a estimativa de ΔG , por se tratar do modelo que melhor descreveu a adsorção dos compostos fenólicos sobre as resinas macroporosas sintéticas. Os valores obtidos estão expressos na tabela abaixo (Tabela 2).

Tabela 2 Valores de K_L e de energia livre de adsorção (ΔG) estimados na adsorção de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas.

Resina	Padrão	K_L (L/g)*	ΔG (kJ/mol)
EXA 118	Ácido caféico	3,29	-2,95
	Ácido ferrúlico	3,82	-3,32
	Ácido gálico	0,13	4,99
	Catequina	2,48	-2,25
	Rutina	5,26	-4,11
EXA 90	Ácido caféico	1,04	-0,09
	Ácido ferrúlico	1,10	-0,24
	Ácido gálico	0,027	8,99
	Catequina	0,46	1,92
	Rutina	1,02	-0,04
XAD 16	Ácido caféico	1,13	-0,31
	Ácido ferrúlico	3,89	-3,37
	Ácido gálico	0,09	6,06
	Catequina	0,80	0,54
	Rutina	3,00	-2,72
XAD 7	Ácido caféico	1,06	-0,15
	Ácido ferrúlico	0,94	0,16
	Ácido gálico	0,12	5,30
	Catequina	0,99	0,02
	Rutina	1,04	-0,10

* K_L é a adsorvidade do soluto (estimado pela forma reduzida da equação de Langmuir).

Os valores negativos de ΔG indicam a espontaneidade do processo de adsorção. Para que uma reação ocorra é necessário que a variação de energia livre (ΔG) seja menor que zero. Os valores de energia livre encontrados neste trabalho estiveram, na maioria dos casos, abaixo de zero, o que evidencia que o processo de adsorção ocorreu espontaneamente.

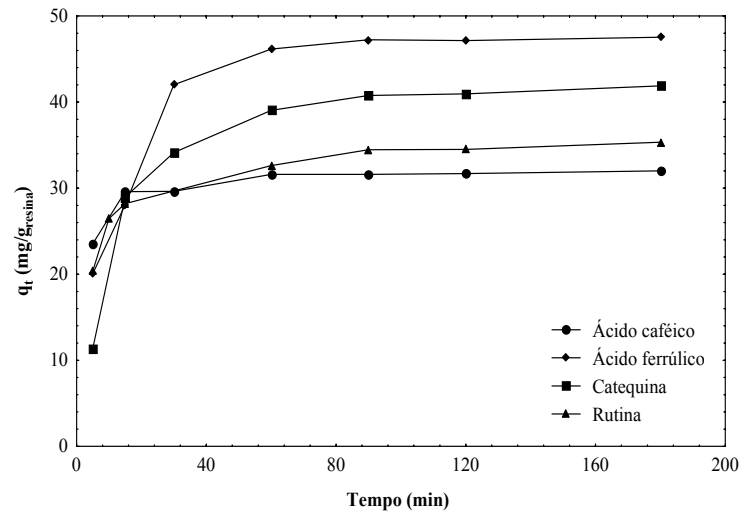
O ácido gálico foi o único composto fenólico que apresentou valores de ΔG positivos, evidenciando uma adsorção desfavorável. Estes valores de ΔG obtidos para o ácido gálico não surpreendem, pois, como dito acima, a forma das curvas do ácido gálico são do tipo S, o que sugere uma baixa afinidade do soluto pelo adsorvente, fato este que pode ser confirmado pelo presente resultado. Chama-se a atenção para o fato da catequina, para a qual observou-se os

maiores valores de Q_M , apresentar nas resinas EXA 90, XAD 7 e XAD 16 valores positivos de ΔG . O mesmo fenômeno foi observado para o ácido ferrúlico na resina XAD 7.

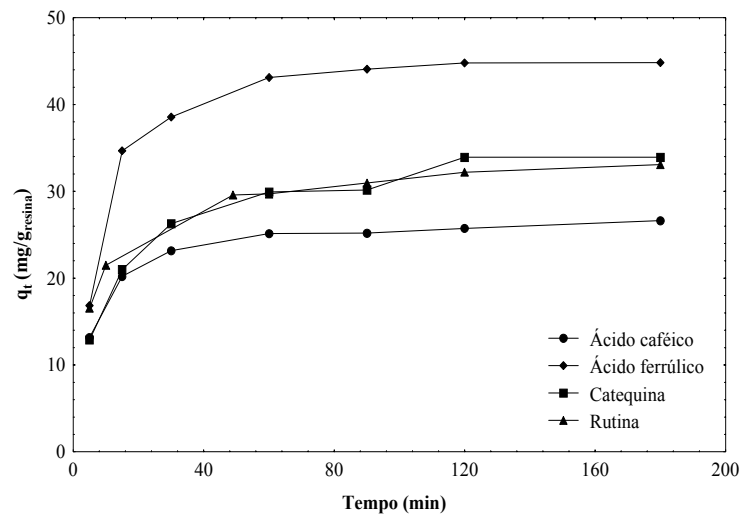
De maneira geral, pode-se supor, que a adsorção de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas é um processo de adsorção física, pois apresenta baixos valores de ΔG (RIBEIRO; SILVEIRA; FERREIRA-DIAS, 2002).

4.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A Figura 14 mostra o comportamento experimental dos compostos fenólicos durante a cinética de adsorção sobre as resinas sintéticas macroporosas estudadas. Foram ajustados aos dados experimentais três modelos cinéticos a fim de determinar a taxa de adsorção dos compostos fenólicos, sendo: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula. Foram estudadas somente as resinas que apresentaram as maiores capacidades de adsorção (EXA 118 e XAD 16). Dos cinco compostos fenólicos estudados, não foi possível ajustar um modelo cinético para o ácido gálico, pois seu comportamento cinético foi totalmente atípico (Figura 15).



(a)



(b)

Figura 14 Comportamento cinético de quatro compostos fenólicos nas resinas EXA 118 (a) e XAD 16 (b) a 25°C sob agitação de 200 rpm e com concentração inicial de 250 mg/L.

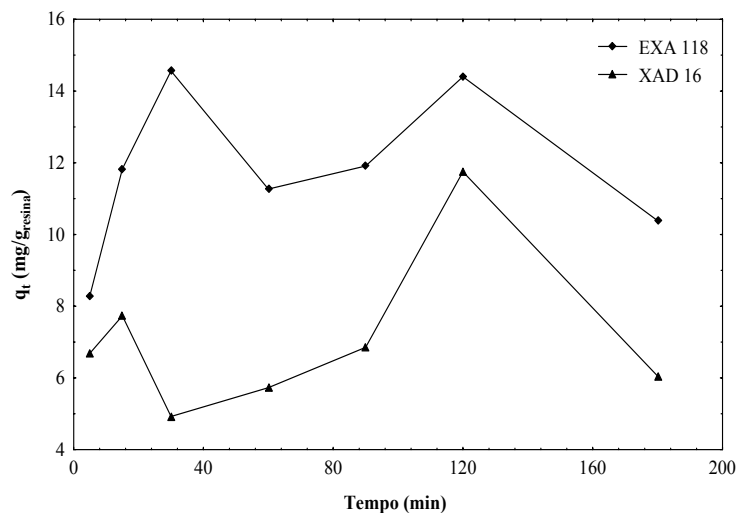


Figura 15 Comportamento cinético do ácido gálico nas resinas EXA 118 e XAD 16. Concentração inicial 250 mg/L a 25°C sob agitação de 200 rpm.

De acordo com a Figura 14, após trinta minutos de contato entre as resinas e as soluções com os compostos fenólicos, a transferência de massa da fase líquida para as resinas já é muito pequena. Durante este tempo foi adsorvido 63 (EXA 118) e 47% (XAD 16) do ácido caféico, 82 (EXA 118) e 75% (XAD 16) do ácido ferrúlico, 74 (EXA 118) e 56% (XAD 16) da catequina e 60% (EXA 118 e XAD 16) da rutina, presentes nas soluções.

Após sessenta minutos de contato, praticamente não há mais variação do ganho de massa. Evidenciando-se desta forma que não é necessário um tempo de contato muito longo e que a resistência física ao transporte de massa das soluções para as resinas é pequena. A resina que apresentou o maior ganho de massa de compostos fenólicos foi a EXA 118, sendo: 68% para o ácido caféico, 93% para o ácido ferrúlico, 91% para a catequina e 67% para a rutina. Em todos os casos, a resina XAD 16 apresentou valores de ganhos de massa percentual inferiores.

As figuras mostram claramente que o ácido ferrúlico apresenta um maior ganho de massa de polifenóis em função do tempo (nas duas resinas estudadas), quando comparado com os demais compostos fenólicos. Na seqüência tem-se a catequina, a rutina e o ácido caféico, que apresentou os menores ganhos de massa em função do tempo, para as duas resinas estudadas. Este comportamento confirma a afirmação feita acima de que o ácido ferrúlico e a catequina são os compostos fenólicos com maiores afinidades pelas resinas sintéticas macroporosas estudadas neste trabalho.

O ácido gálico, de acordo com a Figura 15, corrobora sua completa falta de afinidade pelas resinas sintéticas macroporosas de SDVB. O comportamento que este apresenta se dá em virtude de suas fraquíssimas interações com as resinas estudadas. Pois, como dito anteriormente, em função da presença de três grupos hidroxilas e um grupo carboxila, o composto apresenta uma alta hidrofiliabilidade e, conseqüentemente baixa interação pelas resinas. Associado a isto, está o fato de que, em função de seu pKa está próximo a 4, ainda há uma proporção considerável deste composto na forma de galato, o que aumenta substancialmente sua solubilidade em água, diminuindo sua afinidade pelas resinas de SDVB.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de difusão intrapartícula. Diferentemente do modelo de difusão intrapartícula, os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem apresentaram bons ajustes. Entre os dois o que melhor descreveu a cinética de adsorção dos compostos fenólicos em resinas macroporosas foi o de pseudo segunda ordem. Os valores de concentração de equilíbrio na fase sólida, q_e , estimados por este modelo, apresentaram valores mais próximos dos obtidos experimentalmente.

Tabela 3 Constantes cinéticas dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula para os compostos fenólicos nas resinas EXA 118 e XAD 16.

Modelo cinético	Resina	Composto	Parâmetro cinético		
Pseudo primeira ordem	EXA 118	Ácido caféico	$k_1=0,0261$	$q_e=4,69$	$R^2=0,777^{NS}$
		Ácido ferrúlico	$k_1=0,0410$	$q_e=24,93$	$R^2=0,913^*$
		Catequina	$k_1=0,030$	$q_e=22,55$	$R^2=0,941^{**}$
		Rutina	$k_1=0,0265$	$q_e=13,49$	$R^2=0,955^{**}$
	XAD 16	Ácido caféico	$k_1=0,0213$	$q_e=8,97$	$R^2=0,867^*$
		Ácido ferrúlico	$k_1=0,0496$	$q_e=30,63$	$R^2=0,999^{***}$
		Catequina	$k_1=0,066$	$q_e=49,44$	$R^2=0,926^{**}$
		Rutina	$k_1=0,0226$	$q_e=13,50$	$R^2=0,894^*$
Pseudo segunda ordem	EXA 118	Ácido caféico	$k_2=0,0166$	$q_e=32,29$	$R^2=0,999^{***}$
		Ácido ferrúlico	$k_2=0,0027$	$q_e=49,98$	$R^2=0,998^{***}$
		Catequina	$k_2=0,0022$	$q_e=44,54$	$R^2=0,999^{***}$
		Rutina	$k_2=-0,025$	$q_e=34,70$	$R^2=0,993^{***}$
	XAD 16	Ácido caféico	$k_2=0,0065$	$q_e=27,24$	$R^2=0,999^{***}$
		Ácido ferrúlico	$k_2=0,0034$	$q_e=46,78$	$R^2=0,999^{***}$
		Catequina	$k_2=0,0025$	$q_e=35,91$	$R^2=0,997^{***}$
		Rutina	$k_2=0,0027$	$q_e=34,81$	$R^2=0,983^{***}$
Difusão intrapartícula	EXA 118	Ácido caféico	$k_{id}=0,5988$	$C=25,40$	$R^2=0,635^{NS}$
		Ácido ferrúlico	$k_{id}=2,3951$	$C=21,55$	$R^2=0,741^{NS}$
		Catequina	$k_{id}=2,3211$	$C=16,24$	$R^2=0,719^{NS}$
		Rutina	$k_{id}=1,1766$	$C=21,73$	$R^2=0,831^*$
	XAD 16	Ácido caféico	$k_{id}=1,0165$	$C=15,03$	$R^2=0,739^{NS}$
		Ácido ferrúlico	$k_{id}=2,0807$	$C=22,32$	$R^2=0,675^{NS}$
		Catequina	$k_{id}=1,7703$	$C=13,42$	$R^2=0,856^*$
		Rutina	$k_{id}=1,4289$	$C=16,63$	$R^2=0,863^*$

k_1 : Taxa de adsorção do modelo cinético de pseudo primeira ordem (min^{-1}); q_e : Concentração de equilíbrio na fase sólida ($\text{mg/g}_{\text{resina}}$); R^2 : Coeficiente de determinação; k_2 : Taxa de adsorção do modelo de pseudo segunda ordem (g/mg min); k_{id} : Taxa de adsorção do modelo de difusão intrapartícula; C : Constante que sugere a espessura da camada limite (mg/g); *, ** e *** Significativo para $p < 0,05$; $p < 0,01$ e $p < 0,001$ respectivamente; ^{NS}Não significativo ($p > 0,05$). Todos os experimentos apresentaram sete pontos experimentais.

O transporte do adsorbato da solução para a superfície da resina pode ocorrer em vários passos (como representado esquematicamente na Figura 7). A adsorção pode apresentar um ou mais fatores que podem limitar o processo, tal como a difusão externa ou no filme, difusão na matriz porosa e a adsorção na superfície do poro, ou a combinação destas.

Para verificar a possibilidade da adsorção de compostos fenólicos em resinas macroporosas sintéticas ser governada pela difusão intrapartícula, ajustou-se o modelo aos pontos experimentais. Se o gráfico plotado entre o q e o $t^{1/2}$ apresentar uma linha reta, o processo é controlado pela difusão intrapartícula. Entretanto, de acordo com os dados experimentais, este modelo é o que apresenta os piores ajustes (Tabela 3). Desta forma, pode-se concluir que a adsorção de compostos fenólicos, em resinas sintéticas macroporosas, não é regida pela difusão intrapartícula, e outro passo (ou passos) são os limitantes deste processo.

Bilgili (2006), trabalhando com adsorção de 4-clorofenol (soluções aquosas) com resina XAD 4, também encontrou os melhores ajustes cinéticos para o modelo de pseudo segunda ordem e, de acordo com seus dados experimentais, a adsorção deste composto não foi regida pela difusão intrapartícula.

Bourvellec, Guyot e Renard (2004) estudando alguns fatores estruturais da adsorção de procianidinas por material da parede celular de maçã, precisaram somente de 20 minutos para chegar aos níveis de saturação de procianidinas no material adsorvente, um pouco abaixo do tempo necessário para ter-se o mesmo efeito neste trabalho.

Spagna, Barbagallo e Pifferi (2000) utilizaram 2 horas de contato para remoção de compostos polifenólicos indesejáveis de vinhos brancos, utilizando como material adsorvente adjuvantes poliméricos, quitosanas, *scleroprotein* e ácido poliláctico.

Spagna et al (1996) concluíram que, para trabalhos em escala laboratorial, 60 minutos são suficientes para diminuir consideravelmente a concentração de compostos fenólicos de vinhos brancos.

Scordino et al (2003) não encontraram variações significativas nos parâmetros da equação de Freundlich (K_F e b_F) para tempos de 150 e 200 minutos de contato entre adsorventes e solução padrão de hesperidina.

Carabasa et al (1998) estudando a remoção de compostos escuros de sucos clarificados com carvão ativado n°1, n°2 e n°3, evidenciaram que nos primeiros 10 minutos de contato há, aproximadamente, a remoção de 50% destes compostos, sendo necessário 30 vezes mais tempo para remoção dos outros 50% dos compostos escuros.

Yoon et al (1997) adsorvendo flavonóides de extrato de folhas de *Ginko biloba*, utilizando como adsorvente resina XAD 7, recuperaram 80% dos flavonóides após 6 horas de contato entre solução e adsorvente.

5. CONCLUSÕES

A adsorção de compostos fenólicos padrões de diferentes classes utilizando-se resinas não iônicas macroporosas poliaromáticas (EXA 118, EXA 90 e XAD 16) e de ester acrílico (XAD 7), apresentaram diferenças significativas neste processo, evidenciando diferenças na afinidade destes compostos pelas resinas, sugerindo desta forma que há uma certa seletividade na ordem e na intensidade do processo de adsorção destes compostos.

Os compostos apresentaram a seguinte ordem de afinidade pelas resinas: catequina (XAD 16) > ácido ferrúlico (EXA 118) > ácido caféico (XAD 7) > rutina (XAD 16) > ácido gálico (XAD 7).

Os dados experimentais de adsorção se ajustaram bem aos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo indicado o modelo de Langmuir para descrever o processo de adsorção dos compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas.

Os valores de energia livre de adsorção estimados para os compostos fenólicos nas diferentes resinas sintéticas macroporosas evidenciam que a adsorção é do tipo física.

O modelo cinético que melhor descreveu o processo de adsorção de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas EXA 118 e XAD 16 foi o modelo de pseudo segunda ordem.

REFERÊNCIAS

- AEHLE, E.; GRANDIC, S. R.L.; RALAINIRINA, R.; BALTORA-ROSSET, S.; MESNARD, F.; PROUILLET, C.; MAZIÈRE, J.C.; FLINIAUX, M.A. Development and evaluation of an enriched natural antioxidant preparation obtained from aqueous spinach (*Spinacia oleracea*) extracts by an adsorption procedure. **Food Chemistry**, 86, 579-585, 2004.
- ARABBI, P.R.; GENOVESE, M.I.; LAJOLO, F.M. Flavonoids in Vegetable Foods Commonly Consumed in Brazil and Estimated Ingestion by the Brazilian Population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, 1124-1131, 2004.
- BARBOZA, M.; ALMEIDA, R.M.R.G.; HOKKA, C.O. Influence of temperature on the kinetics of adsorption and desorption of clavulanic acid by ionic exchange. **Biochemical Engineering Journal**, 14, 19-26, 2003.
- BAUTISTA, L. F.; PINELLA, J.; SACIL, J.; MARTINEZ, M. Adsorption isotherms of aspartame on commercial and chemically modified divinylbenzene-styrene resins at different temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 47, 620-627, 2002.
- BILGILI, M.S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 137, 157-164, 2006.
- BOURVELLEC, C.; GUYOT, S.; RENARD, C.M.G.C. Non-covalent interaction between procyanidins and apple cell wall material. Part I. Effect of some environmental parameters. **Biochimica e Biophysica Acta**. 1672. 192-202. 2004.
- CARABASA, M.; IBARZ A.; GARZA, S.; BARBOSA-CANOVAS, G.V. Removal of dark compounds from clarified fruit juices by adsorption processes. **Journal of Food Engineering**. 37:25-41. 1998.
- CHU, B.S., BAHARIN, B.S.; MAN, Y.B.C.; QUEK, S.Y. Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I. Equilibrium of batch adsorption. **Journal of Food Engineering**, 62, 97-103, 2004.
- CHUN, O.K.; KIM, D.O. Consideration on equivalent chemicals in total phenolic assay of chlorogenic acid rich plums. **Food Research International**, 37, 337-342, 2004.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P. HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compound by activated carbon - a critical review. **Chemosphere**, 58, 1049-1070, 2005.
- DANLY, D.E.; CAMPBELL, C.R. **Encyclopedia of Chemical Technology**. Kirk and Othmer: New York, 1978.
- DAMODARAN, S. Adsorbed layers formed from mixtures of proteins. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 9, p 328-339, 2004

DESCHNER, E.E., RUPERTO, J., WONG, G., NEWMARK, H.L. Quercetin and rutin as inhibitors of a zoxymethanol – induced colonic neoplasia. **Carcinogenesis**, 7, 1193-1196, 1991.

DI MAURO, A.; ARENA, E.; FALLICO, B.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Recovery of anthocyanins from pulp wash of pigmented oranges by concentration on resins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 5968-5974, 2002.

DI MAURO, A.; FALLICO, B.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Waste water from citrus processing as a source of hesperidin by concentration on styrene-divinylbenzene resin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 48, 2291-2295, 2000.

DO, D.D. **Series on Chemical Engineering Vol. 2. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. Imperial College Press: Londres, 1998.

FENNEMA, O. **Química de los alimentos 3ª Ed.**, Zaragoza: Acribia, 2000.

FERNANDEZ-PACHON, M.S.; VILLAÑO, D.; TRONCOSO A.M.; GARCIA-PARRILLA, M.C. Determination of the phenolic composition of sherry and table white wines by liquid chromatography and their relation with antioxidant activity. **Analytica Chimica Acta**, 563, 101-108, 2006.

FREUNDLICH, H. The theory of adsorption. **Zeitschrift fuer Chemie und Industrie der Kolloide**, 3, 212-220, 1909.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport process and unit operations**. 2ndEd. Boston: Allyn and Bacon, 1993.

GILES, C.H.; D'SILVA, A.P.; EASTON, I.A. General treatment and classification of solute adsorption-isotherm.2. Experimental Interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 47, 766-778, 1974.

GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. General treatment and classification of solute adsorption-isotherm .1. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**. 47, 755-765, 1974.

GÖKMEN, V.; SERPEN, A. Equilibrium and kinetic studies on adsorption of dark coloured compounds from apple juice using adsorbent resin. **Journal of Food Engineering**, 53, 221-227, 2002.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**. São Paulo: Gomide, 1980.

GROB, R.L.; BARRY, E.F. **Modern Practice of Gas Chromatography**. Wiley Interscience: New Jersey, 2004.

HALL, K.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant- pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 5, 212-223, 1966.

HERRMANN, K.M.; WEAVER, L.M. The shikimate pathway. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**. 50, 473-503, 1999.

- HINES, A.L.; MADDOX, R.N. **Mass transfer: fundamentals and application**. New York: Prentice Hall, 1985.
- HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, 136, 681-689, 2006.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**, 34, 451-465, 1999.
- HOLLMAN P.C.H.; KATAN, M.B. Dietary flavonoids: Intake, health effects and bioavailability. **Food and Chemical Toxicology**, 37, 937-942, 1999.
- HOUGEN, O.A.; WATSON, K.M.; RAGATZ, R.A. **Princípios dos processos químicos**. Lopes da Silva: Porto, 1984.
- HUANG, D.; OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M. F.; JUDITH, A.; PRIOR, R. L. High-throughput assay of oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using a multichannel liquid handling system coupled with a microplate fluorescence reader in 96-well format. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 4437-4444, 2002.
- INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. Elsevier Science: New York, 2006.
- JI, H.F.; ZHANG, H.Y.; SHEN, L. Proton dissociation is important to understanding structure-activity relationships of gallic acid antioxidants. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 16, 4095-4098, 2006.
- JIANG, P.; BURCZYNSKI, F.; CAMPBELL, C.; PIERCE, G.; AUSTRIA, J.A.; BRIGGS, C.J. Rutin and flavonoid contents in three buckwheat species *Fagopyrum esculentum*, *F. tataricum*, and *F. homotropicum* and their protective effects against lipid peroxidation. **Food Research International**, 40, 356-364, 2007.
- JUANG, R.-S.; SHIAU J.-Y. Adsorption isotherm of phenols from water onto macromolecular resins. **Journal of Hazardous Materials**, B70, 171-183, 1999.
- KAMMERER, D.R.; SALEH, Z.S.; CARLE, R.; STANLEY, R.A. Adsorptive recovery of phenolic compound from apple juice. **European Food Research and Technology**, 2006. Disponível on-line.
- KIM, M.R.; KIM, W.C.; LEE, D.Y.; KIM, C.W. Recovery of narirutin by adsorption on a non-ionic polar resin from a water-extract of *Citrus unshiu* peels. **Journal of Food Engineering**, 78, 27-32, 2007.
- KU, Y.; LEE, K.-C. Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin. **Journal of Hazardous Materials**, B80, 59-68, 2000.
- KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. **Journal of Hazardous Materials**, 129, 147-150, 2006.

- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, 40, 1361-1402, 1918.
- LEE, H.S.; KIM, J.G. Effects of debittering on red grapefruit juice concentrate. **Food Chemistry**, 82, 177-180, 2003.
- MAEGAWA, Y.; SUGINO, K.; SAKURAI, H. Identification of free radical species derived from caffeic acid and related polyphenols. **Free Radical Research**, 41, 110 – 119, 2007.
- MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V.L. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. **Química Nova**, 24, 846-855, 2001.
- MARSTON, HOSTETTMANN, Separation and Quantification of Flavonoids in Andersen, O.M.; markham, K.R. **Flavonoids Chemistry, Biochemistry and Applications**. Taylor and Francis Group: England, 2006.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6rdEd. McGrall Hill, 2001.
- MCKAY, G.; OTTERBURN, M.S.; SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents—IV. Silica: Equilibria and column studies. **Water Research**, 14, 21-27, 1980.
- MENDOZA-WILSON, A.M.; GLOSSMAN-MITNIK, D. Theoretical study of the molecular properties and chemical reactivity of (+)-catechin and (-)-epicatechin related to their antioxidant ability. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, 761, 97-106, 2006.
- NEGI, A.S.; ANAND, S.C. **Textbook of Physical Chemistry**. New Age International: New Delhi, 1985.
- NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger: Princípios de Bioquímica**. 3^a ed., São Paulo: Sarvier, 2002.
- NIJVELDT, R. J; NOOD, E. VAN; HOORN, D. E. C. VAN; BOELEN, P. G.; NOOREN, K. VAN; LEEUVEN, P. A. M. VAN. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. **American Journal of Clinical Nutrition**, 74, 418-425, 2001.
- OU, B.; HAMPSCH-WOODILL, M.; PRIOR, R. L. Development and validation of an improved oxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 49, 4619-4626, 2001.
- PENNINGTON, J.A.T. Food composition databases for bioactive food components. **Journal of food composition and analysis**, 15, 419-434, 2002
- POMONIS, P.J; LADAVOS, A.K. Adsorption of gases at porous solid surfaces in HUBBARD, A. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science 2^a Ed.**, Marcell Dekker: New York, 2006.
- RIBEIRO, M.H.L., SILVEIRA, D.; FERREIRA-DIAS, S. Selective adsorption of limonin and naringin from orange juice to natural and synthetic adsorbents. **European Food Research and Technology**, 215, 462-471, 2002.

RICE EVANS, C.A.; MILLER, N.J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, 20, 933-956, 1996.

RICE-EVANS, C. Plant polyphenols: free radical scavengers or chain-breaking antioxidants? **Biochemical Society Symposium**, 61, 103-116, 1995.

RICHARDSON, J.F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2 Particle Technology and Separation Process 4^a Ed.** Butterworth Heinemann: Oxford, 1979.

ROBARDS, K; PRENZLER, P.D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits. **Food Chemistry**, 66, 401-436, 1999.

RODRIGUES, A.S.S.; AGUIAR, A.P.; AGUIAR, M.R.M.P.; SANTA MARIA, L.C. Quaternization reaction of 2-vinylpyridine and 4-vinylpyridine network copolymers for 4-nitrophenol adsorption. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2007 In press.

ROGEZ, H. **Açaí: preparo, composição e melhoramento da conservação.** Belém: EDUFPA, 2000.

ROSS, J.A.; KASSUM, C.M. Dietary flavonoids: Bioavailability, metabolic effects, and safety. **Annual Review Of Nutrition**, 22, 19-34, 2002.

ROUSSEAU, R. W. **Handbook of Separation Process Technology.** John Wiley and Sons, USA. 1987.USA, 1987.

RUTHVEN, D.M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York: Wiley, 1984.

SCHIEBER, A.; HILT, P.; STREKER, P.; ENDREß, H.U.; RENTSCHLER, C.; CARLE, R. A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 4, 99-107, 2003.

SCORDINO, M., DI MAURO, A.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Adsorption of flavonoids on resins: Hesperidin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51, 6998-7004, 2003.

SCORDINO, M., DI MAURO, A.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Adsorption of flavonoids on resins: Cyanidin 3-glucoside. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52, 1965-1972, 2004.

SHERRINGTON, D.C. Preparation, structure and morphology of polymers supports. **Chemical Communication**, 2275-2286, 1998.

SILVA E.M.; POMPEU, D.R.; LARONDELLE, Y.; ROGEZ, H. Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macroporous resins using an experimental design methodology. **Separation and Purification Technology**, 53, 274-280, 2007.

SILVA, E.M.; SOUZA, J.N.S.; ROGEZ, H.; REES, J.F.; LARONDELLE, Y. Antioxidant activities and polyphenolic contents of fifteen selected plant species from the Amazonian region. **Food Chemistry**, 101, 1012-1018, 2007.

Sigma-Aldrich Companies, disponível em www.sigma-aldrich.com, acessado em 28 de novembro de 2006.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 57, 603-619, 1985

SLEJKO, F.L. **Adsorption technology: A step-by-step approach to process evaluation and application**. New York : Marcel Dekker, 1985.

SOUZA, J.N.S.; SILVA, E.M.; SILVA, M.N.; ARRUDA, M.SP.; LARONDELLE, Y.; ROGEZ, H. Antioxidant activity of the major flavonoids in *Inga edulis* leaves. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. Aceito para publicação.

SPAGNA, G.; BARBAGALLO, R.N.; PIFFERI, P.G. Fining treatments of white wines by means of polymeric adjuvants for their stabilization against browning. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 48:4619-4627. 2000

SPAGNA, G.; PIFFERI, P. G.; RANGONI, C.; MATTIVI, F.; NICOLINI, G.; PALMONARI, R. The stabilization of white wines by adsorption of phenolic compounds on chitin and chitosan. **Food Research International**. 29. 241-248. 1996

SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 272, 89-104, 2006.

STATSOFT, Inc. (2000). **STATISTICA for Windows**. Tulsa, OK: StatSoft, Inc., 2300 East 14th Street, Tulsa, OK 74104. <http://www.statsoft.com>.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal 3ª Ed**. Porto Alegre: Artmed, 2004.

THOMAS, J.M.; THOMAS, W.J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**, Wiley-VCH, 1997.

TOMÁS-BARBERÁN F.A.; BLÁZQUEZ, M.A.; GARCÍA-VIGUERA, C.; FERRERES, F.; TOMÁS-LORENTE, F.A. Comparative study of different Amberlite XAD resins in flavonoid analysis. **Phytochemical Analysis**, 3, 78-81, 1992.

TREYBAL, R.E. **Mass transfer operations 3ª Ed**. McGrall Hill. 1981.

VILLAÑO, D.; FERNANDEZ-PACHON, M.S.; TRONCOSO, A.M.; GARCIA-PARRILLA, M.C. Comparison of antioxidant activity of wine phenolic compounds and metabolites in vitro. **Analytica Chimica Acta**, 538, 391-398, 2005.

WILSON, C.W.; WAGNER, Jr. C.J.; SHAW, P.E. Reduction of bitter components in grapefruit and navel orange juices with β -cyclodextrin polymers or XAD resins in a fluidized bed process. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, 37, 14-18, 1989.

YANG C.S.; LANDAU, J.M.; HUANG M.T.; NEWMARK, H.L. Inhibition of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. **Annual Review Nutrition**, 21, 381-406, 2001.

YOON, S.Y., CHOI, W.J.; PARK, J.M.; YANG, J.W. Selective adsorption of flavonoid compounds from the leaf extract of Ginkgo biloba L. **Biotechnology Techniques**, 11, 553-556, 1997.

ZHENG, W.; WANG, S. Y. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. **Journal of Agricultura and Food Chemistry**, 49, 5165-5170, 2001.

ANEXOS

Quadro 1 Valores de atividade antioxidante pelo método Oxigen Radical Absorbance Capacity (ORAC) de alguns compostos fenólicos padrões

Classe	Composto	Referência			
		Robards et al 1999	Ou et al 2001	Huang et al (2002)	Villaño et al 2005 e Fernández-Pachón et al 2006
Ácidos benzóicos	Ácido 2,3-dihidroxibenzóico			4,45	
	Ácido 2,4- dihidroxibenzóico			2,11	
	Ácido 2,5-dihidroxibenzóico	1,20			
	Ácido hidroxibenzóico	2,06		2,38	
	Ácido protocatechuico			5,14	18,16
	Ácido gálico	1,74			6,97
Ácido cinâmico	Ácido ferrúlico	1,33		2,52	8,48
	Ácido hidroxicinâmico			2,16	
	Ácido caféico	2,33	4,37		15,28
	Ácido p-coumárico	1,09			10,16
Flavanol	Catequina	2,49	6,76		12,22
	Epicatequina				11,69
	EGC			2,43	2,45
	EGCG			3,51	3,97
Flavonol	Kampferol	2,67		2,29	5,31
	Mirecitina			4,26	2,35
	Quercetina	3,29	7,28	7,06	13,35
	Rutina	0,56	6,01		2,62
Isoflavona	Daidzeína				
	Genisteína	2,38	5,93		

EGC: Epigalo catequina; EGCG: Epigalo catequina galato. Os autores Robards et al, Ou et al e Huang et al expressaram os valores de ORAC em $\mu\text{M ET}/\mu\text{M}$, Villaño et al e Fernández-Pachón et al expressaram em $\mu\text{M ET}/\text{mg}$.

Quadro 2 Principais classes e fontes de compostos fenólicos

Classe	Composto	Fonte	Referência
Flavona		Laranja doce, grapefruit e limão	
Flavonóis	Quercetina e kampfferol	Maçã e ervilha	
Flavonóis glicosilados	Rutina	Amplamente distribuídos	
Flavanonóis	Dihidroquercetina e dihidroxikampfferol	Amplamente distribuídos	
Flavanonas	Hesperetin, naringenina	Usualmente encontrado em cítricos e tomate	
Flavanona glicosiladas	Hesperidina, neo-hesperidina, narirutina, naringina, eriocitrina	Encontrada em cítricos e morango	*Robards et al 1999
Antocianinas	Cianidina glicosilada, perlagoidina glicosilada, delphinidina, malvidina, peonidina, petunidina	Maçã, laranja doce, uva, ervilha, cherry, pêssego, ameixa, sweet cherry	
Flavanóis	Catequina, EC, GC, EGC	Maçã, uva, ervilha, pêssego	
Ácido cinâmico	Ácido caféico, ácido rosmarinico	Sálvia, ginkgo biloba, orégano, orégano mexicano, tomilho	Zheng e Wang 2001
Flavonol	Quercetina e kampfferol	Alface, cebola, chicória e rúcula*	Arabbi et al 2004

EC: Epicatequina; GC: galocatequina; EGC: Epigalocatequina; *Este trabalho é uma revisão, onde os autores citam outros 31 trabalhos entre os anos de 1980 a 1998.